

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.Н.С.КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Для служебного пользования

Экз. № 44

На правах рукописи

ПЕТРОВ Алексей Станиславович

УДК 541.123.5 + 543.226

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ТОПОЛОГИЯ
ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ
 Li, Na, K, F, Cl, VO_3

(02.00.01 - Неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА - 1993

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Самарского Государственного технического университета.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Трунин Александр Сергеевич
кандидат химических наук, .н.с. Гаркушин Иван Кириллович.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Джуринский Болеслав Филиппович;
кандидат химических наук, Феников Виталий Георгиевич

Ведущая организация: Университет Дружбы народов имени П.Лумумбы.

Защита состоится 15 июня 1993 г. в 10 часов на заседании специализированного Совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 117907, Москва, ГСП-I, Ленинский просп. 31.

Автореферат разослан "14" мая 1993 г.

Ученый секретарь специализированного совета, кандидат химических наук

В.И. Михайлов
К.Н. Михайлов

Актуальность работы. Современное материаловедение базируется на изучении диаграмм состояния многокомпонентных систем. На их основе решаются многие прикладные задачи, в том числе: поиск энергоемких фазопереходных материалов для сглаживания пиковых нагрузок устройств, работающих в системах терморегулирования, поиск электролитов разнообразного назначения и т.д. Для получения указанных составов необходима оптимизация исследования многокомпонентных систем, изучение которых является сложным и трудоемким процессом.

Моделирование многокомпонентных систем сводится к изучению комбинаций взаимодействующих фаз, получающихся в результате перераспределения вещества под влиянием внешних параметров. Поиск закономерностей таких процессов носит эмпирический характер. Возникает необходимость в построении общей теории и алгоритма изучения многокомпонентных систем (МКС), которые, в зависимости от особенности и характера требуемой конечной информации, должны опираться на минимум исходных данных. В последнее время разработана комплексная методология исследования многокомпонентных систем (КМИМС), позволяющая оптимизировать процесс изучения МКС на основе минимальной входной информации.

Выбор объектов исследований – систем, включающих галогениды и метаванадаты элементов I A группы, обусловлен отсутствием в литературе сведений об их взаимодействии, возможностью применения их в практических целях. Метаванадаты щелочных элементов являются соединениями, которые после активации люминисцируют, в связи с чем они находят применение в электронно-лучевых трубках. Кислородные ванадиевые бронзы ряда элементов применяются в стекольной промышленности. Композиции на основе галогенидов являются перспективными в качестве электролитов для химических источников тока.

Исследования проводились в соответствии с координационными планами научных советов АН СССР по направлению "Неорганическая химия". Тема госрегистрации № 01860065258.

Целью работы является исследование химического взаимодействия и фазового комплекса пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и метаванадатов лития, натрия, калия.

Научная новизна работы. На основе сформированной базы данных по элементам ограничения впервые проведена дифференциация (разбиение), построены древа фаз и кристаллизации элементов ограничения и

пятикомпонентной взаимной системы в целом. Дан анализ особенностей фазового комплекса систем с участием "выклинивающегося" соединения $\text{Na}_2\text{K}(\text{VO}_3)_3$. Получены количественные данные по нон- и моновариантным равновесиям трех двухкомпонентных, девяти трехкомпонентных и двух четырехкомпонентных взаимных системах, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Li, Na, K, F, Cl, VO}_3$. Дано описание химического взаимодействия, протекающего в системе.

Практическая ценность работы. На основании полученных данных полученных при исследовании систем с участием галогенидов и метаванадатов щелочных элементов, разработаны электролиты для химических источников тока, на которые получено 7 авторских свидетельств на изобретения и I положительное решение о выдаче авторского свидетельства. Полученные данные о диаграммах состояния систем являются справочным материалом при использовании их в других процессах, например, в качестве теплоаккумулирующих составов.

На защиту выносятся. Результаты изучения химического взаимодействия, топологии и фазового комплекса пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и метаванадатов лития, натрия и калия, а также разработанные материалы, имеющие практическую ценность в новых технологических процессах.

Апробация работы. Материалы диссертации обсуждались и доложены на 3, 4, 6 Межвузовских конференциях "Актуальные проблемы современной химии" (г.Куйбышев 1984, 1985, 1987 г.г.); областной научно-технической конференции "Молодежь и научно-технический прогресс" (г.Куйбышев, 1984 г.); областной научно-технической конференции "Повышение эффективности производства" (г.Куйбышев, 1985 г.); VII Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов (г.Апатиты, 1988 г.); областной межотраслевой научно-технической конференции "Диагностика-89" (г.Куйбышев, 1989 г.); VI Всесоюзном совещании по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (г.Нижний Тагил, 1990 г.); VIII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г.Саратов, 1991 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 18 публикациях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, включает 38 таблиц, 52 рисунка и состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы из 80 наименований и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Обзор литературы.

Исследование пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и метаванадатов лития, натрия, калия проводилось с применением комплексной методологии исследования многокомпонентных систем, которая представляет собой совокупность взаимосвязанных алгоритмов, позволяющих получать необходимые данные по физико-химической системе, в зависимости от постановки задачи исследований, с минимальной избыточной информацией (табл. I).

Таблица I.

