

В. И. ПОСЫШАЙКО, Н. А. ВАСИНА, Е. С. ГРЫЗЛОВА

**КОНВЕРСИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком И. В. Тапанавым 4 IV 1975)

Современная химическая технология ищет решение вопросов химического прогнозирования в комплексе свойств большого числа компонентов. Отсюда вытекает необходимость исследования систем из 5, 6, 7 и более компонентов (8, 9, 10, 12 и т. д. солей). Безусловно, что реальная возможность их исследования зависит от развития рациональных путей и методов с привлечением физико-химического анализа, прикладной геометрии, матриц и ЭВМ, значительно сокращающих время и объем теоретических и экспериментальных исследований. В последнее время авторами впервые было привлечено к этой цели исследование конверсионных фигур секущих элементов многокомпонентных взаимных систем.

Первоначальное понятие об элементах конверсии было дано В. П. Радищевым ⁽¹⁾. Он ввел термины «точка полной конверсии» для тройных и «конверсионные линии» для четверных взаимных систем, рассмотрел элементы конверсии осевых треугольников пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей и вывел отдельные части фигуры конверсии систем из 8 солей.

В дальнейшем развитие элементов конверсии шло по двум направлениям: одно как экспериментальная проверка и изучение конверсии базисных элементов ⁽²⁻⁴⁾, другое, развиваемое нами, — выведение и практическое применение фигур конверсии секущих элементов систем из 8, 9, 10 и т. д. солей, рассматриваемых в данной статье.

Авторы считают, на основе теоретических и экспериментальных исследований, что наиболее полную информацию о химическом взаимодействии во взаимных многокомпонентных солевых системах дают фигуры конверсии секущих элементов, геометрическая структура которых тесно связана с термохимическими соотношениями и ступенями стабильных диагоналей. Геометрически фигура конверсии — это совокупность точек, линий, поверхностей, объемов (табл. 1), полностью отражающих химическое взаимодействие и термохимические соотношения (граф).

Для систем ряда $2||n$ ($n||2$) эти соотношения выражаются в том, что в центре фигур располагаются точки, образованные пересечением стабильной и метастабильной диагоналей, наивысшей для данной системы ступени. Эти точки имеют наибольшее число связей с другими точками, образованными диагоналями низших ступеней. Так, в центре фигуры конверсии четверной взаимной системы из 6 солей находится точка 2 (рис. 1а), образованная пересечением диагоналей второй ступени; в центре фигуры конверсии взаимной системы из 8 солей — точка 6, отвечающая пересечению диагоналей третьей ступени и т. д. (рис. 1, табл. 2).

Для систем ряда $3||n$ (взаимных систем из 9, 12 и т. д. солей) термохимические соотношения в фигурах конверсии усложнены наличием дополнительных линий, образованных пересечением секущих геометрических фигур с осевыми треугольниками. Например, для взаимных систем из 9 солей * это линии 5—6, 9—6, 9—5, 7—8 (рис. 2а) для типа $A \rightleftharpoons B$, линии

* Известны три термохимических типа пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей: $A \rightleftharpoons B$, $C \rightleftharpoons C$, $D \rightleftharpoons E$ ⁽¹⁾.

Таблица 1

Геометрическая структура фигур конверсии секущих элементов
взаимных солевых систем

Система		Число геометрических элементов				
ряд	число солей	точка	линия	тре- угольник	четыре- угольник	объемные фигуры
2 2	4	1	—	—	—	—
2 3	6	3	2	—	—	—
2 4	8	6	8	2	1	—
3 3	9	9	16	8	—	—
2 5	10	10	20	10	5	4

Таблица 2

Термохимические соотношения в фигурах
конверсии секущих элементов взаимных
солевых систем ряда 2||*n* (*n*||2)

Ступень диагонали	Число связей диагонали в системе				
	6 солей	8 солей	10 солей	12 солей	14 солей
I	1	2	3	4	5
II	2	3	4	5	6
III	—	4	5	6	7
IV	—	—	6	7	8
V	—	—	—	8	9

Таблица 3

Термохимические соотношения
в фигурах конверсии секущих
элементов взаимных систем
из 9 солей разного типа

Ступень диагонали	Число связей диагонали в системе		
	$A \rightleftharpoons B$	$C \rightleftharpoons C$	$D \rightleftharpoons E$
I	2	3	2
II	5	3	6
III	4	—	—
IV	6	8	—

Таблица 4

Прогноз реакций обмена и кристаллизующихся фаз для фигуры
конверсии четверной взаимной системы Na, K, Ba || F, WO₄

Элемент конверсии (рис. 3)	Состав фаз	Реакции обмена
Точка D	NaF, BaWO ₄	$BaF_2 + Na_2WO_4 = BaWO_4 + 2NaF$
Точка B	NaF, K ₂ WO ₄	$2KF + Na_2WO_4 = 2NaF + K_2WO_4$
Точка F	BaF ₂ , K ₂ WO ₄	$2KF + BaWO_4 = BaF_2 + K_2WO_4$
Линия BD	NaF, BaWO ₄ , K ₂ WO ₄	$2KF + BaF_2 + 2Na_2WO_4 = 4NaF + K_2WO_4 + BaWO_4$
Линия BF	NaF, BaF ₂ , K ₂ WO ₄	$4KF + Na_2WO_4 + BaWO_4 = 2NaF + BaF_2 + 2K_2WO_4$

1—9, 2—9, 3—9, 4—9 (рис. 26) для типа $C \rightleftharpoons C$; линии 7—8, 8—9, 7—9 (рис. 26) для типа $D \rightleftharpoons E$. За счет этого число связей диагоналей определенных ступеней не подчиняется тем же закономерностям, что в системах ряда 2||*n* (табл. 3).

