

УДК 541.123.7

Л. СОЛИЕВ ^{1,*}, М.Т. ЖУМАЕВ ², И.О. ФРИЦКИЙ ³

^{1,2} Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни,
Душанбе, Таджикистан;

³ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина.

*E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com

СТРОЕНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O ПРИ 0 °С

Аннотация. Методом трансляции прогнозированы фазовые равновесия на геометрических образах системы K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O при 0°С. Установлено, что при 0°С для исследованной системы характерно наличие 6 невариантных точек, 18 моновариантных кривых и 15 дивариантных полей. На основе полученных данных построена диаграмма фазового комплекса системы K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O при 0 °С и фрагментирована по дивариантным полям, а также полям кристаллизации отдельных равновесных твёрдых фаз.

Ключевые слова: метод трансляции, фазовый комплекс, система, фазовые равновесия, диаграмма, геометрические образы, невариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля.

Экспериментальное исследование многокомпонентных систем (МС), в число которых входит и пятикомпонентная взаимная система K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O, является сложной задачей по многим причинам, главными из которых является следующие: невозможности отображения характерных для них закономерностей с помощью реальных геометрических фигур трёхмерного пространства, трудности в идентификации равновесных твёрдых фаз из-за их многообразия, большие материальные и временные затраты при их экспериментальном изучении.

Вместе с тем, признание принципа совместимости [1,2] как третьим основным принципом физико-химического анализа позволило нам разработать метод прогнозирования фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Метод трансляции [3], основанный на принципе совместимости элементов строения n и n+1 компонентных систем в одной диаграмме, базируются на положении свойства геометрических образов химических диаграмм. Об этих свойствах Н.С. Курнаков писал следующее: «...всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграмм систем с меньшим числом компонентов, усложнённую введением новых компонентов или иных условий

равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только применяют иной геометрический образ» [4,5].

Метод трансляции предусматривает, что при переходе системы из n -компонентного в $n+1$ компонентное состояние, геометрические образы n -компонентной системы приобретают дополнительную степень свободы за счет концентрации дополнительного компонента (в изотермах) и трансформируются: неинвариантные точки превращаются в моновариантные кривые, моновариантные кривые в дивариантные поля и т.д. Транслирование и трансформированные геометрические образы, согласно своим топологическим свойствам участвуют в формировании геометрических образов исследуемой системы на уровень $n+1$ компонентного состава. Это позволит нам исходя из фазового состава геометрических образов n -компонентных систем прогнозировать фазовый состав $n+1$ компонентной системы и построить ее фазовую диаграмму (фазовый комплекс).

Таким образом, применение метода трансляции при исследовании МС позволит значительно сократить в дальнейшем материальные и временные затраты при экспериментировании построить более надежные результаты о возможных фазовых равновесиях на её соответствующих геометрических образах. Сопоставление возможности метода трансляции с другими методами исследования МС [6] показало его значительную универсальность и эффективность.

В статье рассмотрены результаты прогнозирования и построения диаграммы фазового комплекса системы $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ при $0^\circ C$ методом трансляции. Для этого как исходные данные использованы фазовые равновесия изотермы $0^\circ C$ неинвариантных точек четырёхкомпонентных систем, составляющих исследуемую пятикомпонентную систему. Эти данные взяты из [7] и скомпанованы в таблице 1.

Таблица 1 – Равновесные твердые фазы неинвариантных точек системы $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ при $0^\circ C$ на уровне четырёхкомпонентного состава

Неинвариантные точки	Равновесные твердые фазы	Неинвариантные точки	Равновесные твердые фазы
Система $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$		E_7^4	$Kp+Шe+Mg \cdot 12$
E_1^4	$Би+Kp+Ca \cdot 6$	E_8^4	$Би+Kp+Mg \cdot 12$
E_2^4	$Си+Kp+Ca \cdot 6$	Система $K, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$	
Система $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$		E_9^4	$Гп+Си+K \cdot 1$
E_3^4	$Гп+Шe+K \cdot 1$	E_{10}^4	$Гп+Си+Ca \cdot 6$
E_4^4	$Гп+Шe+Mg \cdot 12$	Система $Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$	
Система $K, Mg \parallel SO_4, Cl-H_2O$		E_{11}^4	$Би+Гп+Mg \cdot 12$
E_5^4	$Си+Шe+K \cdot 1$	E_{12}^4	$Би+Гп+Ca \cdot 6$
E_6^4	$Си+Kp+Шe$		