Общий алгоритм исследований многокомпонентных систем

Постановка задачи исследования

- 0. Нулевой информационный уровень - входная информация.
- 0.1. Формирование физико-химической системы и её моделирование из объекта исследований.
- 0.2. Обзор литературы
- 0.3. Кодирование информации по системе.
- I. Первый информационный уровень - качественное описание.
 - I.1. Дифференциация системы на фазовые единичные блоки (ФЕБы).
 - I.2. Выявление количества и типа точек невариантного равновесия. Формирование древа кристаллизации.
 - I.3. Описание химического взаимодействия в системе.
- 2. Второй информационный уровень - количественное описание.
 - 2.1. Определение характеристик невариантных равновесий.
 - 2.2. Определение характеристик монвариантных равновесий.
 - 2.3. Определение характеристик поливариантных равновесий.

2. Инструментальное обеспечение исследований.

Основным инструментальным методом при исследовании процессов кристаллизации и плавления в многокомпонентных системах является дифференциальный термический анализ (ДТА). Исследования проводились на установке ДТА с использованием в качестве регистрирующего потенциометра КСП-4М и в качестве усилителя сигнала платина-платинородиевой термодпары микровольтмикроамперметра Ф-116/1. Величины теплот фазовых переходов некоторых эвтектических составов определялись с использованием методики количествен-

ного ДТА. При построении древа кристаллизации, являющегося необходимым для распознавания характера и местоположения точек невариантного равновесия, использовался комплексный ДТА (совместная запись кривых ДТА и электропроводности).

Для идентификации твердых фаз, кристаллизующихся из расплава, использовался рентгенофазовый анализ (РФА). РФА проводился на установке ДРОН-2.0.

Все составы выражены в мольных процентах, температура в градусах Цельсия. Квалификация использованных реактивов - не ниже "х.ч."

3. Экспериментальная часть.

Постановка задачи исследования: выявление основных химических реакций протекающих в системе, выявление фазового комплекса и характеристик не- и моновариантных равновесий в пятикомпонентной взаимной системе из фторидов, хлоридов и метаванадатов лития, натрия, калия и её элементов ограничения. Поставленная задача соответствует изучению физико-химического объекта на втором информационном уровне (включительно) общего алгоритма КМИМС.

(0.) Нулевой информационный уровень. (обозначение этапов алгоритма в соответствии с табл. I).

Система из фторидов, хлоридов и метаванадатов лития, натрия, калия относится к пятикомпонентным взаимным системам (рис. I). Проведен обзор литературы по элементам ограничения. Выполнены дополнительные исследования с учетом отсутствия сведений по физико-химическому взаимодействию в некоторых элементах ограничения. Изучены 3 двухкомпонентные ($Li/Cl, VO_3$; $K/Cl, VO_3$; $K/F, VO_3$) и 9 трехкомпонентных ($Li, Na, K/VO_3$; $Na/F, Cl, VO_3$; $K/F, Cl, VO_3$; $Li, Na/F, VO_3$; $Li, Na/Cl, VO_3$; $Li, K/F, VO_3$; $Li, K/Cl, VO_3$; $Na, K/Cl, VO_3$; $Na, K/F, VO_3$) систем. Получены количественные данные по невариантным составам исследованных систем.

(I.) Первый информационный уровень.

Дифференциация пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и метаванадатов лития, натрия и калия проводилась по алгоритму определения стабильного комплекса солевых многокомпонентных систем, предусматривающему выявление внутренних секущих, с использованием теории графов.

Составлена рациональная матрица смежности. В матрице "0" - отсутствие связи между вершинами (метастабильная диагональ или диагональ); "1" - наличие связи (стабильная диагональ).

Рациональная матрица смежности

Соединение	X_j	X_2	X_7	X_6	X_{10}	X_3	X_4	X_5	X_9	X_8	X_I	Σ
LiCl	- X_2	1	0	0	0	1	0	1	0	1	1	5
KF	- X_7		1	0	1	0	1	0	0	1	1	5
NaVO ₃	- X_6			1	0	1	1	1	1	0	1	4
D ₁	- X_{10}				1	0	1	1	1	1	1	4
LiVO ₃	- X_3					1	0	1	1	1	1	3
NaF	- X_4						1	1	1	1	1	2
NaCl	- X_5							1	1	1	1	2
KVO ₃	- X_9								1	1	1	2
KCl	- X_8									1	1	1
LiF	- X_I										1	0

На основании рациональной матрицы смежности составлено логическое уравнение:

$$(X_2 + X_4 X_6 X_7 X_9 X_{10}) (X_7 + X_3 X_5 X_6 X_9) (X_6 + X_8 X_{10}) (X_{10} + X_3 X_5) (X_3 + X_4)$$

В результате решения логического выражения, с использованием закона поглощения, получен набор однородных графов:

1. $X_2 X_3 X_5 X_6 X_7$
2. $X_2 X_3 X_6 X_7 X_{10}$
3. $X_2 X_3 X_7 X_8 X_{10}$
4. $X_2 X_4 X_6 X_7 X_{10}$
5. $X_2 X_4 X_7 X_8 X_{10}$
6. $X_4 X_6 X_7 X_9 X_{10}$
7. $X_2 X_3 X_5 X_6 X_9$

Путем выписывания недостающих вершин для этих графов получена совокупность фазовых единичных блоков (ФЕБов):

