УДК 541.123.7

Моделирование конверсионных химических процессов в многокомпонентных взаимных солевых системах

Е.С.Грызлова, Н.А.Козырева

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
117975 Москва, ул. Косыгина, 19, факс (095)938 – 2054
Высший химический колледж Российской академии наук
125047 Москва, Миусская пл., 9, факс (095)978 – 8527

Рассмотрены геометрические и алгебраические модели конверсионных (обменных) химических процессов, протекающих в сложных солевых системах в расплавах. Подробно описаны термохимический и матричный методы построения фигур конверсии. Проиллюстрировано практическое применение матриц и графов при исследовании сложных систем. Отмечена перспективность использования многокомпонентных солевых составов в тепловых источниках тока, а также в таких процессах, как высокотемпературное электролитическое алюминирование ниобия и серебрение.
Библиография — 62 ссылок.

Оглавление

I. Введение

Взаимные многокомпонентные солевые системы составляют основу многих природных (горных пород, минералов, стекол, соляных озер) и искусственно созданных объектов (удобрений, строительных материалов). Наиболее важные области применения многокомпонентных систем — технологии получения солей, теплотехника, машиностроение (солевые расплавы применяют для химико-термической обработки изделий из металлов и сплавов), металлургия, литейное дело. В последней четверти XX в. область применения солевых систем расширилась в связи с интенсивным развитием производства полупроводниковых материалов, атомной промышленности, ракетной техники с автономными источниками энергоснабжения и других отраслей.

К изучению взаимных систем из четырех и более компонентов (в отличие от двух- и трехкомпонентных систем) необходим особый подход. Перед экспериментом нужно теоретически исследовать диаграмму составов:[1–3] провести разбиение n-размерного политопа диаграммы, вывести неравновесную и сингулярную звезды, выявить элементы конверсии.[†]

При анализе взаимных систем широко используют геометрические, матричные и алгебраические модели. Ниже дано определение моделей, описывающих конверсионные (обменные) процессы во взаимных системах. В основу этих моделей положены реакции взаимного обмена в системах из неорганических солей. Разбиение фигур составов (политопов) проводят, как правило, без учета образования двойных и тройных солей. Однако, как показано в данном обзоре, фазовые диаграммы составов, отвечающих элементам конверсии, экспериментально полученные с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА), дают достаточную информацию и о процессах комплексообразования в сложных системах.

Неравновесная и сингулярная звезды — графические модели взаимной системы — отражают состав ячеек-симплексов, полученных в результате разбиения политопа. Радищев[2] считал сингулярную звезду стабильным комплексом системы и определил как совокупность геометрических моделей системы, полученных путем разбиения фигур составов на

Е.С.Грызлова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГЕОХИ РАН. Телефон: (095)137 – 8625, e-mail: elenagryzlova@hotbox.ru
Н.А.Козырева. Кандидат химических наук, заместитель декана ВХК РАН. Телефон: (095)978 – 8527, e-mail: dekan@muctr.edu.ru
Область научных интересов авторов: химия и технология расплавленных солей, исследования химического взаимодействия в системах сложного состава.

Дата поступления 17 апреля 2004 г.

† В физико-химическом анализе многокомпонентных солевых систем термин «конверсия» употребляют для обозначения превращения двух солей в две другие соли, причем ионный состав обеих пар одинаков, а молекулярный неодинаков. Различают конверсию базисных и секущих элементов.

симплексы, поэтому она состоит из стабильных симплексов и изображается в виде графа. Алексеева и Домбровская [5] охарактеризовали сингулярную звезду как равновесную химическую диаграмму, представляющую собой геометрическую фигуру, которая отображает комбинацию компонентов, не реагирующих между собой при смешении.

Разбиение диаграмм составов и нахождение составов ячеек-симплексов во взаимных системах определяются направлением протекающих в них реакций обмена. В соответствии с критерием Воскресенской [2, 3] направление реакции обмена сдвинуто в сторону образования пары солей, образующейся из другой пары с выделением теплоты, $\Delta_f H_{298} < 0$. Справедливость этого критерия подтверждена многочисленными экспериментами.[2, 3]

Разбиение может быть осуществлено несколькими способами: геометрическим, матричным, комбинированным (матрицы + графы). Предложены методы разбиения политопов на многомерные фигуры из любого числа компонентов с помощью таблиц индексов вершин в отсутствие соединений между солями [3] и с учетом комплексообразования на основе теории графов.[4]

Пересечение неравновесного и равновесного комплексов системы дает геометрические элементы, моделирующие реакции взаимного обмена — элементы конверсии.

Базисными элементами в системах с числом солей $\geqslant 9$ являются солевые составы, которым в звездах отвечают геометрические фигуры, лежащие в основе симплексов циклической части звезды: треугольники — для пятикомпонентных взаимных системах из девяти солей, тетраэдры — для шестикомпонентных взаимных систем из 12 солей и т.д.

Секущие элементы — это геометрические фигуры, которые отвечают метастабильным пáрам исходных солей, реагирующих с образованием продуктов реакции (неравновесное разбиение), или стабильным пáрам солей, образованным в результате реакций обмена (равновесное разбиение). Секущими элементами для тройных взаимных систем являются диагонали квадрата составов системы, для четырехкомпонентных взаимных систем из шести солей — два треугольника и т.д.

Неравновесное и равновесное разбиение может быть представлено в матричной форме в виде таблиц индексов вершин и матриц взаимных пар солей. В матрицах, применяемых в физико-химическом анализе, кодируются как фигуры составов, так и реакции обмена, протекающие в системе, а также получающиеся продукты и определенные термохимические соотношения. Так, матрица, называемая таблицей индексов вершин,[2, 3] содержит информацию о том, сколько раз каждая соль образуется в данной системе по реакциям обмена. Состав системы выражен не формулами солей, а ионами, и состав соли прочитывается на пересечении столбца и строки матрицы. Например, для системы A,B//X,Y,Z,T (A, B — катионы; X, Y, Z, T — анионы) такая таблица индексов вершин имеет вид

	X	Y	Z	T
A	0	1	2	3
B	3	2	1	0

В приведенной матрице соль AY является продуктом одной реакции обмена (1), а соль BT — нестабильна (0), т.е. в любой реакции будет не продуктом, а исходным веществом.

В матрице взаимных пар солей [3, 8] цифры 1 и 0 соответственно означают стабильность или нестабильность той или иной соли. Соединения, образующиеся по реакции обмена, обозначены единицей. Число единиц равно числу реакций обмена в системе. Например, для четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей A,B//X,Y,Z матрица будет иметь вид

	BX	BY	BZ
AX	0	1	1
AY	0	0	1
AZ	0	0	0

Радищев [2] ввел в физико-химический анализ такие понятия, как «точка полной конверсии» и «точка неполной конверсии» для тройных взаимных систем, «линии конверсии» для четверных взаимных систем. Он вывел отдельные части фигур конверсии секущих элементов взаимных систем из восьми солей, рассмотрел конверсию осевых (базисных) треугольников и секущих элементов пятерных взаимных систем из девяти солей. Дальнейшее развитие этих представлений проходило по трем направлениям.

1. Построение фигур конверсии базисных элементов.[3] Данное направление пока не нашло практического применения.

2. Построение и исследование фигур конверсии секущих элементов.[6] Именно эти фигуры отражают основные термохимические соотношения и энергетику реакций обмена.

3. Построение фигур конверсии с учетом реакций образования двойных или тройных соединений между солями. Такие фигуры очень сложны, и расчеты по ним выполняют только на компьютере. Расчетным путем можно оценить энергетические характеристики отдельных составов (то же самое, но проще можно выполнить и по фигурам конверсии секущих элементов). Это направление детально не разработано.

На основе второго направления создан конверсионный метод исследования взаимных многокомпонентных систем,[6] с помощью которого был решен ряд теоретических вопросов и практических задач.[7, 8] Так, было показано, что с помощью данного метода можно выбрать солевые композиции с оптимальными теплоаккумулирующими свойствами,[8–10] а также определять конечные целевые продукты в сложных смесях.[11]

Первый обзор по конверсионному методу приведен в монографии [3]. В ней изложена сущность этого метода, рассмотрены некоторые способы выведения элементов конверсии, приведены примеры фигур конверсии и прогноза фаз, которые кристаллизуются из расплавов, моделируемых данными фигурами, а также дано представление об экспресс-методе исследования многокомпонентных взаимных систем.

Исследования фазового комплекса систем конверсионным методом широко проводили в конце 1970-х – первой половине 1980-х годов. Некоторые результаты приведены в книге [11], но без систематического обзора. Практическое применение конверсионного метода для решения прикладных задач, в частности аккумулирования тепла, описано в монографии [8]. С тех пор ни одного обзора по моделированию конверсионных процессов не опубликовано. В работе [4] только упоминается о данном методе (приведено несколько ссылок), поскольку она посвящена другой методологии исследования сложных солевых систем.

До середины 1990-х годов происходило накопление экспериментальных данных по исследованию конверсионных элементов и их использованию в практических целях.[11–18] Теоретические разработки были посвящены в основном сочетанию конверсионного метода с матричным и изучению процессов переноса энергии в обменных реакциях.[19–31] В этот период было сделано следующее: разработан метод построения сингулярных звезд тетраэдров на основе элементов конверсии; выведены матрицы фигур конверсии и конверсионные графы; уточнено строение фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем ряда 3//3; открыта тонкая энергетическая структура осевых треугольников пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей; изучен механизм перехода системы из неравновесного состояния в равновесное и выведены промежуточные звезды пентатопов и тетраэдров взаимных систем ряда 3//3; построены энергетические диаграммы для перехода от неравновесной комбинации трех солей (неравновесного треугольника) к равновесной (стабильный осевой треугольник); установлена взаимосвязь между отдельными моделями конверсионных процессов. На основе конверсионного метода были разработаны теплоаккумулирующие составы и начато изучение поведения ионных жидкостей в многокомпонентных расплавах при различных температурах.

В результате разработана концепция рационального исследования взаимных солевых систем из многих компонентов в расплавах, основанная на термохимических (энергетических) критериях и принципе соответствия Н.С.Курнакова.

При написании данного обзора авторы стремились создать целостное представление о моделировании конверсионных процессов в солевых расплавах. Рассмотрены теоретические и экспериментальные исследования, выполненные за последние 20 лет; продемонстрирована взаимосвязь моделей, используемых при изучении обменных равновесий; показано значение конверсионного метода исследования взаимных систем для решения технологических проблем и развития фундаментальной науки.

II. Фигуры конверсии, конверсионные графы и матрицы

1. Тройные взаимные системы

Стабильный секущий комплекс тройных взаимных систем из четырех солей представлен одной стабильной диагональю, делящей квадрат составов системы на две тройные системы (рис. 1). Стабильная диагональ AX – BY пересекается с метастабильной диагональю AY – BX (метастабильный секущий комплекс) в центре квадрата — точке *C* (точке полной конверсии). В этой точке соли метастабильной пары полностью превращаются в стабильную пару (полная конверсия):

$$\mathrm{AY + BX = AX + BY}.$$

Произвольной точке фигуры составов, например на метастабильной диагонали, но вне конверсионной точки, соответствует неполное превращение солей, т.е. неполная конверсия.

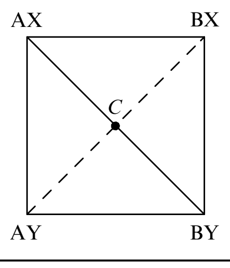


Рис. 1. Квадрат составов тройной взаимной системы A,B//X,Y с точкой конверсии *C*.

2. Четырехкомпонентные взаимные системы из шести солей

Фигура конверсии четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей ряда 2//*n* (*n*//2) состоит из двух конверсионных линий *EF* и *FT* (рис. 2). Точками полной конверсии являются *E*, *T* и *F*, которым соответствуют следующие реакции обмена:

для точки *E*: $\mathrm{CX + AY = AX + CY}$ — реакция первой ступени,

для точки *T*: $\mathrm{AX + BY = AY + BX}$ — реакция первой ступени,

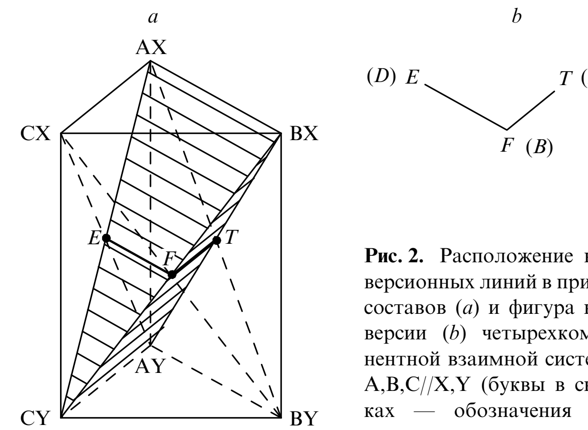


Рис. 2. Расположение конверсионных линий в призме составов (*a*) и фигура конверсии (*b*) четырехкомпонентной взаимной системы A,B,C//X,Y (буквы в скобках — обозначения для частного случая — системы Na,K,Ba//F,$\mathrm{WO_4}$).

для точки *F*: $\mathrm{CX + BY = BX + CY}$ — реакция второй ступени.

Сложив эти уравнения, получим

$$\mathrm{2\,CX + AY + 2\,BY + AX = AX + 2\,CY + 2\,BX + AY}$$

или

$$\mathrm{CX + BY = CY + BX}.$$

Итак, две реакции первой ступени в системе A,B,C//X,Y — независимые, а реакция, отвечающая точке полной конверсии *F*, — зависимая от реакций первой ступени.

Полная фигура конверсии включает три точки полной конверсии — *E*, *F*, *T* (по числу реакций взаимного обмена, протекающих в системе) и две конверсионные линии (см. рис. 2), сходящихся в общей точке.

Поскольку фигура конверсии представляет собой часть фигуры составов, можно построить диаграмму состояния изучаемой системы, используя в качестве оси составов линии фигур конверсии. Фигура конверсии — политермическое сечение, отражающее зависимость температуры плавления от сочетания пар солей. На такой диаграмме будут представлены соли, первично кристаллизующиеся из расплавов, продукты вторичной, третичной и т.д. кристаллизаций, температуры, соответствующие нонвариантным точкам.

Если ограничиться изображением только вершин и ребер фигуры конверсии, то можно получить конверсионный граф. Вершины такого графа соответствуют пáрам солей или тепловым эффектам реакций обмена, в которых эти соли образуются. В последнем случае граф называют энергетическим, он может быть использован для термохимических расчетов.

Каждая вершина фигуры конверсии или конверсионного графа моделирует реакцию определенной ступени, и степень данной вершины (т.е. число ребер, опирающихся на нее) зависит от ступени соответствующей реакции. Как правило, чем выше ступень, тем больше ребер исходит из вершины графа, отвечающей этой реакции. Таким образом, по виду графа можно сразу установить число реакций определенных ступеней. Числа ребер, исходящих из вершин конверсионного графа для систем с различным числом солей, приведены в табл. 1.

Развитие вычислительной техники обусловило широкое использование матричных методов для изображения фигур составов и физико-химических взаимодействий в системах.[3] Поэтому при использовании конверсионного метода[6] для решения различных прикладных задач на компьютере появилась необходимость перехода от геометрических образов — графов фигур конверсии — к матрицам этих фигур.[32, 33]

Таблица 1. Числа ребер конверсионных графов, исходящих из точек, которые соответствуют реакциям определенных ступеней, для систем из 4–12 солей.

Число солей	Число ребер для реакции ступени				
	I	II	III	IV	V
4	1	0	0	0	0
6	1	2	0	0	0
8	2	3	4	0	0
9 типа					
A ⇄ B	2	5	5	8	0
C	3	3	0	8	0
D ⇄ E	2	6	0	0	0
10 (ряд 2//*n*)	3	4	5	6	0
12 (ряд 2//*n*)	4	5	6	7	8

Известно, что любой граф имеет свою матрицу смежности $A = (a_{ij})$ размера $n \times n$, в которой элемент a_{ij} равен числу ребер графа, соединяющих вершины V_i и V_j. Особенностью графов фигур конверсии является то, что они не имеют кратных ребер, поэтому элементами строк и столбцов матрицы могут быть только 1 и 0. Число строк и столбцов матрицы определяется числом вершин графа, т.е. числом точек полной конверсии тройных взаимных систем, входящих в данную фигуру. Так, граф фигуры конверсии любой четырехкомпонентной взаимной системы из 6 солей может быть выражен матрицей, в которой точки A и C соответствуют реакциям первой ступени, а точка B соответствует реакции второй ступени.

	A	*B*	*C*
A	0	1	0
B	1	0	1
C	0	1	0

Матрица конверсионного графа обладает следующими свойствами.

1. Сумма чисел в любой строке и в любом столбце равна степени соответствующей вершины графа (в приведенной выше матрице точка B имеет две связи, а точки A и C — по одной).

2. Матрица симметрична относительно главной диагонали, элементами которой являются нули.

3. Матрица однозначно определяет граф с точностью до изоморфного, поэтому по любой матрице можно построить соответствующий граф.

Для практического использования фигуры конверсии не обязательно по матрице смежности строить соответствующий граф. Можно полностью исключить геометрические образы, поскольку матрица фигуры конверсии содержит всю необходимую информацию. Так, степень вершины графа определяет не только число связей этой вершины с другими (т.е. число линий конверсии), но и число химических реакций, по которым эта солевая пара образуется в системе, а также ступень реакции (диагональ), на которой находится данная точка конверсии и состав симплексов сингулярной звезды.

2. Пятикомпонентные взаимные системы из восьми солей ряда 2//*n* (*n*//2)

Фигура конверсии пятикомпонентной взаимной системы из восьми солей (рис. 3,*а*) состоит из шести вершин (по числу реакций обмена), восьми конверсионных линий, двух треугольников конверсии (*4–1–6* и *2–6–5*) и квадрата конверсии (*3–5–6–4*). Реакции третьей ступени отвечает вершина 6, имеющая наибольшее число связей с другими вершинами. Реакции второй ступени моделируют точки *4* и *5*; вершины *1*, *2* и *3* — точки полной конверсии тройных взаимных систем, в которых протекают реакции первой ступени.

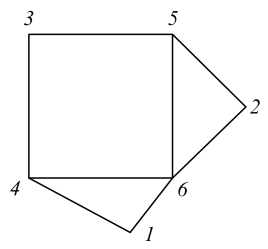


Рис. 3. Фигура конверсии четырехкомпонентной взаимной системы из восьми солей.

Фигура конверсии представляет собой геометрическую модель химических процессов в системе. Она образуется при пересечении стабильного и метастабильного комплексов или сингулярной и неравновесной звезд. Каждый элемент фигуры конверсии (точка, линия, плоскость и т.д.) моделирует протекающие в системе реакции обмена: точка отражает взаимодействие одной пары солей (т.е. одну реакцию), линия — двух пар солей (две реакции), плоскость — трех пар солей (три реакции) и т.д. Часть фигуры конверсии, заключенная между четырьмя конверсионными линиями, которую обычно называют квадратом конверсии, для систем с числом компонентов $\geqslant 5$ может быть разделена диагональю на два треугольника.

Треугольники и квадраты конверсии имеют центральные точки — точки полной конверсии для данного числа реакций. Для каждой точки фигуры конверсии может быть составлена химическая реакция, в которой участвует столько солей, сколько их входит в вершины, ограничивающие данный участок фигуры конверсии. В уравнениях реакций соли входят в стехиометрических количествах.

В качестве примера можно привести пятикомпонентную взаимную систему из 8 солей Li,Na//Br,Cl,NO_3,SO_4, термохимическая характеристика которой приведена в табл. 2.

Матрица конверсионного графа этой системы имеет вид

	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
1	0	0	0	1	0	1
2	0	0	0	0	1	1
3	0	0	0	1	1	0
4	1	0	1	0	0	1
5	0	1	1	0	0	1
6	1	1	0	1	1	0

Таблица 2. Точки полной конверсии и термохимические соотношения для пятикомпонентной взаимной системы Li,Na//Br,Cl,NO_3,SO_4.

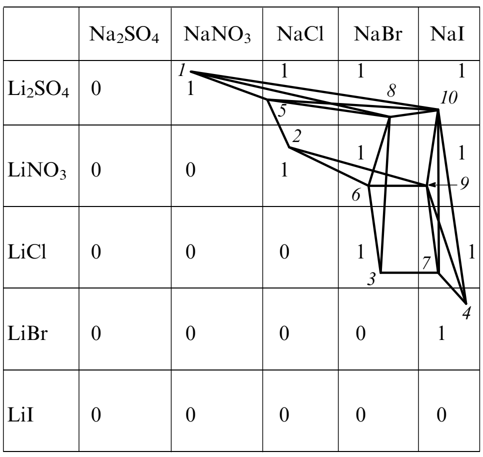
Точка	Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция	
			ступень	*Q*
1	Li,Na//Cl,Br	LiCl + NaBr	I	Q_1
2	Li,Na//NO_3,SO_4	Li_2SO_4 + $NaNO_3$	I	Q_2
3	Li,Na//Cl,NO_3	$LiNO_3$ + NaCl	I	Q_3
4	Li,Na//Br,NO_3	$LiNO_3$ + NaBr	II	$Q_4 = Q_1 + Q_3$
5	Li,Na//Cl,SO_4	Li_2SO_4 + NaCl	II	$Q_5 = Q_2 + Q_3$
6	Li,Na//Br,SO_4	Li_2SO_4 + NaBr	III	$Q_6 = Q_1 + Q_2 + Q_3$

3. Шестикомпонентные взаимные системы из десяти солей ряда 2//*n* (*n*//2)

В фигуре конверсии шестикомпонентной взаимной системы, представленной на рис. 4,*a*,*b*, помимо точек, линий, треугольников и квадратов конверсии присутствуют объемные элементы: тетраэдры (*1–5–10–8* и *4–7–9–10*) и трехгранные призмы конверсии (*4–7–10–8–6–3* и *5–8–10–9–6–2*). Реакции четвертой ступени отвечает точка *10*, из которой исходят шесть конверсионных линий. Точки *8* и *9* (пять линий) моделируют реакции третьей ступени. Реакциям второй ступени отвечают точки полной конверсии, из которых исходят по четыре конверсионных линии (точки *7*, *6*, *5* на рис. 4,*b*).

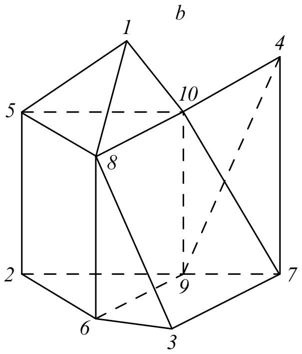
Остальные вершины — это точки полной конверсии, моделирующие реакции первой ступени. Таблица-матрица индексов вершин шестикомпонентной взаимной системы Li,Na//Br,Cl,I,NO_3,SO_4 представлена на рис. 4,*c*.

a



	Na_2SO_4	$NaNO_3$	NaCl	NaBr	NaI
Li_2SO_4	0	1	1	1	1
$LiNO_3$	0	0	1	1	1
LiCl	0	0	0	1	1
LiBr	0	0	0	0	1
LiI	0	0	0	0	0

b



c

	I^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Li^+	0	1	2	3	4
Na^+	4	3	2	1	0

Рис. 4. Конверсионный граф, вписанный в матрицу взаимных пар солей (*a*), фигура конверсии секущих тетраэдров (*b*) и таблица индексов вершин (*c*) шестикомпонентной взаимной системы из десяти солей Li,Na//Cl,Br,I,NO_3,SO_4.

4. Пятикомпонентные взаимные солевые системы из девяти солей ряда 3//3

Известны[2] три термохимических (пять топологических A, B, C, D, E) типа взаимных пятерных систем: 9A ⇄ 9B, 9C ⇄ 9C′ и 9D ⇄ 9E. Эти пары характеризуются одинаковым набором реакций определенных ступеней (табл. 3). Однако их сингулярные звезды имеют различную геометрию (различную топологию) и, соответственно, обозначаются по-разному.

