

Четверная взаимная система Li,Na,Ca//F,WO_4

к.х.н. доц. Салманова С.Д., к.т.н. проф. Курбанмагомедов К.Д.
Институт (филиал) ФГБОУ ВПО «МГОУ им. В. С. Черномырдина» в г. Махачкале
+79064489193, dimgou_nir@mail.ru, +79034290457, dimgou@mail.ru

д.х.н. проф. Гасаналиев А.М.
НИИ общей и неорганической химии ДГПУ

Аннотация. Впервые проведена дифференциация четверной взаимной системы Li,Na,Ca//F,WO_4 , построено древо фаз и выявлены стабильные комплексы системы. Выведены реакции химического взаимодействия, характерные для линий полной конверсии для данной четверной взаимной системы и подтверждены методом рентгенофазового анализа. Дифференциально-термическим анализом с применением проекционно-термографического метода исследована четырехкомпонентная система $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-CaWO}_4$, являющаяся стабильным тетраэдром четверной взаимной системы Li,Na,Ca//F,WO_4 . Построена и экспериментально подтверждена топологическая модель диаграммы состояния данной системы, выявлены две невариантные точки.

Ключевые слова: физико-химический анализ, система, компонент, эвтектика

При разработке технологических процессов получения вольфрама и вольфрамовых покрытий все большее внимание исследователей привлекает гальванотехника в расплавленных электролитах, содержащих галогениды щелочных и щелочноземельных металлов и соединения вольфрама [1, 2]. В связи с этим представляет интерес процесс выявления растворимости и химического взаимодействия природного минерала шеелита (CaWO_4) в четверной взаимной системе из фторидов и вольфраматов лития, натрия, кальция.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [3] с использованием проекционно-термографического метода (ПТГМ) [4] в платиновых тиглях, измерителем температуры служили Pt-Pt/Rh-термопары. Для записи кривых ДТА применяли потенциометрическую установку ЭПР-09 МЗ. В качестве усилителя термо-ЭДС дифференциальной термопары использовали фотоусилитель Ф116/7. Измерения выполняли в атмосфере аргона. Рентгенофазовый анализ (РФА) [5] проводили методом порошка на установке ДРОН-3,0 в CuK_α -излучении. Образцы для РФА нагревали до 400°C , тщательно перетирали в агатовой ступке, а затем выдерживали при определенной температуре в течение 30 часов для достижения фазового равновесия. В работе использовали соли квалификаций «ч.д.а.» и «х.ч.». Все составы выражены в мольных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

Теоретическая часть

Система Li,Na,Ca//F,WO_4 является четверной взаимной, в элементы ее ограничения входят две тройные (Li,Na,Ca//F , Li,Na,Ca//WO_4) и три тройные взаимные (Li,Na//F,WO_4 , Li,Ca//F,WO_4 , Na,Ca//F,WO_4) системы (рис.1). Характерной особенностью ограничивающих элементов исследуемой системы является наличие двух соединений инконгруэнтного плавления ($\text{D}_1\text{-Na}_3\text{FWO}_4$, $\text{D}_2\text{-Li}_4\text{Na}_2(\text{WO}_4)_3$).

Тройные системы

Li,Na,Ca//F [6]. Система эвтектического типа. Эвтектика плавится при 607°C и содержит 52% LiF , 37% NaF и 11% CaF_2 .

Li,Na,Ca//WO_4 [7]. В системе реализуются две невариантные точки (НВТ) эвтектического и перитектического характера. Эвтектика содержит 47,5% Li_2WO_4 , 1,5% Na_2WO_4 и 1% CaWO_4 и плавится при температуре 480°C ; перитектика - 63% Li_2WO_4 , 35% Na_2WO_4 и 2%

Тройные взаимные системы

Из трех тройных взаимных систем, ограняющих систему Li,Na,Ca//F,WO₄ две относятся к системам диагонального типа (Li,Na//F,WO₄; Li,Ca//F,WO₄), одна – к адиагональному типу (Na,Ca//F,WO₄). Данные по невариантным точкам (НВТ) этих систем представлены в таблице 1.