- ФЕБ-1 $X_1 X_4 X_8 X_9 X_{10}$ - LiF-NaF-KCl-KVO₃-D₁
- ФЕБ-2 $X_1 X_4 X_5 X_8 X_9$ - LiF-NaF-NaCl-KCl-KVO₃
- ФЕБ-3 $X_1 X_4 X_5 X_6 X_9$ - LiF-NaF-NaCl-NaVO₃-KVO₃
- ФЕБ-4 $X_1 X_3 X_5 X_6 X_9$ - LiF-LiVO₃-NaCl-KCl-KVO₃
- ФЕБ-5 $X_1 X_3 X_5 X_6 X_9$ - LiF-LiVO₃-NaCl-NaVO₃-KVO₃
- ФЕБ-6 $X_1 X_2 X_3 X_5 X_8$ - LiF-LiCl-LiVO₃-NaCl-KCl
- ФЕБ-7 $X_1 X_4 X_7 X_8 X_{10}$ - LiF-NaF-KF-KCl-D₁

Из совокупности ФЕБов сформировано древо фаз, которое, для исследуемой пятикомпонентной взаимной системы, имеет циклический характер (рис.2). Модель древа фаз экспериментально подтверждена рентгенофазовым анализом секущего треугольника LiF-NaCl-KVO₃

Древо кристаллизации отличается от древа фаз выявлением характера и местоположения неинвариантных точек (рис.3). Древо кристаллизации строится с применением комплексного ДТА составов отвечающих секущим элементам и ограничивающим их ФЕБам.

По температурам конечной кристаллизации в ФЕБах и секущих элементах установлено, что в системе реализуется 7 нонвариантных точек, в том числе 3 эвтектического типа и 4 перитектического типа (рис.3).

Для описания химических превращений применен алгоритм, основанный на анализе пересечений реакционно-способных ассоциаций (РСА) со стабильными (ФЕБами). Первоначально определяются n -фазные ассоциации (n -компонентность системы). Для формирования левых частей уравнений реакций из нестабильных ассоциаций выписывались сочетания фаз по $n-1$. Для выявления возможных вариантов правых частей уравнений реакций из всех ФЕБов выписываются все возможные комбинации фаз по $n-1$. Нонвариантные реакции формировались с учётом стехиометрии процессов. Реакция не реализуется, если справа и слева в уравнении реакции есть хотя бы одна общая фаза. Впервые выявлены реакции для четырехкомпонентных взаимных систем, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $Li, Na, K//F, Cl, VO_3$ для всей пятикомпонентной взаимной системы. Правильность нонвариантных химических реакций подтверждена рентгенофазовым анализом. Моновариантные реакции формируются из нонвариантных суммированием их при умножении одной из них на коэффициент k , p и т.д. (все коэффициенты в пределах от 0 до 1), а другой - на оставшуюся долю, равную, соответственно, единица минус коэффициент. Сформирован набор моновариантных реакций для четырехкомпонентных взаимных систем.

(2.) Второй информационный уровень.

Исследование фазовых равновесий в системах, данные по которым отсутствуют в литературе, проводились с использованием проекционно-термографического метода.

Двухкомпонентные системы.

Три системы исследованы впервые, методом ДТА: $K//Cl, VO_3$ и $Li//Cl, VO_3$ эвтектического типа; $K//F, VO_3$ -перитектического типа (в системе образуется соединение инконгруэнтного плавления $K_3F_2VO_3(D_1)$).

Трехкомпонентные системы.

Изучены девять трехкомпонентных систем, относящихся к элементам ограничения пятикомпонентной взаимной системы. Дан анализ особенностей взаимодействия в трехкомпонентных системах.

Поверхность кристаллизации системы $Li, Na, K//VO_3$ состоит из четырех полей кристаллизации (рис.4), три из которых принадлежат исходным солям и одно поле - соединению $Na_2K(VO_3)_3$ инконгруэнтного плавления, которое "выклинивается" в этой системе и, как след-

стве, в системах высшей мерности, в которые входит система $Li, Na, K/VO_3$.

В системе $Li, K/F, VO_3$ происходит инверсия неинвариантной точки со сменой характера плавления – с инконгруэнтного на конгруэнтный. Ликвидус системы состоит из пяти полей кристаллизации: четыре поля исходных солей и поле кристаллизации двойного соединений

Получены количественные данные по составам и температурам точек неинвариантного равновесия в трехкомпонентных взаимных системах.

Четырехкомпонентные взаимные системы.

С использованием теории графов проведена дифференциация четырехкомпонентных взаимных систем, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $Li, Na, K/F, Cl, VO_3$. Построены модели древ фаз для каждой четырехкомпонентной взаимной системы, которые были подтверждены РФА. На основании эксперимента, с применением комплексного ДТА, определены температуры кристаллизации в каждом из ФЭБов и построены древа кристаллизации. С применением ПТГМ впервые проведены экспериментальные исследования трех самых низкоплавких ФЭБов в четырехкомпонентных взаимных системах. Определены характеристики неинвариантных равновесий.

Четырехкомпонентная взаимная система $Li, K/F, Cl, VO_3$

Особенностью системы является дифференциация призмы составов на четыре ФЭБа, вследствие наличия соединения инконгруэнтного плавления (рис.6). Для исследования выбран тетраэдр с наиболее низкой температурой плавления $LiCl-KCl-LiF-VO_3$ (температура плавления $341^\circ C$). (рис.7).

