



Определение ДЦ в лекарственном препарате. Для определения ДЦ 10 таблеток препарата «Доксициклин» (фирма ОАО «Синтез») растерли в ступке до порошкообразного состояния. Навеску препарата, соответствующую одной таблетке (0.350 г), растворяли в 1.0×10^{-2} М HCl в колбе объемом 25 мл (7.6×10^{-4} М), выдерживая полученный раствор в ультразвуковой ванне в течение 20 мин, отделяли фильтрованием через «синюю ленту» осадок и использовали раствор для определения ДЦ по градуировочному графику, используя аликвоту объемом 2 мкл. Правильность полученных результатов контролировали методом «введено–найдено». В лекарственном препарате найдено 0.26 ± 0.08 г ДЦ в таблетке, $S_r = 0.31$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-03-00450а) и государственного контракта № 02.740.11.0879.

Список литературы

1. Ушакова Е. А. Проблемы фальсификации лекарственных средств : фокус на антимикробные препараты // Клинич. микробiol. антимикробная химиотерапия. 2005. Т. 7, № 2. С. 167–173.
2. Березкин В. Г., Онучак Л. А., Евтюгина Е. Н. Применение нового варианта капиллярной тонкослойной хроматографии для анализа антибиотиков группы тетрациклина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, вып. 4. С. 570–576.
3. Fiori J., Grassigli G. HPLC-DAD and LC-ESI-MS analysis of doxycycline and related impurities in doxipan mix, a medicated premix for incorporation in medicated feedstuff // J. Pharm. Biomed. Anal. 2005. Vol. 37, № 5. P. 979–985.
4. Charoenraks T., Palaharn S. Flow injection analysis of doxycycline or chlorotetracycline in pharmaceutical formulations with pulsed amperometric detection // Talanta. 2004. Vol. 64, № 5. P. 1247–1252.
5. Sunaric S. M., Mitic S. S. Determination of doxycycline in pharmaceuticals based on its degradation by Cu(II)/H₂O₂ reagent in aqueous solution // Журн. аналит. химии. 2009. Vol. 64, № 3. P. 248–253.
6. Zhang L. W., Luo L., Jiang C. Q., Shi J. M. Spectrofluorimetric determination of trace doxycycline with diethyl- β -cyclodextrin-doxycycline-Eu³⁺ system // Chin. J. Anal. Chem. 2008. Vol. 36, № 11. P. 1547–1550.
7. Фирсов А. А., Алексеева М. Е., Кулешов С. У. Ципрофлоксацин : ВЭЖХ и микробиологический метод при оценке биоэквивалентности лекарственной формы // Хим.- фарм. журн. 1995. № 3. С. 17–19.
8. Пат. 2350950 Российская Федерация. Способ экспрессного сорбционно-цветометрического определения тетрациклина в моче / Алыков Н. М., Алыкова Т. В., Салмахаева А. М. ; № 2007128393/15 : заявл. 27.03.2008 ; опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9.
9. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028.
10. Егорова А. В., Скрипинец Ю. В. Применение сенсibilизированной люминесценции ионов лантаноидов в биоанализе. Одесса : Астропринт, 2008. 200 с.

УДК 543.572.3:541.123.5

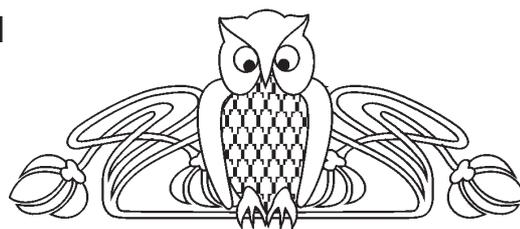
ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, K||Br, MoO₄, WO₄

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

Самарский государственный технический университет
E-mail: radzihovskaya@mail.ru

Проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||Br, MoO₄, WO₄ и методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследованы стабильные треугольники KBr-Li₂MoO₄-Li₂WO₄, KBr-LiKMoO₄-LiKWO₄ и стабильный тетраэдр LiBr-KBr-Li₂MoO₄-Li₂WO₄. Установлено отсутствие в системе точек невариантных равновесий вследствие образования бинарных непрерывных рядов твердых растворов Li₂Mo_xW_{1-x}O₄, K₂Mo_xW_{1-x}O₄, LiKMo_xW_{1-x}O₄.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, четырехкомпонентная взаимная система, фазовые равновесия, диаграммы плавкости солевых систем, непрерывный ряд твердых растворов, ликвидус.