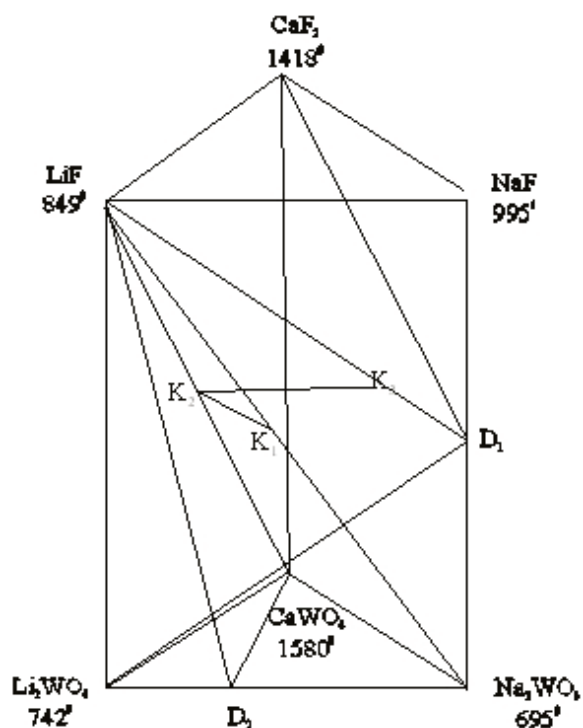
Таблица 1

Данные по НВТ тройных взаимных систем

Система	Невариантные точки	t, °С	Состав, % мол				Литература
			I	II	III	IV	
Li, Na//F, WO ₄	P ₁	560	46,4	-	11,5	42,1	[8]
	P ₂	538	-	23,4	41,3	35,3	
	E	476	26,1	29,1	-	44,8	
	P ₃	486	18,9	34,7	-	46,4	
Li, Ca//F, WO ₄	e	765	87	-	-	13	[7]
	E ₁	635	37,4	60,9	-	1,7	
	E ₂	734	80,9	-	6,84	12,26	
Na, Ca//F, WO ₄	E	615	8,2	84,9	6,9	-	[8]
	P ₁	658	23,0	60,8	16,1	-	
	P ₂	668	36,6	46,4	17,0	-	

Результаты и их обсуждение

При исследовании четверной взаимной системы мы ставили две цели: выявление и подтверждение реакций химического взаимодействия солей во взаимной системе и определение параметров равновесных состояний в изучаемом стабильном тетраэдре. Согласно конверсионному методу [9], сущность обменных процессов во взаимных системах отражают те геометрические элементы диаграмм составов, которые принадлежат как стабильному, так и метастабильному комплексам.

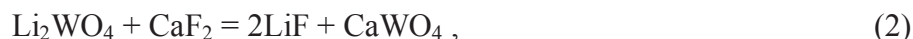
Рисунок 1. Призма составов системы Li,Na,Ca//F,WO₄

Таким элементом в данном случае являются линии полной конверсии K_1 - K_2 и K_2 - K_3 (рисунок 1). Точки K_1 , K_2 и K_3 являются точками полной конверсии тройных взаимных систем $Li, Na/F, WO_4$, $Li, Ca/F, WO_4$ и $Na, Ca/F, WO_4$ соответственно. При этом в точке K_1 наряду с реакцией обменного разложения $Li_2WO_4 + 2NaF = 2LiF + Na_2WO_4$ протекает и реакция комплексообразования:



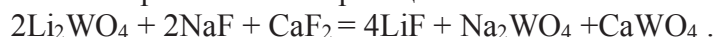
что подтверждается методом РФА.

В точке K_2 наблюдается полная конверсия вольфрамата лития и фторида кальция по реакции:

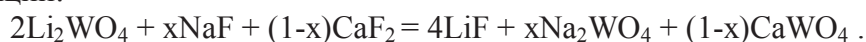


что также подтверждается методом РФА.