Для определения концентраций исходных компонентов в неинвариантной точке тетраэдра выбрано двумерное политермическое сечение a^*c . Точки $\bar{E}_1, \bar{E}_2, \bar{E}_3$ являются центральными проекциями соответствующих тройных эвтектик, нанесенных из вершины фторида лития на стороны сечения abc (рис.8). Рассматривая данное сечение как псевдотрехкомпонентную систему, для экспериментального изучения выбран одномерный политермический разрез ab (рис.9). Из разреза ab найдено направление на проекцию четверной эвтектической точки на сечение abc (точка \bar{E}_4). Изучением политермического разреза проходящего из вершины c через точку \bar{E}_4 найдена проекция четверной эвтектики (точка \bar{E}_5). Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения известных соотношений других компонентов \bar{ab} по разрезу, исходящему из вершины фторида лития через точку \bar{E}_5 .

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, K} // \text{F, Cl, VO}_3$

Для исследования выбран тетраэдр $\text{LiF-NaF-KCl-NaVO}_3$ (температура исчезновения жидкости 508°C) Исследование ФЭБа проводилось с применением ППТМ аналогично исследованиям тетраэдра $\text{LiF-LiCl-KCl-LiVO}_3$. Найдена четверная эвтектическая точка $E 508$.

Состав твердых фаз подтвержден рентгенофазовым анализом сплава, отвечающего эвтектическому составу.

4. Прикладные исследования.

В разделе показано, как на основании проведенных исследований по выявлению фазового комплекса системы можно решать прикладные задачи по выявлению композиций с регламентируемыми свойствами, на базе диаграмм состояния. На примере серии задач показывается общность подхода к проблеме разработки составов с заданными свойствами на основе использования физико-химического анализа в рамках алгоритма исследования многокомпонентных систем.

С целью разработки электролитов для химических источников тока были исследованы двухкомпонентные системы $\text{Li} // \text{Cl, VO}_3$, $\text{K} // \text{Cl, VO}_3$ [1-4], а также трехкомпонентные взаимные системы $\text{Li, K} // \text{F, VO}_3$, $\text{Li, K} // \text{Cl, VO}_3$, $\text{Na, K} // \text{Cl, VO}_3$ [7-14] и стабильный тетраэдр $\text{LiF-KCl-LiVO}_3\text{-KVO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} // \text{F, Cl, VO}_3$.

В качестве составов для электролитов бралась низкотемпературная область в этих системах, т.е. эвтектическая область.

С использованием общего алгоритма комплексной методологии исследования многокомпонентных систем разработаны электролиты для химических источников тока с различными заданными диапазонами рабочих температур [2, 3, 8, 10, 11, 13, 15].

Электролиты испытаны в качестве рабочих тел химических источников тока. Пример разрядной кривой приведен на рис. 10.

Перспективность и практическая ценность разработанных составов подтверждена соответствующими документами и техническими решениями.

ВЫВОДЫ

1. Для оптимизации исследований фазового комплекса пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и метаванадатов

лития, натрия и калия использована комплексная методология исследования многокомпонентных систем.

Показана целесообразность применения общего алгоритма КМИМС для разработки материалов с заданными свойствами.

2. В рамках первого информационного уровня проведена дифференциация системы, построено древо фаз, сформировано древо кристаллизации и дано описание основных химических реакций протекающих в системе. Древо фаз носит циклический характер.

3. На примере описания химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе показано, что все реакционноспособные ассоциации реализуются в фазовые единичные блоки, выявленные в процессе дифференциации системы.

4. В рамках второго информационного уровня проекционно-термографическим методом выявлены характеристики невариантных равновесий и впервые изучены три дву-, три трехкомпонентные, шесть трехкомпонентных взаимных и две четырехкомпонентные взаимные системы.

5. Проведенный цикл исследований подтвердил возможность получения необходимой информации по многокомпонентным системам путем минимизации затрат на всех взаимосвязанных этапах КМИМС.

6. На основании проведенных исследований разработана группа составов, рекомендуемых для применения в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока. Разработанные составы защищены семью авторскими свидетельствами на изобретения.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Петров А.С., Гаркушин И.К. Изучение двухкомпонентных систем из хлоридов и метаванадатов лития и калия. // Областная научно-техническая конференция "Молодежь и научно-технический прогресс": Тез. докл. - Куйбышев, 1984. С. 56.

2. А.с. СССР 1182959 МКИ⁴ НОИМ 6/36. Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Петров А.С., Трунин А.С. (СССР). - 3 с. (ДСП).

3. А.с. СССР 1178277 МКИ⁴ НОИМ 6/36. Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Петров А.С., Трунин А.С. (СССР). - 3 с. (ДСП).

4. Петров А.С., Гаркушин И.К. Анализ систем ряда $K/r, VO_2$, $(r-r, n, Br, I)$. // Областная научно-техническая конференция "Повышение эффективности производства": Тез. докл. - Куйбышев, 1985. С. 72.

5. Гаркушин И.К., Петров А.С., Кузьмин А.В., Ягафаров В.Ф.,

Дордик Р.С. Исследование тройных систем $M/Fe, Cl, VO_3$ ($M=Na, K$). //Изв.вузов "Цветная металлургия".-1988.-№ 3.-С.110-111.

6. Кузьмин А.В., Ягафаров В.Ф., Гиндус В.М., Петров А.С.

