



На правах рукописи

НИЗОМОВ ИСОХОН МУСОЕВИЧ

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В
СИСТЕМЕ Na, K // CO₃, HCO₃, F- H₂O ПРИ 0 И 25 °С**

02.00.01- неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

2 8 1111 P 2009

ДУШАНБЕ – 2009

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни

- Научный руководитель:** заслуженный деятель науки и техники РТ,
доктор химических наук,
профессор Солнев Лутфулло
- Официальные оппоненты:** академик АН Республики Таджикистан,
доктор химических наук,
профессор Ганиев Изатулло Наврузович
- кандидат химических наук,
Махмадмуродов Абдусалим
- Ведущая организация:** Таджикский национальный университет,
кафедра неорганической химии

Защита диссертации состоится «17» марта 2009 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 0.47.003.01 при Институте химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии АН Республики Таджикистан

Автореферат разослан «14» февраля 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование многокомпонентных, в том числе водно-солевых систем является одной из актуальных задач химии. Оно необходимо не только для определения закономерностей, регулирующих состояния фазовых равновесий и растворимости в них, но и крайне важно для установления оптимальных концентрационных и температурных условий переработки полиминерального природного и сложного технического сырья.

В то же время исследование многокомпонентных систем сопряжено со многими трудностями, главными из которых являются: большие материальные затраты и времени при экспериментировании; сложности в идентификации равновесных твёрдых фаз; невозможности отображения обнаруженных закономерностей с помощью геометрических фигур реального трехмерного пространства и т. д.

В связи с этим существует необходимость в поиске и применении новых методов исследования многокомпонентных систем, позволяющих получить максимум информации о закономерностях фазовых равновесий в многокомпонентных системах при наименьшей затрате материальных ресурсов и времени.

Выбор темы диссертационной работы, кроме научно-теоретического значения получаемых результатов, обоснован еще тем, что исследуемая система является составной частью более сложной шестикомпонентной системы из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия комплексной переработки жидких отходов производства алюминия, в том числе на Таджикском алюминиевом заводе г. Турсунзаде.

Цель работы — заключается в установлении состояния фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C методом трансляции, построении её замкнутой фазовой диаграммы и определении растворимости в обнаруженных этим методом невариантных точках.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- анализом существующих методов исследования многокомпонентных систем и сопоставлением их с методом трансляции обоснована необходимость применения последнего для исследования пятикомпонентной системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$;

- проанализировано состояние изученности исследуемой пятикомпонентной системы и составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем;

- на основании полученных методом трансляции данных прогнозированы состояния фазовых равновесий исследуемой пятикомпонентной системы, составляющих её четырёхкомпонентных систем и построены их полные замкнутые фазовые диаграммы;

- построенные диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного

состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава);

- показаны примеры экспериментального определения растворимости в невариантных точках, найденных методом трансляции.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- впервые методом трансляции установлены возможные фазовые равновесия на геометрических образах пятикомпонентной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C;

- на основании полученных методом трансляции данных впервые построена замкнутая фазовая диаграмма пятикомпонентной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C;

- построенные методом трансляции диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных индивидуальных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава);

-экспериментально исследована растворимость в невариантных точках системы: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 25°C и впервые построены их диаграммы растворимости.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что:

-найденные методом трансляции фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем могут служить справочным материалом;

-установленные закономерности фазовых равновесий и показатели растворимости в исследованных системах могут служить научной основой для разработки оптимальных условий галургической переработки полиминерального природного и технического сырья, содержащих карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и калия.

Основные положения, выносимые на защиту:

-Результаты прогнозирования фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C, а также строения их диаграмм;

-результаты прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C, а также строение её диаграммы;

- результаты исследования растворимости в четырёхкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 25°C, а также строения их диаграмм.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы докладывалось и обсуждалось на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни (Душанбе, 2006-2008г.г.); республиканской научной конференции «Молодёжь и мир размышлений»

(Душанбе, 2006-2007г.г.); республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни» (Душанбе, 2005г.); Международной конференции: «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе, 2006г.); республиканской научно-практической конференции «Достижения химической науки и вопросы её преподавания» (Душанбе, 2006г.); Международной конференции «CALPHAD» XXXVI the Pennsylvania State University (США, Пенсильвания, 2007г.); Международной конференции «JMLGIMLG» 30th symposium on solution chemistry (Япония, Фукуока, 2007г.); Международной конференции «Modern physical chemistry for Advanced Materials». (Украина, Харьков, 2007г); Республиканской конференции «Современное состояние, проблемы, перспективы охраны и рационального использования природных ресурсов Таджикистана», посвященной 100-летию профессора, Шукурова О. Ш. (Душанбе, 2008 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей и 7 тезисов докладов, из них 6 рекомендованных ВАК РФ.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 130 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4-х глав и выводов, содержит 37 рисунков и 33 таблицы, список цитируемой литературы включает 96 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, цели и задачи исследования, раскрыто основное содержание диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены основные методы исследования многокомпонентных систем, состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3\text{,HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем.

Во второй главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3\text{,HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 0°C.

Во третьей главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3\text{,HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 25°C.

Четвёртая глава посвящена экспериментальному изучению растворимости в неинвариантных точках четырехкомпонентных систем: $\text{Na,K//CO}_3\text{,HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,K//HCO}_3\text{, F-H}_2\text{O}$ при 25°C.

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

Приняты следующие условные обозначения: Во – вильомит NaF ; Нх – нахколлит NaHCO_3 ; Кц – калицинит KHCO_3 ; Кб – кароббит KF ; Тр – трона $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; С· 10 – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; С· 7 – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; К· 1,5 – $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; S – $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; Q – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; N – $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.1. Методы исследования многокомпонентных систем

Закономерности фазовых равновесий в химических системах являются теоретической основой всех технологических процессов, связанных с переработкой природного и технического сырья. Основным методом изучения химических систем является физико-химический анализ, позволяющий устанавливать взаимодействие между их составными частями (компонентами) с последующим построением соответствующих диаграмм состояния (растворимости, плавкости) или диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов). Системы, содержащие до четырёх компонентов, изображаются геометрическими фигурами в пространстве трех измерений, то есть фигурами реального пространства. При увеличении числа компонентов более четырёх для изображения системы фигуры трехмерного реального пространства не приемлемы.