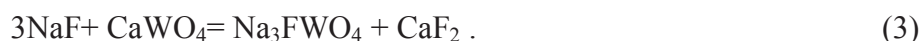
Вследствие того, что линия полной конверсии K_1 - K_2 образована пересечением стабильного LiF - Na_2WO_4 - $CaWO_4$ и метастабильного Li_2WO_4 - NaF - CaF_2 комплексов, то центральной точке линии полной конверсии отвечает реакция:



Для любых других точек указанной линии можно написать в общем виде следующее уравнение реакции:



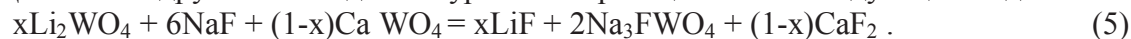
Подобным образом выведено уравнение реакции для центральной точки линии полной конверсии K_2 - K_3 . Методом РФА подтверждено, что в точке K_3 , являющейся точкой полной конверсии тройной взаимной системы $Na, Ca/F, WO_4$, протекает реакция комплексообразования:



Тогда центральной точке линии полной конверсии K_2 - K_3 отвечает реакция:



Для любых других точек данное уравнение реакции имеет следующий вид:



Таким образом, выведены реакции химического взаимодействия, характерные для линий полной конверсии четверной взаимной системы $Li, Na, Ca/F, WO_4$.

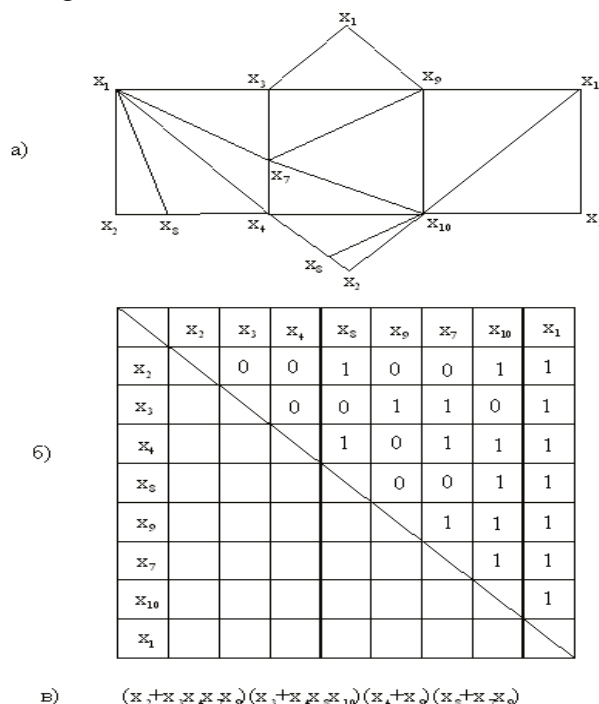


Рисунок 2. Дифференциация системы $Li, Na, Ca/F, WO_4$: а) развертка, б) матрица инцидентий, в) произведение сумм несмежных пар символов вершин

Нами впервые проведена дифференциация исследуемой системы (рисунок 2) по методике, предложенной в [10]. В ходе дифференциации выявлены 5 фазовых единичных блоков (ФЕБ) системы и построено древо фаз (рисунок 3).