Гаркушин И.К. Исследование тройной системы из фторида, хлорида и метаванадата калия.//VI Межвузовская конференция "Актуальные проблемы современной химии":Тез.докл.-Куйбышев,1987.С.56.

7. Петров А.С., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Исследование тройных взаимных систем $Li, M/Cl, VO_3$ ($M=Na, K$).//VII Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов:Тез.докл.-Апатиты,1988.С.23-24.(ДСП).

8. А.с. СССР 1574125 МКИ⁴ НОИМ 6/36. Электролит для химического источника тока/Гаркушин И.К., Петров А.С., Трунин А.С. (СССР).-3 с. (ДСП).

9. Петров А.С., Гаркушин И.К. Исследование тройной взаимной системы $Li, K/Cl, VO_3$.//IV Межвузовская конференция "Актуальные проблемы современной химии":Тез.докл.-Куйбышев,1985.С.98.

10. А.с. СССР 1243572 МКИ⁴ НОИМ 6/36. Электролит для химического источника тока/Гаркушин И.К., Петров А.С., Трунин А.С. (СССР).- 3 с.(ДСП).

11. А.с. СССР 1251762 МКИ⁴ НОИМ 6/36. Электролит для химического источника тока/Гаркушин И.К., Петров А.С., Фотиев А.А., Трунин А.С., Гниломедов А.А. (СССР).-3 с. (ДСП).

12. Петров А.С., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Фазовый комплекс системы $Na, K/Fe, VO_3$. //VI Всесоюзное совещание по химии, технологии и применению ванадиевых соединений:Тез.докл.-Нижний Тагил, 1990.С.142. (ДСП).

13. А.с. СССР 1282782 МКИ⁴ НОИМ 6/36. Электролит для химического источника тока/Гаркушин И.К., Петров А.С., Трунин А.С. (СССР).-3 с. (ДСП).

14. Трунин А.С., Петров А.С., Темирбулатова О.В., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс системы $KCl+NaVO_3 \rightleftharpoons NaCl+KVO_3$. //Ж.неорг. химии.-1991.-Т.36.-Вып.7.-С.1847-1853.

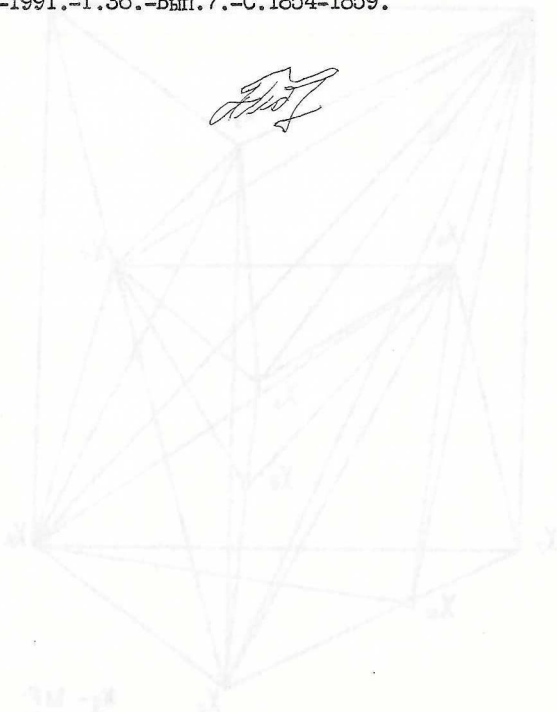
15. А.с. СССР 1607641 МКИ⁴ НОИМ 6/36. Электролит для химического источника тока/Петров А.С., Гаркушин И.К., Трунин А.С. (СССР).-2 с.(ДСП).

16. Петров А.С., Трунин А.С., Топология и физико-химическое взаимодействие в четверной взаимной системе.//Областная межотраслевая научно-техническая конференция "Диагностика-89":Тез.) докл.-Куйбышев,1989.С.56-57.

17. Петров А.С., Трунин А.С. Реакции обмена и комплексобра-

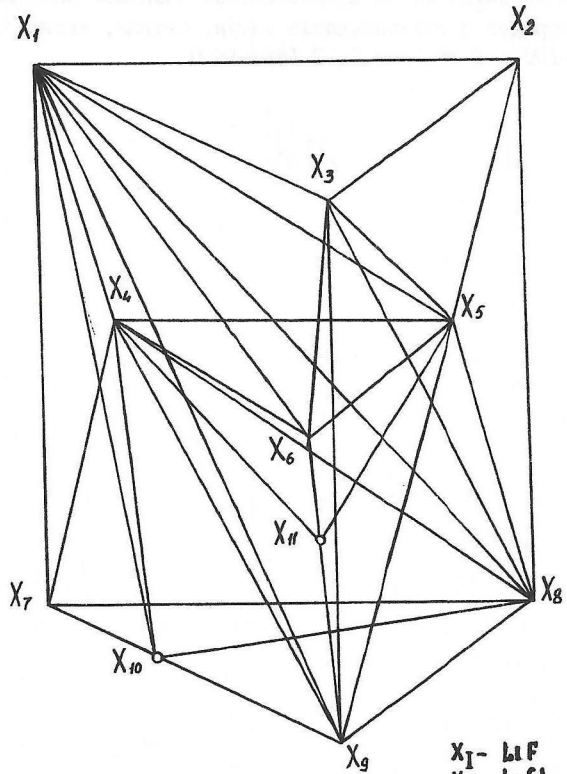
зования в системе $Li, Na, K // F, Cl, VO_3$. // VIII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу: Тез. докл. - Саратов, 1991. С. 143.