Investigation of Quaternary Mutual System Li, K||Br, MoO₄, WO₄

М. А. Radzikhovskaya, I. K. Garkushin, E. G. Danilushkina

The quaternary mutual system Li, K||Br, MoO₄, WO₄ was broken and the stable triangles KBr-Li₂MoO₄-Li₂WO₄, KBr-LiKMoO₄-LiKWO₄ and the stable tetrahedron LiBr-KBr-Li₂MoO₄-Li₂WO₄ was investigated by method of differential thermal analysis (DTA). Due to the formation of the binary continuous series of solid solutions Li₂Mo_xW_{1-x}O₄, K₂Mo_xW_{1-x}O₄, LiKMo_xW_{1-x}O₄ the lack of the points of nonvariant equilibria was established.



Key words: differential thermal analysis, ternary systems, phase equilibria, temperature-entropy diagram of solid systems, continuous series of solid solutions, liquidus.

Введение

Важное место в современном материаловедении при разработке новых функциональных материалов с комплексом заданных свойств отводится физико-химическому анализу. Физико-химические исследования многокомпонентных систем интенсивно развиваются. Многие природные объекты (руды, минералы, морская вода), а также технологические объекты (сплавы металлов, рудные концентраты, солевые, водно-солевые, оксидные, органические и другие смеси) являются многокомпонентными системами. Большое значение для разработки новых материалов различного функционального назначения имеет исследование свойств смесей на основе солей щелочных элементов. Эти смеси обладают рядом ценных свойств, таких как высокая электропроводность, термическая стойкость.

Смеси солей щелочных элементов успешно применяются в качестве электролитов высокотемпературных химических источников тока (ХИТ). Большинство из известных в настоящее

время электролитов для химических источников тока представляют собой четко фиксированный состав, соответствующий точке невариантного равновесия – эвтектике. Применение в качестве расплавляемых электролитов ХИТ изоморфных смесей на основе различных соединений делает возможным расширение диапазона концентраций исходных компонентов электролита с близкими температурами плавления.

В данной работе представлено исследование четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||Br, MoO₄, WO₄. Известная информация по температурам плавления исходных солей (LiBr, Li₂MoO₄, Li₂WO₄, KBr, K₂MoO₄, K₂WO₄); по температурам плавления и топологии ликвидусов двухкомпонентных систем (LiBr-KBr, Li₂MoO₄-K₂MoO₄, Li₂WO₄-K₂WO₄, LiBr-Li₂MoO₄, LiBr-Li₂WO₄, Li₂MoO₄-Li₂WO₄, KBr-K₂MoO₄, KBr-K₂WO₄, K₂MoO₄-K₂WO₄), трехкомпонентных систем (LiBr-Li₂MoO₄-Li₂WO₄ и KBr-K₂MoO₄-K₂WO₄), трехкомпонентных взаимных систем (Li, K||Br, MoO₄, Li, K||Br, WO₄, Li, K||MoO₄, WO₄) представлена в табл. 1–3. Трехкомпонентные системы LiBr-Li₂MoO₄-Li₂WO₄ и KBr-K₂MoO₄-K₂WO₄ и трехкомпонентные взаимные системы Li, K||Br, MoO₄, Li, K||MoO₄, WO₄ были исследованы ранее авторами данной работы.

Таблица 1

Характеристики исходных компонентов

№	Компонент	Состав, экв. доля, %		Характер точек	t _{пл} , °C	Твердые фазы	Источник
		I	II				
1	LiBr	100		t _{пл}	550	LiBr	[1]
2	Li ₂ MoO ₄	100		t _{пл}	702	Li ₂ MoO ₄	[1]
3	Li ₂ WO ₄	100		t _{пл}	734	Li ₂ WO ₄	[1]
4	KBr	100		t _{пл}	734	KBr	[2]
5	K ₂ MoO ₄	100		t _{пл}	926	K ₂ MoO ₄	[2]
6	K ₂ WO ₄	100		t _{пл}	926	K ₂ WO ₄	[2]