Таблица 3. Число реакций определенных ступеней для взаимных систем ряда 3//3.

Тип системы	Число реакций ступени			
	I	II	III	IV
9A ⇄ 9B	4	2	2	1
9C ⇄ 9C′	4	4	0	1
9D ⇄ 9E	6	3	0	0

Фигура конверсии взаимной системы любого термохимического типа ряда 3//3 представляет собой граф, в вершинах которого находятся точки полной конверсии тройных взаимных систем, входящих в состав более сложной системы (рис. 5–7). Ребрами графа служат линии полной конверсии четверных взаимных систем. Для систем рядов 2//*n* (*n*//2) фигуры конверсии не содержат других конверсионных элементов, поэтому термохимический тип фигуры конверсии совпадает с топологическим. Строение фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем ряда 3//3 усложняется, так как каждый топологический тип этих систем характеризуется своей собственной фигурой конверсии, причем фигуры конверсии одного термохимического типа (9A ⇄ 9B, 9C ⇄ 9C′, 9D ⇄ 9E)[6,8] различаются положением дополнительных линий, возникающих при пересечении осевых (базисных) треугольников конверсионными плоскостями. Таким образом, существуют различные топологические типы фигур конверсии, имеющих общий термохимический каркас.

Число ребер, опирающихся на вершину графа, зависит от того, реакцию какой ступени моделирует данная точка конверсии. Для систем ряда 3//3 не наблюдается тех же закономерностей, что для систем 2//*n* (*n*//2). Так, точки, отвечающие реакциям второй ступени в типе 9B (см. рис. 5,*b*, точки Q_5 и Q_6) могут иметь большее число связей, чем точки, отвечающие реакциям третьей ступени (точки Q_7 и Q_8 на том же рисунке).

Неравноценное число связей и у точек пересечения диагоналей первой ступени в типе 9C (рис. 6, точки Q_1, Q_2, Q_3, Q_4), что свидетельствует о большей сложности систем ряда 3//3 по сравнению с системами ряда 2//*n*.

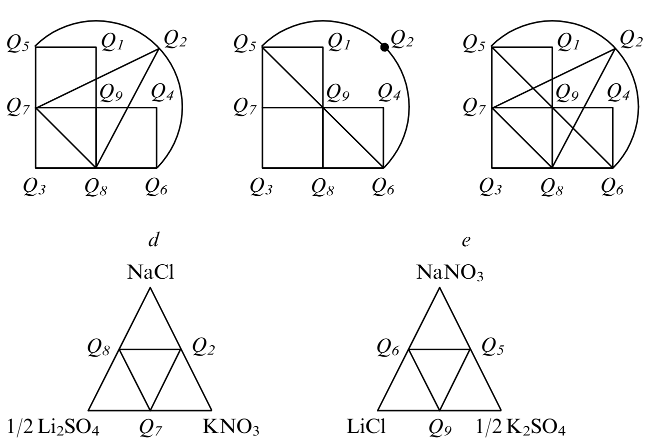


Рис. 5. Фигуры конверсии пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей различных топологических типов.
a — тип 9A; *b* — тип 9B; *c* — тип 9A ⇄ 9B; *d* — линии конверсии Q_9–Q_2–Q_7, пересекающие осевой стабильный треугольник системы Li,Na,K//Cl,NO_3,SO_4 типа 9A ⇄ 9B; *e* — линии конверсии Q_9–Q_5–Q_6, пересекающие осевой метастабильный треугольник системы Li,Na,K//Cl,NO_3,SO_4 типа 9A ⇄ 9B.

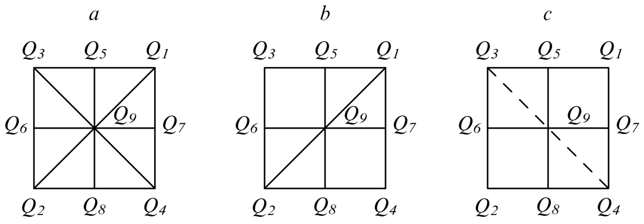


Рис. 6. Фигуры конверсии пятикомпонентной взаимной системы типа 9С.
a — общая фигура конверсии для равновесия 9С $\rightleftarrows$ 9С′; *b* — фигура конверсии с линиями конверсии $Q_1-Q_9-Q_2$, пересекающими осевой стабильный треугольник; *c* — фигура конверсии с линиями конверсии $Q_3-Q_9-Q_4$, пересекающими осевой метастабильный треугольник.

В термохимическом отношении квадраты конверсии пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей типов 9С, 9D, 9E равноценны, так как содержат диагонали, соответствующие реакциям одинаковых ступеней: I, II, II, IV (тип 9С); I, I, II, II (типы 9D и 9E). В типах 9А и 9В квадраты конверсии термохимически неравноценны. Так, для типа 9А квадраты конверсии ($Q_1-Q_5-Q_7-Q_9$, $Q_4-Q_6-Q_8-Q_9$) имеют одинаковые наборы ступеней диагоналей (I, II, III, IV), а квадрат $Q_3-Q_7-Q_8-Q_9$ отличается от них (набор ступеней диагоналей I, III, III, IV). То же относится и к типу 9В: квадраты $Q_1-Q_5-Q_7-Q_9$ и $Q_4-Q_6-Q_8-Q_9$ равноценны, квадрат $Q_3-Q_7-Q_9-Q_8$ отличается от них. Эта неравноценность означает, что соли (или па́ры солей) в квадратах $Q_3-Q_7-Q_9-Q_8$ (тип 9А) и $Q_8-Q_9-Q_7-Q_3$ (тип 9В) менее реакционноспособны, а данный участок модели (квадрат конверсии) характеризуется меньшим числом реакций между солями, которые входят в па́ры, расположенные по его вершинам. Такой квадрат конверсии можно считать самым стабильным. Природа термохимической неравноценности квадратов конверсии в типах 9А и 9В (см. рис. 5,*a*,*b*) подлежит дальнейшему более детальному исследованию.

Сравнительное изучение фигур конверсии систем разных топологических и термохимических типов может быть полезно при создании смесей взаимных солевых систем с заданными свойствами. На основании фигуры конверсии можно прогнозировать изменение реакционной способности солевой смеси при введении в нее нового компонента или замене одного из компонентов на другой.

Так, при замене компонента в системе типа 9А, приводящей к получению системы типа 9С, можно повысить реакционную способность солевой смеси, поскольку квадраты конверсии системы типа 9А имеют наборы диагоналей более высоких ступеней по сравнению с набором диагоналей квадратов конверсии системы типа 9С. Еще больше повысить реакционную способность смесей можно при переходе к типам 9D и 9E (см. рис. 7).

Рассмотрим эту взаимосвязь на примерах реальных систем.

а. Тип 9А $\rightleftarrows$ 9В

Для систем термохимического типа 9А $\rightleftarrows$ 9В характерно наличие девяти реакций, из которых четыре — первой ступени, две — второй ступени, две — третьей ступени и одна — четвертой ступени. Топологические конверсионные графы для систем типов 9А и 9В содержат девять точек по числу реакций обмена (см. рис. 5,*a*,*b*), квадраты и треугольники, расположенные в разных плоскостях трехмерного пространства — результат пересечения секущих тетраэдров сингулярной и неравновесной звезд.[8]

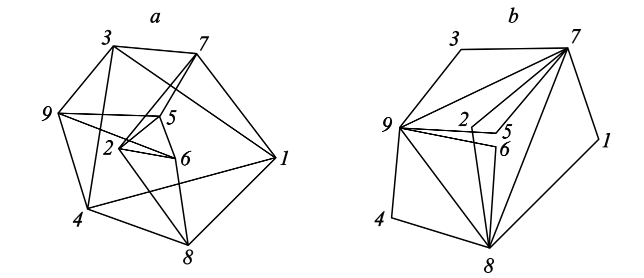
Основной каркас этих фигур составляют линии, соответствующие фигурам конверсии четырехкомпонентных систем из шести солей. Этими линиями соединены девять вершин фигуры конверсии. Например, в типе 9А (см. рис. 5,*a*) это линии $Q_5-Q_7-Q_3$, $Q_6-Q_8-Q_3$, $Q_1-Q_9-Q_8$, $Q_4-Q_9-Q_7$, $Q_1-Q_5-Q_2$, $Q_2-Q_6-Q_4$. Особыми являются внутренние линии: Q_7-Q_8, Q_2-Q_8, Q_2-Q_7 в типе 9А и Q_5-Q_6, Q_5-Q_9, Q_6-Q_9 в типе 9В (см. рис. 5,*b*). Эти линии пересекают плоскости осевых (стабильного и метастабильного) треугольников (см. рис. 5,*d*,*e*). На рис. 5,*c* три квадрата конверсии ($Q_1-Q_5-Q_7-Q_9$, $Q_3-Q_7-Q_9-Q_8$, $Q_4-Q_6-Q_8-Q_9$) отражают химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе из девяти солей.

б. Тип 9С $\rightleftarrows$ 9С′

Фигура конверсии пятикомпонентных систем термохимического типа 9С $\rightleftarrows$ 9С′ (см. рис. 6) содержит девять вершин (по числу точек полной конверсии тройных взаимных систем, входящих в пятикомпонентную взаимную систему из девяти солей) и 16 линий, 12 из которых представляют собой части фигур конверсии всех шести взаимных систем из шести солей, входящих в пятикомпонентную систему.[8] Четыре линии, исходящие из центральной точки квадрата (точки пересечения стабильной диагонали наивысшей ступени с соответствующей ей метастабильной диагональю), являются особыми линиями. Эти линии совместно с линией конверсии базисных элементов пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей типа 9С $\rightleftarrows$ 9С′ делят как стабильный, так и метастабильный осевой треугольники на четыре треугольника.

в. Тип 9D $\rightleftarrows$ 9E

Фигура конверсии взаимных систем термохимического типа 9D $\rightleftarrows$ 9E представляет собой граф (см. рис. 7), вершинами которого являются девять точек полной конверсии девяти тройных взаимных систем, ребрами — 12 линий конверсии четырехкомпонентных взаимных систем из шести солей, а внутренними линиями, отвечающими взаимодействию всех солей системы, — линии *7–8*, *8–9*, *7–9* (типа E); *5–6*, *5–2*, *2–6* (типа D); *1–4*, *4–3*, *1–3* (общие), пересекающие плоскости двух осевых стабильных треугольников и одного метастабильного.



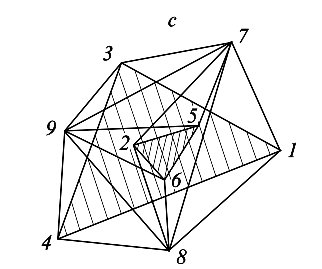


Рис. 7. Фигуры конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей типа 9D (*a*), 9E (*b*) и 9D $\rightleftarrows$ 9E (*c*).

Термохимическими характеристиками системы типа 9D $\rightleftarrows$ 9E являются девять диагоналей, из которых шесть — диагонали первой ступени и три — диагонали второй ступени.

Тепловые эффекты реакций второй ступени могут выражаться двояко как суммы тепловых эффектов реакций первой ступени.

$$Q_2 + Q_3 = Q_1 + Q_5 = Q_7,$$

$$Q_1 + Q_6 = Q_2 + Q_4 = Q_8,$$

$$Q_4 + Q_5 = Q_3 + Q_6 = Q_9.$$

Из этих равенств следует, что

$$Q_2 - Q_1 = Q_5 - Q_3 = Q_6 - Q_4.$$

Данные соотношения могут быть использованы для решения задач, связанных с конструированием систем с требуемыми термохимическими характеристиками солевых композиций.

III. Методы построения фигур конверсии

Существует несколько методов построения фигур конверсии: геометрический, термохимический и матричный.

Выше отмечалось, что геометрический метод [2] — самый сложный, он требует применения многомерной геометрии. В соответствии с этим методом конверсионные фигуры образуются вследствие пересечения стабильного и метастабильного комплексов.

В основе термохимического метода [8] лежат термохимические соотношения, на основе которых строится энергетический граф. Обычно в центре такого графа находится точка конверсии, отвечающая самому большому тепловому эффекту, который представляет собой сумму нескольких тепловых эффектов. Эта точка имеет наибольшее число термохимических связей. Например, для систем из девяти солей типа 9C $\rightleftarrows$ 9C′ (см. рис. 6,*c*) точка Q_9 имеет шесть связей и соединена со всеми точками, отвечающими реакциям с независимыми тепловыми эффектами (реакциям первой ступени). Последние имеют минимальное число связей, равное трем, и соединены с точками, отвечающими реакциям с зависимыми тепловыми эффектами (слагаемыми которых они являются) и с точкой, отвечающей реакции с максимальным тепловым эффектом. Точки, отвечающие тепловым эффектам реакций второй ступени, соединены с точками, отвечающими реакциям первой ступени, и с точкой, соответствующей реакции с максимальным тепловым эффектом. Из этих точек также исходят по три линии.

Фигуру конверсии для систем типа 2//*n* можно построить из фигур конверсии более низкой размерности, например фигуру конверсии секущих тетраэдров для систем ряда 2//4 можно построить на основании фигур конверсии систем ряда 2//3.

Матричный метод [8, 33] будет рассмотрен ниже.

1. Термохимический метод построения фигур конверсии систем ряда 2//*n* (*n*//2)

Фигуры конверсии систем ряда 2//*n* (*n*//2) представлены на рис. 1; 2,*a*,*b*; 3,*a*,*b*; 4,*a*,*b*.

Рассмотрим методику построения фигур конверсии четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей на примере системы Li,Na//Cl,NO_3,SO_4. Фигуру конверсии взаимных систем ряда 2//3 (3//2) строят на основе термохимических соотношений: точку полной конверсии, отвечающую реакции второй ступени, связывают конверсионными прямыми с точками, отвечающими реакциям первой ступени. Термохимические соотношения для системы Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 приведены в табл. 4. Элементы фигуры конверсии рассматриваемой системы представлены в табл. 5.

Таблица 4. Термохимические соотношения для системы Li,Na//Cl,NO_3,SO_4.

Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция [a]	
		ступень	Q, кДж · (моль экв)$^{-1}$
Li,Na//Cl,SO_4	$Li_2SO_4 + NaCl$	II	$Q_3 = Q_1 + Q_2 = 26.78$
Li,Na//NO_3,SO_4	$Li_2SO_4 + NaNO_3$	I	$Q_1 = 7.95$
Li,Na//Cl,NO_3	$LiNO_3 + NaCl$	I	$Q_2 = 18.83$

[a] Здесь и далее тепловые эффекты реакций приведены в кДж на 1 моль эквивалентов.

Таблица 5. Элементы конверсии для системы Li, Na//Cl,NO_3,SO_4.

Элемент конверсии	Солевой состав
Точка *A*	$LiNO_3$, NaCl
Точка *B*	Li_2SO_4, NaCl
Точка *C*	Li_2SO_4, $NaNO_3$
Линия *A*–*B*	Li_2SO_4, $LiNO_3$, NaCl
Линия *B*–*C*	Li_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$

Три точки полной конверсии соответствуют следующим химическим реакциям:

точка *B*: $2\,LiCl + Na_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2\,NaCl - Q_3$,

точка *C*: $2\,LiNO_3 + Na_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2\,NaNO_3 - Q_1$,

точка *A*: $2\,LiCl + 2\,NaNO_3 = 2\,LiNO_3 + 2\,NaCl - Q_2$.

В фигурах составов систем рядов 2//4 (4//2) имеются три диагонали первой ступени, две диагонали второй ступени и одна диагональ третьей ступени. Фигура конверсии таких систем состоит из двух треугольников и четырехугольника, соединенных определенным способом.

Термохимические соотношения в пятикомпонентной системе из восьми солей Li,Na//Br,Cl,NO_3,SO_4 приведены в табл. 6, а элементы фигуры конверсии — на рис. 8.

Фигура конверсии системы Li,Na//Br,Cl,NO_3,SO_4 строится на основании термохимических соотношений с учетом следующего: в центре фигуры конверсии должна находиться точка, отвечающая максимальному тепловому эффекту. Это точка *B* на рис. 8, отвечающая пересечению стабильной диагонали $Li_2SO_4 - NaBr$ (диагональ третьей ступени) и метастабильной диагонали $LiBr - Na_2SO_4$. Точка *B* имеет максимальное число связей с точками пересечения диагона-

Таблица 6. Термохимические соотношения для системы Li,Na//Br,Cl,NO_3,SO_4.

Тройная взаимная система	Метастабильная пара	Стабильная пара	Реакция	
			ступень	Q
Li,Na//Cl,Br	LiBr + NaCl	LiCl + NaBr	I	Q_1
Li,Na//NO_3,SO_4	$LiNO_3 + Na_2SO_4$	$Li_2SO_4 + NaNO_3$	I	Q_2
Li,Na//Cl,NO_3	$LiCl + NaNO_3$	$LiNO_3 + NaCl$	I	Q_3
Li,Na//Br,NO_3	$LiBr + NaNO_3$	$LiNO_3 + NaBr$	II	$Q_4 = Q_1 + Q_3$
Li,Na//Cl,SO_4	$LiCl + Na_2SO_4$	$Li_2SO_4 + NaCl$	II	$Q_5 = Q_2 + Q_3$
Li,Na//Br,SO_4	$LiBr + Na_2SO_4$	$Li_2SO_4 + NaBr$	III	$Q_6 = Q_1 + Q_2 + Q_3$

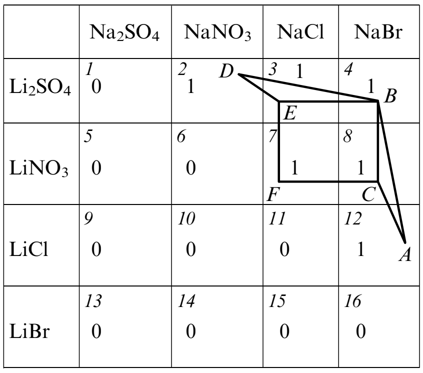


Рис. 8. Конверсионный граф четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na//Cl,Br,NO_3,SO_4, вписанный в матрицу взаимных пар солей.

лей низших ступеней, равное четырем. Это точки *A* (точка пересечения диагоналей первой ступени LiCl–NaBr и LiBr–NaCl) и *D* (точка пересечения диагоналей первой ступени Li_2SO_4–$NaNO_3$ и $LiNO_3$–Na_2SO_4), а также *E* (точка пересечения диагоналей второй ступени Li_2SO_4–NaCl и LiCl–Na_2SO_4) и *C* (точка пересечения диагоналей второй ступени $LiNO_3$–NaBr и LiBr–$NaNO_3$).

Точки пересечения диагоналей второй ступени *E* и *C* имеют по три связи с точками пересечения диагоналей первой ступени *A*, *D* и *F* и с точкой пересечения диагоналей четвертой ступени — *B*. И, наконец, точки пересечения диагоналей первой ступени *A*, *D* и *F* имеют по две связи (см. рис. 8).

В табл. 7 представлены элементы конверсии для системы Li,Na//Br,Cl,NO_3,SO_4.

В системе будут иметь место следующие реакции:

точка *A*: $2\,LiBr + 2\,NaCl =$ (1)

$= 2\,LiCl + 2\,NaBr - 6.69$ кДж·(моль экв)$^{-1}$,

точка *B*: $2\,LiBr + Na_2SO_4 =$ (2)

$= Li_2SO_4 + 2\,NaBr - 33.47$ кДж·(моль экв)$^{-1}$,

точка *C*: $2\,LiBr + 2\,NaNO_3 =$ (3)

$= 2\,LiNO_3 + 2\,NaBr - 25.52$ кДж·(моль экв)$^{-1}$,

Таблица 7. Элементы конверсии для системы Li,Na//Br,Cl,NO_3,SO_4.

Элемент конверсии	Солевой состав
Точка *A*	LiCl, NaBr
Точка *B*	Li_2SO_4, NaBr
Точка *C*	$LiNO_3$, NaBr
Точка *D*	Li_2SO_4, $NaNO_3$
Точка *E*	Li_2SO_4, NaCl
Точка *F*	$LiNO_3$, NaCl
Линия *A*–*B*	Li_2SO_4, NaBr, LiCl
Линия *A*–*C*	$LiNO_3$, NaBr, LiCl
Линия *B*–*C*	Li_2SO_4, $LiNO_3$, NaBr
Линия *B*–*E*	Li_2SO_4, NaBr, NaCl
Линия *B*–*D*	Li_2SO_4, $NaNO_3$, NaBr
Линия *C*–*F*	$LiNO_3$, NaBr, NaCl
Линия *D*–*E*	Li_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl
Линия *E*–*F*	Li_2SO_4, $LiNO_3$, NaCl
Треугольник *A*–*B*–*C*	Li_2SO_4, $LiNO_3$, LiCl, NaBr
Треугольник *B*–*E*–*D*	Li_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl, NaBr
Плоскость *B*–*C*–*F*–*E*	Li_2SO_4, $LiNO_3$, NaCl, NaBr

точка *D*: $2\,LiNO_3 + Na_2SO_4 =$ (4)

$= Li_2SO_4 + 2\,NaNO_3 - 7.95$ кДж·(моль экв)$^{-1}$,

точка *E*: $2\,LiCl + Na_2SO_4 =$ (5)

$= Li_2SO_4 + 2\,NaCl - 26.78$ кДж·(моль экв)$^{-1}$,

точка *F*: $2\,LiCl + 2\,NaNO_3 =$ (6)

$= 2\,LiNO_3 + 2\,NaCl - 18.83$ кДж·(моль экв)$^{-1}$.

Сложив реакции (1)–(6), получим суммарное уравнение химической реакции, протекающей во взаимной системе из восьми солей,

$$6\,LiBr + 2\,LiCl + 3\,Na_2SO_4 + 2\,NaNO_3 =$$

$$= 3\,Li_2SO_4 + 2\,LiNO_3 + 2\,NaCl + 6\,NaBr.$$

Правая часть уравнения представляет собой наиболее стабильную солевую композицию, моделируемую в диаграмме составов данной системы четырехвершинником-сфеноидом, в котором могут находиться устойчивые эвтектические смеси, характеризующиеся наибольшим теплосодержанием.[8]

2. Термохимический метод построения фигур конверсии ряда 3//3

Принцип построения фигур конверсии секущих тетраэдров взаимных систем из девяти солей для разных термохимических типов тот же, что и для систем ряда 2//*n* (*n*//2). Рассмотрим некоторые системы.

а. Система Li,Cd,Na//Cl,NO_3,SO_4 (тип 9A)

В центре конверсионного графа (см. рис. 5,*а*) находится точка Q_9, отвечающая пересечению диагоналей четвертой ступени (солевая пара $LiNO_3 + CdCl_2$). Эта точка имеет 4 термохимические связи: с точками Q_1, Q_4 (точки пересечения диагоналей первой ступени) и Q_7, Q_8 (точки пересечения диагоналей третьей ступени). Данные о солевом составе, отвечающем этим точкам, ступенях реакций и слагающих тепловых эффектах приведены в табл. 8. Точки пересечения диагоналей третьей ступени Q_7 и Q_8 имеют по 5 связей: одна связь между этими точками (линии Q_7–Q_8), по одной связи с точкой Q_9, по одной связи с точками Q_2 и Q_3, отвечающими реакции

Таблица 8. Точки полной конверсии и термохимические соотношения для системы Li,Cd,Na//Cl,NO_3,SO_4.