18. Петров А.С., Трунин А.С., Зотова Л.А., Гаркушин И.К. Стабильный комплекс пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и метаванадатов лития, натрия, калия. // Ж. неорг. химии. - 1991. - Т. 36. - Вып. 7. - С. 1854-1859.



1991. - Т. 36. - Вып. 7. - С. 1854-1859.

1991. - Т. 36. - Вып. 7. - С. 1854-1859.



- X₁ - LiF
- X₂ - LiCl
- X₃ - LiVO₃
- X₄ - NaF
- X₅ - NaCl
- X₆ - NaVO₃
- X₇ - KF
- X₈ - KCl
- X₉ - KVO₃
- X₁₀ - D₁
- X₁₁ - D₂

Рис. I Остов составов пятикомпонентной взаимной системы
Li, Na, K//F, Cl, VO₃

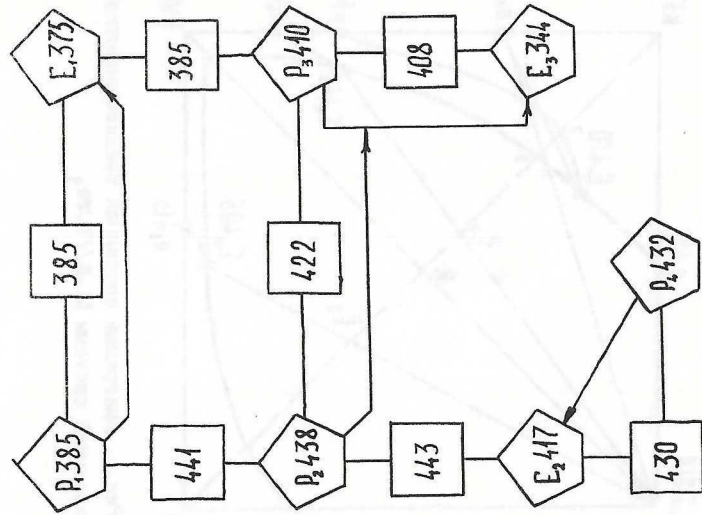


Рис. 3. Древо кристаллизации пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K//P, Cl, VO}_3$