Таблица 2

Характеристики двухкомпонентных систем

№	Наименование системы	Состав, экв.доля, %		Характер точек	t _{пл} , °C	Твердые фазы	Источник
		I	II				
1	LiBr-KBr	62	38	e ₁	334	LiBr, KBr	[3]
2	Li ₂ MoO ₄ – K ₂ MoO ₄	66	33	e ₂	510	Li ₂ MoO ₄ , LiKMoO ₄	[4]
		50	50	D ₁	570	LiKMoO ₄	
		41	59	e ₃	550	K ₂ MoO ₄	
3	Li ₂ WO ₄ – K ₂ WO ₄	36	64	e ₄	592	Li ₂ WO ₄ , LiKWO ₄	[4]
		50	50	D ₂	626	LiKWO ₄	
		67	33	e ₅	592	K ₂ WO ₄ , LiKWO ₄	
4	LiBr – Li ₂ MoO ₄	–	–	e ₆	450	LiBr, Li ₂ MoO ₄	[5]
5	LiBr – Li ₂ WO ₄	57.7	42.3	e ₇	458	LiBr, Li ₂ WO ₄	[5]



Окончание табл. 2

№	Наименование системы	Состав, экв.доля, %		Характер точек	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы	Источник
		I	II				
6	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	Непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов				$\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	[5]
7	$\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$	55.4	44.6	e_8	610	$\text{KBr}, \text{K}_2\text{MoO}_4$	[5]
8	$\text{KBr} - \text{K}_2\text{WO}_4$	36.7	63.3	e_9	605	$\text{KBr}, \text{K}_2\text{WO}_4$	[5]
9	$\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$	Непрерывные ряды твердых растворов				$\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	[5]

Таблица 3

Характеристика трехкомпонентных систем

№	Наименование системы	Состав, экв. доля, %				Характер точек	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы	Источник	
		I	II	III	IV					
16	$\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	Непрерывные ряды твердых растворов						$\text{LiBr}, \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	Экспериментальные данные	
17	$\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$	Непрерывные ряды твердых растворов						$\text{KBr}, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$		
18	$\text{Li}, \text{K} \text{Br}, \text{MoO}_4$	-	77	23		e_{10}	549	$\text{KBr}, \text{Li}_2\text{MoO}_4$		
		-	43	14	43	e_{11}	522	$\text{LiBr}, \text{LiKMoO}_4$		
		58,5	9	34.5		E_1	323	$\text{LiBr}, \text{KBr}, \text{LiMoO}_4$		
		-	56	17.5	36.5	E_2	475	$\text{KBr}, \text{LiKMoO}_4, \text{Li}_2\text{MoO}_4$		
19	$\text{Li}, \text{K} \text{Br}, \text{WO}_4$	-	76.5	23.5		e_{12}	587	$\text{KBr}, \text{Li}_2\text{WO}_4$		
		-	42	16	42	e_{13}	575	$\text{KBr}, \text{LiKWO}_4$		
		58.5	6,5	35		E_4	328	$\text{LiBr}, \text{KBr}, \text{Li}_2\text{WO}_4$		
		-	64.5	12.5	23	E_5	526	$\text{KBr}, \text{LiKWO}_4, \text{Li}_2\text{WO}_4$		
		-	21	20	59	E_6	531	$\text{KBr}, \text{LiKWO}_4, \text{K}_2\text{WO}_4$		[6]
20	$\text{Li}, \text{K} \text{MoO}_4, \text{WO}_4$	Непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов						$\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$		[9]

Трехкомпонентные системы $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$, $\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ характеризуются образованием непрерывных рядов бинарных твердых растворов $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ без экстремумов на линиях моновариантных равновесий. В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li}, \text{K} || \text{MoO}_4, \text{WO}_4$ отмечено образование непрерывных рядов твердых растворов $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ без экстремумов внутри системы. Трехкомпонентные взаимные системы $\text{Li}, \text{K} || \text{Br}, \text{MoO}_4$ и $\text{Li}, \text{K} || \text{Br}, \text{WO}_4$ [6] являются системами эвтектического типа с образованием трех тройных эвтектик E_1, E_2, E_3 и E_4, E_5, E_6 в каждой из них.

Двухкомпонентные системы $\text{LiBr} - \text{KBr}$ [3], $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [5], $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{WO}_4$ [5], $\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [5], $\text{KBr} - \text{K}_2\text{WO}_4$ [5] являются эвтектическими. В системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$, $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ [4] образуются соединения конгруэнтного плавления LiKMoO_4 (D_1), LiKWO_4 (D_2) соответственно.

Системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ и $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ являются системами с образованием непрерывных рядов твердых растворов без экстремумов $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Наличие полной информации по топологии ликвидусов, характеристикам сплавов, отвечающих точкам неинвариантных равновесий элементов ограничения изучаемой системы, позволяет нанести данные на комплексный чертёж-развертку (рис. 1) и разбить исследуемую систему на симплексы с применением теории графов [7]. Матрица смежности системы представлена в табл. 4. На основании данных табл.4 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_1 + X_5 X_6 X_7 X_8)(X_2 + X_5 X_6)(X_3 + X_5 X_6).$$

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

$$(X_1 X_2 X_3 + X_1 X_5 X_6 + X_5 X_6 X_7 X_8).$$

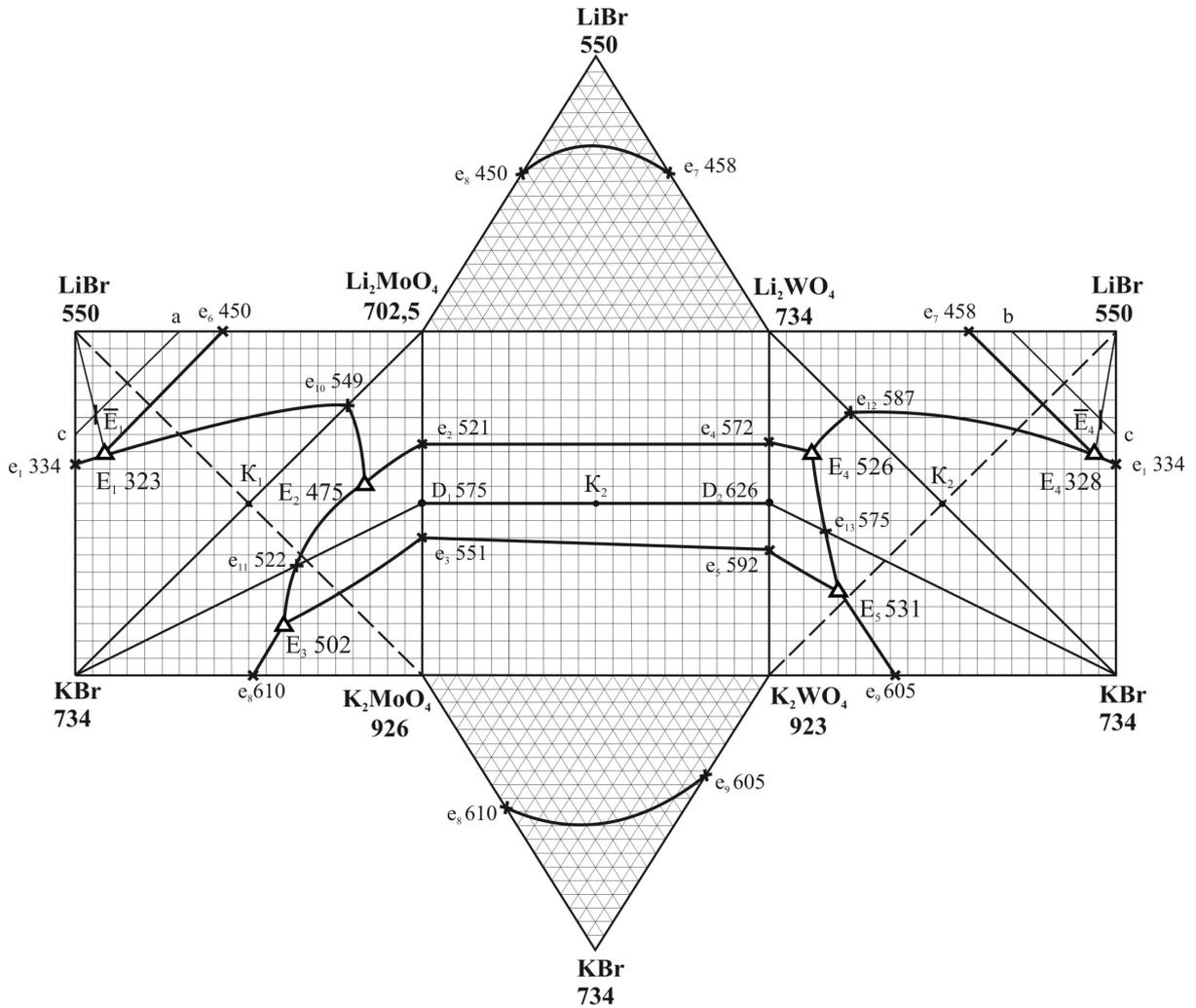


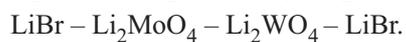
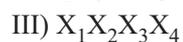
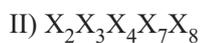
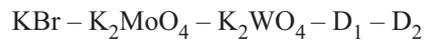
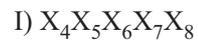
Рис. 1. Чертеж-развертка четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||Br, MoO₄, WO₄

Таблица 4

Матрица смежности системы Li, K||Br, MoO₄, WO₄

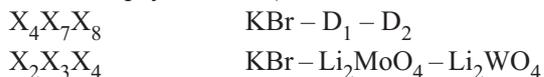
	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
LiBr	X ₁	1	1	1	1	0	0	0	0
Li ₂ MoO ₄	X ₂		1	1	1	0	0	1	1
Li ₂ WO ₄	X ₃			1	1	0	0	1	1
KBr	X ₄				1	1	1	1	1
K ₂ MoO ₄	X ₅					1	1	1	1
K ₂ WO ₄	X ₆						1	1	1
LiKMoO ₄ (D ₁)	X ₇							1	1
LiKWO ₄ (D ₂)	X ₈								1

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:





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



Исходя из проведенного разбиения, построено древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из стабильных треугольников $KBr - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$ и $KBr - LiKMoO_4 - LiKWO_4$, одного стабильного тетраэдра $KBr - LiBr - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$ и двух стабильных пятивершинников – $KBr - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4 - LiKMoO_4 - LiKWO_4$ и $KBr - LiKMoO_4 - LiKWO_4 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$. Подтверждение разбиения и древа фаз проведено экспериментальными исследованиями методом дифференциального термического анализа секущих треугольников $KBr - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$ и $KBr - LiKMoO_4 - LiKWO_4$.

Методика эксперимента

Объектом исследования является четырехкомпонентная взаимная система $Li, K || Br, MoO_4, WO_4$. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [8]. Исходные реактивы квалификации «хч» ($LiBr$, KBr , Li_2MoO_4 , Li_2WO_4 , K_2MoO_4 , K_2WO_4) были предварительно обезвожены. Температуры плав-

ления веществ соответствовали справочным данным [1, 2]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество – свежeproкаленный Al_2O_3 (хч). Масса навесок составляла 0.3 г. Скорость охлаждения (нагрева) 15 К/мин. Составы – молярные концентрации эквивалентов, выраженные в %.

Экспериментальная часть

С целью подтверждения разбиения исследуемой системы было произведено экспериментальное исследование секущих треугольников $KBr - LiKMoO_4 - LiKWO_4$ и $KBr - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$ (рис. 2). Для экспериментального исследования секущего треугольника $KBr - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$ был выбран политермический разрез AB , параллельно стороне $Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$. Было установлено, что в секущем треугольнике имеются две кристаллизующиеся фазы – бромид калия и твердые растворы $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$. Точки невариантных равновесий в секущем треугольнике отсутствуют. Аналогичным образом проведено исследование секущего треугольника $KBr - LiKMoO_4 - LiKWO_4$. Было установлено, что в нем также кристаллизуются две фазы – бромид калия и твердые растворы $LiKMo_xW_{1-x}O_4$. Точки невариантных равновесий, как и в случае треугольника $KBr - LiKMoO_4 - LiKWO_4$, отсутствуют.