Точка	Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция: ступень	Реакция: Q, кДж·(моль экв)$^{-1}$
1	Li,Cd//SO_4,NO_3	$LiNO_3 + CdSO_4$	I	$Q_1 = 2.51$
2	Li,Na//SO_4,NO_3	$NaNO_3 + Li_2SO_4$	I	$Q_2 = 7.95$
3	Na,Cd//Cl,SO_4	$Na_2SO_4 + CdCl_2$	I	$Q_3 = 12.55$
4	Li,Na//Cl,NO_3	$LiNO_3 + NaCl$	I	$Q_4 = 18.41$
5	Na,Cd//SO_4,NO_3	$NaNO_3 + CdSO_4$	II	$Q_5 = Q_1 + Q_2 = 10.46$
6	Li,Na//Cl,SO_4	$Li_2SO_4 + NaCl$	II	$Q_6 = Q_2 + Q_4 = 26.36$
7	Na,Cd//Cl,NO_3	$NaNO_3 + CdCl_2$	III	$Q_7 = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 23.01$
8	Li,Cd//Cl,SO_4	$Li_2SO_4 + CdCl_2$	III	$Q_8 = Q_2 + Q_3 + Q_4 = 38.91$
9	Li,Cd//Cl,NO_3	$LiNO_3 + CdCl_2$	IV	$Q_9 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 41.42$

первой ступени (линии Q_3-Q_8, Q_3-Q_7, Q_2-Q_7, Q_2-Q_8), и по одной связи с точками пересечения диагоналей второй ступени (линии Q_6-Q_8, Q_5-Q_7).

Точкам пересечения диагоналей второй ступени Q_5 и Q_6 соответствуют три связи: по две связи с точками пересечения диагоналей первой ступени (линии Q_1-Q_5, Q_2-Q_5, Q_2-Q_6, Q_4-Q_6) и по одной связи с точками пересечения диагоналей третьей ступени (линии Q_5-Q_7, Q_6-Q_8). Минимальное число связей (2) имеют точки пересечения диагоналей первой ступени (кроме точки Q_2), эти точки образуют линии Q_1-Q_5, Q_2-Q_5, Q_1-Q_9, Q_2-Q_6, Q_2-Q_7, Q_2-Q_8, Q_3-Q_7, Q_3-Q_8, Q_4-Q_6, Q_4-Q_9.

Каждый из трех квадратов конверсии и конверсионный треугольник (см. рис. 5,*a*) имеет определенный набор ступеней стабильных диагоналей. Термохимически эти три квадрата конверсии неравноценны. Так, квадрат конверсии $Q_9-Q_8-Q_3-Q_7$ включает точку пересечения диагоналей четвертой ступени, две точки пересечения диагоналей третьей ступени и одну точку пересечения диагоналей первой ступени. Следовательно, эти точки моделируют наиболее стабильные соли системы.

Соотношения между геометрическими элементами конверсии и химическим составом пятикомпонентной взаимной системы $Li,Cd,Na//Cl,NO_3,SO_4$ приведены в табл. 9. В фигуре конверсии данной системы можно отметить следующие закономерности: точка полной конверсии тройных взаимных систем соответствует кристаллизации двух солей с разными катионами и анионами; линия конверсии четырехкомпонентных взаимных систем — кристаллизации четырех солей либо с тремя разными катионами и двумя разными анионами, либо с двумя разными катионами и тремя разными анионами; плоскости, характеризующие взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе, отвечают кристаллизации четырех или пяти солей. (Фигура конверсии термохимического типа 9A ⇄ 9B представлена на рис. 5,*c*.)

Таблица 9. Элементы конверсии для системы $Li,Cd,Na//Cl,NO_3,SO_4$.

Взаимная система	Элемент конверсии	Солевой состав
$Li,Cd//NO_3,SO_4$	Точка Q_1	$LiNO_3$, $CdSO_4$
$Li,Na//NO_3,SO_4$	Точка Q_2	Li_2SO_4, $NaNO_3$
$Na,Cd//Cl,SO_4$	Точка Q_3	Na_2SO_4, $CdCl_2$
$Li,Na//Cl,NO_3$	Точка Q_4	$LiNO_3$, $NaCl$
$Cd,Na//NO_3,SO_4$	Точка Q_5	$NaNO_3$, $CdSO_4$
$Li,Na//Cl,SO_4$	Точка Q_6	Li_2SO_4, $NaCl$
$Na,Cd//Cl,NO_3$	Точка Q_7	$NaNO_3$, $CdCl_2$
$Li,Cd//Cl,SO_4$	Точка Q_8	Li_2SO_4, $CdCl_2$
$Li,Cd//Cl,NO_3$	Точка Q_9	$LiNO_3$, $CdCl_2$
$Li,Cd,Na//NO_3,SO_4$	Пара линий $Q_1-Q_5-Q_2$	$LiNO_3$, Li_2SO_4, $NaNO_3$, $CdSO_4$
$Na,Cd//Cl,NO_3,SO_4$	Пара линий $Q_5-Q_7-Q_3$	$NaNO_3$, Na_2SO_4, $CdCl_2$, $CdSO_4$
$Li,Na//Cl,NO_3,SO_4$	Пара линий $Q_2-Q_6-Q_4$	$LiNO_3$, Li_2SO_4, $NaCl$, $NaNO_3$
$Li,Na,Cd//Cl,SO_4$	Пара линий $Q_6-Q_8-Q_3$	Li_2SO_4, $NaCl$, Na_2SO_4, $CdCl_2$
$Li,Cd//Cl,NO_3,SO_4$	Пара линий $Q_1-Q_9-Q_8$	$LiNO_3$, Li_2SO_4, $CdCl_2$, $CdSO_4$
$Li,Na,Cd//Cl,NO_3$	Пара линий $Q_4-Q_9-Q_7$	$LiNO_3$, $NaCl$, $NaNO_3$, $CdCl_2$
$Li,Na,Cd//Cl,NO_3,SO_4$	Треугольник $Q_8-Q_9-Q_7$	$LiNO_3$, Li_2SO_4, $NaNO_3$, $CdCl_2$
	Треугольник $Q_7-Q_3-Q_8$	Li_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $CdCl_2$
	Квадрат $Q_4-Q_9-Q_8-Q_6$	$LiNO_3$, Li_2SO_4, $NaCl$, $CdCl_2$
	Квадрат $Q_1-Q_9-Q_7-Q_5$	$LiNO_3$, $NaNO_3$, $CdCl_2$, $CdSO_4$
	Квадрат $Q_7-Q_9-Q_8-Q_3$	Li_2SO_4, $NaNO_3$, $LiNO_3$, Na_2SO_4, $CdCl_2$

б. Система $K,Ba,Na//F,MoO_4,WO_4$ (тип 9B)

Для систем типа 9B (в отличие от систем типа 9A) фигура конверсии секущих тетраэдров содержит один конверсионный квадрат $Q_3-Q_7-Q_9-Q_8$ и пять конверсионных треугольников $Q_1-Q_9-Q_5$, $Q_5-Q_7-Q_9$, $Q_4-Q_9-Q_6$, $Q_6-Q_8-Q_9$, $Q_5-Q_6-Q_9$ (вырожденный треугольник, см. рис. 5,*b*,*c*). Термохимические соотношения для системы $K,Ba,Na//F,MoO_4,WO_4$ приведены в табл. 10.

Каркас конверсионного графа для этой системы строится в соответствии с теми же закономерностями, что и конверсионный граф для системы типа 9A. Отличие состоит в наличии дополнительных линий Q_5-Q_6, Q_5-Q_9, Q_6-Q_9, образующихся вследствие пересечения фигуры конверсии с осевым треугольником системы $(NaF)_2-K_2WO_4-BaMoO_4$. Наибольшее число термохимических связей имеет точка пересечения диагоналей четвертой ступени Q_9 (шесть связей) (см. рис. 5,*b*). Точки Q_5 и Q_6, моделирующие реакции второй ступени, имеют по 4 термохимических связей, по три связи у точек Q_7 и Q_8, соответствующих реакциям третьей ступени, и по две связи — у точек Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, моделирующих реакции первой ступени.

Для каждой точки фигуры конверсии может быть составлена химическая реакция превращения солей, расположенных в вершинах метастабильных фигур, в соли, расположенные в вершинах стабильных фигур. Чтобы проследить конверсию в пятикомпонентных взаимных системах из девяти солей, Радищев [2] предложил особые диаграммы, которые могут быть построены следующим образом: каждую из пересекающихся друг с другом трехмерных фигур (пирамиду и сфеноид) проектируют на плоскость пересечения обоих пространств ‡ (получается квадрат конверсии, рис. 9). На полученной таким образом плоской фигуре метастабильные диа-

Таблица 10. Точки полной конверсии и термохимические соотношения для системы $K,Ba,Na//F,MoO_4,WO_4$.

Точка	Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция: ступень	Реакция: Q, кДж·(моль экв)$^{-1}$
1	$Ba,Na//MoO_4,WO_4$	$Na_2WO_4 + BaMoO_4$	I	$Q_1 = 1.67$
2	$K,Ba//F,MoO_4$	$BaF_2 + K_2MoO_4$	I	$Q_2 = 2.51$
3	$Na,K//MoO_4,WO_4$	$K_2WO_4 + Na_2MoO_4$	I	$Q_3 = 12.34$
4	$Ba,Na//F,WO_4$	$BaWO_4 + (NaF)_2$	I	$Q_4 = 19.04$
5	$K,Ba//MoO_4,WO_4$	$K_2WO_4 + BaMoO_4$	II	$Q_5 = Q_1 + Q_3 = 14.01$
6	$Ba,Na//F,MoO_4$	$(NaF)_2 + BaMoO_4$	II	$Q_6 = Q_1 + Q_4 = 20.71$
7	$K,Na//F,MoO_4$	$(NaF)_2 + K_2MoO_4$	III	$Q_7 = Q_1 + Q_2 + Q_4 = 23.22$
8	$K,Ba//F,WO_4$	$BaF_2 + K_2WO_4$	III	$Q_8 = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 16.52$
9	$K,Na//F,WO_4$	$(NaF)_2 + K_2WO_4$	IV	$Q_9 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 35.56$

‡ Фигуры находятся в разных трехмерных пространствах, входящих в данное четырехмерное пространство.

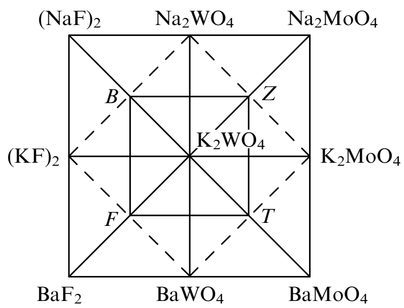


Рис. 9. Конверсионный квадрат $B-Z-T-F$ (часть фигуры конверсии) пятикомпонентной взаимной системы Na,K,Ba//F,MoO$_4$,WO$_4$ типа 9B.

гонали изображают штриховыми линиями, стабильные — сплошными линиями.

Для системы K,Ba,Na//F,MoO$_4$,WO$_4$ таким методом получен один из квадратов конверсии секущих тетраэдров $B-Z-T-F$ (см. рис. 9), образованный при пересечении метастабильного сфеноида $(KF)_2-Na_2WO_4-K_2MoO_4-BaWO_4$ и стабильной пирамиды $(NaF)_2-Na_2MoO_4-BaMoO_4-BaF_2-K_2WO_4$.

Уравнение для центральной точки квадрата конверсии $B-Z-T-F$ имеет вид

$$2\,(KF)_2 + 2\,Na_2WO_4 + 2\,K_2MoO_4 + 2\,BaWO_4 = \quad (7)$$
$$= (NaF)_2 + BaF_2 + BaMoO_4 + Na_2MoO_4 + 4\,K_2WO_4.$$

В правой части присутствует метастабильная пара солей, реагирующая по уравнению

$$BaF_2 + Na_2MoO_4 = (NaF)_2 + BaMoO_4. \quad (8)$$

После суммирования процессов (7) и (8) имеем

$$2\,(KF)_2 + 2\,Na_2WO_4 + 2\,K_2MoO_4 + 2\,BaWO_4 = \quad (9)$$
$$= 2\,(NaF)_2 + 4\,K_2WO_4 + BaMoO_4.$$

В результате обменных реакций получены соли, образующие стабильный осевой треугольник.

в. Система Li,Na,K//Cl,Br,SO$_4$ (тип 9C)

Рассмотрим методику построения фигуры конверсии на основании ступеней стабильных диагоналей на примере системы Li,Na,K//Cl,Br,SO$_4$ (см. рис. 6).

Тепловые эффекты реакций второй ступени, в которых образуются стабильные пары $Na_2SO_4 + (KBr)_2$ (Q_5), $(LiCl)_2 + (KBr)_2$ (Q_6), $Li_2SO_4 + (KCl)_2$ (Q_7), $Li_2SO_4 + (NaBr)_2$ (Q_8), складываются из двух эффектов, а тепловой эффект реакции четвертой ступени (стабильная пара $Li_2SO_4 + (KBr)_2$ (Q_9)) — из четырех (табл. 11). Поэтому конверсионная точка, отвечающая реакции второй ступени, должна иметь три связи: две с точками конверсии, моделирующими реакции первой ступени, и одну с точкой Q_9. Ниже приведены термохимические связи для четырех точек полной конверсии.

Точка полной конверсии	Термохимические связи
Q_5	Q_1-Q_5, Q_3-Q_5, Q_5-Q_9
Q_6	Q_2-Q_6, Q_3-Q_6, Q_6-Q_9
Q_7	Q_1-Q_7, Q_4-Q_7, Q_7-Q_9
Q_8	Q_2-Q_8, Q_4-Q_8, Q_8-Q_9

Конверсионный граф, представленный на рис. 6,*b*,*c*, построен на основании термохимических соотношений таким образом, что центральная конверсионная точка Q_9 соединена с точками пересечения диагоналей второй ступени

Таблица 11. Точки полной конверсии и термохимические соотношения для системы Li,Na,K//Cl,Br,SO$_4$.

Точка	Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция: ступень	Реакция: Q, кДж·(моль экв)$^{-1}$
1	K,Na//Cl,SO$_4$	$Na_2SO_4 + (KCl)_2$	I	$Q_1 = 3.56$
2	Li,Na//Cl,Br	$(LiCl)_2 + (NaBr)_2$	I	$Q_2 = 6.69$
3	Na,K//Cl,Br	$(KBr)_2 + (NaCl)_2$	I	$Q_3 = 7.53$
4	Li,Na//Cl,SO$_4$	$Li_2SO_4 + (NaCl)_2$	I	$Q_4 = 26.78$
5	K,Na//Br,SO$_4$	$Na_2SO_4 + (KBr)_2$	II	$Q_5 = Q_1 + Q_3 = 11.09$
6	Li,K//Cl,Br	$(LiCl)_2 + (KBr)_2$	II	$Q_6 = Q_2 + Q_3 = 14.22$
7	Li,K//Cl,SO$_4$	$Li_2SO_4 + (KCl)_2$	II	$Q_7 = Q_1 + Q_4 = 30.34$
8	Li,Na//Br,SO$_4$	$Li_2SO_4 + (NaBr)_2$	II	$Q_8 = Q_2 + Q_4 = 33.47$
9	Li,K//Br,SO$_4$	$Li_2SO_4 + (KBr)_2$	IV	$Q_9 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 44.56$

(точки Q_5, Q_6, Q_7, Q_8) и с точками конверсии, отвечающими реакциям первой ступени (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) по диагонали квадрата конверсии.

Основной термохимический каркас фигуры конверсии секущих тетраэдров систем из девяти солей любого типа можно также построить на основании фигур конверсии четырехкомпонентных взаимных систем из шести солей, входящих в данную пятикомпонентную систему ряда 3//3. Линии конверсии четырехкомпонентных взаимных систем, входящих в систему Li,Na,K//Cl,Br,SO$_4$, следующие:

Система	Линия конверсии
Na,K//Cl,Br,SO$_4$	$Q_1-Q_5-Q_3$
Li,K//Cl,Br,SO$_4$	$Q_6-Q_9-Q_7$
Li,Na//Cl,Br,SO$_4$	$Q_2-Q_8-Q_4$
Li,Na,K//Cl,Br	$Q_3-Q_6-Q_2$
Li,Na,K//Cl,SO$_4$	$Q_4-Q_7-Q_1$
Li,Na,K//Br,SO$_4$	$Q_8-Q_9-Q_5$

Линии, указанные выше, являются наружными ребрами графа и внутренними линиями, делящими фигуру на четыре малых квадрата.

Фигура конверсии пятикомпонентной системы типа 9C (см. рис. 6,*b*,*c*) содержит девять вершин (по числу тройных взаимных систем, входящих в пятикомпонентную систему) и 14 линий, 12 из которых представляют собой элементы фигур конверсии всех шести взаимных систем из шести солей, входящих в данную пятикомпонентную систему. Две линии, исходящие из центральной точки квадрата (точка пересечения самой стабильной диагонали IV ступени с соответствующей ей метастабильной диагональю), являются особыми линиями (Q_9-Q_1 и Q_9-Q_2, рис. 6,*b*; Q_3-Q_9 и Q_4-Q_9, рис. 6,*c*). Эти линии совместно с линией конверсии базисных элементов пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей типа 9C делят стабильный и метастабильный осевые треугольники на четыре треугольника.

г. Система Na,K,Ca//F,Cl,WO$_4$ (тип 9D)

Рассмотрим построение фигуры конверсии топологического типа D на примере системы Na,K,Ca//F,Cl,WO$_4$, термохимические характеристики которой и солевой состав для элементов конверсии приведены в табл. 12 и 13 соответственно, а на рис. 7,*a* представлена фигура конверсии секущих тетраэдров. Конверсионный граф этой системы состоит из трех конверсионных плоскостей и двух конверсионных треугольников:

Таблица 12. Термохимические соотношения для пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей Na,K, Ca//F,Cl,WO$_4$ типа 9D.

Метастабильная пара солей	Стабильная пара солей	Реакция	
		ступень	Q, кДж·(моль экв)$^{-1}$
$CaF_2 + Na_2WO_4$	$CaWO_4 + (NaF)_2$	I	$Q_1 = 12.636$
$Na_2WO_4 + (KCl)_2$	$K_2WO_4 + (NaCl)_2$	I	$Q_2 = 22.720$
$(KF)_2 + (NaCl)_2$	$(NaF)_2 + (KCl)_2$	I	$Q_3 = 32.342$
$K_2WO_4 + CaCl_2$	$CaWO_4 + (KCl)_2$	I	$Q_4 = 40.710$
$CaWO_4 + (KF)_2$	$K_2WO_4 + CaF_2$	I	$Q_5 = 42.426$
$(NaF)_2 + CaCl_2$	$CaF_2 + (NaCl)_2$	I	$Q_6 = 50.794$
$Na_2WO_4 + (KF)_2$	$K_2WO_4 + (NaF)_2$	II	$Q_7 = Q_2 + Q_3 = Q_1 + Q_5 = 55.062$
$Na_2WO_4 + CaCl_2$	$CaWO_4 + (NaCl)_2$	II	$Q_8 = Q_2 + Q_4 = Q_1 + Q_6 = 63.430$
$(KF)_2 + CaCl_2$	$CaF_2 + (KCl)_2$	II	$Q_9 = Q_4 + Q_5 = Q_3 + Q_6 = 83.136$

9–6–8–4, *2–7–1–8*, *9–3–7–5*, *3–4–1*, *2–6–5*. Каждый конверсионный квадрат обязательно включает две точки пересечения диагоналей второй ступени и две точки пересечения диагоналей первой ступени (как известно, для типа 9D характерно наличие шести диагоналей первой ступени и трех диагоналей второй ступени (см. табл. 12)). Вершины конверсионных треугольников *3–4–1* и *2–6–5* являются точками пересечения диагоналей первой ступени. Конверсионные квадраты (основной каркас фигуры конверсии) этой системы ничем не отличаются от конверсионных квадратов системы типа 9E. Особыми в фигуре конверсии системы Na,K,Ca//F,Cl,WO$_4$ являются шесть внутренних линий: *3–4*, *3–1*, *4–1*, *2–5*, *2–6*, *5–6*. Они моделируют реакции обмена, протекающие в пятикомпонентной взаимной системе из девяти солей, и пересекают плоскости стабильных базисных треугольников $CaWO_4 - (NaF)_2 - (KCl)_2$ и $CaF_2 - K_2WO_4 - (NaCl)_2$.

Точки пересечения диагоналей второй ступени имеют по четыре термохимические связи. Такое же число связей имеют и точки пересечения диагоналей первой ступени: *1–7*, *2–7*, *3–7*, *5–7*, *1–8*, *2–8*, *4–8*, *6–8*, *3–9*, *4–9*, *5–9*, *6–9* (см. рис. 7,*a*). Эти 12 линий образуют общий для двух типов 9D ⇄ 9E каркас фигуры конверсии. Солевые составы, входящие в термохимический каркас фигуры конверсии типа 9D ⇄ 9E, относятся к четырехкомпонентным взаимным системам.

Особые линии конверсии *2–5–6* и *1–3–4* моделируют соответственно солевые составы NaCl, K_2WO_4, CaF_2 и NaCl, KCl, $CaWO_4$ в системе Na,Ca,K//F,Cl,WO$_4$.

Итак, фигура конверсии секущих тетраэдров пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей типа 9D представляет собой граф, включающий девять точек полной конверсии тройных взаимных систем, 12 линий (ребер), отвечающих солевым композициям из шести солей, и шесть особых внутренних линий, моделирующих взаимодействие в системе из девяти солей.

Таблица 13. Солевой состав для элементов конверсии системы Na,K,Ca//F,Cl,WO$_4$ типа 9D.

Система	Элемент конверсии	Солевой состав
Na,Ca,K//F,WO$_4$	*1–7*	NaF, K_2WO_4, $CaWO_4$
Na,Ca//F,Cl,WO$_4$	*1–8*	NaF, NaCl, $CaWO_4$
Na,K//F,Cl,WO$_4$	*2–7*	NaF, NaCl, K_2WO_4
Na,Ca,K//Cl,WO$_4$	*2–8*	NaCl, K_2WO_4, $CaWO_4$
Na,Ca,K//F,Cl	*3–9*	NaF, KCl, CaF_2
Ca,K//F,Cl,WO$_4$	*4–9*	CaF_2, KCl, $CaWO_4$
Ca,K//F,Cl,WO$_4$	*5–9*	KCl, K_2WO_4, CaF_2
Na,Ca,K//F,Cl	*6–9*	NaCl, KCl, CaF_2
Na,K//F,Cl,WO$_4$	*3–7*	NaF, KCl, K_2WO_4
Na,Ca,K//F,WO$_4$	*5–7*	NaF, K_2WO_4, CaF_2
Na,Ca,K//Cl,WO$_4$	*4–8*	NaCl, KCl, $CaWO_4$
Na,Ca//F,Cl,WO$_4$	*6–8*	CaF_2, NaCl, $CaWO_4$

д. Система Na,Ba,Fe//Cl,S,SO$_4$ (тип 9E)

Фигура конверсии взаимных систем ряда 3//3 топологического типа 9E представляет собой девятивершинный граф (см. рис. 7,*b*).

Вершинами графа служат девять точек полной конверсии тройных взаимных систем, ребрами — 12 линий конверсии четырехкомпонентных взаимных систем из шести солей, составляющих основной термохимический каркас фигуры; шесть треугольных плоскостей представляют собой сечения призмы состава пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей. Особыми внутренними линиями трех квадратов конверсии являются диагонали *8–7*, *9–8*, *7–9*, пересекающие плоскость осевого стабильного треугольника.

Термохимической характеристикой систем типа 9E является наличие девяти диагоналей, из которых шесть — диагонали первой ступени и три — диагонали второй ступени. Тепловые эффекты реакции второй ступени могут выражаться как суммы тепловых эффектов реакций первой ступени:

$$Q_1 + Q_3 = Q_2 + Q_4,$$

$$Q_1 + Q_6 = Q_5 + Q_4,$$

$$Q_2 + Q_6 = Q_3 + Q_5.$$

Из этих равенств следует

$$Q_6 - Q_5 = Q_4 - Q_1 = Q_3 - Q_2,$$

т.е. тепловые эффекты для шести диагоналей должны быть связаны следующим условием: разности трех пар тепловых эффектов должны быть равны между собой. Например, для системы Na,Ba,Fe//Cl, S,SO$_4$ имеем

$$Q_6 - Q_5 = 89.12 - 85.56 = 3.56 \text{ кДж}\cdot(\text{моль экв})^{-1},$$

$$Q_4 - Q_1 = 10.04 - 6.48 = 3.56 \text{ кДж}\cdot(\text{моль экв})^{-1},$$

$$Q_3 - Q_2 = 11.72 - 8.16 = 3.56 \text{ кДж}\cdot(\text{моль экв})^{-1}.$$

Основные термохимические характеристики системы Na,Ba,Fe//Cl,S,SO$_4$ типа 9E приведены в табл. 14. Конверсионный граф системы типа 9E состоит из трех конверсионных квадратов, разделенных диагоналями на шесть треугольников. Диагонали конверсионных квадратов — это линии *7–8*, *8–9*, *7–9*, которые отвечают соответственно

Таблица 14. Точки полной конверсии и термохимические соотношения для системы Na,Ba,Fe//Cl,S,SO$_4$.