В таблице 1 и далее E обозначает инвариантную точку, где её верхней индекс – это показатель компонентной системы, а нижний индекс – это показатель порядкового номера точек. Принять следующим условные обозначения равновесных твердых фаз: Би – бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$); Кр – карналит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$); Си – сильвин (KCl); Гп – гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Ше – шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$); Mg·12 – $MgSO_4 \cdot 12H_2O$; Ca·6 – $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; К·1 – $K_2SO_4 \cdot H_2O$.

По данным таблицы 1 построена диаграмма фазового комплекса системы $K, Mg, Ca || SO_4, Cl - H_2O$ при $0^\circ C$ на уровне четырёхкомпонентного состава в виде развёртки призмы (рисунок 1).

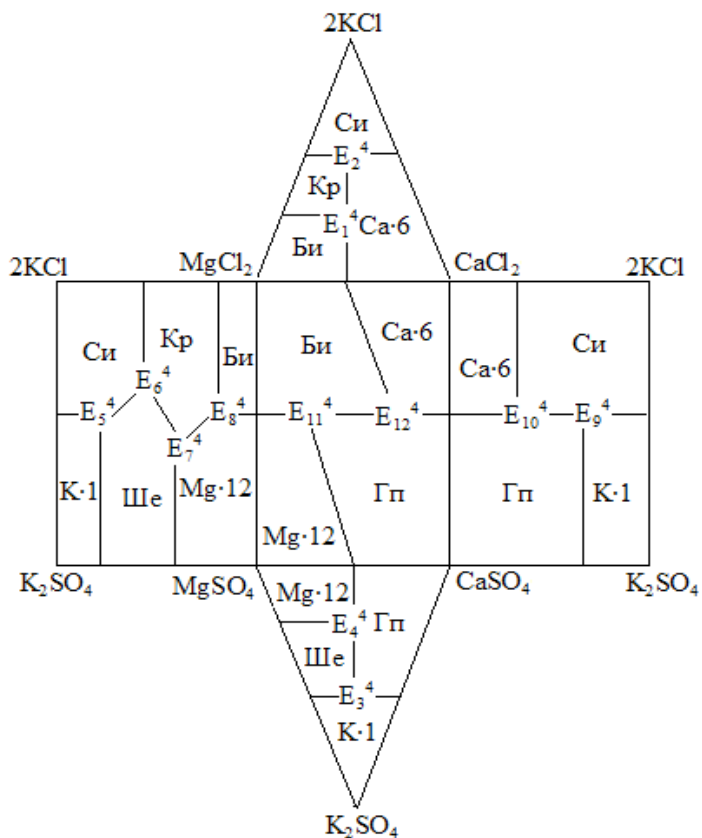


Рисунок 1 – Строение диаграммы фазового комплекса системы $K, Mg, Ca || SO_4, Cl - H_2O$ при $0^\circ C$ на уровне четырёхкомпонентного состава в виде развёртки призмы

Как видно, поля кристаллизации некоторых равновесных твёрдых фаз в разных четырёхкомпонентных системах идентичны. Для унификации построенной диаграммы, без ущерба на её информативности, можно объединить эти поля кристаллизации. Тогда получил схематическую [8] диаграмму фазовых равновесий исследуемой системы (рисунок 2).