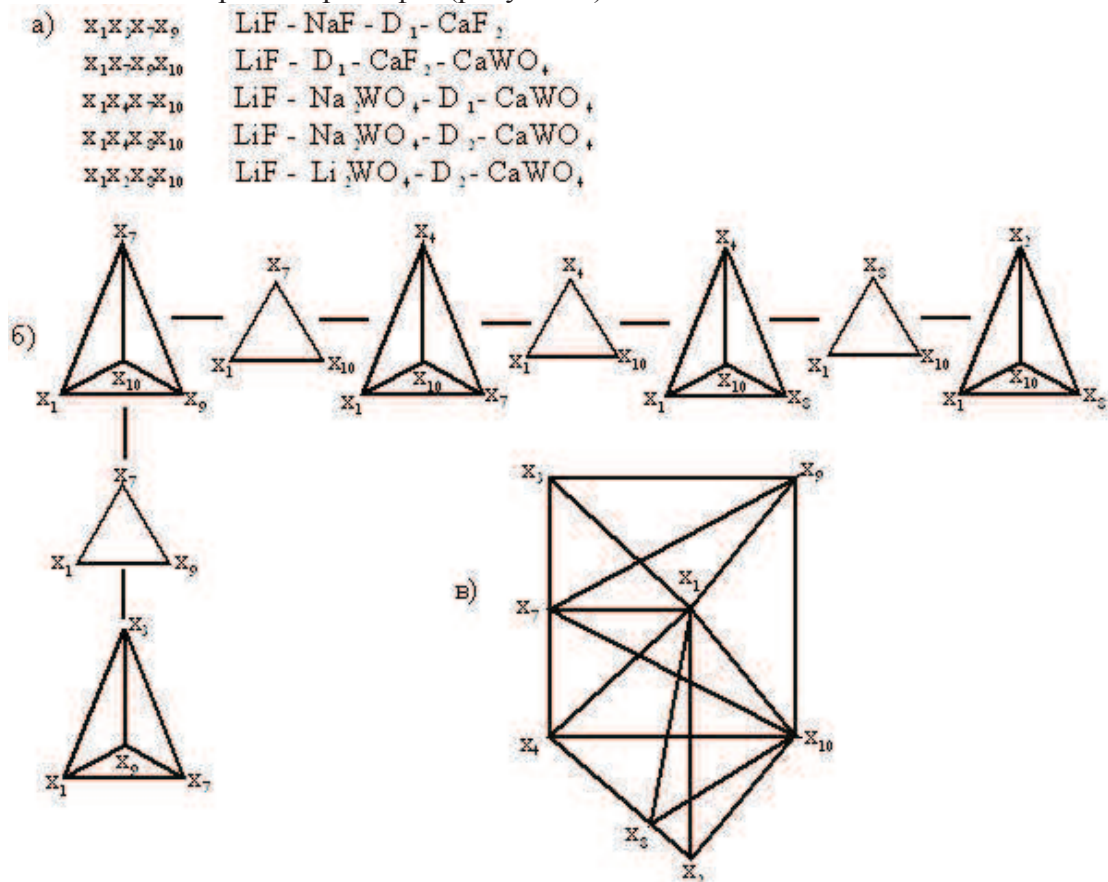


Рисунок 3. Четвертая взаимная система Li,Na,Ca//F,WO₄:
 а) ФЕБы, б) древо фаз, в) призма составов

При изучении четверной взаимной системы Li,Na,Ca//F,WO₄, для экспериментального исследования была выбрана четырехкомпонентная система LiF-Li₂WO₄-Na₂WO₄-CaWO₄, являющаяся стабильным тетраэдром этой системы, в состав которого входил неорганический растворитель (LiF) и вольфраматы щелочных и щелочноземельного металлов, одним из которых является природный минерал шеелит (CaWO₄).

Планирование эксперимента проводилось с использованием ПТГМ: в объеме кристаллизации наиболее тугоплавкого компонента CaWO₄ выбрано двухмерное политермическое сечение KLM, являющееся наиболее информативным (рисунок 4). Вершинам выбранного сечения соответствуют следующие составы: K – 80% Li₂WO₄ + 20% CaWO₄, L – 80% LiF + 20%CaWO₄, M – 80% Na₂WO₄ + 20%CaWO₄ (рисунок 5). Из вершины вольфрамата кальция на стороны сечения KLM нанесены центральные проекции точек тройных невариантных равновесий (E₁, E₃, E₄, P₁). Рассматривая данное сечение как псевдотрехкомпонентную систему, в ней для экспериментального исследования выбрали одномерный политермический разрез **ab**, где **a** – 60% Li₂WO₄ + 20% CaWO₄ + 20% Na₂WO₄, **b** – 60% Li₂WO₄ + 20% CaWO₄ + 20% LiF (рисунок 6). Последовательно изучая методом ДТА составы, расположенные на этом разрезе, нашли точки **ε** и **R**, являющиеся вторичными проекциями соответствующих четверных невариантных точек (рисунок 6). Для нахождения первичных проекций четверных точек **ε** и **R** исследованы лучевые разрезы L → **ε** → **ε** и L → R → R (рисунок 7а). Составы четверных невариантных точек **ε** и **R** определены исследованием лучевых разрезов CaWO₄ → **ε** → **ε** и CaWO₄ → R → R (рисунок 7б, таблица 2). Точка R представляет собой точку «выклинивания» инконгруэнтного соединения Li₄Na₂(WO₄)₃.