Точка	Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция	
			ступень	Q, кДж·(моль·экв)$^{-1}$
1	Na,Fe//Cl,SO$_4$	$(NaCl)_2 + FeSO_4$	I	$Q_1 = 6.48$
2	Ba,Na//S,SO$_4$	$Na_2S + BaSO_4$	I	$Q_2 = 8.16$
3	Ba,Fe//Cl,SO$_4$	$BaSO_4 + FeCl_2$	I	$Q_3 = 11.72$
4	Na,Ba//Cl,S	$(NaCl)_2 + BaS$	I	$Q_4 = 10.04$
5	Ba,Fe//Cl,S	$BaCl_2 + FeS$	I	$Q_5 = 85.56$
6	Na,Fe//S,SO$_4$	$Na_2SO_4 + FeS$	I	$Q_6 = 89.12$
7	Na,Ba//Cl,SO$_4$	$(NaCl)_2 + BaSO_4$	II	$Q_7 = Q_2 + Q_4 = Q_1 + Q_3 = 18.20$
8	Na,Fe//Cl,S	$(NaCl)_2 + FeS$	II	$Q_8 = Q_5 + Q_4 = Q_1 + Q_6 = 95.60$
9	Ba,Fe//S,SO$_4$	$BaSO_4 + FeS$	II	$Q_9 = Q_2 + Q_6 = Q_3 + Q_5 = 97.28$

солевым пáрам $FeS + (NaCl)_2$, $FeS + BaSO_4$, $(NaCl)_2 + BaSO_4$. Эти линии пересекают стабильный осевой треугольник $(NaCl)_2 - FeS - BaSO_4$ и характеризуют химическое взаимодействие в собственно пятикомпонентной взаимной системе Na,Ba,Fe//Cl,S,SO_4. Точки конверсии *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6*, отвечающие реакциям первой ступени, по две входят в каждый из конверсионных квадратов и имеют по две термохимические связи с точками конверсии, моделирующими реакцию второй ступени. Например, квадрат конверсии *4–9–6–8* включает точки конверсии *4* и *6* (реакции первой ступени), соединяющиеся с точками *8* и *9* (реакции второй ступени).

Точки *7*, *8* и *9* имеют по шесть термохимических связей: четыре связи с точками, моделирующими реакции первой ступени, и по две связи между собой. Точки, отвечающие реакциям второй ступени, должны соединяться с другими точками — точками конверсии реакций первой ступени. Так, точка *9* соединяется с точками *3* и *5* (точки пересечения диагоналей первой ступени $BaCl_2 + FeS$ (Q_5) и $BaSO_4 + FeCl_2$ (Q_3)), а точка *8* — с точками *1* и *4* (точки пересечения диагоналей первой ступени $FeSO_4 + (NaCl)_2$ (Q_1) и $(NaCl)_2 + BaS$ (Q_4)). И наконец, точка *7*, соответствующая реакции второй ступени, по которой образуется пара $(NaCl)_2 + BaSO_4$ (Q_7), соединяется с точками *1* и *2* конверсионного квадрата *2–7–1–8* и с точками *3* и *5* конверсионного квадрата *9–3–7–5*. Все эти построения обусловлены термохимическими зависимостями реакций второй ступени от реакций первой ступени. Например, тепловой эффект реакции второй ступени, по которой образуется пара $BaSO_4 + FeS$, равен сумме тепловых эффектов реакций первой ступени (см. табл. 14) Q_5 (стабильная пара $BaCl_2 + FeS$) и Q_3 (стабильная пара $BaSO_4 + FeCl_2$)

$$Q_9 = Q_5 + Q_3 = 85.56 + 11.72 = 97.28 \text{ кДж}\cdot(\text{моль экв})^{-1}.$$

Вместе с тем он связан с другими тепловыми эффектами реакций первой ступени, по которым образуются пáры $BaSO_4 + Na_2S$ (Q_2) и $Na_2SO_4 + FeS$ (Q_6)

$$Q_9 = Q_2 + Q_6 = 8.16 + 89.12 = 97.28 \text{ кДж}\cdot(\text{моль экв})^{-1}.$$

Аналогично, тепловой эффект реакции второй ступени, приводящей к образованию пары $(NaCl)_2 + FeS$ (Q_8), равен сумме тепловых эффектов реакций первой ступени: $(NaCl)_2 + BaS$ (Q_4) и $BaCl_2 + FeS$ (Q_5), а также $(NaCl)_2 + FeSO_4$ (Q_1) и $Na_2SO_4 + FeS$ (Q_6)

$$Q_8 = Q_4 + Q_5 = Q_1 + Q_6 = 10.04 + 85.56 =$$
$$= 6.48 + 89.12 = 95.60 \text{ кДж}\cdot(\text{моль экв})^{-1}.$$

Аналогично для Q_7 можно написать

$$Q_7 = Q_2 + Q_4 = Q_1 + Q_3 = 8.16 + 10.04 =$$
$$= 6.48 + 11.72 = 18.20 \text{ кДж}\cdot(\text{моль экв})^{-1}.$$

Рассмотренные методы построения фигур конверсии секущих элементов пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей разных термохимических типов просты, наглядны, доступны и не требуют сложных приемов многомерной геометрии.

Общий алгоритм построения фигур конверсии секущих тетраэдров пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей разных термохимических типов можно сформулировать следующим образом:[8]

1) нахождение стабильных диагоналей в тройных взаимных системах на основании тепловых эффектов реакций обмена;

2) определение ступеней реакций и слагающих их тепловых эффектов;

3) установление термохимического типа системы;

4) нахождение чисел термохимических связей для каждой точки полной конверсии, отвечающей диагонали соответствующей ступени, на основании термохимических соотношений в системе;

5) соединение девяти точек полной конверсии тройных взаимных систем, соответствующих пересечению диагоналей стабильного и метастабильного комплексов системы, в соответствии с числом термохимических функциональных связей, выявленных для каждой конверсионной точки.

3. Матричный метод построения фигур конверсии

Термохимический метод прост, но требует определения ступеней стабильных диагоналей, что не всегда возможно ввиду отсутствия надежных значений энтальпий образования солей. Поэтому возникла необходимость разработки способа, лишенного этого недостатка. Наиболее наглядный способ построения фигур конверсии секущих элементов — матричный.[8, 32, 33] При использовании этого способа не требуется численного значения теплового эффекта реакции обмена, достаточно лишь знать, какая пара солей более стабильна для построения фигуры конверсии для взаимных систем ряда $2//n$ ($n//2$) по матрицам взаимных пар солей. Наличие (или отсутствие) единиц в клетках матриц взаимных пар солей определяет искомые термохимические соотношения.

В тройной взаимной системе A,B//X,Y стабильная диагональ в четырехклеточной матрице обозначена единицей. Точка конверсии такой системы получается при пересечении диагоналей AX – BY и AY – BX, занимающих соответственно клетки 2 и 3. Поскольку точка конверсии принадлежит как стабильной, так и метастабильной диагонали, то ее можно поместить как в клетку 2, так и в клетку 3. Но для удобства построения будем изображать точку полной конверсии тройной взаимной системы в клетке, занимаемой стабильной диагональю, т.е. в клетке с единицей.

	BX	BY
AX	1) 0	2) 0
AY	3) 1	4) 0

В матрице взаимных пар солей четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей три клетки заняты единицами. Стабильная пара солей, т.е. единица, стоящая на пересечении строки и столбца с двумя единицами, образует стабильную диагональ второй ступени. Остальные две пары солей, обозначенные единицами, являются диагоналями первой ступени.

	BX	BY	BZ
AX	0	0	1
AY	1	0	1
AZ	0	0	0

Построение фигуры конверсии проводят следующим образом: в клетках, занимаемых единицами, ставят точки, которые соответствуют точкам полной конверсии тройных взаимных систем. Затем точки соединяют прямыми линиями, исходящими из точки, соответствующей диагонали второй ступени.

Рассмотрим построение фигуры конверсии секущих элементов для более сложных систем ряда $2//n$, например для пятикомпонентных взаимных систем из восьми солей. Такая система изображается матрицей, состоящей из 16 клеток, в шести клетках стоят единицы, соответствующие стабильным диагоналям тройных взаимных систем. Матрица взаимных пар солей для системы Li,Na//Cl,Br,NO_3,SO_4 приведена на рис. 8.

Для удобства построения фигуру конверсии соли в матрице располагают таким образом, чтобы в первой строке были три единицы, во второй — две и в третьей — одна единица, т.е. по возрастанию стабильности солей верхнего ряда и по уменьшению стабильности солей левого столбца. При этом единица в четвертой клетке соответствует диагонали третьей ступени, единицы в третьей и восьмой клетках — диагоналям второй ступени, остальные единицы соответствуют диагоналям первой ступени (см. рис. 8).

Фигуры конверсии получаются при последовательном соединении точек, проставленных в клетках с единицами. Точку конверсии, соответствующую пересечению стабильной диагонали третьей ступени с ее метастабильной парой, соединяют прямыми линиями с точками в клетках, занимаемых диагоналями второй ступени. Последние точки в свою очередь соединяют с точкой в клетке с диагональю первой ступени. Таким образом, при соединении линиями четырех точек, расположенных в клетках верхнего правого угла матрицы, формируется часть фигуры конверсии в виде четырехугольника. Треугольники образуются при соединении точек, находящихся в первой строке и последнем столбце матрицы соответственно. Порядок соединения точек можно представить следующей схемой. Четырехугольная часть фигуры конверсии — *3 → 4 → 8 → 7 → 3*; первый треугольник — *2 → 3* и *2 → 4*; второй треугольник — *8 → 12* и *4 → 12*. При указанном расположении единиц и нулей в матрице фигура конверсии всегда будет иметь вид, представленный на рис. 8.

Построение фигуры конверсии может быть выполнено другим способом. Рассмотрим его на примере той же системы из восьми солей Li,Na//Cl,Br,NO_3,SO_4 .

1. Записывают матрицы взаимных пар солей, составляющих четырехкомпонентные взаимные системы из шести солей.

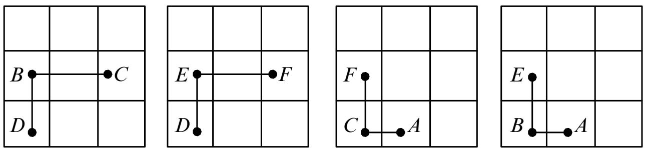
	NaBr	Na_2SO_4	NaCl
LiBr	0	0	0
Li_2SO_4	1	0	1
LiCl	1	1	0

	NaBr	$NaNO_3$	NaCl
LiBr	0	0	0
$LiNO_3$	1	0	1
LiCl	1	1	0

	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4
LiCl	0	0	0
$LiNO_3$	1	0	1
Li_2SO_4	1	1	0

	NaBr	$NaNO_3$	Na_2SO_4
LiBr	0	0	0
$LiNO_3$	1	0	1
Li_2SO_4	1	1	0

2. В матрицах строят фигуру конверсии для каждой четырехкомпонентной взаимной системы, соединяя точки, отвечающие единицам в строках и столбцах.



3. Найденные фигуры конверсии переносят в матрицу пятикомпонентной взаимной системы из восьми солей. Искомая фигура конверсии системы Li,Na//Cl,Br,NO_3,SO_4 получается автоматически.

Такой способ особенно удобен для построения фигур конверсии шестикомпонентных и более сложных систем ряда 2//*n* (*n*//2), так как намного упрощает установление термохимических соотношений.

Предлагаемый алгоритм применим только к многокомпонентным системам одного термохимического типа, а именно, для систем ряда 2//*n* (*n*//2). Для систем из девяти солей ряда 3//3 следует рассмотреть три матрицы ряда 2//3 (3//2), входящих в данную пятикомпонентную систему.[32]

Фигуры конверсии для разных термохимических типов пятикомпонентных взаимных систем различны, поэтому и алгоритмы построения тоже будут различаться.

Рассмотрим методику построения на примере системы Ba,K,Na//F,MoO_4,WO_4 (термохимический тип B ⇄ A), термохимические соотношения для которой приведены в табл. 15.

Указанная система включает по три четырехкомпонентные взаимные системы ряда 3//2 (Na,K,Ba//F,WO_4; Na,K,Ba//F,MoO_4; Na,K,Ba//MoO_4,WO_4) и ряда 2//3 (Na,Ba//F,MoO_4,WO_4; K,Ba//F,MoO_4,WO_4; Na,K//F,MoO_4,WO_4). Матрицы взаимных пар солей и матрицы фигур конверсии для них приведены ниже (в скобках в матрицах взаимных пар солей стоят номера точек матрицы фигур конверсии).[11]

Записываем таблицу-матрицу, состоящую из 9 столбцов и 9 строк, и вносим в них единицы из матриц фигур конверсии. Конверсионный граф, соответствующий этой матрице, относится к топологическому типу 9B (рис. 10).

	Z	*K*	*E*	*D*	*T*	*C*	*F*	*A*	*B*
Z(*1*)	0	0	0	0	1	0	0	0	1
K(*2*)	0	0	0	0	0	0	1	1	0
E(*3*)	0	0	0	0	1	1	0	0	0
D(*4*)	0	0	0	0	0	1	0	0	1
T(*5*)	1	0	1	0	0	1	1	0	1
C(*6*)	0	0	1	1	0	0	0	1	1
F(*7*)	0	1	0	0	1	0	0	1	1
A(*8*)	0	0	0	0	0	1	1	0	1
B(*9*)	1	0	0	1	1	1	1	1	0

Матрицы взаимных пар солей

	Na_2WO_4	K_2WO_4	$BaWO_4$
NaF	0	1(9)	1(1)
KF	0	0	0
BaF_2	0	1(7)	0

	Na_2MoO_4	K_2MoO_4	$BaMoO_4$
NaF	0	1(8)	1(5)
KF	0	0	0
BaF_2	0	1(2)	0

	Na_2WO_4	K_2WO_4	$BaWO_4$
Na_2MoO_4	0	1(4)	0
K_2MoO_4	0	0	0
$BaMoO_4$	1(3)	1(6)	0

	BaF_2	$BaMoO_4$	$BaWO_4$
NaF	0	1(5)	1(1)
Na_2MoO_4	0	0	0
Na_2WO_4	0	1(3)	0

	BaF_2	$BaMoO_4$	$BaWO_4$
KF	0	0	0
K_2MoO_4	1(2)	0	0
K_2WO_4	1(7)	1(6)	0

	KF	K_2MoO_4	K_2WO_4
NaF	0	1(8)	1(9)
Na_2MoO_4	0	0	1(4)
Na_2WO_4	0	0	0

Матрицы фигур конверсии

	1	7	9
1	0	0	1
7	0	0	1
9	1	1	0

	2	5	7
2	0	0	1
5	0	0	1
7	1	1	0

	3	4	6
3	0	0	1
4	0	0	1
6	1	1	0

	1	3	5
1	0	0	1
3	0	0	1
5	1	1	0

	2	6	8
2	0	0	1
6	0	0	1
8	1	1	0

	4	8	9
4	0	0	1
8	0	0	1
9	1	1	0

Таблица 15. Точки полной конверсии и термохимические соотношения для системы Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4.

Точка	Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция	
			ступень	Q, кДж · (моль экв)$^{-1}$
1	Na,Ba//F,WO_4	$(NaF)_2 + BaWO_4$	I	$Q_4 = 19.04$
2	K,Ba//F,MoO_4	$K_2MoO_4 + BaF_2$	I	$Q_2 = 2.51$
3	Na,Ba// MoO_4,WO_4	$Na_2WO_4 +$ $+ BaMoO_4$	I	$Q_1 = 1.67$
4	Na,K// MoO_4,WO_4	$Na_2MoO_4 +$ $+ K_2WO_4$	I	$Q_3 = 12.34$
5	Na,Ba//F,MoO_4	$(NaF)_2 + BaMoO_4$	II	$Q_5 = Q_1 + Q_4 = 20.71$
6	K,Ba// MoO_4,WO_4	$K_2WO_4 +$ $+ BaMoO_4$	II	$Q_6 = Q_1 + Q_3 = 14.01$
7	K,Ba//F,WO_4	$BaF_2 + K_2WO_4$	III	$Q_7 = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 16.52$
8	K,Na//F,MoO_4	$(NaF)_2 + K_2MoO_4$	III	$Q_8 = Q_1 + Q_2 + Q_4 = 23.22$
9	K,Na//F,WO_4	$(NaF)_2 + K_2WO_4$	IV	$Q_9 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 35.56$

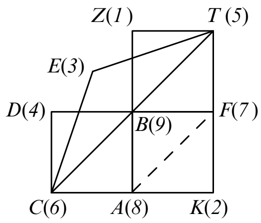


Рис. 10. Фигура конверсии пятикомпонентной взаимной системы Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4 типа 9B.

Таблица 16. Термохимические характеристики пятикомпонентной взаимной системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 типа 9C.

Тройная взаимная система	Стабильная пара солей	Реакция	
		ступень	Q
Ag,Li//Cl,SO_4	$AgCl + Li_2SO_4$	IV	$Q_9 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_8 + Q_7 = Q_5 + Q_6$
Ag,Na//Cl,SO_4	$AgCl + Na_2SO_4$	II	$Q_8 = Q_3 + Q_4$
Li,Na//Cl,SO_4	$NaCl + Li_2SO_4$	II	$Q_7 = Q_1 + Q_2$
Ag,Li//Cl,NO_3	$AgCl + LiNO_3$	II	$Q_6 = Q_2 + Q_4$
Ag,Na//Cl,NO_3	$AgCl + NaNO_3$	I	Q_4
Li,Na//Cl,NO_3	$NaCl + LiNO_3$	I	Q_2
Ag,Li//NO_3,SO_4	$AgNO_3 + Li_2SO_4$	II	$Q_5 = Q_1 + Q_3$
Ag,Na//NO_3,SO_4	$AgNO_3 + Na_2SO_4$	I	Q_3
Li,Na//NO_3,SO_4	$NaNO_3 + Li_2SO_4$	I	Q_1

I

	AgCl	$AgNO_3$	Ag_2SO_4	LiCl	$LiNO_3$	Li_2SO_4	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4
AgCl	0	0	0	0	1	1	0	1	1
$AgNO_3$	0	0	0	0	0	1	0	0	1
Ag_2SO_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LiCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$LiNO_3$	1	0	0	0	0	0	1	0	0
Li_2SO_4	1	1	0	0	0	0	1	1	0
NaCl	0	0	0	0	1	1	0	0	0
$NaNO_3$	1	0	0	0	0	1	0	0	0
Na_2SO_4	1	1	0	0	0	0	0	0	0

II

	AgCl	LiCl	NaCl	$AgNO_3$	$LiNO_3$	$NaNO_3$	Ag_2SO_4	Li_2SO_4	Na_2SO_4
AgCl	0	0	0	0	1	1	0	1	1
LiCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NaCl	0	0	0	0	1	0	0	1	0
$AgNO_3$	0	0	0	0	0	0	0	1	1
$LiNO_3$	1	0	1	0	0	0	0	0	0
$NaNO_3$	1	0	0	0	0	0	0	0	1
Ag_2SO_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Li_2SO_4	1	0	1	1	1	0	0	0	0
Na_2SO_4	1	0	0	1	0	0	0	0	0

Рис. 11. Катионная (I) и анионная (II) матрицы смежности пятикомпонентной взаимной системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4.

Конверсионный граф можно построить матричным методом и по другой методике. При этом исходными данными служат стабильные па́ры солей, которые определяют из диаграммы плавкости (в том случае, если отсутствуют данные по энтальпиям образования солей) тройных взаимных систем. Построение конверсионного графа рассмотрим на примере пятикомпонентной взаимной системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 типа 9C $\rightleftarrows$ 9C′, термохимические данные для которой приведены в табл. 16. В эту систему входят девять тройных взаимных систем, стабильные солевые па́ры для которых установлены по экспериментальным данным.

Строят две матрицы смежности (рис. 11) на основе матриц взаимных пар солей шести взаимных четырехкомпонентных систем, входящих в систему Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4.[33] В одной из них соли размещают по общим катионам (катионная матрица I), в другой — по общим анионам (анионная матрица II). Таким образом получают термохимическую характеристику всех шести четырехкомпонентных взаимных систем, входящих в пятикомпонентную взаимную систему из девяти солей.

Из матриц I и II видно, что соли AgCl и Li_2SO_4 имеют по четыре единицы; $AgNO_3$, $LiNO_3$, NaCl, $NaNO_3$ и Na_2SO_4 — по две единицы; соли Ag_2SO_4 и LiCl — ни одной.

Затем составляют таблицу индексов вершин (табл. 17).

Как известно, этот тип системы характеризуется одной реакцией четвертой ступени, четырьмя реакциями первой ступени и четырьмя реакциями второй ступени. Реакции четвертой ступени отвечает пара солей, имеющих по четыре единицы в матрицах смежности, AgCl – Li_2SO_4 (тепловой эффект реакции Q_9). Па́ры солей, получающихся по реакциям второй ступени, находятся на пересечении строк и столбцов с двумя единицами в клетках матриц смежности I и II — AgCl – Na_2SO_4 (Q_8), NaCl – Li_2SO_4 (Q_7), AgCl – $NaNO_3$ (Q_6), $AgNO_3$ – Li_2SO_4 (Q_5).

Остальные па́ры солей получаются по реакциям первой ступени (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4). Для определения составляющих тепловых эффектов реакций следует рассмотреть подматрицы четырехкомпонентных взаимных систем, выделенные в матрицах смежности I и II. Так, для системы Ag,Li//Cl,NO_3,SO_4 (в верхнем правом углу катионной матрицы) можно записать следующие реакции:

$$AgNO_3 + LiCl = AgCl + LiNO_3 - Q_6$$

$$1/2\,Ag_2SO_4 + LiNO_3 = 1/2\,Li_2SO_4 + AgNO_3 - Q_5$$

$$1/2\,Ag_2SO_4 + LiCl = 1/2\,Li_2SO_4 + AgCl - Q_9$$

Таким образом, $Q_9 = Q_6 + Q_5$.

Из рассмотрения системы Ag,Li,Na//Cl,SO_4 (правая верхняя полуматрица в анионной матрице) следует, что $Q_9 = Q_7 + Q_8$. Точно так же находят остальные соотношения, приведенные в табл. 16.

Далее составляют матрицу фигуры конверсии системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 (рис. 12,*a*). Помимо единиц из матриц I и II в матрицу фигуры конверсии включены две связи *1* – 9 и *9* – *4*, возникшие вследствие пересечения стабильного (AgCl – Li_2SO_4 – $NaNO_3$) и метастабильного (Ag_2SO_4 – LiCl – $NaNO_3$) осевых треугольников сингулярной и неравновесной звезд.

Установив из матрицы фигуры конверсии все необходимые связи, можно построить конверсионный граф пятикомпонентной взаимной системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 типа 9C (рис. 12,*b*).