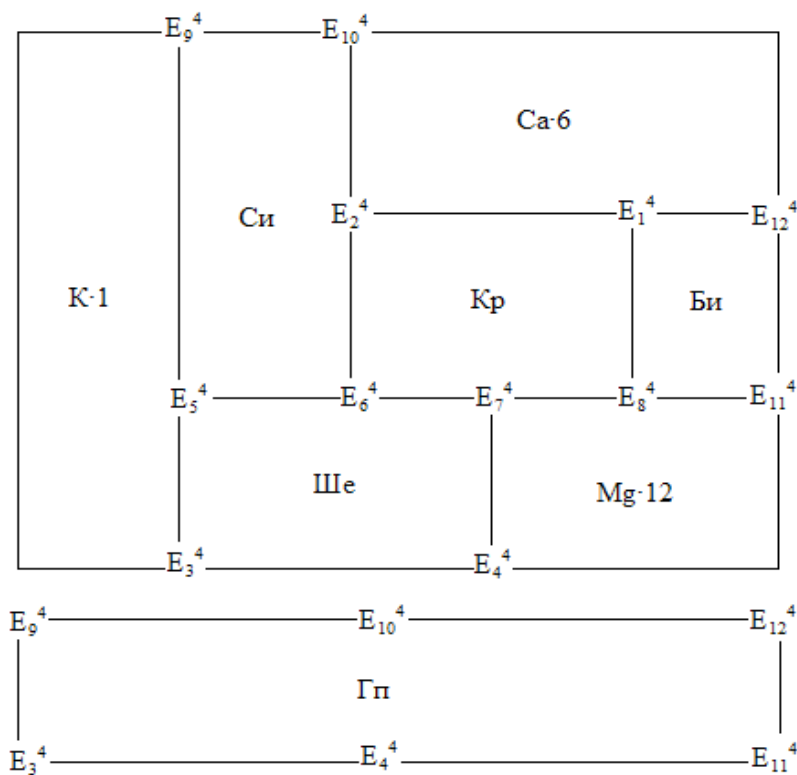
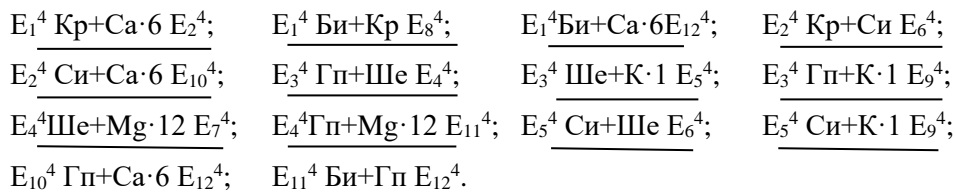


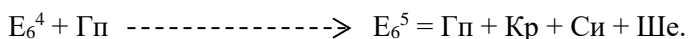
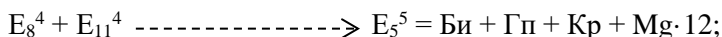
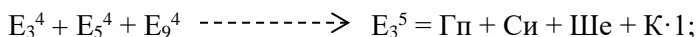
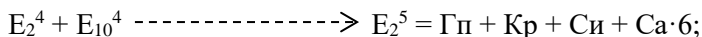
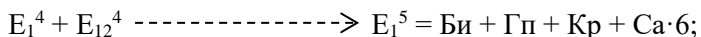
Рисунок 2 – Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы К, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная методом трансляции

На рисунке 2 отражены все геометрические образы (инвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля), характерные для системы К, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 0 °С и их взаимное расположение. Характерные для дивариантных полей равновесные твёрдые фазы показаны на рисунке 2. Характерные для четверных равновесные твёрдые фазы приведены в таблице 1. Моновариантные кривые, проходящие между четверными инвариантными точками, характеризуются следующими фазовыми составами осадков:



Трансляция четверных инвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава сопровождается их трансформацией (превращением) в моновариантные кривые, т.е. они увеличивают свою размерность на единицу за

счет концентрации добавленного пятого компонента. В таких трансформированных формах они, в соответствии со своими топологическими свойствами и с соблюдением правала фаз, участвуют в формировании нонвариантных точек уровня пятикомпонентного состава. Математически это можно выразить как сочетание четверных нонвариантных точек равноименных четверных систем, отличающихся друг от друга на одну фазу:



Как видно, из 6 пятерных нонвариантных точек 5 образованы путем «сквозной» трансляции и 1 путем «односторонней» трансляции [3] четверных нонвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава. На основе полученных данных построена совмещённая диаграмма фазового комплекса системы $\text{K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов (рисунок 3).