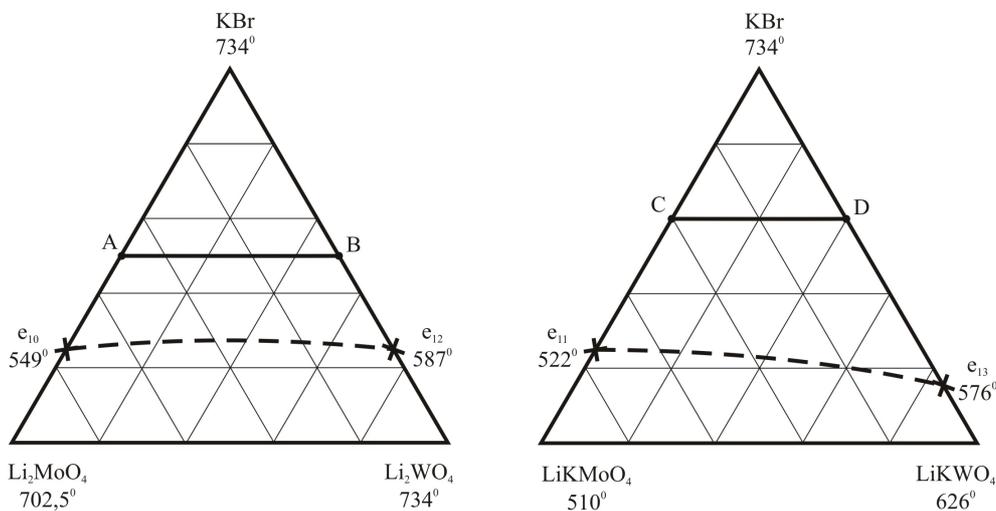


Рис. 2. Секущие треугольники $KBr - Li_2MoO_4$ и $KBr - LiKMoO_4 - LiKWO_4$

Для экспериментального исследования стабильного тетраэдра $KBr - LiBr - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || Br, MoO_4, WO_4$ в объеме бромида лития было выбрано двумерное политермическое сечение abc ($a - 30\% LiBr + 70\% Li_2MoO_4$; $b - 30\% LiBr + 70\% Li_2WO_4$; $c - 30\% LiBr + 70\% KBr$) (рис. 3). В данном сечении для изучения был выбран политермический разрез $M-N$, точки M и N

которого, лежат на сторонах ac и bc треугольника abc соответственно.

$T-x$ -диаграмма политермического разреза $M-N$ ($M - 10\% a + 90\% c$; $N - 10\% b + 90\% c$) представлена на рис. 4. Линии первичной и вторичной кристаллизации представляют собой плавные кривые и соответствуют проекциям кристаллизации бромида лития и калия на плоскость разреза $M-N$. «Линза» на фазовой диаграмме (рис. 4) соот-

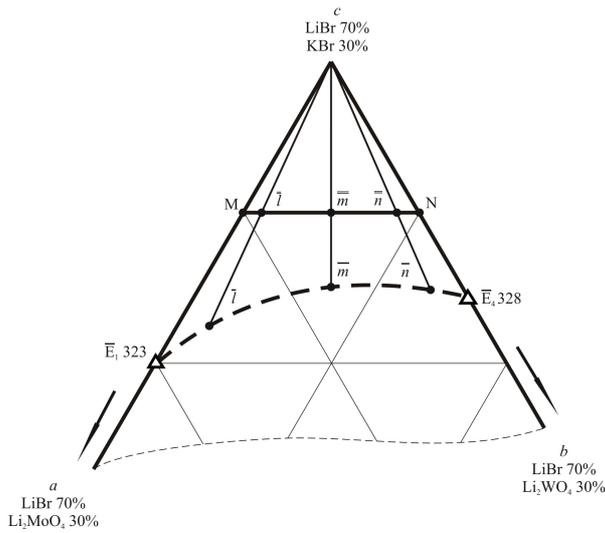


Рис. 3. Политермическое сечение *abc*

ветствует сосуществованию одной жидкой и трех твердых фаз – $\text{LiBr} + \text{KBr} + \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. В солидусе – три твердые фазы – $\text{LiBr} + \text{KBr} + \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Отсутствие совместной кристаллизации четырех твердых фаз свидетельствует об отсутствии в стабильном тетраэдре $\text{KBr} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ четверных эвтектических точек.