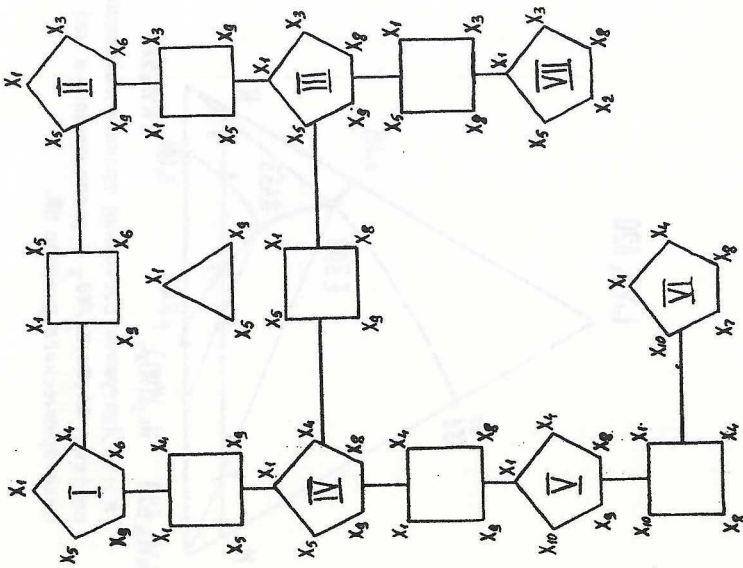


Рис. 2. Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K//P, Cl, VO}_3$

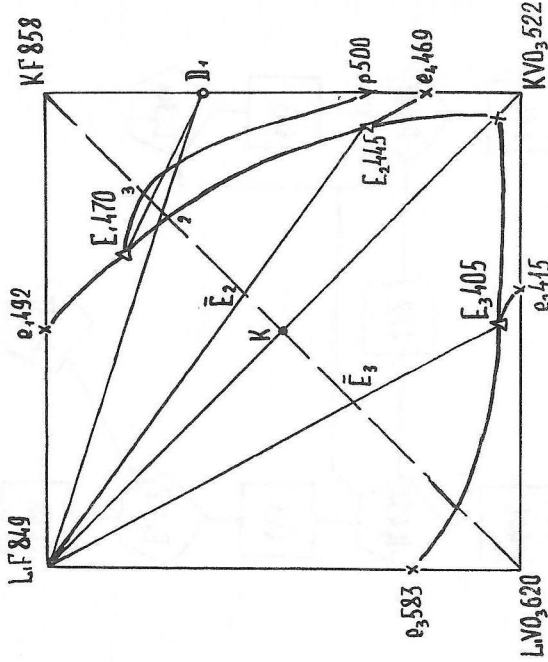


Рис. 5. Диаграмма состояния трехкомпонентной взаимной системы Li, K, F, VO₃

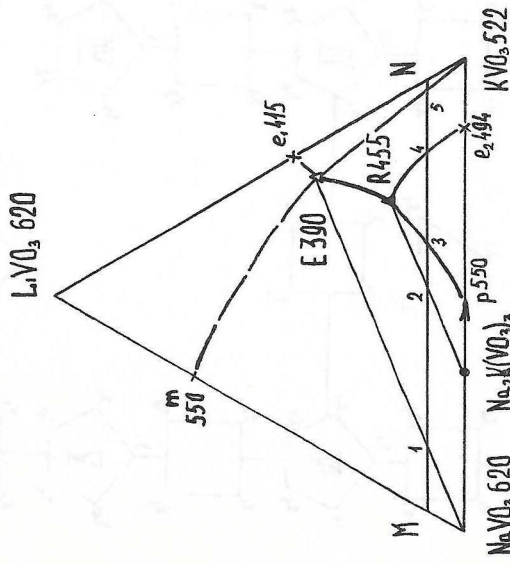
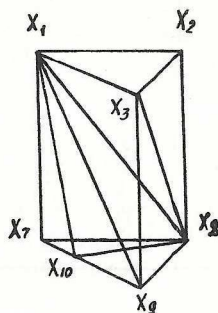
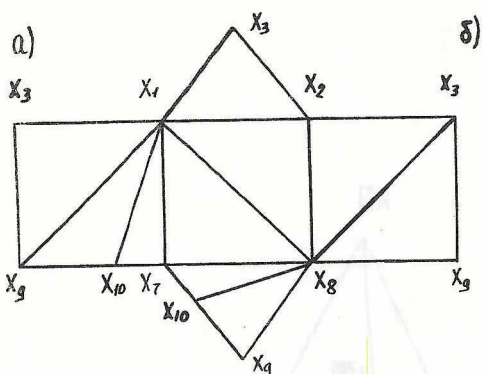


Рис. 4. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы Li, Na, K/VO₃ и расположение в ней полиморфического разрыва MN.



в)

$X_i \backslash X_j$	X_2	X_7	X_3	X_9	X_{10}	X_1	X_8	Σ_0
X_2	1	0	1	0	0	1	1	3
X_7		1	0	0	1	1	1	3
X_3			1	1	0	1	1	2
X_9				1	1	1	1	2
X_{10}					1	1	1	2
X_1						1	1	0
X_8							1	0

2) $(X_2 + X_7 X_9 X_{10}) \cdot (X_7 + X_3 X_9) \cdot (X_3 + X_{10})$

- д)
- 1) $X_1 - X_2 - X_3 - X_8 : LiF - LiCl - LiVO_3 - KCl$
 - 2) $X_1 - X_3 - X_8 - X_9 : LiF - LiVO_3 - KCl - KVO_3$
 - 3) $X_1 - X_8 - X_9 - X_{10} : LiF - KCl - KVO_3 - D_1$
 - 4) $X_1 - X_7 - X_8 - X_{10} : LiF - KF - KCl - D_1$

Рис. 6. Дифференциация четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K/P, Cl, VO_3$

- а) развертка граневых элементов
- б) призма составов
- в) рациональная матрица смежности
- г) логическое уравнение
- д) ФЭБЫ

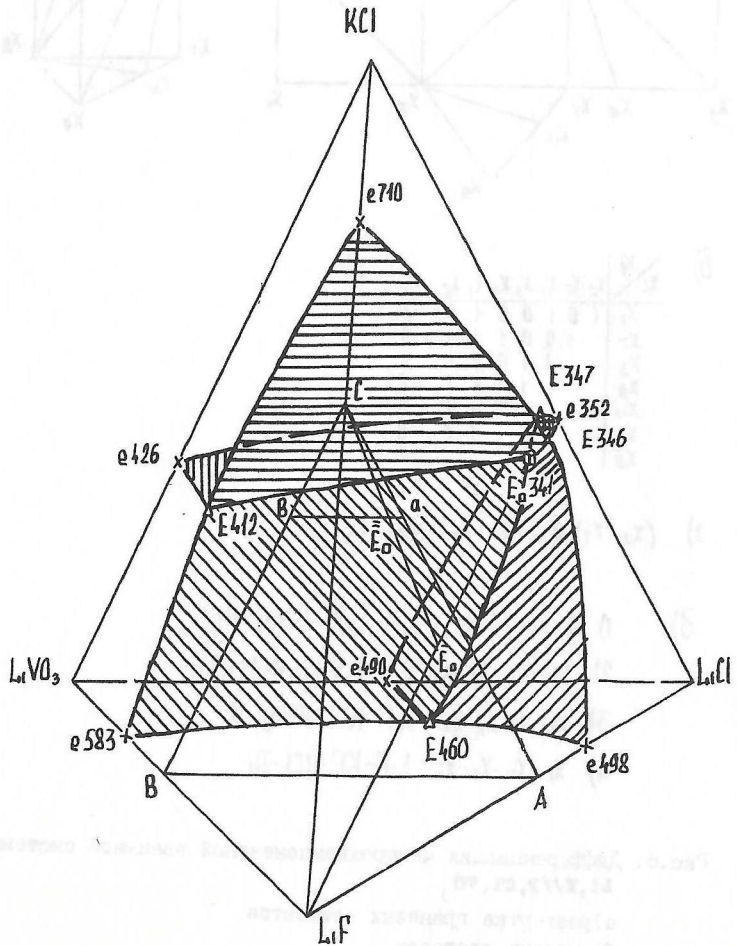


Рис.7. Объем кристаллизации тетраэдра $\text{LiF-LiCl-KCl-LiVO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы Li, K/F, Cl, VO_3