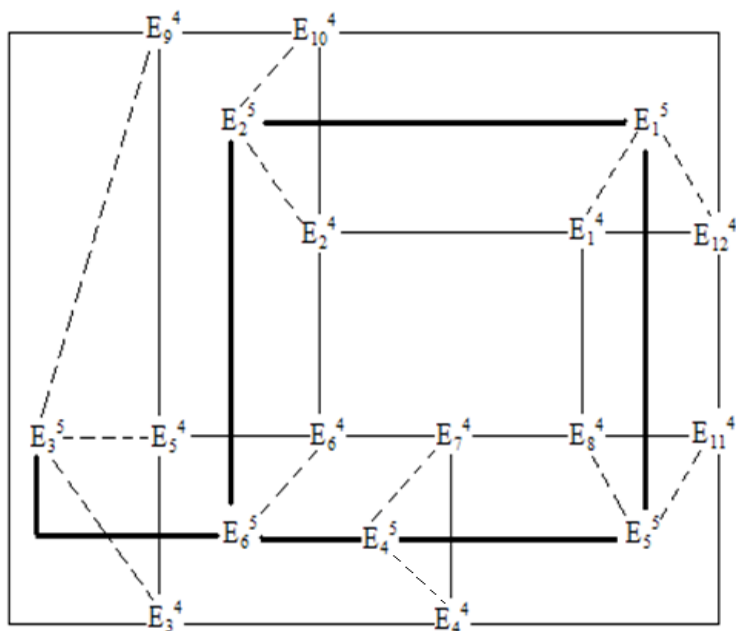
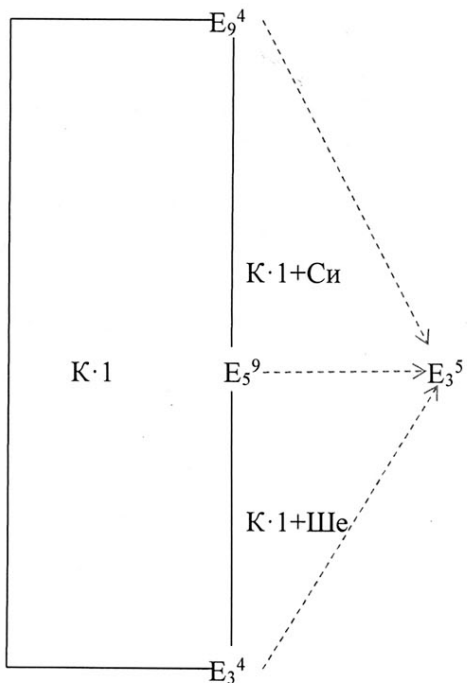
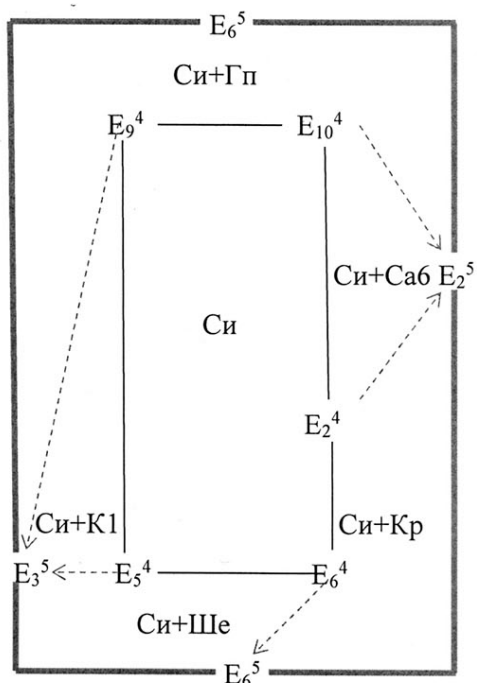