Исследование политермических разрезов, проведенных из точки *c* через точки *l*, *m*, *n* разреза М-Н, найдены точки пересечения линий

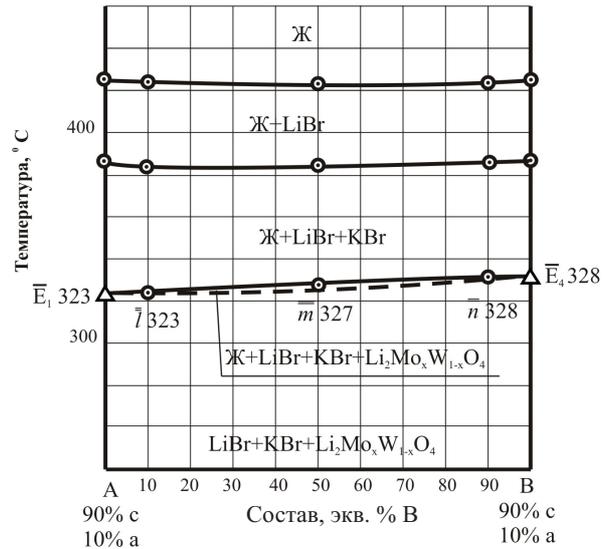


Рис. 4. Т-х диаграмма политермического разреза АВ

вторичной и третичной кристаллизации – точки \bar{l} , \bar{m} , \bar{n} . Исследование разрезов проводили до точек \bar{l} , \bar{m} , \bar{n} .

Исследованием политермических разрезов, проведенных из вершины LiBr тетраэдра $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4, \text{WO}_4$ через точки \bar{l} , \bar{m} , \bar{n} , найдены точки *l*, *m*, *n* (составы и температуры плавления на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики E_1E_4) (рис. 5).

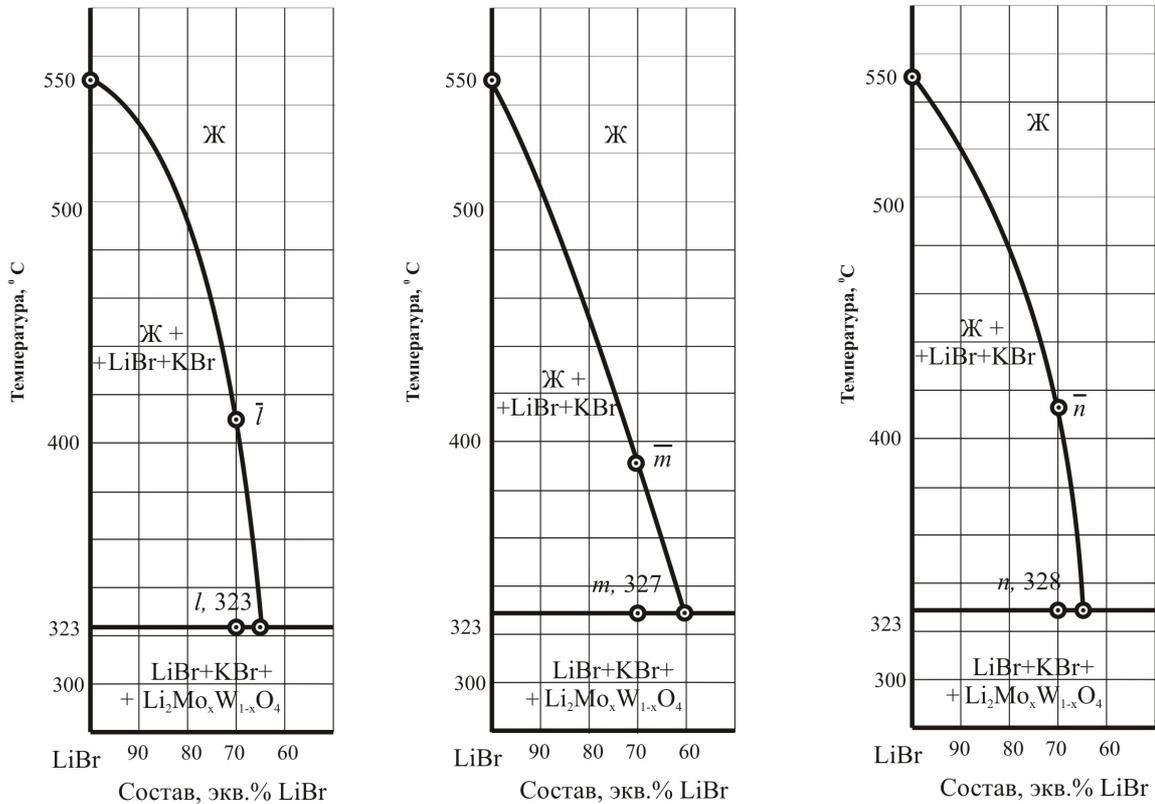


Рис. 5. Т-х диаграммы политермических разрезов $\text{LiBr}-\bar{l}$, $\text{LiBr}-\bar{m}$, $\text{LiBr}-\bar{n}$