С помощью матрицы фигуры конверсии можно найти солевой состав секущих тетраэдров и суммарный тепловой эффект для каждого из них.[8] Для этого необходимо провести суммирование по соответствующим строкам матрицы. Например, для квадрата $Q_5 - Q_3 - Q_8 - Q_9$ нужно суммировать строки *5*, *3*, *8* и *9*: $AgNO_3$ – Li_2SO_4 (Q_5), $AgNO_3$ – Na_2SO_4 (Q_3), AgCl – Na_2SO_4 (Q_8), AgCl – Li_2SO_4 (Q_9); солевой состав тетраэдра $AgNO_3$ – Li_2SO_4 – AgCl – Na_2SO_4, суммарный тепловой эффект реакции $Q_9 + Q_8 + Q_5 + Q_3$. Результаты суммирования приведены в табл. 18.

a

	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
1	0	0	0	0	1	0	1	0	1
2	0	0	0	0	0	1	1	0	0
3	0	0	0	0	1	0	0	1	0
4	0	0	0	0	0	1	0	1	1
5	1	0	1	0	0	0	0	0	1
6	0	1	0	1	0	0	0	0	1
7	1	1	0	0	0	0	0	0	1
8	0	0	1	1	0	0	0	0	1
9	1	0	0	1	1	1	1	1	0

b

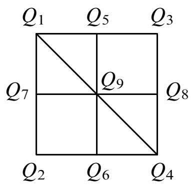


Рис. 12. Матрица фигуры конверсии (*a*) и фигура конверсии (*b*) пятикомпонентной взаимной системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4. *1* — AgCl, *2* — LiCl, *3* — NaCl, *4* — $AgNO_3$, *5* — $LiNO_3$, *6* — $NaNO_3$, *7* — Ag_2SO_4, *8* — Li_2SO_4, *9* — Na_2SO_4; единица и ноль в клетках матрицы указывают соответственно на наличие и отсутствие связи между стабильными па́рами солей из катионной и анионной матриц.

Таблица 17. Таблица индексов вершин для пятикомпонентной взаимной системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 типа 9C.

Металл	Cl	NO_3	SO_4	$\sum$
Ag	4	2	0	6
Li	0	2	4	6
Na	2 [a]	2 [b]	2 [c]	6
$\sum$	6	6	6	18

Примечание. Здесь и на рисунках, приведенных ниже, буквами a, b, c отмечены индексы разных солей одного металла.

Таблица 18. Солевой состав секущих тетраэдров для пятикомпонентной взаимной системы Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4.

Часть фигуры конверсии	Солевой состав тетраэдра	Суммарный тепловой эффект солей тетраэдра
Квадрат $Q_5 - Q_3 - Q_8 - Q_9$	$AgNO_3$ – Li_2SO_4 – Na_2SO_4 – AgCl	$Q_9 + Q_8 + Q_5 + Q_3$
Квадрат $Q_2 - Q_7 - Q_9 - Q_6$	$LiNO_3$ – Li_2SO_4 – NaCl – AgCl	$Q_9 + Q_7 + Q_6 + Q_2$
Треугольник $Q_1 - Q_9 - Q_7$	$NaNO_3$ – Li_2SO_4 – NaCl – AgCl	$Q_9 + Q_7 + Q_1$
Треугольник $Q_1 - Q_5 - Q_9$	$AgNO_3$ – Li_2SO_4 – $NaNO_3$ – AgCl	$Q_9 + Q_5 + Q_1$
Треугольник $Q_4 - Q_6 - Q_9$	$LiNO_3$ – Li_2SO_4 – $NaNO_3$ – AgCl	$Q_9 + Q_6 + Q_4$
Треугольник $Q_4 - Q_8 - Q_9$	$NaNO_3$ – Li_2SO_4 – Na_2SO_4 – AgCl	$Q_9 + Q_8 + Q_4$

Для практического использования фигуры конверсии не обязательно по матрице смежности строить соответствующий граф; можно полностью исключить геометрические образы, поскольку матрица фигуры конверсии содержит всю необходимую информацию. Так, степень вершины графа определяет не только число связей этой вершины с другими (т.е. число линий конверсии), но и показывает число химических реакций, по которым образуется солевая пара; ступень диагоналей, на пересечении которых находится данная точка конверсии; состав симплексов сингулярной звезды; теплосодержание смесей, отвечающих секущим элементам сингулярной звезды.

a

b_0	$(NaF)_2$	$(KF)_2$	BaF_2
Na_2WO_4	0	0	0
K_2WO_4	1	0	1
$BaWO_4$	1	0	0

b

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

Рис. 13. Конверсионный граф, вписанный в матрицу взаимных пар солей четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Ba//F,WO_4 (*a*), и общий вид матрицы (*b*).

IV. Практическое применение матриц и графов при исследовании сложных систем

Матрицы взаимных пар солей с вписанными в них фигурами конверсии могут быть использованы для нахождения наиболее энергоемких солевых смесей, составляющих симплексы для систем ряда 2//*n* (*n*//2).[8]

По матрице взаимных пар солей с вписанной в нее фигурой конверсии секущих элементов можно судить о термохимических соотношениях в системе, т.е. определять ступени реакций, по которым образуются соответствующие солевые па́ры. Можно легко установить, какой из симплексов будет наиболее энергоемким: чем больше единиц в матрице содержат элементы фигуры конверсии, из которых получен симплекс, тем выше будет суммарное теплосодержание единой солевой смеси, а следовательно, больше все остальные энергетические характеристики.

Из фигуры конверсии, вписанной в матрицу взаимных пар солей, можно определить все симплексы сингулярной звезды системы, т.е. осуществить триангуляцию без использования приемов многомерной геометрии.

1. Построение сингулярных звезд секущих тетраэдров систем ряда 2//*n* (*n*//2)

Рассмотрим определение симплексов по фигуре конверсии, вписанной в каноническую матрицу типа b_0 взаимных пар солей,[11] на примере системы из фторидов и вольфраматов натрия, калия и бария (рис. 13). В системе Na,K,Ba//F,WO_4 стабильными па́рами являются $BaF_2 + K_2WO_4$, $(NaF)_2 + BaWO_4$ и $K_2WO_4 + (NaF)_2$. Две первые пары образуются по реакциям первой ступени, а последняя — по реакции второй ступени. Им соответствуют единицы, стоящие в клетках. В клетках с единицами ставим точки и соединяем их сплошными линиями. Это и будет фигура конверсии данной системы, вписанная в матрицу (рис. 13,*a*). При анализе фигуры конверсии системы прежде всего находим секущие симплексы — треугольники.

Вершины первого треугольника определяют по строке, включающей одну из линий a_{21}, a_{23}. Это строка вольфрамата калия, который образует стабильные па́ры с фторидами натрия и бария.

Таким образом, один из стабильных треугольников будет $K_2WO_4-(NaF)_2-BaF_2$. Вершины соответствующего ему метастабильного треугольника — соли, расположенные в клетках с нулями, симметричных клеткам с единицами относительно нулевой диагонали. Так, клетке с единицей a_{21} симметрична клетка с нулем a_{12}, а клетке a_{23} — клетка a_{32}. Отсюда следует, что паре $K_2WO_4 + (NaF)_2$ соответствует метастабильная пара $Na_2WO_4 + (KF)_2$, а стабильной паре $K_2WO_4 + BaF_2$ — пара $BaWO_4 + (KF)_2$. В результате получаем метастабильный треугольник $Na_2WO_4-(KF)_2-BaWO_4$. Аналогичным образом прочитываем составы стабильного и метастабильного треугольников $K_2WO_4-(NaF)_2-BaWO_4$ и $(KF)_2-Na_2WO_4-BaF_2$ по линии конверсии в столбце матрицы.

Следующий этап — нахождение тетраэдров сингулярной и неравновесной звезд системы. Стабильный тетраэдр-сфеноид определяется солями, соответствующими одновременно всем единицам матрицы (всей фигуре конверсии). Таковым в нашем случае будет тетраэдр $K_2WO_4-(NaF)_2-BaWO_4-BaF_2$. Метастабильный тетраэдр-сфеноид образуют соли, определяющие строку и столбец с тремя или двумя нулями ($BaWO_4-BaF_2-Na_2WO_4-(KF)_2$). Соли, соответствующие общему ребру стабильного и метастабильного тетраэдров-сфеноидов, определяются строкой и столбцом с двумя нулями ($BaWO_4-BaF_2$).

Прямоугольные стабильные тетраэдры соответствуют солям, занимающим клетки всей строки или столбца, через которые проходят линии конверсии. Например, для данной системы это стабильные тетраэдры $K_2WO_4-(KF)_2-(NaF)_2-BaF_2$ (строка) и $(NaF)_2-K_2WO_4-Na_2WO_4-BaWO_4$ (столбец). Метастабильные тетраэдры образуются из столбцов и строк, содержащих соли, которые расположены в клетках с нулями, симметричных клеткам с единицами относительно нулевой диагонали. Так, строке a_{21}, a_{22}, a_{23} симметричен столбец a_{12}, a_{22}, a_{32}, а столбцу a_{11}, a_{21}, a_{31} симметрична строка a_{11}, a_{12}, a_{13}. Отсюда метастабильными тетраэдрами будут $K_2WO_4-(KF)_2-Na_2WO_4-BaWO_4$ и $Na_2WO_4-(NaF)_2-(KF)_2-BaF_2$.

Все элементы стабильного и метастабильного комплексов системы приведены в табл. 19. Результаты, полученные для системы Na,K,Ba//F,WO_4 по предлагаемой методике, хорошо коррелируют с экспериментальными данными.[11]

Таким образом, предлагаемым методом можно быстро и достаточно просто определять секущие элементы сингулярной и неравновесной звезд взаимных систем ряда 2//*n* (*n*//2) без применения сложных геометрических построений. Это в

Таблица 19. Состав симплексов сингулярной и неравновесной звезд для системы Na,K,Ba//F,WO_4.

Секущие элементы		Стабильные ячейки сингулярной звезды	Метастабильные ячейки неравновесной звезды
стабильные	метастабильные		
$(NaF)_2-K_2WO_4-BaWO_4$	$(KF)_2-BaF_2-Na_2WO_4$	$(NaF)_2-K_2WO_4-BaWO_4-BaF_2$	$(KF)_2-Na_2WO_4-BaWO_4-BaF_2$
		$(NaF)_2-Na_2WO_4-BaWO_4-K_2WO_4$	$(KF)_2-Na_2WO_4-BaF_2-(NaF)_2$
$(NaF)_2-K_2WO_4-BaF_2$	$Na_2WO_4-(KF_2)-BaWO_4$	$(KF)_2-NaF-BaF_2-K_2WO_4$	$(KF)_2-K_2WO_4-Na_2WO_4-BaWO_4$

целом повышает экспрессность метода и позволяет изучать многокомпонентные системы (например, из 8, 10 и 12 солей).

Одновременное выявление энергетических характеристик найденных симплексов дает возможность, преобразовав фигуру конверсии в энергетический граф, быстро провести полуколичественную оценку энергоемкости солевых составов в пределах одной системы. Оценку проводят следующим образом: суммируют теплоты плавления солей, входящих в состав тетраэдра, и теплоты реакций обмена, протекающих между солями (с учетом того, эндотермическая это реакция или экзотермическая, что выявляется расчетным или опытным путем по данным ДТА). Если значения теплоты плавления солей близки, то основное различие в энергоемкости солевых смесей обусловлено теплотами реакций. Таким образом, энергоемкость смеси будет зависеть от того, сколько реакций обмена возможно между солями, что легко установить по энергетическим моделям — графам.

Для взаимных систем из шести солей сингулярная звезда состоит из трех тетраэдров, разделенных двумя секущими треугольниками. Наиболее энергоемкой будет солевая смесь, моделируемая, как правило, тетраэдром-сфеноидом, так как его пересекают две конверсионные линии, и, следовательно, его соли участвуют в трех реакциях обмена (в нашем случае тетраэдр-сфеноид $(NaF)_2-BaWO_4-BaF_2-K_2WO_4$). В других тетраэдрах таких реакций по две. Поэтому суммарный тепловой эффект реакции солей тетраэдра-сфеноида равен удвоенной сумме тепловых эффектов реакций первой ступени.

Экспериментально установлено, что эвтектика, находящаяся в тетраэдре-сфеноиде, наиболее энергоемкая.[8] По этой методике были найдены эвтектики в системах из шести солей. Энергоемкость таких эвтектик в 2 раза превысила энергоемкость зарубежных эталонов.[9,10] Они были использованы в качестве теплоаккумулирующих смесей в тепловых химических источниках тока.

2. Конструирование систем с заданным направлением реакций взаимного обмена

На основании анализа матриц взаимных пар солей возможен рациональный выбор солей для получения системы с заданным направлением реакций обмена. Для получения четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей с нужным направлением реакций взаимного обмена выбор солей определяется при помощи сводных таблиц-матриц взаимных пар солей, составленных для определенных групп катионов и анионов.[3]

Если необходимо подобрать ионы для получения системы с наибольшей стабильностью какой-либо соли, то выбирают матрицу, в которой заданная соль имеет две единицы. В этом случае требуемая соль (например, AX) будет образовываться в системе по реакциям

$$AY + BX = AX + BY,$$

$$AZ + BX = AX + BZ.$$

Для создания пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей, в которой заданная соль будет наиболее стабильной, нужно подобрать такую композицию солей, чтобы в двух матрицах из трех, составленных для исходных четырехкомпонентных взаимных систем, заданная соль имела по две единицы в матрице или, по крайней мере, в одной матрице — две единицы, а в другой — одну. Например, требуется подобрать солевой состав из девяти солей с участием галогенидов и сульфатов щелочных металлов, чтобы направление реакций обмена было сдвинуто в сторону образования сульфата лития.

Для решения этой задачи по сводным таблицам-матрицам находят катионы, галогениды которых образуют стабильные па́ры с сульфатом лития. Такому требованию отвечают все катионы элементов первой группы Периодической системы. При ограничении выбора солями лития, натрия и калия для солевой композиции с требуемым направлением реакций обмена можно выбрать смесь хлоридов, бромидов и сульфатов лития, натрия и калия или смесь хлоридов, иодидов и сульфатов этих элементов. В указанных случаях образуются пятикомпонентные взаимные системы из девяти солей: $Li,Na,K//Cl,Br,SO_4$; $Li,Na,K//Cl,I,SO_4$; $Li,Na,K//Br,I,SO_4$.

Кроме сульфата лития в базисный треугольник для систем такого рода будет входить та пара из галогенидов натрия и калия, которая имеет единицу в третьей исходной матрице. Для системы $Li,Na,K//Cl,Br,SO_4$ это пара $KBr-NaCl$, т.е. базисный треугольник будет иметь состав $Li_2SO_4-KBr-NaCl$, что подтверждено экспериментально.[8] Образование сульфата лития происходит по уравнению

$$2\,LiBr + K_2SO_4 + NaCl = Li_2SO_4 + 2\,KBr + NaCl.$$

Соль NaCl имеет поля кристаллизации как в неравновесном, так и в базисном треугольнике (рис. 14).

Конструирование взаимных систем из четырех и пяти компонентов для определенных пар катионов удобно осуществлять, составляя ряды химического взаимодействия (стабильности) солей этих катионов. Например, для систем с участием лития и натрия ряды стабильности соответственно следующие (повышение стабильности слева направо):

LiI, $LiBr$, $LiCl$, $LiNO_3$, Li_2SO_4;

Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaCl$, $NaBr$, NaI.

Для составления четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей с наибольшей стабильностью заданной соли, например нитрата лития, следует выбрать состав из солей, стоящих левее в ряду стабильности, т.е. хлоридов и бромидов, хлоридов и иодидов, бромидов и иодидов. В самом деле, результаты изучения четырехкомпонентной взаимной системы $Li,Na//Cl,Br,NO_3$ показали, что в данной системе соль $LiNO_3$ является самой стабильной даже в присутствии стабильных солей натрия (рис. 15,*a*).

Рассмотрим другой случай, когда требуется изменить направление реакции обмена во взаимной системе $Li,Na//Cl,NO_3,SO_4$ из шести солей в сторону образования сульфата натрия.

Матрица взаимных пар солей для этой системы имеет вид

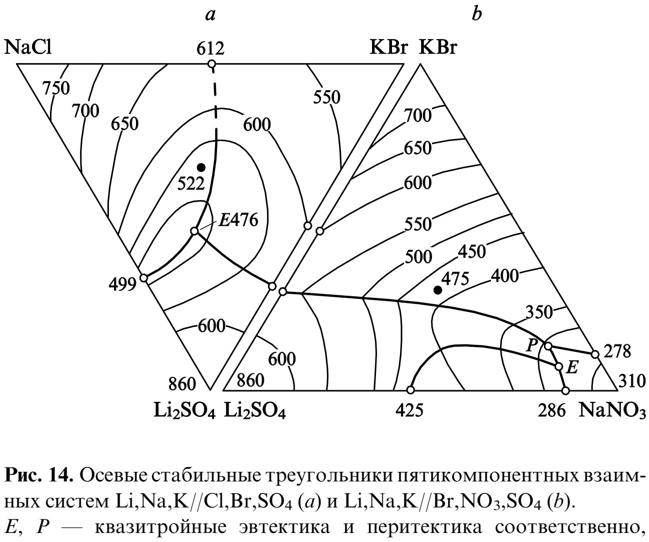


Рис. 14. Осевые стабильные треугольники пятикомпонентных взаимных систем $Li,Na,K//Cl,Br,SO_4$ (*a*) и $Li,Na,K//Br,NO_3,SO_4$ (*b*).
E, *P* — квазитройные эвтектика и перитектика соответственно, числа — значения температуры в °C.

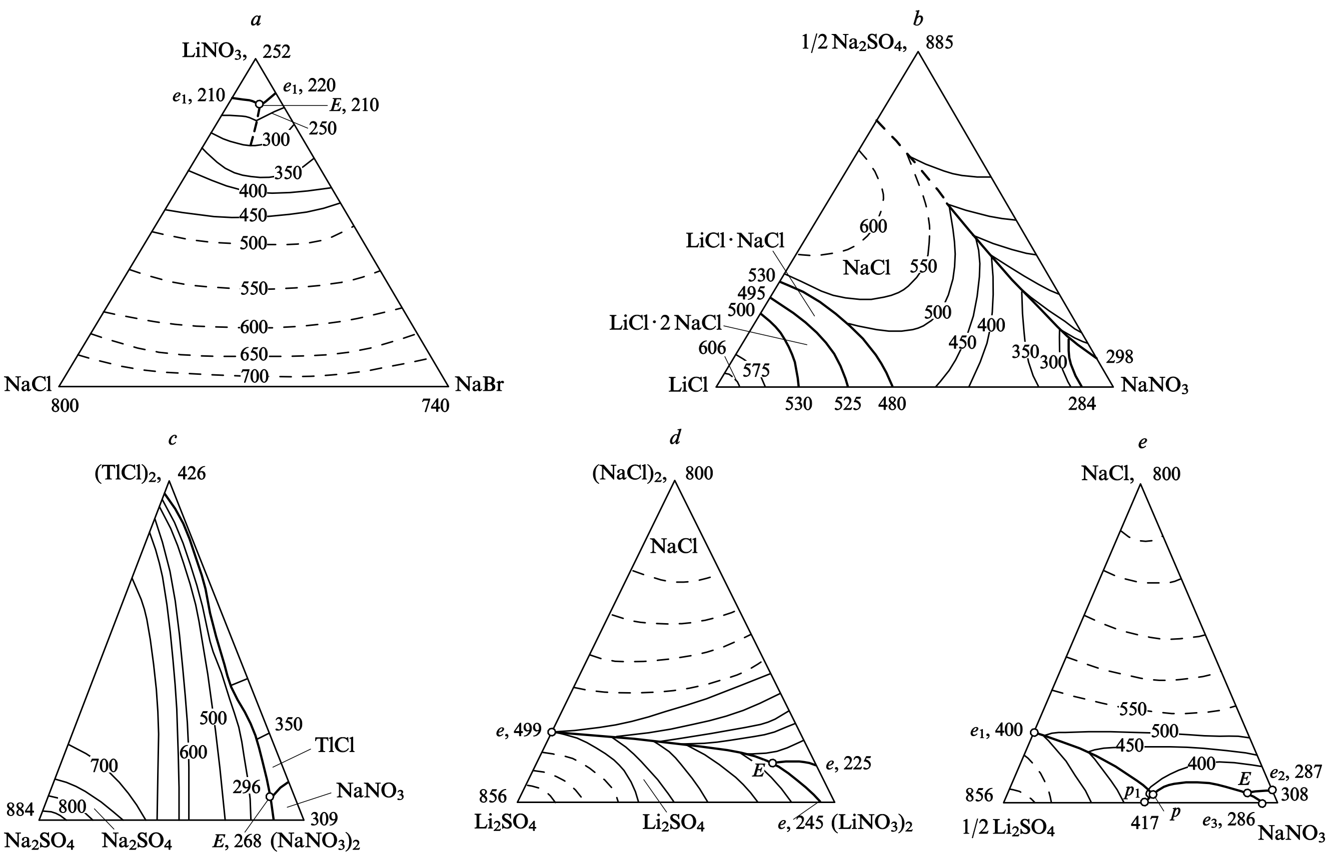


Рис. 15. Сечения четырехкомпонентных взаимных систем Li,Na//Cl,Br,NO_3 (*a*), Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 (*b*), Na,Tl//Cl,NO_3,SO_4 (*c*) и Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 (*d*, *e*). *e*, *p* — перевальные эвтектика и перитектика соответственно, числа — значение температуры в °C.

I

	c_0	Na^+ Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	Cl^-	0	0	0
Li^+	NO_3^-	1	0	0
	SO_4^{2-}	1	1	0

Изменить направление основной реакции

$$2\,LiCl + Na_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2\,NaCl,$$

протекающей в этой системе, в нужную сторону можно, заменив один из ионов системы. При выборе катиона для замены необходимо руководствоваться следующим принципом: следует выбирать ион, имеющий матрицу взаимообратного типа. В данном случае — тип *c*, так как исходная система имеет матрицу c_0. Этому требованию удовлетворяет ион таллия.

II

	c	Na^+ Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	Cl^-	0	1	1
Tl^+	NO_3^-	0	0	1
	SO_4^{2-}	0	0	0

Основная реакция в системе Na,Tl//Cl,NO_3,SO_4

$$2\,NaCl + Tl_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,TlCl.$$

Это можно подтвердить, сопоставив соответствующие сечения систем Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 (рис. 15,*b*) и Na,Tl//Cl,NO_3,SO_4 (рис. 15,*c*).

В первой системе сульфат натрия входит в нестабильное сечение $LiCl - Na_2SO_4 - NaNO_3$. Поверхность ликвидуса сечения представлена на рис. 15,*b*, из которого видно, что сечение действительно имеет нестабильный характер, так как включает продукт обмена — NaCl. При замене иона лития на ион таллия характер сечения становится стабильным.

Изменение направления реакций обмена в пятикомпонентных взаимных системах из 8 и 9 солей осуществляется тем же способом, что и в четырехкомпонентных взаимных системах, за исключением того, что следует подбирать одну или две взаимообратные матрицы.

Используя матрицы взаимных пар солей, можно понять, как нужно действовать, чтобы повлиять на процессы комплексообразования. Рассмотрим случай, когда комплексные соединения образуются стабильной солью, получающейся в результате реакции обмена. При комплексообразовании стабильность соли снижается, уменьшается ее выход по реакции. Для устранения комплексообразования нужно заменить один из компонентов. Например, в четырехкомпонентной взаимной системе Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 стабильность сульфата лития понижена за счет образования соединения $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$.

