

ЭКСПЕРТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТЕКТИКИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Li, K//NO₃ МЕТОДОМ ДТА-NEW

Туаева В.И., Дзеранова К.Б., Кабалоев З.В.

*Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, г. Владикавказ
e-mail: v.mizina@mail.ru*

Актуальность работы. Система Li, K//NO₃ исследована ранее другими авторами в разное время с использованием разных приборов и веществ. Данные по системам отличаются значительно, как по температурам, так и по составам [1-12].

Необходимо сделать экспертизу, ответив на вопрос: «Какими же единственными данными по характеристикам систем необходимо пользоваться из выявленного многообразия составов температур на невариантных точках?»

Такая экспертиза нужна для последующих расчетов и моделирования трехкомпонентных систем и других систем высшей мерности. По данным об элементах ограничения системы меньшей мерности, в том числе двухкомпонентных, чрезвычайно важна точность вводимых данных в программу. Чем точнее будет экспертиза по уточнению характеристик двухкомпонентных систем, тем точнее будет моделирование систем высшей мерности.

Обзор литературы. Система исследована двенадцатью авторскими коллективами [1-12] в разное время с использованием разных приборов и веществ. Ссылки [1-12] цитируются по [13 - 14].

Первое исследование относится к 1898 г., последнее – к 1972 г. Примечательно, что авторы трактуют эту систему неоднозначно. Так, авторы [1-4] трактуют систему как чисто эвтектическую. В публикациях [5-10, 12] авторы трактуют наличие инконгруэнтного соединения состава 1:1. В одной публикации [11] трактуется образование конгруэнтного соединения, приводя состав дистектики не равной 50%, что соответствовало бы составу соединения 1:1, а 48%. Это, в принципе, не верно.

Поэтому нами были предприняты экспертные исследования с целью - выяснить истинный состав и температуру эвтектической, невариантной точки и характер системы, в целом.

Экспертные исследования двухкомпонентной системы. Осуществлено планирование эксперимента. Для этого были нанесены на графики в масштабе исходные данные, что позволило выбрать составы, подлежащие экспериментальным исследованиям методом ДТА. В табл. 1 представлены составы, которые были экспериментально исследованы. Далее в экспериментальной части специально приводятся термограммы индивидуальных веществ, в первую очередь нитрата калия, в котором существуют эффекты не только плавления, но и полиморфной разности.

Таблица 1

Характеристики индивидуальных веществ системы
Li, K // NO₃ и исследуемый состав 34% LiNO₃ и 66% KNO₃ (масс. %)

№	Название и формула	Тип перехода	Температура, °С	Энтальпия ΔH, ккал/моль	Молекулярная масса	Литература
1	Нитрат лития LiNO ₃	к→ж	253,0±0,5		68,9459	[15]
2	Нитрат калия KNO ₃	кIII→кII* кIII→кI* кII→к I кI→ж	112 124 ± 2 128,9 ± 0,5 334,5 ± 0,2	1,204 0,67 0,56 2,343	101,1032	[16]

№	Название и формула	Тип перехода	Температура, °С	Энтальпия ΔН, ккал/моль	Молекулярная масса	Литература
3	Li, K //NO ₃ (масс. %)	Эвтектика 34% LiNO ₃ , 66% KNO ₃	129			[1 - 2]

Инструментальное обеспечение исследований. Термический анализ является основным методом широко применяющимся в практике физико-химического анализа. Для проведения исследований использовалась установка ДТА – NEW.

Экспериментальная часть. Прежде чем приступать к исследованию на установке ДТА-NEW, следует сначала рассчитать весовые проценты каждого из планируемых составов двойной системы, исследованные ранее авторами. Затем, используя полученные данные, взвесить компоненты системы на электронных весах и уже взвешенные вещества растолочь в ступке до образования однородного «порошка», поместить его в тигель и можно начинать эксперимент.

Важно помнить, что надо учитывать гигроскопичность веществ, так как это требует использования особой методики работы с такими реактивами. В исследуемой системе гигроскопическим является нитрат лития. Поэтому его необходимо прокалывать в сушильном шкафу до установления постоянно веса, свидетельствующее о том, что вся вода удалена.

Эвтектический пик должен быть один, фазовый переход (рис. 1, 2). В противном случае это свидетельствует или о допущенной ошибке, вероятнее всего в расчетах, или о том, что на термограмме проявились пики фазовых переходов одного из веществ, т. е. данный состав не является эвтектическим. В таком случае, необходимо проанализировать причины ошибок и осуществить повторные исследования.