Следует отметить, что с увеличением числа компонентов растёт также и число геометрических образов (нонвариантных точек, монвариантных кривых, дивариантные поля). Изобилие геометрических образов в системе приводит к уменьшению различия в составе равновесной жидкой фазы, что усложняет их экспериментальное определение.

Увеличение числа компонентов в химических системах также усложняет их диаграммы, и становится невозможным изображение этих диаграмм в области всего состава системы на одном чертёже.

Существует ряд основных направлений в методологии физико-химического анализа многокомпонентных систем (триангуляции, сингулярных звёзд, фазовые единичные блоки, минимизации термодинамического потенциала, графоаналитические и др.). Однако все они имеют ограничения в своём применении, связанные с размерностью геометрических фигур реального пространства, необходимости образования новых фаз, наличия математического аппарата для точных термодинамических расчётов и т. д.

Вместе с тем, в связи с введением в теорию и практику физико-химического анализа принципа совместимости, появились новые возможности исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

Согласно принципу совместимости, при построении диаграмм фазовых равновесий (фазовый комплекс) имеет место совмещение элементов строения n и $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме. Исходя из принципа совместимости и свойства геометрических образов n - компонентных систем увеличивать свою размерность при переходе в $n+1$ компонентную, разработан широко известный и апробированный метод прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах- метод трансляции. Согласно методу трансляции, геометрические образы n компонентных систем, транслируясь на уровень $n+1$ компонентного состава, трансформируются и согласно законам топологии, с соблюдением правила фаз Гиббса, взаимно пересекаясь, образуют элементы строения системы на этом уровне компонентности.

Нами для исследования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na, K//CO}_2, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ использован метод трансляции.

1.2. Состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и её составных частей

Исследуемая пятикомпонентная система включает следующие четырехкомпонентные: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,K//CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и трёхкомпонентные: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{NaF-KF-H}_2\text{O}$ системы.

Как показывают литературные данные, пятикомпонентная система $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ не исследована вообще. Из пяти четырехкомпонентных систем исследованы только две: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 0°C и $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C методом растворимости. Однако для них не построены ни диаграммы растворимости, ни диаграммы фазовых равновесий (фазового комплекса). Из девяти трёхкомпонентных систем не исследованы следующие три: $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{NaF-KF-H}_2\text{O}$. Остальные шесть трёхкомпонентных систем исследованы методом растворимости при 0 и 25°C , данные которых использованы при прогнозировании состояния фазовых равновесиях в четырехкомпонентных системах методом трансляции. При этом, для трех не исследованных систем, их состояние принято как простое эвтоническое. Сведения о состоянии изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем при 0 и 25°C

№ п/п	Системы	Компонентность	Изотерма, $^\circ\text{C}$	
			0	25
1	$\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$	5	-	-
2	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	4	+	-
3	$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$	4	-	-
4	$\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	4	-	+
5	$\text{Na,K//CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$	4	-	-
6	$\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$	4	-	-
7	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	3	+	+
8	$\text{NaHCO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	3	+	+
9	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	3	+	+
10	$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	3	+	+
11	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	3	+	+
12	$\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	3	+	-
13	$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$	3	-	-
14	$\text{KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$	3	-	-
15	$\text{NaF-KF-H}_2\text{O}$	3	-	-

2.1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ПЯТИКОМПОНЕНТНУЮ СИСТЕМУ Na, K // CO₃, HCO₃, F-H₂O, МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ ПРИ 0°С

2.1.1. Четырёхкомпонентная система Na₂CO₃-NaHCO₃-NaF-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O; Na₂CO₃-NaF-H₂O и NaHCO₃-NaF-H₂O, для которых при 0°С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами C·10 + Hx, C·10 + Во и Hx + Во. Сочетание (трансляция) этих неинвариантных точек на уровне четырёхкомпонентного состава даёт одну неинвариантную точку E₁⁴ с равновесными твёрдыми фазами C·10 + Hx + Во, где E – неинвариантная точка, где нижний индекс – означает порядковый номер, а верхний индекс – компонентность системы.

2.1.2. Четырёхкомпонентная система K₂CO₃-KHCO₃-KF-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: K₂CO₃-KHCO₃-H₂O; K₂CO₃-KF-H₂O и KHCO₃-KF-H₂O, для которых при 0°С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами K·1,5 + S; S + Kц; K·1,5 + Kб и Kц + Kб. Трансляция этих неинвариантных точек на уровне четырёхкомпонентного состава даёт две неинвариантные точки (E₂⁴ и E₃⁴) с равновесными твёрдыми фазами K·1,5 + S + Kб и Kц + Kб + S.

2.1.3. Четырёхкомпонентная система Na, K // CO₃, HCO₃-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂CO₃-K₂CO₃-H₂O; NaHCO₃-KHCO₃-H₂O; Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O и K₂CO₃-KHCO₃-H₂O. Для первых и последних двух систем характерны две, а для второй и третьей систем – по одной неинвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава они дают четыре неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: E₄⁴ = Hx + Kц + S; E₅⁴ = Hx + C·10 + Q; E₆⁴ = Hx + Q + S и E₇⁴ = Q + S + K·1,5.

2.1.4. Четырёхкомпонентная система Na, K // CO₃, F-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na₂CO₃-K₂CO₃-H₂O; Na₂CO₃-NaF-H₂O; K₂CO₃-KF-H₂O и NaF-KF-H₂O. Для первой системы характерно две неинвариантные точки, а для трех остальных – по одной неинвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава эти тройные неинвариантные точки дают следующие неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: E₈⁴ = K·1,5 + Kб + Q; E₉⁴ = Q + C·10 + Во и E₁₀⁴ = Q + Во + Kб.