Необходимо выбирать такую солевую композицию, в которой соединение $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ не будет влиять на стабильность рассматриваемой соли. Оказалось, что в пределах одной и той же системы стабильность нужной соли может быть повышена за счет введения избытка иона лития. Так, в присутствии нитрата лития стабильность Li_2SO_4 более высока (рис. 15,*d*). Если требуется заменить какой-либо ион системы на другой, то для замены следует выбрать такой ион, удаление которого не скажется на основной реакции обмена. В системе Li,Na//Cl,NO_3,SO_4 этому требованию удовлетворяет нитрат-ион. Заменить его можно на анион или катион при условии сохранения неизменным типа матрицы взаимных пар солей. По рядам химического взаимодействия катионов видно, что для замены можно использовать любой катион, стоящий правее лития. Выберем калий. При этом образуется четырехкомпонентная взаимная система Li,K,Na//Cl,SO_4, элементарная матрица которой следующая:

	c_0	SO_4^{2-} Li^+	Na^+	K^+
	Li^+	0	0	0
Cl^-	Na^+	1	0	0
	K^+	1	1	0

В этой матрице сульфат лития имеет две единицы. Он образуется по реакции

$$K_2SO_4 + 2\,LiCl = Li_2SO_4 + 2\,KCl.$$

Соединение $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ в системе Li,K,Na//Cl,SO_4 занимает малый объем и не проявляется в фазовых диаграммах стабильных сечений.

Подбор солей, способствующих расслоению, при сохранении направления реакции обмена в сторону образования заданной соли может представлять практический интерес. Так, расслоение во взаимных системах может применяться для извлечения солей из расплавов.

Пусть требуется подобрать солевую композицию из девяти солей с участием катионов Li^+ и Na^+, пригодную для извлечения из расплавов сульфата лития. Анализируя исходные данные по тройным взаимным системам, прежде всего находим соли, которые совместно с сульфатом лития приводят к расслоению. Это хлориды серебра, кадмия, таллия. Затем по рядам химического взаимодействия для галогенид-сульфатного обмена подбираем катионы, не влияющие на стабильность Li_2SO_4.

Для найденных катионов в рассмотрение можно включить другие анионы, например нитрат-ион, который в любых сочетаниях не понижает стабильность интересующей нас соли. Таким образом, установлены следующие системы: Ag,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4; Ag,Li,Na//Cl,Br,SO_4; Cd,Li,Na//Cl,NO_3,SO_4; Cd,Li,Na//Cl,Br,SO_4; Li,Na,Tl//Cl,NO_3,SO_4; Li,Na,Tl//Cl,SO_4,Br. Некоторые из них изучены экспериментально. В исследованной системе Li,Na,Cd//Cl,NO_3,SO_4 площадь расслоения на диаграмме состояния осевого стабильного треугольника составляет 54.5%.

3. Построение сингулярных звезд секущих тетраэдров для систем из девяти солей

Для построения сингулярных звезд необходимо определить солевой состав секущих тетраэдров. Это можно осуществить при расшифровке отдельных элементов графа (фигуры конверсии данной системы).[8, 34, 35]

Рассмотрим методику определения солевого состава секущих тетраэдров на примере пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей Li,Na,K//Cl,Br,NO_3, относящейся к топологическому типу 9В.[8, 23, 36] Конверсионный граф этой системы представлен на рис. 16. Стабильные па́ры солей и элементы сингулярной и неравновесной звезд приведены в табл. 20.

Определение солевого состава тетраэдров может быть осуществлено тремя способами.

1. Способ, основанный на термохимических соотношениях в системе. Рассматривают отдельные квадраты и треугольники фигуры конверсии. Для каждой точки полной конверсии выписывают стабильные па́ры и соответствующие им ступени стабильных диагоналей. Например, для конверсионного квадрата $Q_4-Q_6-Q_8-Q_9$ точка Q_4 соответствует диагонали первой ступени $LiNO_3-KCl$, точка Q_6 — диагонали второй ступени $LiNO_3-NaCl$, точка Q_8 — диагонали третьей ступени $LiNO_3-NaBr$, точка Q_9 — диагонали четвертой ступени $LiNO_3-KBr$. Соль $LiNO_3$ повторяется 4 раза, следовательно, является вершиной пирамиды, основанием которой служит тройная взаимная система Na,K//Cl,Br. Пирамида слагается из двух тетраэдров: $LiNO_3-KCl-NaCl-KBr$ и $LiNO_3-NaCl-NaBr-KBr$, сополагающихся по осевому треугольнику $LiNO_3-NaCl-KBr$. Аналогично определяют тетраэдры $LiNO_3-NaNO_3-NaCl-KBr$ и $LiNO_3-LiCl-NaCl-KBr$ из квадрата конверсии $Q_2-Q_5-Q_7-Q_9$.

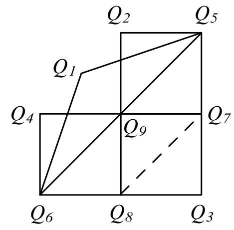


Рис. 16. Фигура конверсии пятикомпонентной взаимной системы Li,Na,K//Cl,Br,NO_3 типа 9В.

2. Способ, основанный на химических реакциях, описываемых фигурами конверсии. Суммируя реакции для точек полной конверсии тройных взаимных систем, получают уравнение реакции для центральной точки квадрата конверсии. Например, для квадрата $Q_2-Q_5-Q_7-Q_9$ (см. рис. 16)

$$LiBr + KCl + NaBr + KCl + NaBr + KNO_3 + LiBr + KNO_3 =$$
$$= LiNO_3 + LiCl + 4\,KBr + NaCl + NaNO_3.$$

Образовашиеся в реакциях соли располагают в вершинах пирамиды $KBr-LiNO_3-LiCl-NaCl-NaNO_3$, основанием которой служит тройная взаимная система Li,Na//Cl,NO_3. Солевой состав каждого из тетраэдров, составляющих пирамиду, может быть получен из уравнений реакций для треугольников конверсии:

Таблица 20. Элементы конверсионного графа и солевой состав секущих тетраэдров для пятикомпонентной взаимной системы Li,Na,K//Cl,Br,NO_3.

Элемент конверсионного графа	Стабильная пара солей	Элемент сингулярной звезды
Квадрат	$LiNO_3 + KCl$ (Q_4)	Пирамида
$Q_4-Q_6-Q_8-Q_9$	$LiNO_3 + NaCl$ (Q_6)	$LiNO_3-KCl-NaCl-NaBr-KBr$
	$LiNO_3 + NaBr$ (Q_8)	Тетраэдры
	$LiNO_3 + KBr$ (Q_9)	$LiNO_3-KCl-NaCl-KBr$
		$LiNO_3-NaCl-NaBr-KBr$
Квадрат	$KBr + NaNO_3$ (Q_2)	Пирамида
$Q_2-Q_5-Q_7-Q_9$	$KBr + NaCl$ (Q_5)	$KBr-LiNO_3-LiCl-NaCl-NaNO_3$
	$KBr + LiCl$ (Q_7)	Тетраэдры
	$KBr + LiNO_3$ (Q_9)	$KBr-LiNO_3-LiCl-NaCl$
		$KBr-LiNO_3-NaNO_3-NaCl$
Квадрат	$LiCl + NaBr$ (Q_3)	Сфеноид
$Q_3-Q_8-Q_9-Q_7$	$LiNO_3 + NaBr$ (Q_8)	$NaBr-KBr-LiNO_3-LiCl$
	$LiNO_3 + KBr$ (Q_9)	
	$LiCl + KBr$ (Q_7)	
Треугольник	$NaCl + KNO_3$ (Q_1)	Тетраэдр-полупирамида
$Q_1-Q_5-Q_6$	$KBr + NaCl$ (Q_5)	$LiNO_3-KBr-NaCl-KNO_3$
	$NaCl + LiNO_3$ (Q_6)	

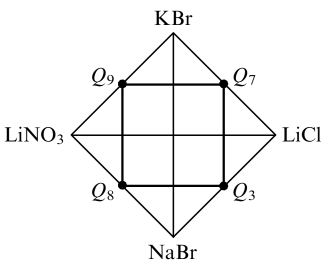


Рис. 17. Геометрический способ нахождения солевого состава тетраэдров взаимной системы из девяти солей Li,Na,K//Cl,Br,NO_3.

для треугольника $Q_2-Q_5-Q_9$

$$2\,KNO_3 + NaBr + NaBr + KCl + LiBr = \\ = 3\,KBr + LiNO_3 + NaCl + NaNO_3;$$

для треугольника $Q_5-Q_7-Q_9$

$$NaBr + LiBr + 2\,KCl + KNO_3 = \\ = 3\,KBr + LiNO_3 + NaCl + LiCl.$$

3. Геометрический способ.[8, 34] На плоскости изображают часть фигуры конверсии — квадрат или треугольник с обозначением точек полной конверсии. Квадрат конверсии вписывают в четырехугольник (рис. 17). В вершинах полученного тетраэдра ставят обозначения солей, общих для каждой пары точек. Например, для Q_3 и Q_8 общей является соль NaBr, для точек Q_8 и Q_9 — соль $LiNO_3$ и т.д. Треугольник конверсии вписывают в тетраэдр параллельно одной из его граней. Вершиной полученного тетраэдра будет соль, общая для трех точек полной конверсии.

После определения солевого состава тетраэдров строят схему сингулярной звезды с учетом ступеней реакций и слагающих тепловых эффектов.

Тетраэдры в сингулярной звезде определенным образом связаны между собой. Можно вывести схемы сингулярных звезд тетраэдров по аналогии с сингулярными звездами пентатопов.[8] Эти схемы будут различны для систем разных топологических типов (рис. 18). На рис. 18 точки соответствуют тетраэдру, линия характеризует наличие трех общих солей в составе тетраэдра. Таким образом, единицей связи между тетраэдрами является треугольник, образованный стабильными диагоналями.

Каждый топологический тип сингулярной звезды тетраэдров характеризуется определенным набором ступеней реакций.

Схемы связей между тетраэдрами представляют собой графы с различным расположением вершин, отвечающем топологическому типу системы. Анализ такого графа позволяет выявить реакционную способность солей, составляющих любой тетраэдр сингулярной звезды. Преимущество предлагаемой методики построения графов сингулярных звезд тетраэдров для систем различных топологических типов заключается в том, что в ней ясно прослеживается взаимосвязь между термохимическими соотношениями, химическими реакциями в системе в целом и ее отдельных частях и геометрическими элементами сингулярных звезд.

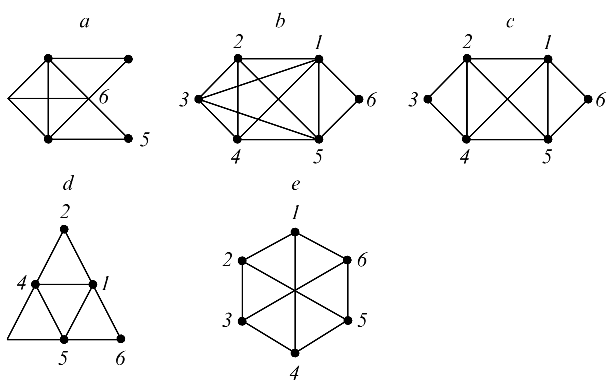


Рис. 18. Схемы сингулярных звезд секущих тетраэдров пятикомпонентных взаимных систем топологических типов 9A (*a*), 9B (*b*), 9C (*c*), 9D (*d*), 9E (*e*).

4. Экспресс-метод изучения фазового комплекса взаимных солевых систем в расплавах

Согласно учению Курнакова, диаграмма состав – свойство системы образуется при пересечении координатного остова (диаграммы составов системы) с фазовым комплексом. Методы триангуляции дают возможность построения фазового комплекса системы после предварительного построения и разбиения диаграммы составов.

Используя конверсионный метод,[6] можно изучать и строить диаграммы состояния многокомпонентных взаимных систем без предварительного исследования диаграммы составов, так как применяя матрицы взаимных пар солей, можно строить и анализировать фигуры конверсии секущих элементов, подчас избегая выведения сингулярных и неравновесных звезд.[8, 32, 33]

Предлагаемый метод изучения фазового комплекса взаимных конденсированных систем намного сокращает время эксперимента и является экспресс-методом, позволяющим решать ряд вопросов при серийных технологических исследованиях[7]. Сущность метода заключается в том, что экспериментально исследуют минимальное число точек диаграмм состояния. Основным методом является ДТА, который должен быть дополнен методами определения составов нонвариантных точек (зонная плавка, химический анализ) и методами идентификации состава фаз (рентгенофазовый, микроструктурный анализы).

Изучение диаграммы состояния упрощается за счет уменьшения необходимых данных. Так, для тройной взаимной системы достаточно изучения одной точки полной конверсии при наличии всего лишь сведений о двойных системах и полиморфизме солей. В случае четырехкомпонентных взаимных систем изучают две линии полной конверсии при наличии экспериментальных данных о точках полной конверсии тройных взаимных систем и т.д.[11, 36]

Методика исследования систем состоит в следующем. Изучение тройной взаимной системы начинают с записи термограммы точки полной конверсии, т.е. точки, отвечающей эквивалентному соотношению пáры солей системы, не имеющей общих ионов. Полученную термограмму расшифровывают в соответствии с данными о фазовом комплексе двойных систем.[36, 37] Первый термический эффект отвечает появлению первых кристаллов фазы, кристаллизующейся в точке полной конверсии. Идентификация фазы может быть осуществлена с помощью микроструктурного анализа или другого метода. Второй пик на термограмме относят к совместной кристаллизации фаз, образующихся в результате реакции обмена или комплексообразования. Если по данным о двойных системах можно предполагать необратимо-взаимный характер тройной взаимной системы, то наличие на термограмме двух термических эффектов подтверждает это предположение. В этом случае температуры нонвариантных точек можно определить с помощью термографического анализа.[37]

Помимо фиксирования температур нонвариантных точек необходимо установить их состав методом зонной плавки с последующим химическим анализом. Таким образом, выявление фазового комплекса необратимо-взаимных тройных систем сводится к исследованию нескольких концентрационных точек. Разработаны методы расчета поверхности кристаллизации тройных взаимных систем и их сечений,[38–42] а также комбинации расчетных и экспериментальных методов.[43–45]

Вопрос комплексообразования в тройной взаимной системе также может быть решен на основе термограммы точки полной конверсии, на которой в этом случае будут фиксироваться термические эффекты, сопровождающие следующие процессы: появление первых кристаллов; совместная кристаллизация пары солей, образовавшейся в результате реакции обмена; совместная кристаллизация стабильной пары солей с соединением, получившимся в результате комплексообразования.[37]

В качестве примера на рис. 19 приведены термограммы точек полной конверсии.[11] Система Na,Ba//F,WO_4 является необратимо-взаимной, что и подтверждено экспериментально (рис. 19,*a*). Система Na,K//F,WO_4 осложнена комплексообразованием. Термограмма ее точки полной конверсии показывает (рис. 19,*b*), что в системе параллельно протекают реакции

$$2\,KF + Na_2WO_4 = 2\,NaF + K_2WO_4,$$

$$3\,KF + Na_2WO_4 = 2\,NaF + KF\cdot K_2WO_4.$$

Реакция образования соединения является вторичной и не имеет места в точке полной конверсии. Весь фазовый комплекс такой системы может быть выявлен путем дополнительного изучения точек неполной конверсии.[8, 11]

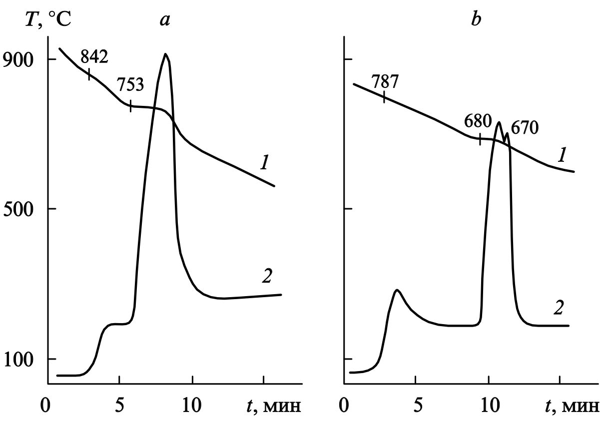


Рис. 19. Термограммы точек полной конверсии систем Na,Ba//F,WO_4 (*a*) и K,Ba//F,WO_4 (*b*).
1 — термический анализ, *2* — ДТА.

С увеличением числа компонентов усложняется и фигура конверсии. Для получения фазового комплекса систем из шести солей достаточно изучения двух линий полной конверсии, включающих точки полной конверсии тройных взаимных систем.[46] На рис. 20 представлена диаграмма состояния

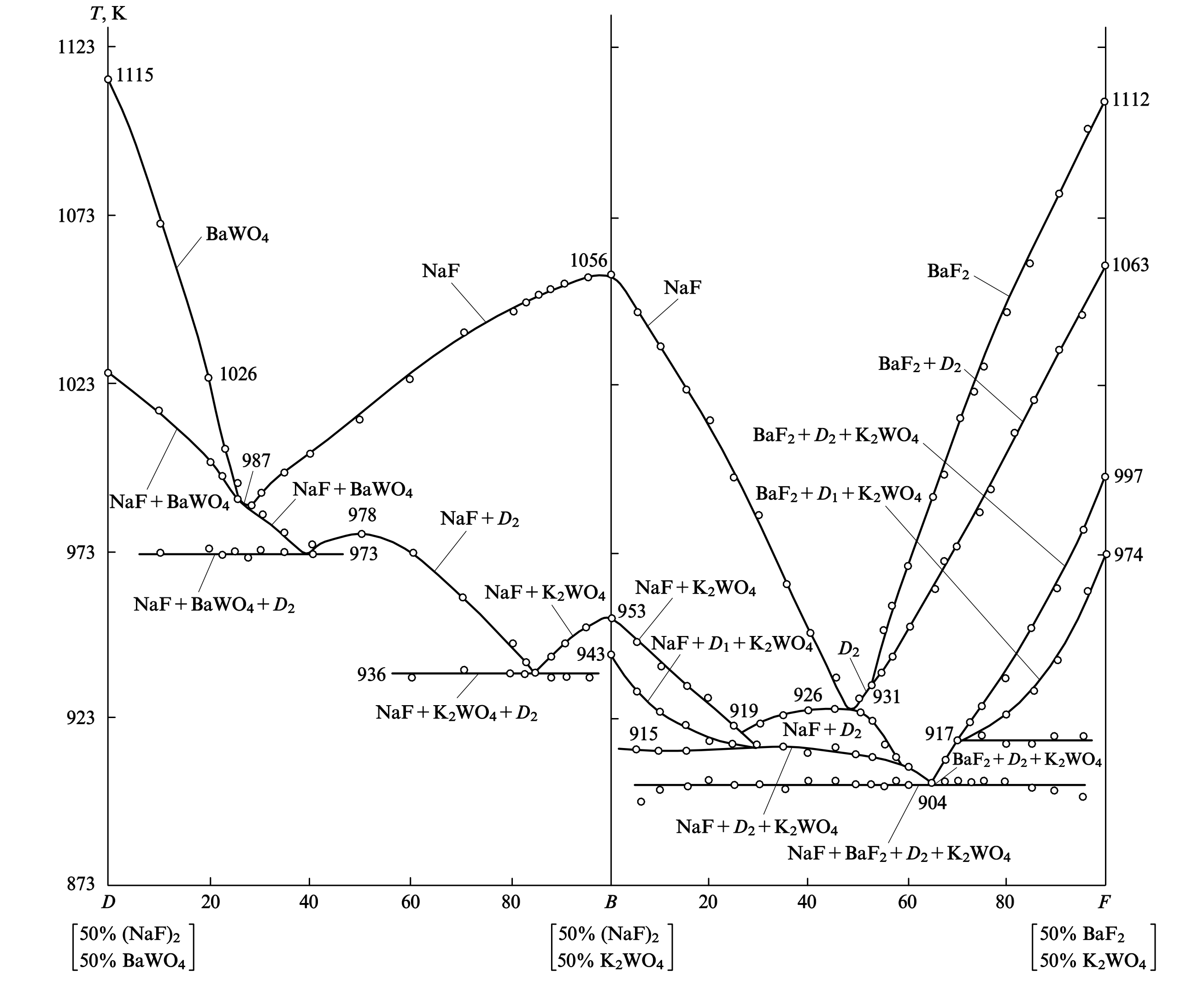


Рис. 20. Диаграмма температура – состав для четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Ba//F,WO_4.[11]
Ось составов — конверсионные линии *B* – *D* и *B* – *F* (см. рис. 2,*b*), D_1 = $KF\cdot K_2WO_4$, D_2 = $K_2WO_4\cdot BaWO_4$.

системы Na,K,Ba//F,WO_4, осью составов которой являются конверсионные лини *B*, *D* и *F*. Анализ диаграммы позволяет сделать выводы об объемах кристаллизации в рассматриваемой системе, о реакциях обмена и комплексообразования, о нонвариантных точках.

Так, в системе Na,K,Ba//F,WO_4 наибольшие объемы занимают соли BaF_2, $BaWO_4$, NaF. Результаты экспериментального изучения конверсионных линий показали, что в системе при стехиометрическом соотношении метастабильных солей протекают реакции

$$2\,KF + BaWO_4 = BaF_2 + K_2WO_4,$$

$$2\,KF + Na_2WO_4 = 2\,NaF + K_2WO_4,$$

$$BaF_2 + Na_2WO_4 = 2\,NaF + BaWO_4,$$

$$2\,KF + 2\,BaWO_4 = BaF_2 + K_2WO_4 \cdot BaWO_4,$$

$$3\,KF + Na_2WO_4 = 2\,NaF + KF \cdot K_2WO_4.$$

Линия *B–D* на рис. 20 пересекает поля кристаллизации фторида натрия, что следует из двух ветвей первичной кристаллизации, пересекающихся в точке 987 K и 27.5% *B*. Эта точка лежит на кривой, разделяющей поля кристаллизации NaF и $BaWO_4$ (рис. 21). Кривые вторичной кристаллизации (NaF + $BaWO_4$), (NaF + $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$) и (NaF + K_2WO_4) пересекаются в двух точках с координатами 973 K; 38.5% *B* и 936 K; 84% *B*, соответствующих квазитройным эвтектикам в плоскости треугольника $(NaF)_2 - BaWO_4 - K_2WO_4$.

При 50% *B* на кривой вторичной кристаллизации образуется минимум при 978 K и фиксируются только две фазы — фторид натрия и соединение $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$ (см. рис. 20).

Данные рентгенофазового анализа для точек совместной кристаллизации трех фаз на линии *B–D* с содержанием *B* > 50% показали, что на этой линии зафиксированы следующие фазы: NaF, $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$, K_2WO_4, а для сплавов с содержанием *B* < 50% — фазы NaF, $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$, $BaWO_4$. Для центральной точки линии конверсии характерна кристаллизация двух фаз — NaF и $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$.

В целом, линии конверсии, а следовательно, и треугольнику $(NaF)_2 - K_2WO_4 - BaWO_4$, соответствуют четыре фазы: NaF, K_2WO_4, $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$, $BaWO_4$ (см. рис. 20, 21).

Линия полной конверсии *B–D* лежит в плоскости диагонального треугольника $(NaF)_2 - K_2WO_4 - BaWO_4$, в вершинах которого расположены соли, образующиеся в результате реакции обмена в системе Na,K,Ba//F,WO_4. Уравнение для линии конверсии *B–D* можно получить, суммируя уравнения реакций обмена для точек *B* и *D*.

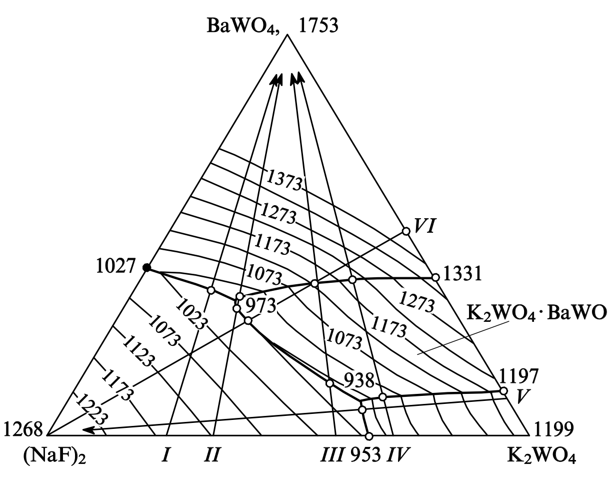


Рис. 21. Диаграмма состояния секущего треугольника $(NaF)_2 - BaWO_4 - K_2WO_4$ системы Na,K,Ba//F,WO_4.
Здесь и на рис. 22 числа — значения температуры, K; *I–VI* — обозначения изученных разрезов.