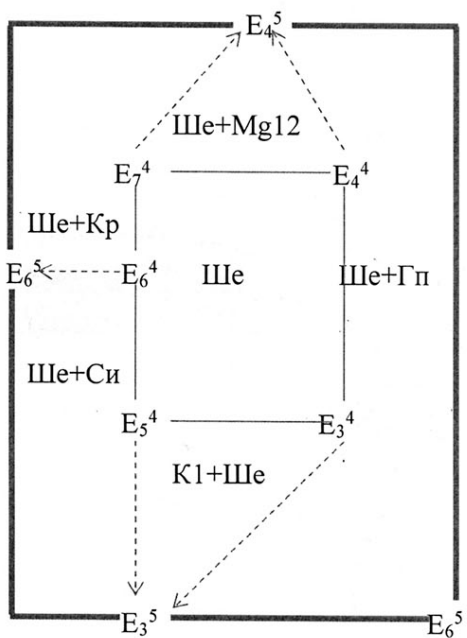
Рисунок 3 – Совмещённая диаграмма фазового комплекса системы $\text{K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции



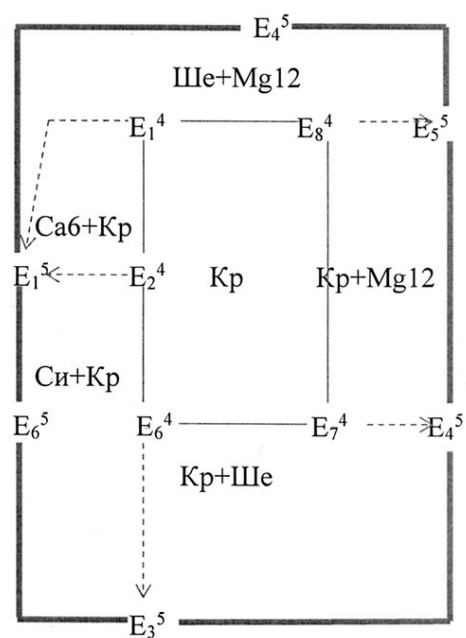
I)



II)



III)



IV)