2.1.5. Четырёхкомпонентная система Na, K // HCO₃, F-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: NaHCO₃-NaF-H₂O; NaHCO₃-KHCO₃-H₂O; KHCO₃-KF-H₂O и NaF-KF-H₂O, для которых при 0°С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: Hx + Во; Hx + Kц; Kц + Kб и Во + Kб. Трансляция этих неинвариантных точек на уровне четырёхкомпонентного состава даёт две неинвариантные точки (E₁₁⁴ и E₁₂⁴) с равновесными твёрдыми фазами: Hx + Во + Kб и Hx + Kб + Kц.

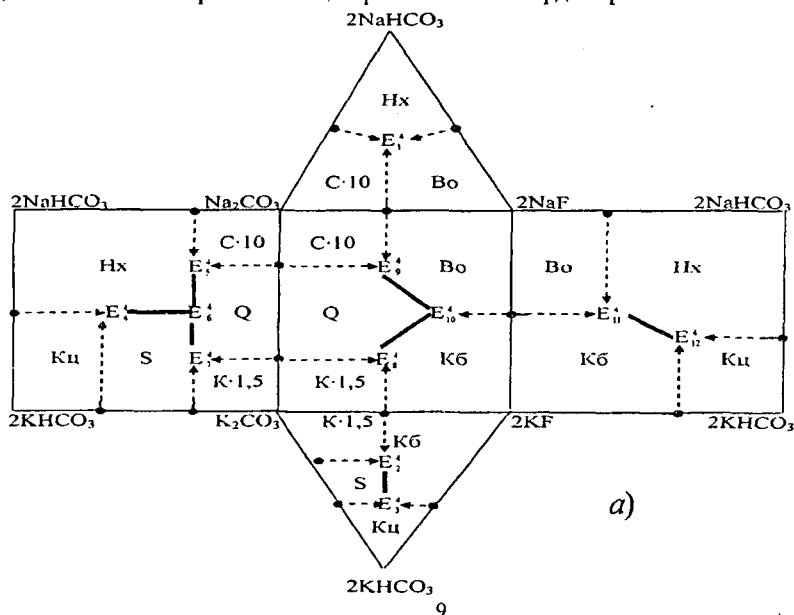
Обнаруженные методом трансляции невариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C скомпонованы в табл.2.

Таблица 2

Четверные невариантные точки системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C , найденные методом трансляции

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	E_1^4	$\text{Hx} + \text{C} \cdot 10 + \text{Bo}$
$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$	E_2^4 E_3^4	$\text{K} \cdot 1,5 + \text{S} + \text{Kб}$ $\text{Ku} + \text{S} + \text{Kб}$
$\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_4^4 E_5^4 E_6^4 E_7^4	$\text{Hx} + \text{Ku} + \text{S}$ $\text{Hx} + \text{C} \cdot 10 + \text{Q}$ $\text{Hx} + \text{Q} + \text{S}$ $\text{Q} + \text{S} + \text{K} \cdot 1,5$
$\text{Na,K//CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$	E_8^4 E_9^4 E_{10}^4	$\text{K} \cdot 1,5 + \text{Kб} + \text{Q}$ $\text{Q} + \text{C} \cdot 10 + \text{Bo}$ $\text{Q} + \text{Bo} + \text{Kб}$
$\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$	E_{11}^4 E_{12}^4	$\text{Kб} + \text{Bo} + \text{Hx}$ $\text{Hx} + \text{Ku} + \text{Kб}$

На основании данных табл. 2 построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава. На рис.1 а) солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а на рис. 1. б) её схематический вид, после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.



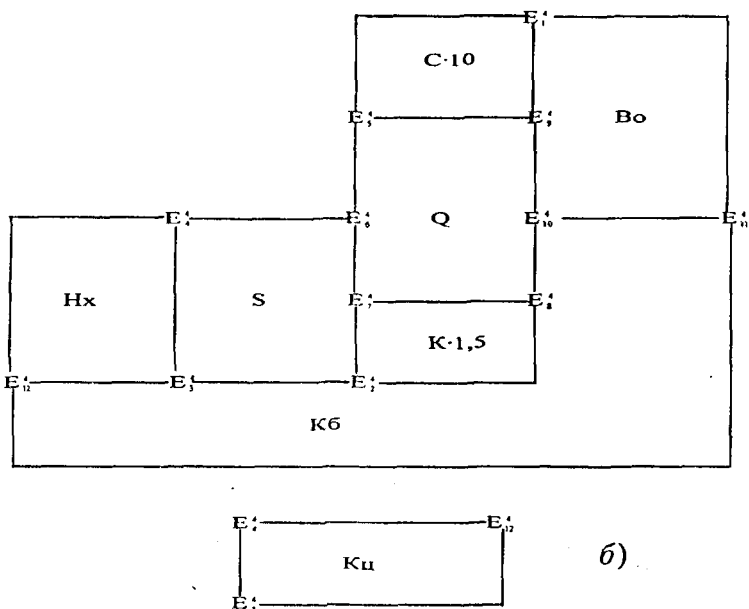


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,K//CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава:
 а) в виде «развёртки» призмы, б) схематически.

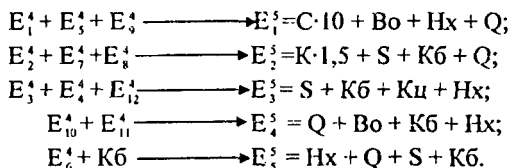
Диаграмма, представленная рис. 1 б) в дальнейшем может служить основой (матрицей) для нанесения на ней элементов строения исследуемой системы на уровне пятикомпонентного состава.

Как видно из рис. 1, для системы $\text{Na,K//CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 8 дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), 21 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 12 невариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

2.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,K//CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,K//CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в невариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 2.

При трансляции невариантных точек четырёхкомпонентных систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятёрные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C , которая представлена на рис. 2.