Для точки *B*:

$$2\,KF + Na_2WO_4 = 2\,NaF + K_2WO_4,$$

для точки *D*:

$$BaF_2 + Na_2WO_4 = 2NaF + BaWO_4.$$

Центральной точке линии *B–D* соответствует реакция

$$2\,KF + BaF_2 + 2\,Na_2WO_4 = \\ = 4\,NaF + K_2WO_4 + BaWO_4. \quad (10)$$

Из данных по ограняющим элементам известно, что K_2WO_4 и $BaWO_4$ в соотношении 1 : 1 образуют высокоустойчивое соединение $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$

$$K_2WO_4 + BaWO_4 = K_2WO_4 \cdot BaWO_4. \quad (11)$$

Сложив два последних уравнения, получим

$$2\,KF + BaF_2 + 2\,Na_2WO_4 = \\ = 4\,NaF + K_2WO_4 \cdot BaWO_4. \quad (12)$$

Таким образом, центральной точке линии конверсии *B–D* должны соответствовать две фазы: NaF и соединение $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$, являющиеся стабильными продуктами реакций обмена и комплексообразования.

Для любой другой точки линии конверсии *B–D* справедливо уравнение

$$x\,(KF)_2 + (1-x)\,BaF_2 + Na_2WO_4 = \\ = (NaF)_2 + x\,K_2WO_4 + (1-x)\,BaWO_4. \quad (13)$$

Рассмотрим два случая: $x > 0.5$ и $x < 0.5$. Пусть $x = 0.6$. Просуммируем полученные уравнения

$$0.6(KF)_2 + 0.4BaF_2 + Na_2WO_4 = (NaF)_2 + 0.6K_2WO_4 + 0.4BaWO_4$$

$$0.4K_2WO_4 + 0.4BaWO_4 = 0.4(K_2WO_4 \cdot BaWO_4)$$

$$0.6(KF)_2 + 0.4BaF_2 + Na_2WO_4 = \\ = (NaF)_2 + 0.2K_2WO_4 + 0.4(K_2WO_4 \cdot BaWO_4).$$

Таким образом, в точках на линии конверсии *B–D* с содержанием состава, соответствующего точке *B*, более 50% должны фиксироваться три фазы: NaF, K_2WO_4, $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$, что и соответствует экспериментальным данным.

Пусть $x = 0.4$. Тогда

$$0.4(KF)_2 + 0.6BaF_2 + Na_2WO_4 = (NaF)_2 + 0.4K_2WO_4 + 0.6BaWO_4$$

$$0.4K_2WO_4 + 0.4BaWO_4 = 0.4(K_2WO_4 \cdot BaWO_4)$$

$$0.4(KF)_2 + 0.6BaF_2 + Na_2WO_4 = \\ = (NaF)_2 + 0.2BaWO_4 + 0.4(K_2WO_4 \cdot BaWO_4).$$

Это означает, что в точках на линии конверсии *B–D* с содержанием *B* < 50% должны фиксироваться фазы NaF, $BaWO_4$, $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$.

Точкам конверсии *B* и *F* соответствуют, кроме реакции обмена, реакции комплексообразования, в результате которых образуется соединение $KF \cdot K_2WO_4$ (см. рис. 20).

Для точки *B*:

$$3\,(KF)_2 + 2\,Na_2WO_4 = 2\,(NaF)_2 + 2\,(KF \cdot K_2WO_4),$$

для точки *F*:

$$3\,(KF)_2 + 2\,BaWO_4 = 2\,BaF_2 + 2\,(KF \cdot K_2WO_4).$$

Центральной точке линии конверсии $B-F$ соответствует реакция

$$6\,(KF)_2 + 2\,BaWO_4 + 2\,Na_2WO_4 =$$

$$= 2\,(NaF)_2 + 2\,BaF_2 + 4\,(KF \cdot K_2WO_4)$$

или

$$3\,(KF)_2 + BaWO_4 + Na_2WO_4 =$$

$$= (NaF)_2 + BaF_2 + 2\,(KF \cdot K_2WO_4).$$

Для любой точки линии $B-F$ реакция комплексообразования описывается уравнением

$$3\,(KF)_2 + 2(1-x)\,BaWO_4 + 2x\,Na_2WO_4 =$$

$$= 2x\,(NaF)_2 + 2\,(KF \cdot K_2WO_4) + 2(1-x)\,BaF_2\,.$$

При всех значениях x в пределах от 0 до 1 продуктами реакции являются фторид натрия, фторид бария и соединение $KF \cdot K_2WO_4$.

Но поле соединения $KF \cdot K_2WO_4$ не фиксируется в плоскости диагонального треугольника $(NaF)_2-BaF_2-K_2WO_4$ (рис. 22), который пересекает линия конверсии $B-F$. Из этого следует, что в призме составов должно быть стабильное диагональное сечение с ребром $BaF_2-(NaF)_2$ и третьей вершиной $KF \cdot K_2WO_4$. Этот треугольник был исследован визуально-политермическим методом.[46] Его поверхность ликвидуса состоит из трех полей кристаллизации: $(NaF)_2$, BaF_2 и $KF \cdot K_2\,WO_4$, пересекающихся в точке кристаллизации трех фаз — квазитройной эвтектической точке.

Как видно из диаграмм состояния конверсионных линий системы Na,K,Ba//F,WO$_4$, центральная часть призмы составов включает объемы кристаллизации стабильных компонентов — продуктов реакции обмена и комплексообразования: NaF, BaF_2, $BaWO_4$, K_2WO_4, $KF \cdot K_2WO_4$, $K_2WO_4 \cdot BaWO_4$.

Исходные соли KF и Na_2WO_4 не отражены на диаграммах состояния, так как являются нестабильными компонентами и расходуются в результате реакций.

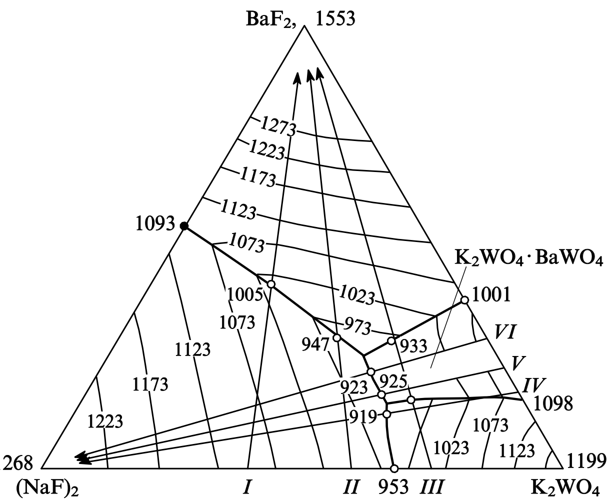


Рис. 22. Диаграмма состояния секущего треугольника $(NaF)_2-BaF_2-K_2WO_4$ системы Na,K,Ba//F,WO$_4$.

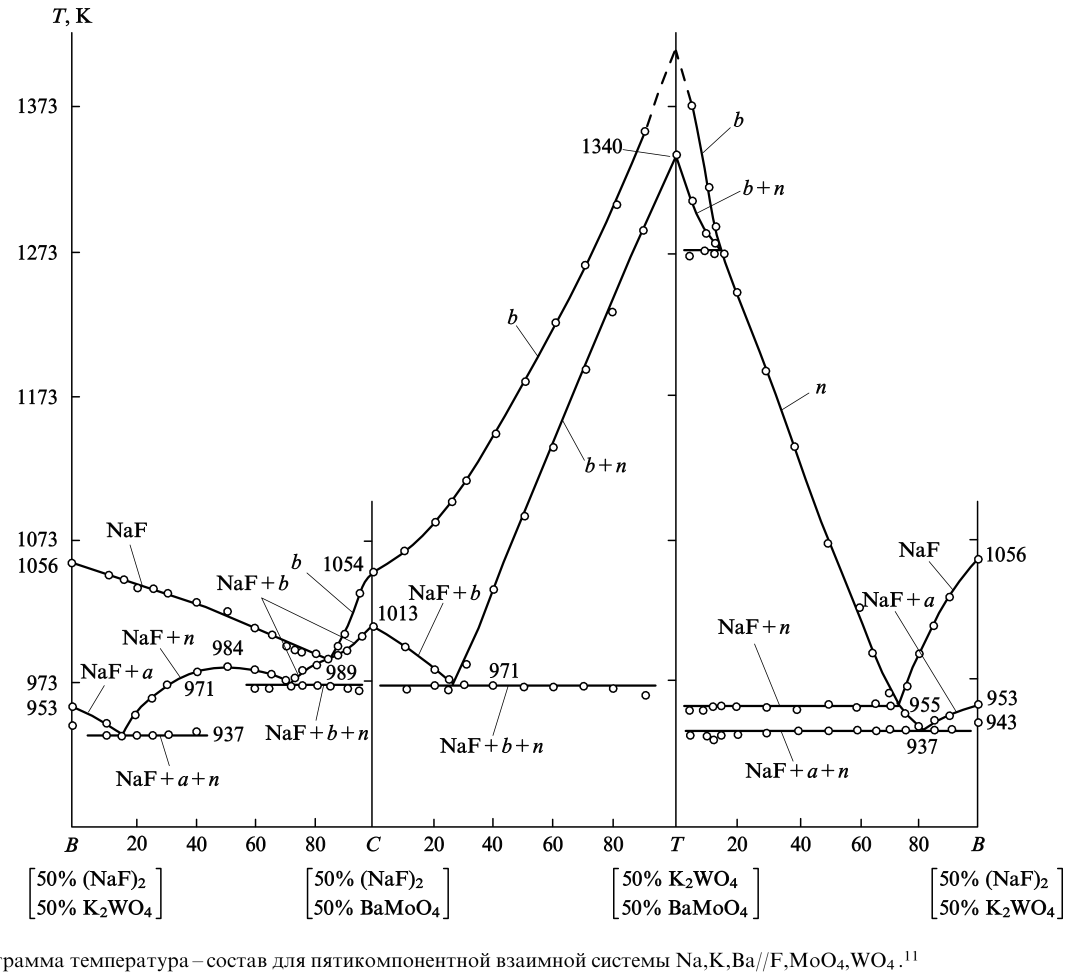


Рис. 23. Диаграмма температура – состав для пятикомпонентной взаимной системы Na,K,Ba//F,MoO$_4$,WO$_4$.[11] Ось составов — конверсионные линии $B-C$, $B-T$ и $C-T$ (см. рис. 10).

Следует отметить, что на конверсионных линиях кроме двух тройных нонвариантных точек появляется четверная эвтектическая точка.

Фигура конверсии секущих тетраэдров пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей является политермическим сечением, следовательно, диаграммой состояния системы.

На рис. 10 представлена фигура конверсии пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4 типа 9B $\rightleftarrows$ 9A. Внутренние линии конверсионного графа $C-T$, $B-T$ и $F-A$, $B-C$ отличаются от остальных линий.[46] Отличие заключается в том, что линии, составляющие конверсионный граф, не принадлежат ни одной из шести призм четырехкомпонентных взаимных систем, ограничивающих политоп составов пятикомпонентной взаимной системы, и лежат в плоскости стабильного и неравновесного осевых треугольников.

Линии $B-C$, $B-T$, $C-T$ пересекают стабильный осевой треугольник пятикомпонентной взаимной системы Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4, линия $F-A$ — неравновесный треугольник этой системы.[46] Следовательно, этим четырем линиям будут отвечать кристаллизующиеся фазы, включающие все шесть ионов, и поэтому линии отнесены в целом к пятикомпонентной взаимной системе.

Линия $B-C$ на рис. 23 пересекает объемы кристаллизации NaF и фазы *b* (твердый раствор $BaMoO_4-BaWO_4$), что видно из двух ветвей первичной кристаллизации, пересекающихся при 989 K и 15.5% *B* (состав: 50% $(NaF)_2$, 43% $BaMoO_4$ и 7% K_2WO_4). Кривая вторичной кристаллизации представлена тремя ветвями: NaF + *a*, NaF + *b*, NaF + *n* (*a* — твердые растворы $K_2MoO_4-K_2WO_4$; *b* — твердые растворы $BaMoO_4-BaWO_4$; *n* — твердые растворы $K_2MoO_4\cdot BaMoO_4-K_2WO_4\cdot BaWO_4$), пересекающимися в эвтектических точках трех фаз: при 937 K и 28.5% *B* (33% $(NaF)_2$, 10% $BaMoO_4$ и 57% K_2WO_4), твердые фазы NaF, *a*, *n*; при 971 K и 85% *B* (44% $(NaF)_2$, 39.5% $BaMoO_4$ и 16.5% K_2WO_4), твердые фазы NaF, *b*, *n*.

На кривой вторичной кристаллизации отмечен максимум при 984 K и 50% *B* (44% $(NaF)_2$, 28% $BaMoO_4$, 28% K_2WO_4), твердые фазы NaF, *n*.[46] Линия конверсии $C-T$ на рис. 23 пересекает объем кристаллизации фазы *b*, что следует из кривой первичной кристаллизации, без экстремальных точек. Вторичная кристаллизация представлена двумя ветвями: NaF – фаза *b* и *n* + *b*, пересекающихся в эвтектической точке кристаллизации трех фаз: NaF, *b*, *n* при 971 K и 27% *T*. Линия конверсии $B-T$ пересекает объемы кристаллизации NaF, фаз *b* и *n*. Ветви первичной кристаллизации пересекаются в двух точках: при 1271 K и 15% *B* (7.5% $(NaF)_2$, 42.5% $BaMoO_4$ и 50% K_2WO_4), твердые фазы *b* и *n*; при 955 K и 63% *B* (37% $(NaF)_2$, 13% $BaMoO_4$ и 50% K_2WO_4), твердые фазы NaF и *n*.

По данным, соответствующим линиям конверсии $B-T$, $C-T$ и $B-C$, можно построить диаграмму состояния всего стабильного осевого треугольника (рис. 24).[11]

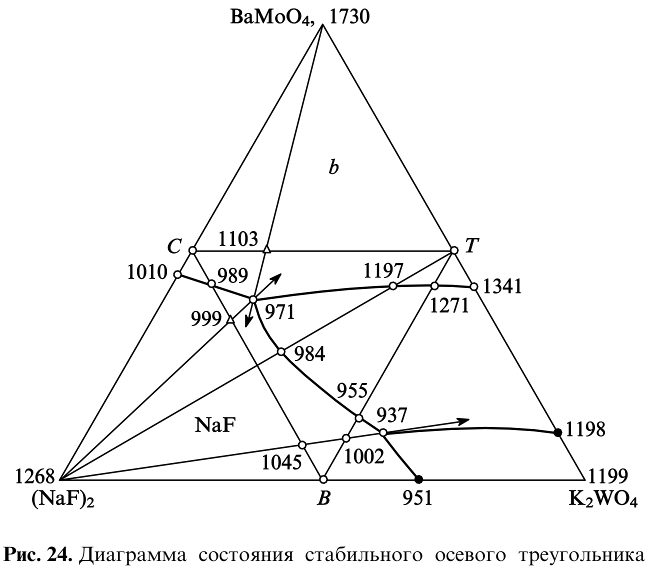


Рис. 24. Диаграмма состояния стабильного осевого треугольника $(NaF)_2-BaMoO_4-K_2WO_4$ системы Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4. Числа — значения температуры, K.

5. Стабильные тетраэдры пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей

Из фигуры конверсии секущих тетраэдров пятикомпонентных взаимных систем из девяти солей любого топологического типа можно определить солевой состав всех тетраэдров сингулярной звезды. Каждая точка фигуры конверсии такой системы моделирует обменную реакцию между стабильной и метастабильной парами солей, расположенными в вершинах конверсионного графа.

Химическое взаимодействие в рассматриваемой системе можно описать уравнениями реакций для точек, лежащих в плоскостях фигуры конверсии, и на основании этих уравнений можно прогнозировать кристаллизующиеся фазы в стабильных секущих тетраэдрах.

На рис. 25 представлен квадрат фигуры конверсии $A-B-C-D$ системы Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4, уравнение для центральной точки которого имеет вид

$$2\,(KF)_2 + 2\,Na_2MoO_4 + 2\,Na_2WO_4 + 2\,BaF_2 = \qquad (14)$$
$$= 4\,(NaF)_2 + K_2MoO_4 + K_2WO_4 + BaMoO_4 + BaWO_4\,.$$

В правой части этого уравнения находится метастабильная пара солей, реагирующих по уравнению

$$BaWO_4 + K_2MoO_4 = BaMoO_4 + K_2WO_4\,. \qquad (15)$$

После суммирования уравнений (14) и (15) получаем

$$2\,(KF)_2 + 2\,Na_2MoO_4 + 2\,Na_2WO_4 + 2\,BaF_2 = \qquad (16)$$
$$= 4(NaF)_2 + 2\,BaMoO_4 + 2\,K_2WO_4\,.$$

Анализ данных по ограняющим элементам показал, что $BaMoO_4$ и K_2WO_4, взятые в эквивалентных количествах, образуют при кристаллизации фазу *n* — твердые растворы соединений $K_2MoO_4\cdot BaMoO_4-K_2WO_4\cdot BaWO_4$. Следовательно, в результате последней реакции образуются фазы NaF и *n*.

Центральная точка квадрата конверсии $A-B-D-C$ совпадает с центральной точкой линии конверсии $B-C$ (см. диаграммы конверсионных линий $B-T$, $C-T$, $C-B$, рис. 23). Для этой точки экспериментально доказана кристаллизация двух фаз NaF и *n* (твердые растворы $K_2MoO_4-BaMoO_4$ и $K_2WO_4-BaWO_4$), что полностью совпадает с

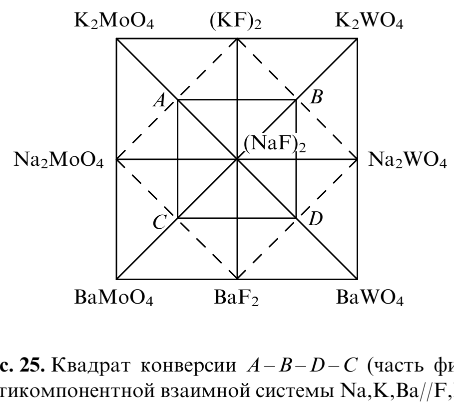


Рис. 25. Квадрат конверсии $A-B-D-C$ (часть фигуры конверсии) пятикомпонентной взаимной системы Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4.

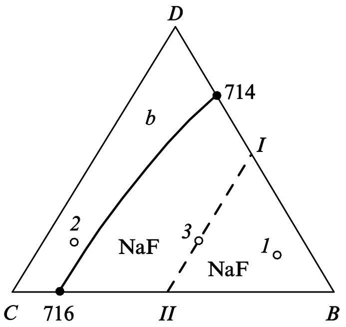


Рис. 26. Диаграмма состояния системы, изображенной треугольником конверсии $B-C-D$.

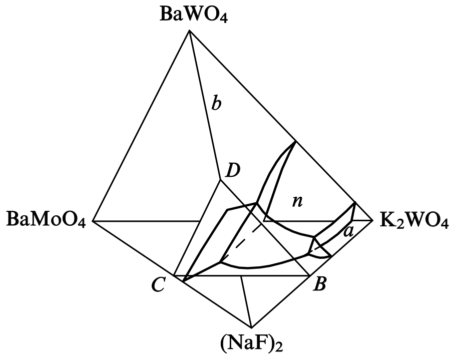


Рис. 27. Объемы кристаллизации тетраэдра $(NaF)_2-BaWO_4-K_2WO_4-BaMoO_4$ системы $Na,K,Ba//F,MoO_4,WO_4$.

прогнозом фаз, образующихся по приведенному выше уравнению с учетом данных по ограняющим элементам.

Квадрат конверсии $A-B-D-C$ разбивается линией $B-C$ (диагональю квадрата конверсии) на два самостоятельных треугольника $A-B-C$ и $B-D-C$, каждый из которых характеризуется своим уравнением реакции обмена (рис. 26).

Состав любой точки треугольника $B-C-D$ можно выразить соотношением компонентов B, C, D, которые отражают превращение метастабильной пары солей в стабильную. В целом, уравнение реакций обмена для любой точки треугольника $B-C-D$ можно записать в виде

$$x(Na_2MoO_4 + BaF_2) + y[(KF)_2 + Na_2WO_4] +$$
$$+ (1-x-y)(BaF_2 + Na_2WO_4) = x[BaMoO_4 + (NaF)_2] +$$
$$+ y[(NaF)_2 + K_2WO_4] + (1-x-y)[(NaF)_2 + BaWO_4].$$

После несложных алгебраических преобразований получим

$$x\,Na_2MoO_4 + (1-y)\,BaF_2 + y\,(KF)_2 + (1-x)Na_2WO_4 = \tag{17}$$
$$= (NaF)_2 + x\,BaMoO_4 + y\,K_2WO_4 + (1-x-y)\,BaWO_4\,.$$

Таким образом, в результате реакций обмена образуются стабильные соли, стоящие в вершинах секущего тетраэдра, который пересекается треугольником конверсии $B-C-D$ (см. рис. 26). Проанализируем возможные продукты реакции для точек этого треугольника. Результаты экспериментов показали, что его поверхность кристаллизации представлена полями фторида натрия и фазы *b*.

Треугольник можно разбить линией $I-II$, соединяющей перевальные точки линий конверсии $B-C$ и $B-D$, на две области: $B-II-I$ и $I-II-C-D$. Каждой области треугольника конверсии и отдельно линии $I-II$ соответствуют определенные стабильные фазы, которые образуются при кристаллизации продуктов реакции обмена, протекающей согласно уравнению (17).

Для каждой точки области $B-II-I$ ($y > 0.5$, $x < 0.5$) состав выразим следующим образом: y — содержание компонента B, x — содержание компонента C, содержание компонента D равно $1-x-y$. Рассмотрим произвольно выбранную точку 1, для которой $x = 0.1$ и $y = 0.7$. Уравнение для этой точки имеет вид

$$0.1\,Na_2MoO_4 + 0.3\,BaF_2 + 0.7\,(KF)_2 + 0.9\,Na_2WO_4 = \tag{18}$$
$$= (NaF)_2 + 0.1\,BaMoO_4 + 0.2\,BaWO_4 + 0.7\,K_2WO_4\,.$$

При том соотношении продуктов $BaMoO_4 + BaWO_4$ и K_2WO_4, которое имеет место в правой части данного уравнения, они при полной кристаллизации образуют фазы *n* (твердые растворы $K_2MoO_4-BaMoO_4$ и $K_2WO_4-BaWO_4$) и *a* (твердые растворы $K_2MoO_4-K_2WO_4$), что следует из данных по ограняющим элементам. Таким образом, для точек области $B-II-I$ конечными продуктами взаимодействия будут фазы: NaF, твердые растворы $K_2MoO_4-BaMoO_4$ и $K_2WO_4-BaWO_4$, а также твердые растворы $K_2MoO_4-K_2WO_4$. Для точки *2* области $I-II-C-D$ ($y < 0.5$) при $x = 0.7$ и $y = 0.1$ уравнение имеет вид

$$0.7\,Na_2MoO_4 + 0.9\,BaF_2 + 0.1\,(KF)_2 + 0.3\,Na_2WO_4 = \tag{19}$$
$$= (NaF)_2 + 0.7\,BaMoO_4 + 0.2\,BaWO_4 + 0.1\,K_2WO_4\,.$$

При указанном соотношении продуктов $BaMoO_4 + BaWO_4$ и K_2WO_4 при их кристаллизации образуются фазы NaF, *b* и *n*, что следует из ограняющих элементов. Для точки *3* линии $I-II$ ($y = 0.5$, $x = 0.5$) при $y = 0.5$, $x = 0.3$ уравнение имеет вид

$$0.3\,Na_2MoO_4 + 0.5\,BaF_2 + 0.5\,(KF)_2 + 0.7\,Na_2WO_4 = \tag{20}$$
$$= (NaF)_2 + 0.3\,BaMoO_4 + BaWO_4 + 0.5\,K_2WO_4\,.$$

При эквивалентном соотношении количеств $BaMoO_4 + BaWO_4$ и K_2WO_4 образуется одна фаза *n*. Следовательно, для всех точек линии $I-II$ продуктами реакции являются NaF и *n*.