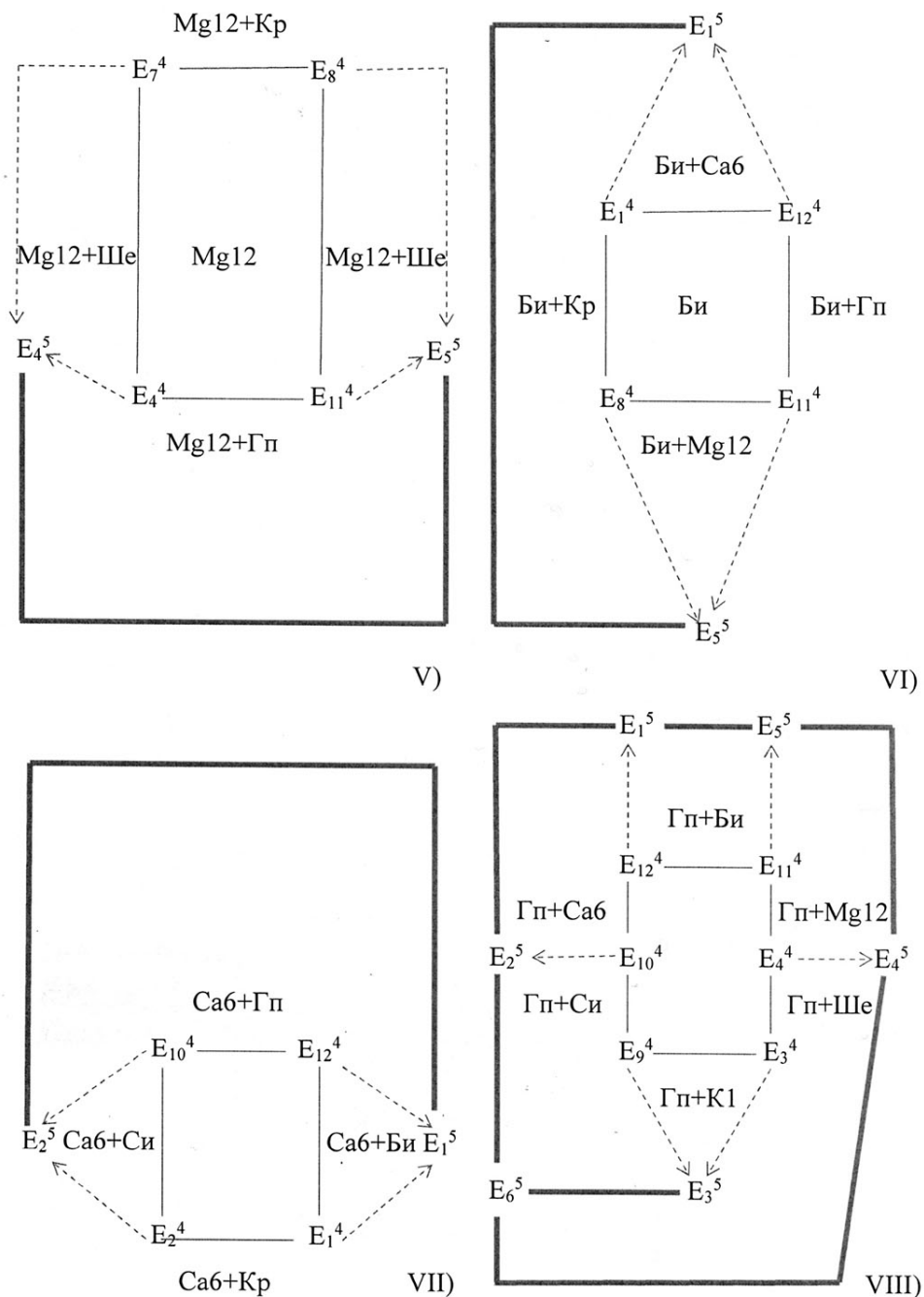
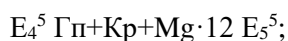
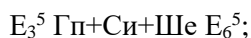
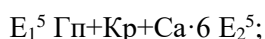


Рисунок 4 – Фрагменты совмещенной диаграммы фазового комплекса системы $K, Mg, Ca || SO_4, Cl - H_2O$ при $0^\circ C$ по областям кристаллизации отдельных равновесных твердых фаз: I – $K_2SO_4 \cdot H_2O$ (К·1); II – KCl (Си); III – $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (Ше); IV – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Кр); V – $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ (Mg·12); VI – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Би); VII – $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (Ca·6); VIII – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Гп)

На рисунке 3 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава. Пунктирные линии со стрелками обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они образованы при трансляции четверных невариантных точек на уровень пятикомпонентного состава. Стрелка на этих кривых указывает на направления трансляции. Фазовый состав осадков этих кривых идентичен фазовому составу четверных невариантных точек, при трансляции которых образованы. Полуэвперные сплошные линии также являются моновариантными кривыми уровня пятикомпонентного состава. Они проходят между пятерными невариантными точками и характеризуются следующим фазовым составом осадков:



При необходимости построенную совмещенную диаграмму (рисунок 3) можно фрагментировать по областям кристаллизации отдельных равновесных твердых фаз (рисунок 4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. – Киев: Наук. думка, 1978. – 490 с.
 [2] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 264 с.
 [3] Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. – М., 1987. 28 с. – Деп. ВИНТИ АН СССР 20.12.1987 г. № 8990-B87.
 [4] Курнаков Н.С. // Докл. АН СССР. – 1939. – Т. 25, № 5. – 384 с.
 [5] Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 562 с.
 [6] Горощенко Я.Г. Солиев Л. // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1676.
 [7] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – СПб.: Химиздат, 2004. – Т. II, кн. 1-2. – 1248 с.
 [8] Солиев Л. // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1305.