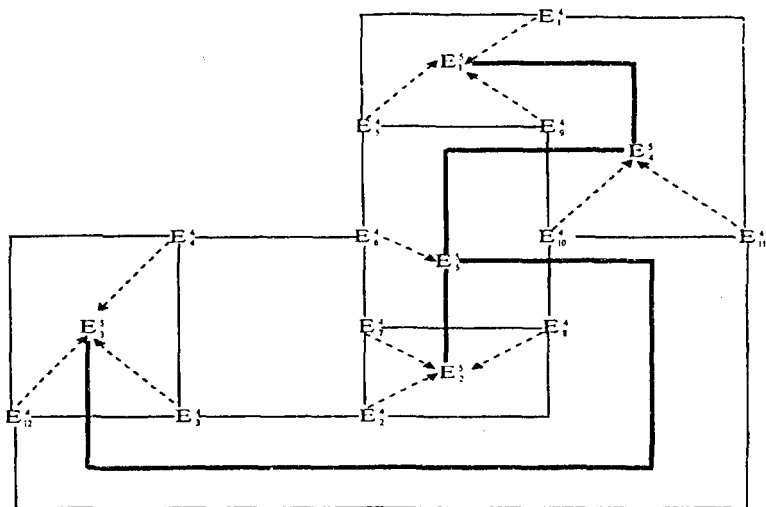
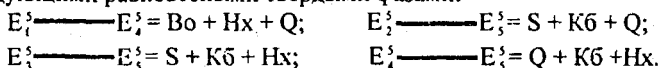


Рис.2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции.

На рис. 2 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырехкомпонентного состава, а характерные им равновесные твердые фазы представлены на рис.1. Пунктирные линии обозначают моновариантные кривые, образованные при трансляции соответствующих невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава и характеризующий их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу этих невариантных точек, представленных в табл. 2. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятимерными невариантными точками и характеризуются следующими равновесными твердыми фазами:



Анализ структуры построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C характерно наличие 17-дивариантных полей, 16-моновариантных кривых и 5-невариантных точек.

3.1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ПЯТИКОМПОНЕНТНУЮ СИСТЕМУ Na, K // CO₃, HCO₃, F-H₂O, МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ ПРИ 25⁰C

3.1.1. Четырёхкомпонентная система Na₂CO₃ – NaHCO₃ – NaF – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂CO₃ – NaHCO₃ – H₂O; Na₂CO₃ – NaF – H₂O и NaHCO₃ – NaF – H₂O. Для первой системы характерны две неинвариантные точки, а для двух остальных – по одной неинвариантной точке с равновесными фазами C · 10 + Tr; Tr + Hx; C · 10 + Во и Во + Hx. В трёхкомпонентной системе Na₂CO₃ – NaHCO₃ – H₂O с повышением температуры до 25⁰C появляется новая фаза – смешанная соль Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O, которая известна под названием трона (Tr). Это, согласно одному из основных принципов физико-химического анализа – принципу соответствия, способствует появлению дополнительных геометрических образов. Трансляция тройных неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: E₁⁴ = C · 10 + Tr + Во и E₂⁴ = Tr + Hx + Во.

3.1.2. Четырёхкомпонентная система K₂CO₃ – KHCO₃ – KF – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: K₂CO₃ – KHCO₃ – H₂O; K₂CO₃ – KF – H₂O и KHCO₃ – KF – H₂O, для которых при 0⁰C характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами K · 1,5 + S; S + Kц; K · 1,5 + Kб и Kц + Kб. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт две неинвариантные точки и с равновесными твёрдыми фазами E₂⁴ = K · 1,5 + S + Kб и E₃⁴ = Kц + Kб + S.

3.1.3. Четырёхкомпонентная система Na, K // CO₃, HCO₃ – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂CO₃ – K₂CO₃ – H₂O; NaHCO₃ – KHCO₃ – H₂O; Na₂CO₃ – NaHCO₃ – H₂O и K₂CO₃ – KHCO₃ – H₂O. Для первой системы характерны три тройные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: C · 10 + C · 7; C · 7 + Q; Q + K · 1,5. Вторая трёхкомпонентная система является простой эвтонической и для неё характерна одна тройная неинвариантная точка с равновесными твёрдыми фазами Hx + Kц. Для остальных двух трёхкомпонентных систем характерно по две тройные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: Kц + S; S + K · 1,5 и Hx + Tr; Tr + C · 10, соответственно. Трансляция тройных неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:

E₃⁴ = Hx + Kц + Tr; E₆⁴ = Kц + Tr + N; E₇⁴ = Kц + S + N; E₈⁴ = K · 1,5 + S + N; E₉⁴ = K · 1,5 + Tr + N; E₁₀⁴ = Q + K · 1,5 + Tr; E₁₁⁴ = C · 7 + Q + Tr и E₁₂⁴ = C · 10 + C · 7 + Tr.

3.1.4. Четырёхкомпонентная система Na, K // CO₃, F – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂CO₃ – K₂CO₃ – H₂O; Na₂CO₃ – NaF – H₂O; K₂CO₃ – KF – H₂O и NaF – KF – H₂O. Для первой трёхкомпонентной системы характерно наличие трех неинвариантных точек с равновесными твёрдыми фазами: C · 10 + C · 7; Q + C · 7 и Q + K · 1,5, соответственно. Для трёх других трёхкомпонентных систем характерно наличие

по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: $Bo + C \cdot 10$; $K6 + K \cdot 1,5$ и $Bo + K6$, соответственно. Трансляция перечисленных тройных неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_{13}^4 = C \cdot 10 + Bo + C \cdot 7$; $E_{14}^4 = C \cdot 7 + Q + Bo$; $E_{15}^4 = Bo + K6 + Q$ и $E_{16}^4 = K6 + Q + K \cdot 1,5$.

3.1.5. Четырёхкомпонентная система Na, K // HCO_3 , F- H_2O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: $NaHCO_3$ - NaF - H_2O ; $NaHCO_3$ - $KHCO_3$ - H_2O ; $KHCO_3$ - KF - H_2O и NaF - KF - H_2O , для которых при $0^\circ C$ характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: $Hx + Bo$; $Hx + Kц$; $Kц + K6$ и $Bo + K6$. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт две неинвариантные точки (E_{11}^4 и E_{12}^4) с равновесными твёрдыми фазами: $Hx + Bo + K6$ и $Hx + K6 + Kц$.