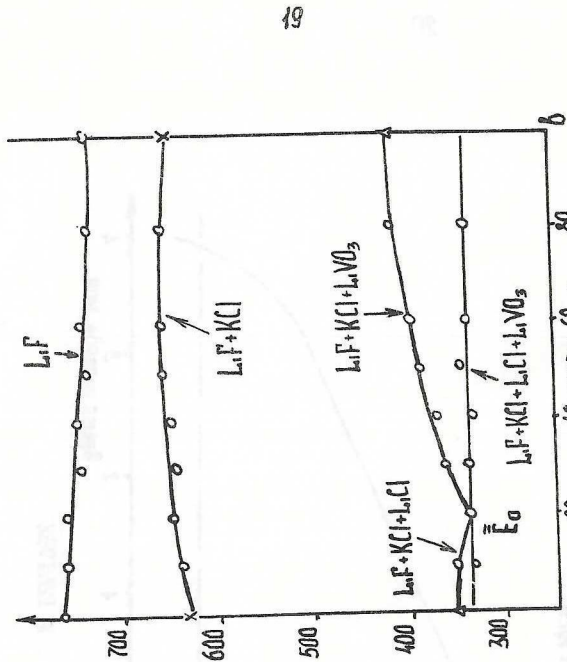


Рис.9. Диаграмма состояния одномерного полимерического разреза аб ФЭБа $L_1F-L_1Cl-KCl-L_1VO_3$ [40% L_1F -18% L_1Cl +42% KCl] Состав, %моль [40% L_1F -18% L_1VO_3 +42% KCl]

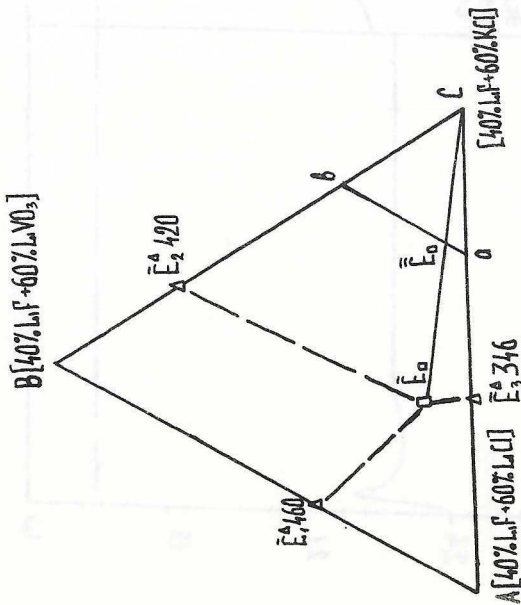


Рис.8. Диаграмма состояния двухмерного полимерического сечения АВС ФЭБа $L_1F-L_1Cl-KCl-L_1VO_3$

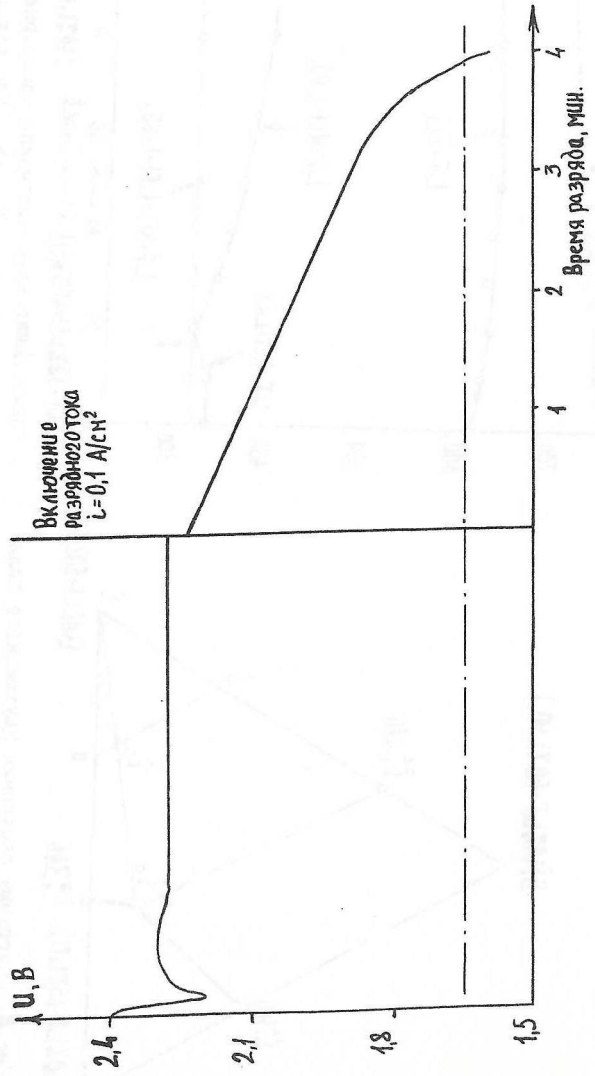


Рис. 10. Разрядная кривая электролита по А.с. № 1251762

Подписано в печать 27.04.93. Формат 60x84 1/16
Печать оперативная. Объем 1 л.л. Тираж 70 экз.
Заказ № 17

Г
СП "СамВен", ул. Венцека, 60

888888