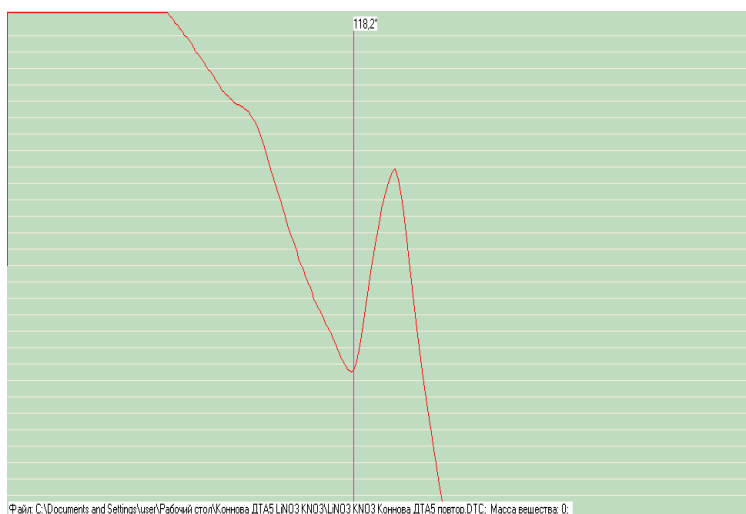


Рис. 1 Термограмма двойной системы Li, K// NO₃ состава 34% LiNO₃ и 66% KNO₃ (масс. %)

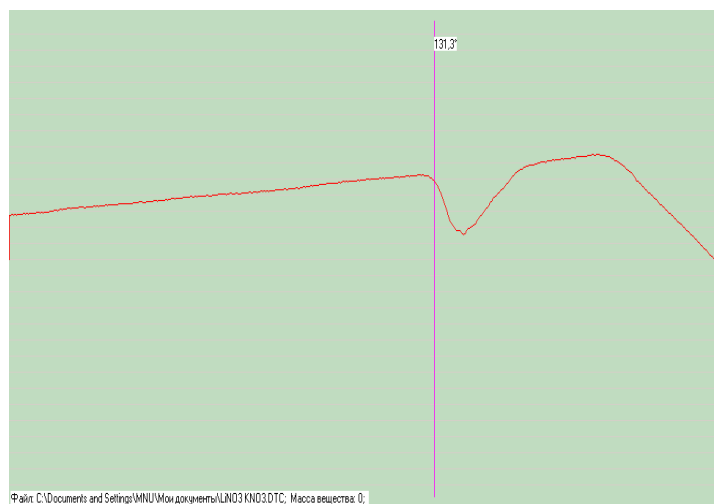


Рис. 2 Термограмма двойной системы Li, K// NO₃ состава 48 % LiNO₃, 52% KNO₃ (масс. %)

Вывод: по результатам экспертных исследований, эвтектических составов 48 % и 45 % (масс. %) LiNO₃ системы Li, K// NO₃ на откалиброванных по реперным веществам установках дифференциально-термического анализа ДТА – NEW, воспроизведены данные авторов [1, 2], которые ранее исследовали эти системы визуально-политермическим и дифференциально-термическим анализами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Carveth H.R., J. Phys. Ch., 2, 209 (1898).
2. Harkins W.D., Clark G. L., J. Amer. Chem. Soc., 37, 1816 (1915).
3. Бухалова Г.А., Шолохович М.Л., Бергман А.Г., ДАН СССР, 71, 287 (1950).
4. Проценко П.И., ЖОХ, 22, 1313 (1952)
5. Соколов Н.М., Циндрик Н.М., - В кн: Тезисы докладов XIII научной конференции. Смоленск, изд. Смоленск. Государственного Медицинского Института, 1958, С.187
6. Бергман А.Г., Ногоев К. – ЖНХ. 1962, т. 7, С. 351
7. Проценко П.И., Шишолова Р.П. – ЖНХ, 1963, т. 8, С. 2744.
8. Sinistri C., Franzosini P. – «Ricerca scient. Parte 2, sez. А», 1963, v.3, №4, p. 419.
9. Диогенов Г.Г., Сарапулова И.Ф., Полягалова Л.В., - «Научные труды» (Иркутск, политехн. ин-т). Вып. 27. Серия химич. Иркутск, книжн. изд-во, 1966, С. 54.
10. Коробка Е.И., Кислова А.И., Бергман А.Г. – ЖНХ, 1967, т.12, С.3207
11. Диогенов Г.Г., Решетников Н.А. – «Научные труды» (Иркутск, политехн. ин-т). Вып. 66. Серия химич. Иркутск. Книжн.изд-во, 1971, С.59
12. Ильясов И.И., Литвинов Ю.Г. – ЖНХ, 972, т.17, С.1165
13. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: АН СССР ИОНХ им. Н. С. Курнакова, 1961г, т. 1. 845с.
14. Посытайко В. И., Алексеева Е. А Диаграммы плавкости солевых систем. М.: Металлургия, 1977г., ч.2, 303с.
15. Термические константы веществ. / Справочник в 10 вып. под научным руководством академика Глушко В.П. и др., Вып. 10, ч. 1, М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1981, С. 42
16. Термические константы веществ. / Справочник в 10 вып. под научным руководством академика Глушко В.П. и др., Вып. 10, ч. 2, М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1981, С. 64