Обнаруженные методом трансляции неинвариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы $Na, K // CO_3, HCO_3, F - H_2O$ при $25^\circ C$ скомпонованы в табл.3.

Таблица 3

Четверные неинвариантные точки системы $Na, K // CO_3, HCO_3, F - H_2O$ при $25^\circ C$, найденные методом трансляции

Система	Неинвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы	
Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ - NaF - H_2O	E_1^4	$C \cdot 10 + Tr + Bo$	
	E_2^4	$Tr + Hx + Bo$	
K_2CO_3 - $KHCO_3$ - KF - H_2O	E_3^4	$K \cdot 1,5 + S + K6$	
	E_4^4	$S + Kц + K6$	
Na, K // $CO_3, HCO_3 - H_2O$	E_5^4	$Hx + Tr + Kц$	
	E_6^4	$Kц + Tr + N$	
	E_7^4	$Kц + N + S$	
	E_8^4	$N + S + K \cdot 1,5$	
	E_9^4	$N + K \cdot 1,5 + Tr$	
	E_{10}^4	$Tr + K \cdot 1,5 + Q$	
	E_{11}^4	$Tr + Q + C \cdot 7$	
	E_{12}^4	$Tr + C \cdot 7 + C \cdot 10$	
	Na, K // $CO_3, F - H_2O$	E_{13}^4	$C \cdot 7 + C \cdot 10 + Bo$
		E_{14}^4	$Q + C \cdot 7 + Bo$
E_{15}^4		$Q + Bo + K6$	
E_{16}^4		$Q + K \cdot 1,5 + K6$	
Na, K // $HCO_3, F - H_2O$	E_{17}^4	$Bo + K6 + Hx$	
	E_{18}^4	$K6 + Kц + Hx$	

На основании данных табл. 3 построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава. На рис. 3 а) солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а на рис. 3 б) её схематический вид, после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.

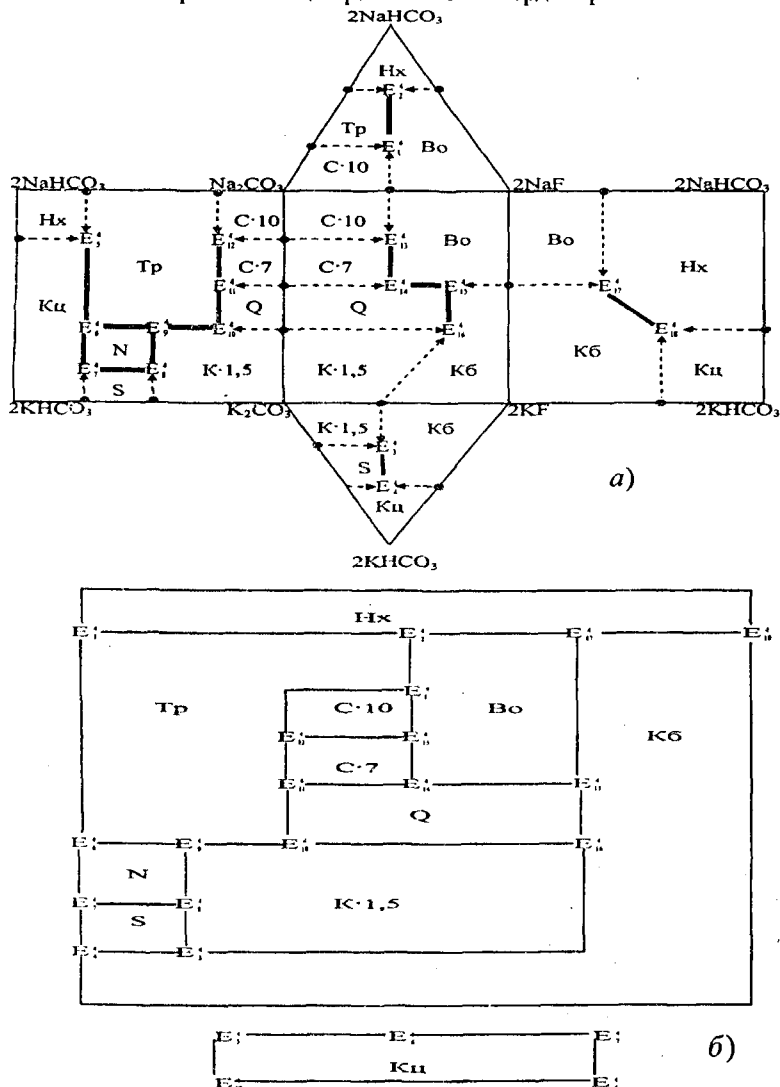


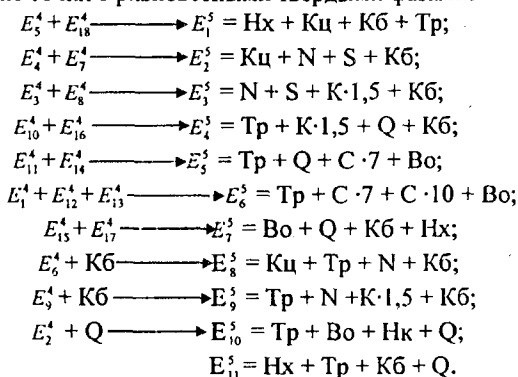
Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава: а) в виде «развёртки» призмы; б) схематически.

Как видно из рис. 3, для системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 11 дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), 32 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 18 инвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

3.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в инвариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 3.

При трансляции инвариантных точек четырёхкомпонентных систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятёрные инвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , которая представлена на рис. 4.