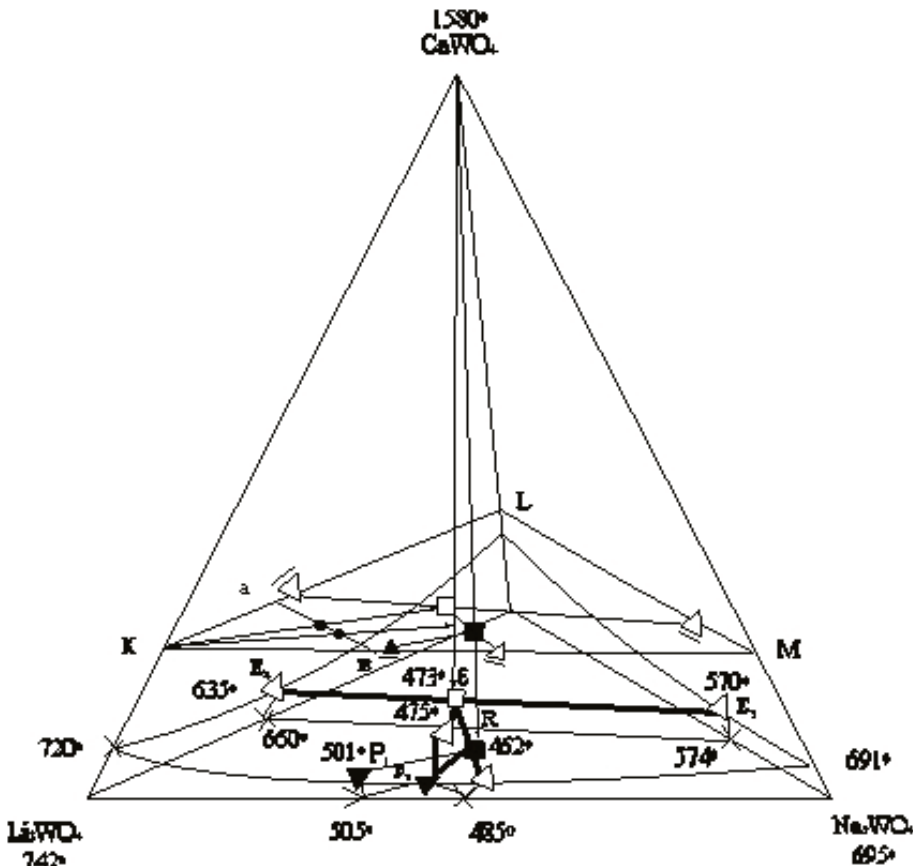


Рисунок 4. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы $\text{LiF-LiWO}_4\text{-NaWO}_4\text{-CaWO}_4$, расположение двухмерного сечения KLM и разрезов: политермического – ab лучевых - $K \rightarrow \bar{R} \rightarrow \bar{R}$, $K \rightarrow \bar{\varepsilon} \rightarrow \bar{\varepsilon}$ и неинвариантных $\text{CaWO}_4 \rightarrow \bar{R} \rightarrow R$, $\text{CaWO}_4 \rightarrow \bar{\varepsilon} \rightarrow \varepsilon$