REFERENCES

- [1] Goroshenko Ya.G. Physicochemical analysis of homogeneous and heterogeneous systems. Kiev: Nauk. Dumka. 1978. 490 p.
 [2] Goroshenko Ya.G. Mass-centric method of imaging multicomponent systems. Kiev: Nauk. Dumka. 1982. 264 p.
 [3] Soliev L. Prediction of the structure of phase equilibrium diagrams of multicomponent water-salt systems by the translation method. M.: 1987. 28 p. Dep. VINITI AN SSSR 20.12.1987. No. 8990-B87.
 [4] Kurnakov N.S. // Dokl. Academy of Sciences of the USSR. 1939. Vol. 25, No. 5. 384 p.
 [5] Kurnakov N.S. Introduction to physical and chemical analysis. M.; L.: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR. 1940. 562 p.
 [6] Goroshenko Ya.G., Soliev L. // Journal of Inorganic Chemistry. 1987. Vol. 32, No. 7. P. 1676.
 [7] Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. SPb.: Khimizdat, 2004. Vol. II, book 1-2. 1248 p.
 [8] Soliev L. // Journal of Inorganic Chemistry. 1988. Vol. 33, No. 5. P. 1305.

Резюме

Л. Солиев, М. Т. Жұмаев, И. О. Фрицкий

ЖҮЙЕНІҢ ФАЗАЛЫҚ КЕШЕНІНІҢ ҚҰРЫЛЫМЫ $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O, 0^\circ C$

Аударма әдісі $0, g$ кезінде $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ жүйесінің геометриялық кескіндеріндегі фазалық тепе-теңдікті болжады. $0^\circ C$ кезінде зерттелетін жүйе 6 инвариантты нүктенің, 18 моновариантты қисықтың және 15 дивариантты өрістің болуымен сипатталатындығы анықталды. Алынған мәліметтер негізінде $0, K$ кезіндегі $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ жүйесінің фазалық кешенінің диаграммасы құрылып, диварианттық өрістермен, сондай-ақ бөлек тепе-теңдік қатты фазалардың кристалдану өрістерімен бөлшектенеді.

Түйін сөздер: аударма әдісі, фазалық кешен, жүйе, фазалық тепе-теңдік, диаграмма, геометриялық кескіндер, инвариантты нүктелер, моновариантты қисықтар, диварианттық өрістер.

Summary

L. Soliev, M. T. Jumaev, I. O. Fritskiy

STRUCTURE OF THE PHASE COMPLEX
OF THE SYSTEM $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ AT $0^\circ C$

The translation method predicted phase equilibria on geometric images of the system $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ at $0^\circ C$. It was found that at $0^\circ C$ the studied system is characterized by the presence of 6 invariant points, 18 monovariant curves and 15 divariant fields. Based on the data obtained, a diagram of the phase complex of the $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ at $0^\circ C$ and fragmented by divariant fields, as well as crystallization fields of individual equilibrium solid phases, was constructed.

Key words: translation method, phase complex, system, phase equilibriya, diagram, geometric images.

Information about authors:

<i>Soliev Lutfullo</i>	Doktor of Chemical Sciences, Professor of the Department of «General and Inorganic Chemistry» of the Tajik State Pedagogical University named after Sadriiddin Aini, Honored Worker of Science and Technology of Tajikistan. Dushanbe, Tajikistan; soliev.lutfullo@yandex.com; https://orcid.org/0000-0002-0376-7309
<i>Jumaev Maruffjon Tagoymurotovich</i>	Candidate of Chemistry, Associate professor of the Department of «General and Inorganic Chemistry» of the Tajik State Pedagogical University named after Sadriiddin Aini. Dushanbe, Tajikistan; jumaev_m@bk.ru; https://orcid.org/0000-0003-3797-9710
<i>Fritsky Igor Olegovich</i>	Doktor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Honored Worker of Science and Technology of Ukraine. Kiev, Ukraine; ifritsky@univ.kiev.ua; http://orcid.org/0000-0002-1092-8035