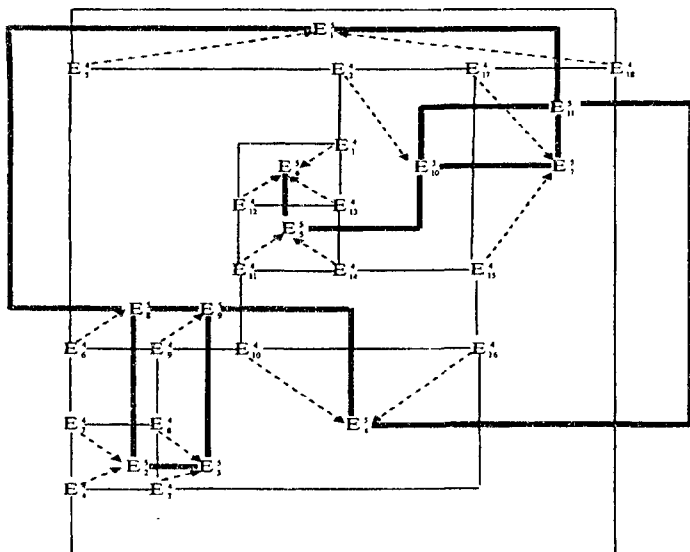
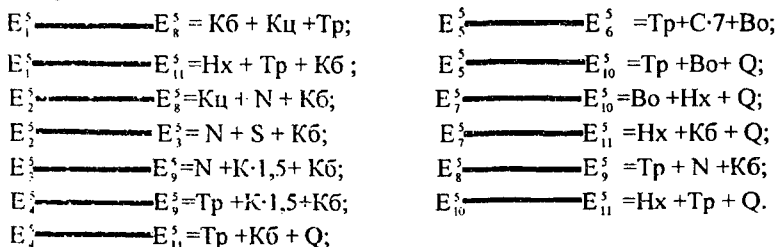


Рис.4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции.

Как и для диаграммы фазовых равновесий изотермы 0°C (рис.2), тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава, пунктирные линии со стрелками обозначают направления трансляции четверных невариантных точек и как моновариантные кривые характеризуют равновесия трех твёрдых фаз, соответствующих транслируемому четверным невариантным точкам с насыщенным раствором. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятёрными точками, и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



Анализ построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C характерно наличие 29-дивариантных полей, 31-моновариантных кривых и 11-невариантных точек.

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧКАХ, НАЙДЕННЫХ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ

Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом трансляции значительно облегчает их экспериментальное исследование как во времени, так и в экономии материалов, необходимых для проведения эксперимента. Кроме того, предварительное прогнозирование фазовых равновесиях на геометрических образах позволит установить возможные концентрационные условия (параметры) реализации последних, что крайне важно при идентификации парагенезов (сосуществование) равновесных твёрдых фаз в многокомпонентных системах.

4.1.1. Методика определения растворимости в невариантных точках, установленных методом трансляции

Экспериментальное определение положения невариантных точек, установленных методом трансляции, осуществляется несколькими путями. Один из таких путей называется «методом донасыщения». Сущность метода заключается в том, что раствор, отвечающий невариантной точке p – компонентной системы, постепенно донасыщается последующей твёрдой фазой, характерной для $p + 1$ компонентной системы.

Другой путь состоит в том, что конгломерат равновесных твёрдых фаз с насыщенным этими фазами раствором и характерный для транслируемой невариантной точки p – компонентной системы, смешивают с таковыми другой транслируемой невариантной точкой, которые на уровне $p + 1$ компонентного состава пересекаются в виде соответствующих моновариантных кривых с образованием невариантной точки уровня $p + 1$ компонентного состава.

В обоих случаях полученную смесь термостатируют при данной температуре до достижения равновесия, которое контролируется периодическим отбором жидкой фазы на химический анализ и визуально с помощью микроскопа за состоянием равновесных твёрдых фаз. После достижения равновесия анализируют состав насыщенного раствора равновесного с твёрдыми фазами осадка и устанавливают координаты невариантной точки $p + 1$ компонентного уровня исследуемой системы. На основании полученных результатов строят диаграмму растворимости $p + 1$ компонентной системы.

4.1.2. Растворимость в невариантных точках системы



Данная четырёхкомпонентная система при 0°C не исследована. Нами она исследовалась методом трансляции и впервые построена её замкнутая фазовая схематическая диаграмма (см. гл. 2.1.3.). В связи с исключительным практическим значением состояния фазовых равновесий в ней, она в данной работе изучена также экспериментально. В настоящем разделе приводятся результаты изучения растворимости в невариантных точках системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O при } 0^\circ\text{C}$.

Составными частями данной четырёхкомпонентной системы являются карбонаты и гидрокарбонаты натрия и калия, которые при 0°C кристаллизуются в

виде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (С·10); NaHCO_3 –нарколит (Нх); $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (К·1,5); KHCO_3 –калицит (Кц) смешанные соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Q) и $2\text{KHCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (S).

Для эксперимента использовали следующие реактивы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (чда); K_2CO_3 (хч); NaHCO_3 (хч); KHCO_3 (хч), а смешанные соли Q и S для опытов получали согласно литературным данным.

Опыты проводили по следующей схеме. Исходя из данных литературы, нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими инвариантным точкам составляющих исследуемую четырехкомпонентную систему трехкомпонентных систем: Na_2CO_3 – K_2CO_3 – H_2O ; Na_2CO_3 – NaHCO_3 – H_2O ; K_2CO_3 – KHCO_3 – H_2O и NaHCO_3 – KHCO_3 – H_2O при 0°С. Смесь термостатировали с помощью ультратермостата U-8 и перемешивали магнитной мешалкой PD-9. Кристаллизацию твердых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛИАМ-311» и фотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY – DSC- S 500». Достижения равновесия определяли по неизменности фазового состава осадков с помощью микроскопа. После достижения равновесия жидкую фазу от осадка отделяли фильтровальную с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок промывали 96% этиловым спиртом и сушили в сушильном шкафу при температуре 120°С.

Анализ равновесной жидкой фазы проводили по известным в литературе методикам, а фазовый состав осадков устанавливали кристаллооптическим и рентгенофазовым методами. Результаты приведены в табл. 4 (здесь и далее данные уровня трёхкомпонентного состава - литературные).