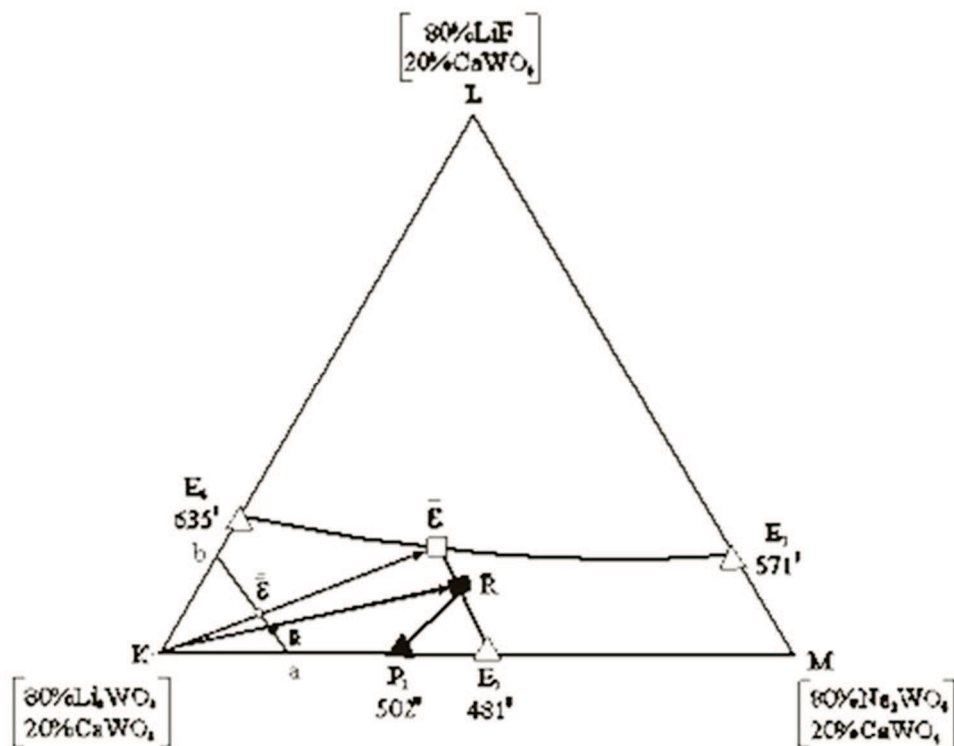


Рисунок 5. Двухмерное политермическое сечение KLM системы $\text{LiF-LiWO}_4\text{-NaWO}_4\text{-CaWO}_4$ и расположение в нем политермического разреза ab

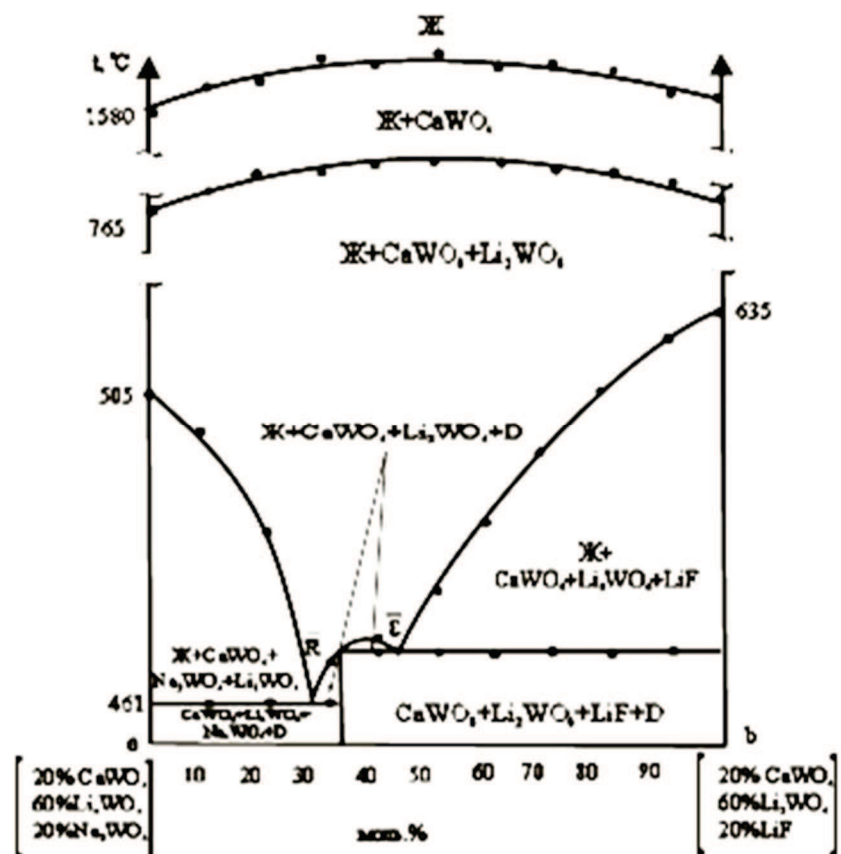


Рисунок 6. Диаграмма состояния политермического разреза аб системы $\text{LiF-LiWO}_4\text{-NaWO}_4\text{-CaWO}_4$