Исходя из экспериментальных исследований стабильного тетраэдра $\text{KBr-LiBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$, а также секущих треугольников $\text{KBr-LiKMoO}_4\text{-LiKWO}_4$ и $\text{KBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||Br, MoO}_4, \text{WO}_4$ можно сделать вывод, что точки невариантных равновесий в исследуемой системе отсутствуют. Линии моновариантных равновесий соединяют трехкомпонентные эвтектики $\text{E}_1\text{E}_4, \text{E}_2\text{E}_6, \text{E}_3\text{E}_4$, а также двухкомпонентные эвтектики $\text{e}_{10}\text{e}_{12}, \text{e}_{11}\text{e}_{13}$, лежащие на сторонах секущих треугольников системы. Остов составов представлен следующими объемами кристаллизации: $\text{LiBr, KBr, Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально исследована четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, K||Br, MoO}_4, \text{WO}_4$, в которой устойчивые твердые растворы $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ не распадаются внутри нее и остов составов представлен пятью объемами кристаллизации: $\text{LiBr, KBr, Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Древо фаз представлено тремя симплексами: тетраэдром $\text{LiBr-KBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ и пятивершинниками $\text{KBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\text{-LiKMoO}_4\text{-LiKWO}_4, \text{KBr-LiKMoO}_4\text{-LiKWO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, которые соединены между собой стабильными треугольниками $\text{KBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4, \text{KBr-LiKMoO}_4\text{-LiKWO}_4$. Точки невариантных равновесий в системе отсутствуют.

Выводы. Исследуемая четырехкомпонентная взаимная система является системой с образованием непрерывных рядов твердых растворов $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Остов составов системы представлен объемами кристаллизации бромида лития, бромида калия и

твердых растворов $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. В системе не образуется точек невариантных равновесий.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Термические константы веществ. Вып. X, ч. I. Таблицы принятых значений / под ред. В. П. Глушко. М. : ИВТ АН СССР, 1981.
2. Термические константы веществ. Вып. X, ч. II. Таблицы принятых значений / под ред. В. П. Глушко. М. : ИВТ АН СССР, 1981.
3. Арабаджан А. С., Бергман А. Г. Диаграмма плавкости тройной системы из бромидов лития, натрия, калия // Журн. неорг. химии. 1963. Т. VIII, вып. 3. С. 720.
4. Беляев И. Н. Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Журн. неорг. химии. 1961. Т. VI, вып. 5. С. 1178–1188.
5. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Васина Н. А. Диаграммы плавкости солевых систем : в 3 ч. Ч. III. Двойные системы с общим катионом : справочник / М. : Металлургия, 1979. С. 78.
6. Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург : УрОРАН, 2008. 132 с.
7. Оре О. Теория графов. М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980. 336 с.
8. Егунев В. П. Введение в термический анализ. Самара : ПО «СамВен», 1996. 270 с.
9. Гаркушин И. К., Радзиховская М. А., Данилушкина Е. Г. Исследование трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$ // Международный год химии : молодежная конф. М. ; Казань : Министерство образ. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун-т, 1996. С. 109.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛИЯ–ВОДА–*n*-БУТОКСИЭТАНОЛ ПРИ 25.0 °С

М. П. Смотров, И. С. Жаркова, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет
E-mail: cherkasovdg@info.sgu.ru

Методом сечений Мерцлина при 25.0 °С изучена диаграмма растворимости тройной системы нитрат калия–вода–*n*-бутоксизэтанол. Установлено, что она относится к диаграммам тройных систем с высаливанием. Экспериментально и графически определен состав критической точки растворимости области расслоения. На полях моновариантных состояний построены

13 нод, определены составы равновесных жидких фаз и рассчитан коэффициент распределения *n*-бутоксизэтанола между жидкими фазами монотектического состояния. По топологическим признакам установлено, что в данной тройной системе преобладающей является двойная система нитрат калия–вода. Показано, что нитрат калия можно использовать в качестве выса-