Таблица 4
Растворимость в узловых (инвариантных) точках системы
 $\text{Na,K/CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%					Фазовый состав осадков
	Na_2CO_3	NaHCO_3	K_2CO_3	KHCO_3	H_2O	
E_1^3	5,80	4,52	-	-	89,68	С·10+Нх
E_2^3	8,0	-	22,6	-	69,4	С·10 + Q
E_3^3	0,7	-	51,4	-	47,9	Q + К·1,5
E_4^3	-	-	50,6	1,56	47,84	S + К·1,5
E_5^3	-	-	49,1	2,19	48,71	Кц + S
E_6^3	-	2,4	-	18,3	79,3	Нх + Кц
E_1^4	3,5	5,6	3,1	-	87,2	Нх + С·10 + Q
E_2^4	0,42	-	9,3	13,8	76,48	Q + К·1,5 + S
E_3^4	-	0,8	8,1	12,0	79,1	Нх + Кц + S
E_4^4	1,8	3,0	4,3	6,3	84,6	Нх + Q + S

На основании полученных результатов была построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $\text{Na}, \text{K} // \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C , солевая часть которой представлена на рис.5.

Как видно из рис.5, поле кристаллизации нахколита (NaHCO_3) при 0°C занимает значительный объём, что указывает на его малую растворимость.

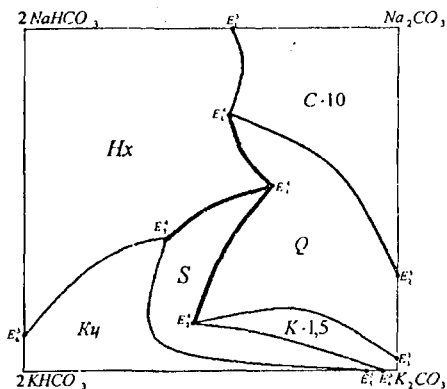


Рис.5. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{Na}, \text{K} // \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C .

4.1.3. Растворимость в невариантных точках системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Как было отмечено в гл.1, в литературе относительно данной системы при 25°C отсутствуют сведения о растворимости и фазовых равновесиях. В гл. 3 рассмотрены фазовые равновесия системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C методом трансляции.

В данном разделе рассмотрены результаты исследования растворимости в невариантных точках системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , найденные методом трансляции.

Четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ включает следующее трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25°C являются: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - (\text{C} \cdot 10)$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{Tr})$; $\text{NaHCO}_3 - (\text{Hx})$ и $\text{NaF} - (\text{Bo})$.

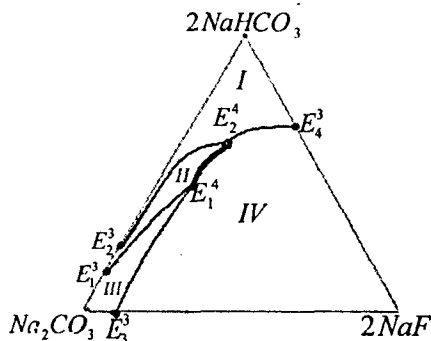
Для опытов были использованы следующие реактивы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (чда); NaHCO_3 (х.ч) и NaF (х.ч). Смешанную соль Tr ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) для опытов получали согласно литературным данным. Методика проведения опытов рассмотрена в § 4.1.2.

Результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Растворимость в неинвариантных точках системы
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Неинвариантные точки	Состав насыщенного раствора, мас %				Фазовый состав осадков
	Na_2CO_3	NaHCO_3	NaF	H_2O	
e_1	22,94	-	-	77,06	$\text{C} \cdot 10$
e_2	-	9,39	-	90,61	Hx
e_3	-	-	3,77	96,23	Bo
E_1^3	22,46	2,84	-	74,7	$\text{Tp} + \text{C} \cdot 10$
E_2^3	17,62	4,62	-	77,76	$\text{Hx} + \text{Tp}$
E_3^3	21,1	-	1,76	77,14	$\text{C} \cdot 10 + \text{Bo}$
E_4^3	-	7,1	3,47	89,43	$\text{Hx} + \text{Bo}$
E_1^4	11,28	17,85	2,65	68,22	$\text{Tp} + \text{C} \cdot 10 + \text{Bo}$
E_2^4	10,74	17,1	2,43	69,73	$\text{Tp} + \text{Hx} + \text{Bo}$



На основании данных табл. 5. нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего треугольника представлена на рис. 6.

Рис. 6. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .
 I- Hx ; II- Tp ; III- $\text{C} \cdot 10$; IV- Bo .

Как видно из рис.6. поле кристаллизации Bo (NaF) занимает её значительную часть, что характеризует малую растворимость данной соли в призеждённых условиях.

4.1.4. Растворимость в неинвариантных точках системы $\text{Na, K/HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Исследуемая четырёхкомпонентная система $\text{Na, K/HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ включает следующие трёхкомпонентные системы: $\text{NaHCO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{KHCO}_3 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25°C являются: NaHCO_3 (Hx); KHCO_3 (Kц); KF (Кб) и NaF (Bo).

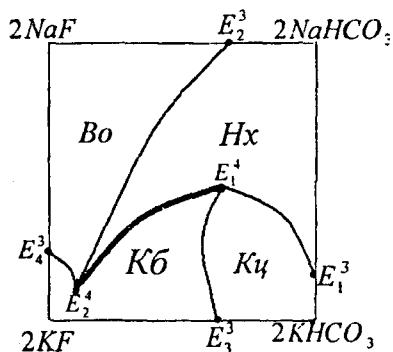
Для опытов были использованы следующие реактивы: NaHCO_3 (x.ч); KHCO_3 (x.ч); KF (x.ч) и NaF (x.ч).