Во взаимных системах каждый геометрический элемент фигуры конверсии отвечает химическому взаимодействию определенного числа солей: точка — двух солей, линия — трех солей (в системах ряда 3||3 иногда четырех и более солей), плоскость — взаимодействию четырех солей и т. д.

Весьма важным является тот факт, что рассмотрение термохимических соотношений в фигуре конверсии взаимной системы дает возможность прогнозирования реакций обмена и кристаллизующихся фаз. Например, для четверной взаимной системы Na, K, Ba||F, WO₄ этот прогноз показан в табл. 4.

Для решения вопроса о том, какая из конкурирующих фаз кристаллизуется реально, необходимо привлечение термодинамических критериев.

Таким образом, фигура конверсии секущих элементов представляет собой модель химического взаимодействия многокомпонентной солевой си-

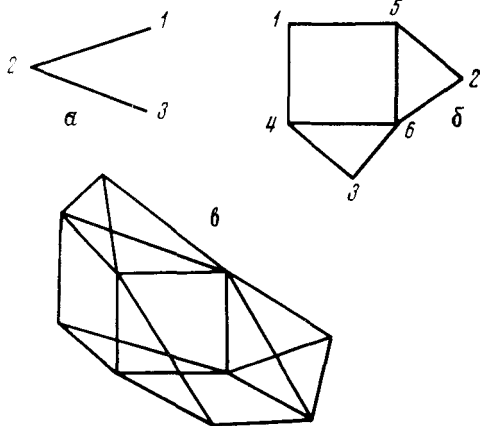


Рис. 1

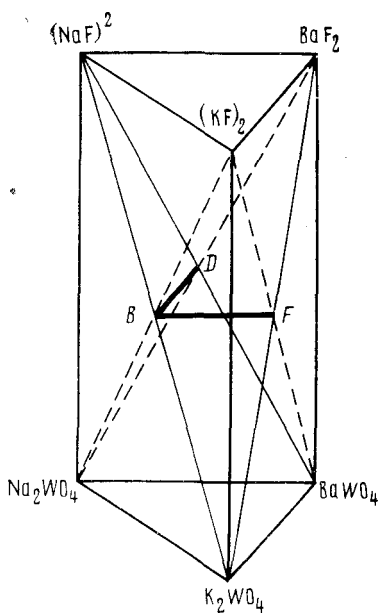


Рис. 3

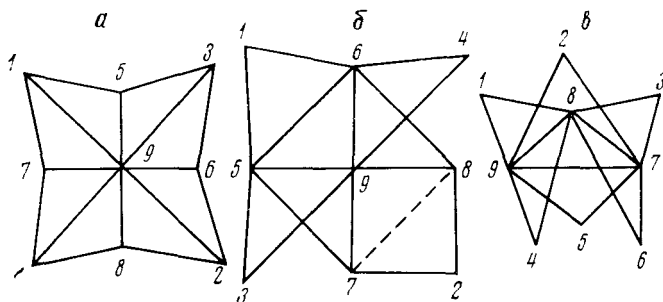


Рис. 2

Рис. 1. Геометрическая структура фигур конверсии секущих элементов взаимных солевых систем ряда $2||n$ ($n||2$): а — четверной взаимной системы из 6 солей; б — пятерной взаимной системы из 8 солей; в — шестикомпонентной взаимной системы из 10 солей

Рис. 2. Геометрическая структура фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей: а — тип $A \rightleftharpoons B$; б — тип $C \rightleftharpoons C$; в — тип $D \rightleftharpoons E$

Рис. 3. Фигура конверсии четверной взаимной системы из 6 солей из фторидов и вольфраматов натрия, калия и бария

стемы, отражающую это взаимодействие во всех системах низшей размерности, входящих в изучаемую систему, и в самой многокомпонентной взаимной системе.

Методика предлагаемого конверсионного метода исследования взаимных систем заключается в следующем: 1) выводится фигура конверсии изучаемой системы (геометрическим путем или на основе матриц взаимных пар солей); 2) проводится ее теоретический анализ: прогнозирование реакций обмена и комплексообразования, а также делаются выводы о кристаллизующихся фазах; 3) проводится экспериментальное изучение современными методами физико-химического анализа всей фигуры конверсии или отдельных ее частей в зависимости от целей исследования.

В качестве выводов можно отметить, что изучение (теоретическое и экспериментальное) фигуры конверсии секущих элементов дает возможность без изучения полной диаграммы состояния системы решать целый

ряд важных вопросов химического взаимодействия во взаимных системах, в частности: выводить реакции обмена и комплексообразования во всей системе и отдельных ее концентрационных участках; определять отсутствие или наличие невариантных точек и координаты плоскостей, в которых находятся эти точки; определять концентрационные и температурные области существования отдельных фаз системы (объемы кристаллизации); выбирать участки фазовых диаграмм, отвечающих требованиям технологического процесса с последующим детальным изучением их методами физико-химического анализа.

Таким образом, рассмотрение фигур конверсии секущих элементов многокомпонентных взаимных систем позволяет составить рациональный план их изучения.

Данный метод является универсальным, так как применим для систем из любого числа компонентов с любым типом химического взаимодействия в них.

Всесоюзный заочный политехнический институт
Москва

Поступило
4 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Радищев, Многокомпонентные системы, М., 1964. ² Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, ЖНХ, т. 1, № 9, 2053 (1956). ³ Е. С. Грызлова, Н. С. Домбровская, В. И. Посыпайко, ЖНХ, т. 15, 2007 (1970). ⁴ Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, В. И. Посыпайко, ЖНХ, т. 19, № 8, 2249 (1974).