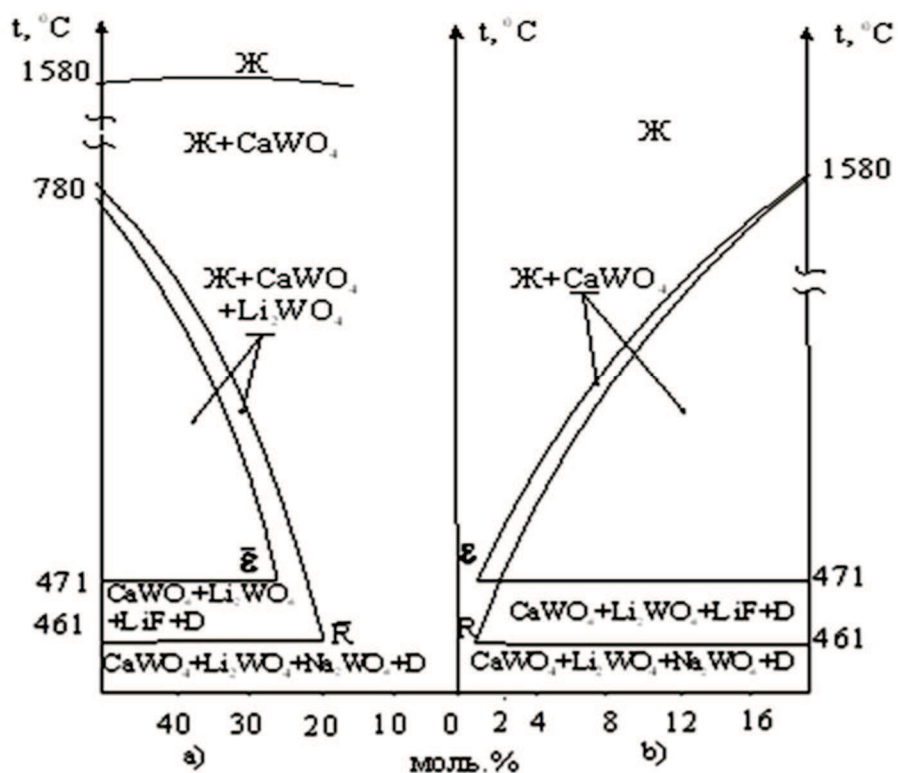


Рисунок 7. Диаграммы состояния лучевых (а) $L \rightarrow \bar{R} \rightarrow \bar{R}$, $L \rightarrow \bar{E} \rightarrow \bar{E}$ и невариантных (б) $\text{CaWO}_4 \rightarrow \bar{R} \rightarrow R$, $\text{CaWO}_4 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ разрезов системы $\text{LiF-LiWO}_4\text{-NaWO}_4\text{-CaWO}_4$

Таблица 2

Характеристики невариантных точек системы
 $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{CaWO}_4$

Обозначения	t, °C	Составы, мол. %			
		LiF	Li ₂ WO ₄	Na ₂ WO ₄	CaWO ₄
R	461	19	34	45	2
E	471	27	28	43	2

Выводы

1. Выявлены и подтверждены реакции химического взаимодействия солей в четверной взаимной системе Li, Na, Ca/F, WO₄.
2. Комплексом методов физико-химического анализа исследована четырехкомпонентная система LiF-Li₂WO₄-Na₂WO₄-CaWO₄, являющаяся стабильным тетраэдром системы Li,Na,Ca/F,WO₄, найдены две четверные невариантные точки.
3. Топологический анализ диаграммы состояния системы LiF- Li₂WO₄-Na₂WO₄-Ca WO₄ позволяет сделать вывод о перспективности найденных низкоплавких смесей для электрохимического получения вольфрама и вольфрамовых покрытий.
4. Содержание LiF, являющегося неорганическим растворителем, значительно понижает температуры плавления смесей, что выгодно экономически и технологически.

Литература

1. Шурдумов Б.К., Каров З.Г., Шурдумов Г.К. Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1971. Вып. 1. с. 87.
2. Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К., Дибиров М.А., Трунин А.С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала, 1991, 179 с.
3. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969, 395 с.
4. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Деп. в ВИНТИ АН СССР № 1372; от 12.07.77, с. 68.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Госуд. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 863 с.
6. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. // Под ред. В.И. Посыпайко. М.: Химия, 1977, с. 225.
7. Айвазова М.Б. Объемные изображения при исследовании фазовых равновесий в многокомпонентных солевых системах: Автореф. канд. дисс. Махачкала, 1999. с. 20.
8. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. // Под ред. В.И. Посыпайко. М.: Химия, 1977, с. 310
9. Посыпайко В.И., Васина Н.А., Грызлова Е.С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем. Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 5. с. 1191-1194.
10. Краева А.Г., Давыдова Д.С., Первикова В.Н. Методы разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных систем с комплексными соединениями с применением графа и ЭВМ. // Докл. АН СССР, 1972, Т. 202, № 4. с. 850-853.