Результаты опытов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Растворимость в невариантных точках системы
 $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C

Невариантные точки	Состав насыщенного раствора, мас %					Фазовый состав осадков
	NaHCO_3	KHCO_3	NaF	KF	H_2O	
e_1	9,39	-	-	-	90,6	Hx
e_2	-	26,78	-	-	73,22	Kц
e_3	-	-	3,77	-	96,23	Во
e_4	-	-	-	47,75	52,25	Kб
E_1^1	4,66	24,50	-	-	70,84	Hx + Kц
E_2^1	9,34	-	3,77	-	86,89	Hx + Во
E_3^1	-	17,77	-	10,28	71,95	Kц + Kб
E_4^1	-	-	1,66	5,42	92,92	Во + Kб
E_1^4	1,37	17,36	-	10,12	71,15	Hx + Kц + Kб
E_2^4	1,02	-	0,53	9,52	88,93	Hx + Kб + Во



На основании данных табл. 6 нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C . Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырехугольника представлена на рис. 7.

Рис. 7. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C

Как видно из рис. 7, поля кристаллизации Во-вилломита (NaF) и Нх-нахколита (NaHCO_3) занимают значительную часть диаграммы растворимости исследованных систем в приведённых условиях, что указывает на их малую растворимость.

Равновесные твёрдые фазы исследованных методом растворимости систем: $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C , $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C идентифицированы кристаллооптическим и рентгенофазовым методами анализа.

ВЫВОДЫ

1. Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na, K//CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na, K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C.
2. Определены все возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем. Установлено, что для исследуемой пятикомпонентной системы характерно наличие следующего количества геометрических образов, соответственно для 0 и 25°C: дивариантные поля - 17 и 29; моновариантные кривые - 16 и 31; невариантные точки - 5 и 11.
3. На основании полученных методом трансляции данных впервые построены полные замкнутые диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na, K//CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na, K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C.
4. Все построенные методом трансляции диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).
5. Впервые исследована растворимость в невариантных точках четырёхкомпонентной системы $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{Na, K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C и на основании полученных данных построены их диаграммы.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Солиев Л., Низомов И., Турсунбадалов Ш. Прогнозирование фазовых равновесий в водно-солевой системе $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C // Материалы республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни», Душанбе. 2005.- с. 93-97.
2. Солиев Л., Авлоев Ш., Низомов И. Фазовые равновесия в системе $\text{Na, K//CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C. // Вестник Педуниверситета (серия естественных наук). 2005, № 4. с45-49.
3. Солиев Л., Турсунбадалов Ш., Низомов И. Фазовые равновесия в системе $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C. // ДАН РТ, 2006, Т.49. №2. с. 43-48.
4. Солиев Л., Турсунбадалов Ш., Низомов И. Фазовые равновесия в системе $\text{Na, K//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C. // Вестник ТГНУ (серия естественных наук). 2006, № 5.(31). с. 137-142.
5. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия изотермы шестикомпонентной системы $\text{Na, K//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ на уровне четырёхкомпонентного состава.

//Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». Душанбе. 2006.- с. 83-85.

6. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Дж. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия. // Материалы научно-практической конференции «Достижения химической науки и вопросы её преподавания». Душанбе. 2006. с. 81-87.
7. Солиев Л., Низомов И. Фазовые равновесия в системе $K_2CO_3-KHCO_3-KF-H_2O$ при 0 и $25^{\circ}C$ // Материалы научной конференции «Молодёжь и мир размышления». Душанбе, 2006, с. 56-60.
8. L.Soliev., Sh. Avloev., Sh. Tursunbadalov., I. Nizomov. Forecast of Common (balanced) crystallization of Solts in systems consisting of sulfates, carbonates, bicarbonates and fluorides of sodium and potassium.// GALPHAD XXXVI The Pennsylvania state university. Pennsylvania, May 6 – 11, 2007. P.P. 148-149.
9. L.Soliev., Sh. Avloev., Sh. Tursunbadalov., I. Nizomov., J. Musojoonova. Crystallization and Dissolution of Salts in Systems Consisting of Sulfates, Carbonates, Bicarbonates and Fluorides of Sodium and Potassium.// 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan. Abstract, November-21-25, 2007. Fukuoka University.
10. Солиев Л., Низомов И. Фазовые равновесия в системе $Na_2CO_3-NaHCO_3-NaF-H_2O$ при 0 и $25^{\circ}C$ // Координационные соединения и аспекты их применения. Сборник научных трудов. Вып. 5. ТГПУ. Душанбе, 2007. № 5(31) с. 71-75.
11. L.Soliev., Sh. Avloev., Sh. Tursunbadalov., I. Nizomov. Phase diagrams of policomponent Systems.// Materials of International Coferense «Modern physical chemistry fo Adranced mfterials», June 26-30. 2007. Kharkiv, Ukraina, p.p. 357-358.
12. Низомов И., Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в системе $Na_2CO_3-NaHCO_3-NaF-H_2O$ при 0 и $25^{\circ}C$ // Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Современное состояние, проблемы, перспективы охраны и рационального использования природных ресурсов Таджикистана», посвященной 100-летию профессор Шукурова О. Ш. Душанбе, 2008г, с. 87-89.
13. Солиев Л., Авлоев Ш. Х., Турсунбадалов Ш., Низомов И. М., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе $Na,K//SO_4,CO_3,HCO_3,F-H_2O$ при $25^{\circ}C$ на уровне четырёхкомпонентного состава.// Вестник ТГПУ (серия естественных наук). 2008, № 1 (22), с. 57-64.
14. Солиев Л., Авлоев Ш. Х., Турсунбадалов Ш., Низомов И. М., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе $Na,K//SO_4,CO_3,HCO_3,F-H_2O$ при $0^{\circ}C$ на уровне четырёхкомпонентного состава.// Вестник ТГПУ (серия естественных наук). 2008, № 3 (31), с. 47-54.
15. Низомов И., Солиев Л. Растворимость в системе $Na,K//CO_3,HCO_3-H_2O$ при $0^{\circ}C$.// ДАН. РТ. 2008, т. 51, № 8, с. 600-606.

Разрешено к печати 11.02.09 Сдано в печать 13.02.09
Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.
Печать офсетная.
Заказ № 12. Тираж - 100 экз. Отпечатано в
типографии «Дониш», ул. Айни, 121, корп. 2