В целом треугольнику конверсии $B-C-D$ отвечают продукты химического взаимодействия — фазы NaF, *b* и *n*, что подтверждено экспериментально.[46] Следовательно, секущему тетраэдру $(NaF)_2-BaMoO_4-BaWO_4-K_2WO_4$ соответствуют объемы кристаллизации NaF, *a*, *b* и *n* (рис. 27), пересекающиеся по моновариантным кривым. Четырехкомпонентные нонвариантные точки отсутствуют.

По рассмотренной методике можно определить солевой состав и объемы кристаллизации всех шести секущих тетраэдров любой пятикомпонентной взаимной системы.[16, 46]

V. Практическое применение многокомпонентных солевых расплавов

В последнее время увеличилось число работ, посвященных использованию расплавов в различных технологических процессах. Возросший интерес к расплавленным солевым системам как реакционным средам обусловлен их специфическими свойствами, а именно, способностью растворять многие органические и неорганические соединения; возможностью интенсифицировать процессы за счет высоких значений коэффициентов тепло- и массопереноса, теплопроводности и теплоотдачи в расплавах; возможностью достижения в них недоступных степеней окисления реагирующих веществ по сравнению с типичными растворами; сравнительно низкой плотностью и вязкостью реакционной среды; простотой отделения продуктов реакции от реакционной среды; возможностью полного исключения из их технологической схемы воды как растворителя. (Проблема дефицита воды становится все более актуальной и такой вариант не только представляет научный интерес, но и в некоторых случаях является технически и экономически выгодным.)

Традиционными областями использования расплавленных солевых сред являются электрохимия, металлургия, электрометаллургия; новые перспективные направления их применения — в топливных элементах, высокотемпературных преобразователях информации, для выращивания монокристаллов оптических материалов, сегнетоэлектриков, в ядерной технике, в качестве ядерного горючего, в качестве оболочек для термоядерных реакторов. Можно указать еще одну перспективную область применения солевых расплавов — неорганический синтез в среде расплавленных солей.[12] Во многих случаях реакции в расплавленных солях протекают быстрее и с бо́льшим выходом целевого продукта, что обусловлено достижением максимально возможных концентраций реагентов, одним из которых является расплав.[12]

Многообразие неорганических солей, а тем более их смесей, позволяет реализовать широкий набор расплавленных солевых систем и, следовательно, осуществить в них значительное количество синтезов.[4, 16–18, 47] Действительно, в этих средах реализованы все основные типы химических реакций: обмена, кислотно-осно́вные, окислительно-восстановительные, комплексообразования.

Большой научный интерес представляют системы, содержащие эвтектические составы, характеризующиеся постоянством температуры плавления и состава. Уже в бинарных системах происходит значительное снижение температуры плавления исходных компонентов системы.[48] В тройных системах оно продолжается, а в четырехкомпонентных процесс падения температуры замедляется. Но для технологических целей даже незначительное снижение температуры эвтектического состава (на 15–20°C) может иметь большое практическое значение.

Особое место в области солевых расплавов занимают многокомпонентные взаимные системы. Взаимные системы из 4, 5, 6, 7 компонентов являются наиболее сложными для физико-химического анализа. Они могут быть использованы для решения важнейших задач химической технологии — получения материалов, обладающих заданным комплексом свойств. Поэтому очень важен рациональный подбор составов солей для создания наилучших условий получения объекта с заданными характеристиками.

1. Тепловые химические источники тока

Ионные расплавы нашли широкое применение в высокотемпературных источниках тока.[12]

Водные электролиты для создания тепловых химических источников тока не подходят, так как некоторые электродные материалы (щелочные и щелочноземельные металлы, галогениды) взаимодействуют с водой. В высокотемпературных источниках тока в качестве электролитов удобно использовать расплавы солей.[13]

Один из расплавленных электролитов, отвечающий требуемым условиям, разработан на базе четырехкомпонентной взаимной системы Li,K,Ni//Cl,SO_4. Задача заключалась в том, чтобы подобрать низкоплавкий электролит, состоящий из стабильных фаз и обладающий необходимыми свойствами для использования в химических источниках тока.[13–15]

В статье[49] изложена методика выявления устойчивых солевых смесей, которые в диаграмме составов многокомпонентной системы моделируются симплексами-тетраэдрами, и оценки их стабильности.

Смесь солей считают стабильной, если фазовая диаграмма, полученная после нагрева смеси выше температуры плавления и последующей кристаллизации, включает поля кристаллизации солей — продуктов реакций обмена, протекающих в системе, а также поля кристаллизации устойчивых в данном температурном интервале двойных соединений, образованных этими солями. Смесь считают нестабильной, если на фазовой диаграмме отмечены поля исходных реакционноспособных солей, вступающих между собой в реакцию обмена, и поля кристаллизации неустойчивых двойных соединений, распадающихся в данном температурном интервале с выделением реакционноспособных солей.

Методика заключается в следующем.

1. Проводят разбиение фигуры составов многокомпонентной системы одним из наиболее простых способов[11] с целью выявления симплексов-тетраэдров, т.е. нахождения их солевого состава.

2. Рассматривают и оценивают с термодинамических позиций возможность протекания реакций обмена и комплексообразования между солями каждой из найденных солевых смесей. Наиболее рационально этот этап можно провести, исследуя участки фигуры конверсии, входящие в данный симплекс.

3. Если имеются экспериментальные данные по ограняющим подсистемам, то проводят оценку стабильности подсистем. Подсистемами огранения тетраэдров во взаимных многокомпонентных системах из шести солей могут быть смеси из трех солей, моделируемые треугольниками тройных взаимных систем, триангулирующие сечения четырехкомпонентных взаимных систем и т.д.

4. По совокупности результатов, полученных в соответствии с пунктами 2 и 3 методики, дают оценку стабильности всей солевой смеси, моделируемой тетраэдром. Если смесь оценивается как нестабильная, проводят дальнейшую триангуляцию диаграммы составов и всю процедуру повторяют сначала.

Применим предлагаемую методику к четырехкомпонентной взаимной системе Li,K,Ni//Cl,SO_4,[13] призма составов которой разбивается двумя треугольными сечениями на три симплекса-тетраэдра. В основе геометрического разбиения лежат реакции взаимного обмена, протекающие между исходными солями. Найти солевой состав тетраэдров можно по матрице взаимных пар солей с вписанной в нее фигурой конверсии.[8] На рис. 28 представлены призма составов четырехкомпонентной взаимной системы Li,K,Ni//Cl,SO_4 с фигурой конверсии $B-A-C$, матрица взаимных пар солей и матрица индексов вершин. Из матрицы взаимных пар солей выписываем стабильные тетраэдры сингулярной звезды системы Li,K,Ni//Cl,SO_4:

$(LiCl)_2-(KCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$,

$(KCl)_2-K_2SO_4-NiSO_4-Li_2SO_4$,

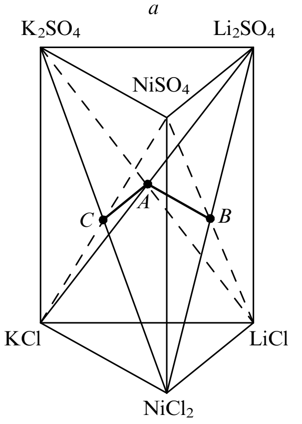
$NiCl_2-(KCl)_2-NiSO_4-Li_2SO_4$.

Для прогнозирования стабильных фаз, кристаллизующихся из расплавов, выбран тетраэдр $(LiCl)_2-(KCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$ с линией конверсии $A-B$ (рис. 29).[14]

Выбор тетраэдра $(LiCl)_2-(KCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$ обоснован требованиями, предъявляемыми к химическим источникам тока (ХИТ). По морфологическим признакам поверхности ликвидуса и термохимическим соотношениям в четырехкомпонентной взаимной системе Li,K,Ni//Cl,SO_4 оценим стабильность каждой подсистемы огранения и всего тетраэдра в целом.

Грань $(KCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$ (рис. 29). Линия конверсии $A-B$, пересекающая грань, отображает реакции обмена в системе Li,K,Ni//Cl,SO_4. Она образуется при пересечении стабильного треугольника $(KCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$ сингулярной звезды с соответствующим метастабильным треугольником $(LiCl)_2-NiSO_4-K_2SO_4$ неравновесной звезды.[14]

a



b

«6»	LiCl	KCl	$NiCl_2$
Li_2SO_4	0	1 *B*	1 *A*
K_2SO_4	0	0	0
$NiSO_4$	0	1 *C*	0

c

«6»	Cl	SO_4	$\sum$
Li	0	2	2
K	2	0	2
Ni	1^a	1^b	2
$\sum$	3	3	6

Рис. 28. Модели четырехкомпонентной взаимной системы Li,Ni,K//Cl,SO_4.
a — призма составов, *b* — матрица взаимных пар солей с вписанным конверсионным графом, *c* — матрица индексов вершин.

Суммируя реакции обмена для точек полной конверсии *A* и *B* тройных взаимных систем Li,K//Cl,SO_4 и Li,Ni//Cl,SO_4, получим

для точки *A*: $(LiCl)_2 + NiSO_4 = NiCl_2 + Li_2SO_4$

для точки *B*: $(LiCl)_2 + K_2SO_4 = (KCl)_2 + Li_2SO_4$

$$2\,(LiCl)_2 + NiSO_4 + K_2SO_4 = NiCl_2 + 2\,Li_2SO_4 + (KCl)_2 . \tag{21}$$

Это уравнение для центральной точки линии конверсии $A-B$. Как видно из уравнения (21), сдвиг обменного равновесия происходит в сторону образования устойчивых фаз компонентов рассматриваемой грани.

Но кроме реакции обмена в системе Li,Ni//Cl,SO_4 протекает еще и реакция комплексообразования

$$(KCl)_2 + NiCl_2 = 2\,[KCl\cdot NiCl_2]. \tag{22}$$

Суммируя уравнения (21) и (22), получим

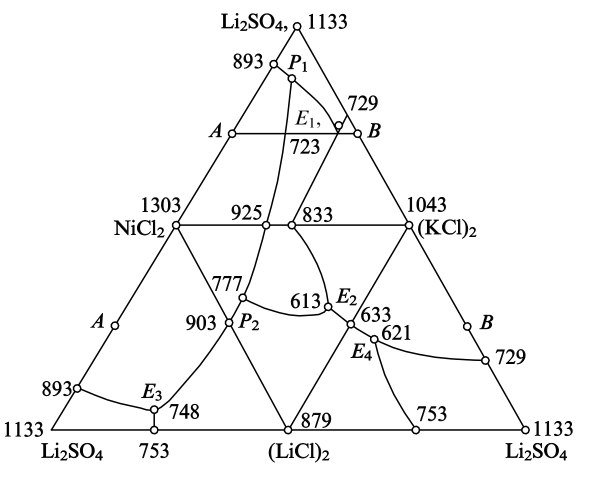


Рис. 29. Развертка стабильного тетраэдра $(LiCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4-(KCl)_2$ четырехкомпонентной взаимной системы Li,Ni,K//Cl,SO_4. Числа — значения температуры, K.

$$2\,(LiCl)_2 + NiSO_4 + K_2SO_4 + NiCl_2 = \tag{23}$$
$$= 2\,Li_2SO_4 + 2\,[KCl\cdot NiCl_2].$$

Грань тетраэдра $(KCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$ оценивается как стабильная. Действительно, эксперимент дает эвтектику E_1 при 723 K и 51 мас.% Li_2SO_4, 42 мас.% KCl, 7 мас.% $NiCl_2$ (см. рис. 29). Переходная точка P_1 имеет состав: 74 мас.% Li_2SO_4, 13 мас.% KCl, 13 мас.% $NiCl_2$ и температуру 833 K. Поверхность кристаллизации системы $(KCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$ (грань тетраэдра) состоит из четырех полей кристаллизации: KCl, $NiCl_2$, Li_2SO_4, $KCl\cdot NiCl_2$.[14]

Грань $(LiCl)_2-NiCl_2-Li_2SO_4$. На рис. 29 видно, что на ребре грани находится точка полной конверсии, которая отвечает реакции обмена, протекающей в тройной взаимной системе Li,Ni//Cl,SO_4 (уравнения (21), (23)). Согласно уравнению (21), устойчивыми фазами будут $NiCl_2$, Li_2SO_4. Из таблицы индексов вершин следует, что этим солям отвечают наибольшие индексы. Прогноз подтвержден экспериментально. Поля кристаллизации диаграммы плавкости сходятся в эвтектической точке E_3 при 748 K и 45 мас.% LiCl, 49.6 мас.% Li_2SO_4, 5.4 мас.% $NiCl_2$. Твердые фазы — LiCl, $NiCl_2$, Li_2SO_4.

Грань $(LiCl)_2-(KCl)_2-Li_2SO_4$. В точке полной конверсии *B* тройной взаимной системы Li,K//Cl,SO_4 происходит реакция обмена с образованием стабильной пары солей Li_2SO_4 и KCl (уравнение (21)), не вступающих в реакции комплексообразования с реакционноспособными солями K_2SO_4 и LiCl. Поверхность кристаллизации этой системы состоит из полей кристаллизации компонентов; эвтектика находится при 621 K и 42 мас.% LiCl, 50.5 мас.% KCl, 7.5 мас.% Li_2SO_4; твердые фазы: LiCl, Li_2SO_4, KCl. Очевидно, что это сечение является стабильным (см. рис. 29).

Грань $(KCl)_2-NiCl_2-(LiCl)_2$. Часть диаграммы плавкости системы не изучена вследствие разложения составов с большим содержанием хлорида никеля. Поверхность кристаллизации системы $(KCl)_2-NiCl_2-(LiCl)_2$ состоит из четырех полей,[14] которые принадлежат компонентам и инконгруэнтно плавящемуся соединению $KCl\cdot NiCl_2$ (см. рис. 29).

Ниже приведены составы, равновесные фазы и температуры нонвариантных точек системы $(KCl)_2-NiCl_2-(LiCl)_2$. Данная система также стабильна.

Точка	*T*, °C	Состав, мас.%			Равновесные фазы
		$NiCl_2$	LiCl	KCl	
E_2	340	3.5	42	54	LiCl, KCl, $KCl\cdot NiCl_2$
P_2	504	40	37.5	21.5	LiCl, $NiCl_2$, $KCl\cdot NiCl_2$

Тетраэдр $Li_2SO_4-(LiCl)_2-NiCl_2-(KCl)_2$. Поскольку из теоретического прогноза фаз по ограняющим элементам следует, что все системы огранения тетраэдра стабильны, то и система, состав которой изображен тетраэдром $Li_2SO_4-(LiCl)_2-NiCl_2-(KCl)_2$, должна быть стабильна. Это положение подтверждено экспериментально,[15] найдены температура и состав четырехкомпонентной эвтектики: 633 K, 39 мас.% LiCl, 49.8 мас.% KCl, 8 мас.% Li_2SO_4, 3.2 мас.% $NiCl_2$; твердые фазы Li_2SO_4, LiCl, $NiCl_2$, KCl.

2. Высокотемпературное электролитическое алюминирование ниобия

Для высокотемпературного электролитического алюминирования ниобия в качестве расплавленного электролита используют состав четырехкомпонентной взаимной системы

Al,Ba,Na//F,Cl, а именно, $BaCl_2$ (0.73%) – NaF (0.12%) – AlF_3 (0.15%). О взаимодействии солей в расплавленном состоянии нельзя судить по результатам химического анализа пробы расплава, охлажденного и растворенного в воде или кислоте. По результатам химического анализа можно судить только о концентрации ионов, имеющихся в растворе. Истинную картину химического взаимодействия расплавленных солей в системах показывает фазовый комплекс, изображаемый на диаграмме плавкости в виде полей или объемов кристаллизации, линий совместной кристаллизации и кратных точек, что позволяет делать обоснованное заключение о реакциях, протекающих в системах при высоких температурах. Четырехкомпонентная взаимная система Al,Ba,Na//F,Cl может быть изображена в виде матрицы взаимных пар солей (рис. 30,*a*), в которую вписана фигура конверсии секущих треугольников. Из матрицы с помощью фигуры конверсии выписываем секущие треугольники: $AlF_3 - BaCl_2 - NaCl$ и $AlF_3 - BaCl_2 - NaF$ (элементы сингулярной звезды).

Для прогнозирования полей кристаллизации этих треугольных сечений необходимо иметь данные по ограняющим элементам. Известно, что подсистема $NaF - AlF_3$ содержит два соединения: Na_3AlF_6 и $5\,NaF \cdot 3\,AlF_3$; подсистема $BaCl_2 - NaF$ — соединение $BaCl_2 \cdot BaF_2$. Третья подсистема $AlF_3 - BaCl_2$ — эвтектического типа (все данные относятся к системе $AlF_3 - BaCl_2 - NaF$).

Для выбора нужного электролита необходимо иметь диаграммы состояния треугольного сечения системы Al,Ba,Na//F,Cl. Экспериментально показано, что поверхность ликвидуса этого стабильного треугольного сечения состоит из семи полей кристаллизации: $BaCl_2$, NaF, AlF_3, BaF_2, Na_3AlF_6, $5\,NaF \cdot 3\,AlF_3$ и $BaCl_2 \cdot BaF_2$. Таким образом, подтвержден прогноз существования трех соединений в треугольнике сингулярной звезды $AlF_3 - BaCl_2 - NaF$.

В точке полной конверсии *A* происходит процесс взаимного обмена солевых пар по реакции

$$3\,BaF_2 + AlCl_3 = 2\,AlF_3 + 3\,BaCl_2.$$

Соединение Na_3AlF_6 образуется в точке полной конверсии по вторичной реакции

$$2\,AlCl_3 + 12\,NaF = 2\,Na_3AlF_6 + 6\,NaCl.$$

В точке полной конверсии *C* протекают две реакции — обмена и комплексообразования

$$BaF_2 + 2\,NaCl = 2\,NaF + BaCl_2,$$

$$4\,BaF_2 + 4\,NaCl = 2\,(BaF_2 \cdot BaCl_2) + 4\,NaF.$$

Условия процесса: анод угольный, электролиз проводят при температуре 900°C; толщина алюминиевого покрытия — 40 – 50 мкм, покрытие состоит из Al, $NbAl_3$, Nb_2Al.[12]

a

6*b*	$AlCl_3$	$BaCl_2$	NaCl
AlF_3	0	1 *A*	1 *B*
BaF_2	0	0	0
NaF	0	1 *C*	0

b

	Cl^-	F^-	$\sum$
Al^{3+}	0	2	2
Ba^{2+}	2	0	2
Na^+	1 [a]	1 [b]	2
$\sum$	3	3	6

Рис. 30. Модели четырехкомпонентной взаимной системы Al,Na,Ba//Cl,F.
a — матрица взаимных пар солей с вписанным конверсионным графом, *b* — матрица индексов вершин.

Из таблицы-матрицы индексов вершин (см. рис. 30,*b*) следует, что соль $AlCl_3$ наиболее реакционноспособна и полностью расходуется на образование соединения и реакцию обмена, т.е. ее в расплаве нет (индекс равен 0). В системе присутствует AlF_3, образовавшийся в результате реакции обмена (индекс AlF_3 равен 2). Хлорид бария расходуется на синтез соединения $BaF_2 \cdot BaCl_2$ и на реакцию обмена с образованием $BaCl_2$. Соль BaF_2 наиболее реакционноспособна, поэтому ее индекс равен 0. Соль $BaCl_2$ стабильна и ее индекс наивысший — 2. Она является продуктом реакций обмена. Соли NaCl и NaF имеют индекс 1. Они занимают промежуточное положение между наиболее реакционноспособными и стабильными солями.

На основании сказанного можно сделать вывод о том, что состав электролита высокотемпературного алюминирования выбран верно.

3. Серебрение

Для электролитического серебрения служат нитратные и галогенид-нитратные расплавленные системы.[12] Известен способ электролитического серебрения с использованием расплавленной системы $AgI - NaNO_3 - KNO_3$, которая представляет собой диагональное сечение призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей Ag,K,Na//I,NO_3. Процесс идет при температуре 300°C и плотности тока 50 $A \cdot м^{-2}$.

Для электролитического серебрения может быть использован расплавленный электролит, разработанный на базе пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей Ag,K,Na//Cl,Br,NO_3, относящейся к термохимическому типу $A \rightleftarrows B$.[21]

На основании термохимических соотношений солевых пар системы строим таблицу-матрицу индексов вершин, по которой определяем стабильный осевой треугольник сингулярной звезды с наивысшими индексами в каждой строке матрицы.

9A	Br^-	Cl^-	NO_3^-	$\sum$
Ag^+	4	2	0	6
K^+	2	1	3	6
Na^+	0	3 [a]	3 [b]	6
$\sum$	6	6	6	18

Таковым будет треугольник $AgBr - KNO_3 - NaCl$. Наиболее стабильные соли, которые образуются в результате реакций обмена (конверсии), — AgBr (индекс 4), KNO_3 (индекс 3) и NaCl (индекс 3 [a]). Самыми реакционноспособными будут соли $AgNO_3$ (индекс 0), NaBr (индекс 0), KCl (индекс 1). Последние расходуются в процессе реакции взаимного обмена

$$2\,AgNO_3 + 2\,KCl + 2\,NaBr =$$

$$= AgCl + KNO_3 + AgBr + NaNO_3 + KBr + NaCl.$$

Метастабильные пáры солей реагируют дальше

$$AgCl + KBr = AgBr + KCl,$$

$$KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl.$$

Итак,

$$AgNO_3 + KCl + NaBr = AgBr + KNO_3 + NaCl.$$

В результате в расплаве для электролиза должны появиться стабильные соли, образующие эвтектику. Экспериментально показано, что в системе $AgBr - KNO_3 - NaCl$

образуется низкоплавкая эвтектика при 513 K и 21.5% AgBr, 12% NaCl, 66.5% KNO_3.

Методология исследования многокомпонентных взаимных систем, включающая экспериментальное изучение элементов конверсии, в том числе и элементов неполной конверсии, была также успешно использована для решения ряда других задач, в частности получения бронз, соединений редких металлов, фазопереходных материалов и др.[4, 50–53]

VI. Заключение

К настоящему времени сложилась методология изучения многокомпонентных систем, включающая как обязательные элементы теоретическое исследование моделей многокомпонентных систем с последующим экспериментальным изучением выбранных участков диаграммы состояния и ее построение. Эта методология также может служить основой для разработки важных технологических процессов (создание теплоаккумуляторов, теплоносителей, нанесение гальванических покрытий и др.).

Моделирование многокомпонентных взаимных солевых систем позволяет рационально подойти к решению многочисленных теоретических и практически вопросов. Уникальную роль при этом играет фигура конверсии секущих элементов, поскольку она едина для неравновесного и равновесного комплексов и осуществляет пространственную и физико-химическую связь между ними.

С помощью фигур конверсии можно проанализировать механизм перехода от неравновесного состояния системы к равновесному. Они позволяют проследить последовательность превращения исходных веществ в конечные продукты реакций. В моделях это выражается пространственным переходом от неравновесной звезды через промежуточные звезды (содержащие частично-неравновесные и частично-равновесные элементы) к сингулярной (равновесной) звезде. Используя элементы конверсии, можно решать вопросы более глубокого изучения структуры фазовой диаграммы (выделение замечательных точек, анализ их метрики в разных системах координат, полярности и симметрии в разных многомерных пространствах).

Разработанный на базе конверсионного метода экспресс-анализ дает возможность решать такие практические задачи, как построение фазового комплекса системы при минимуме экспериментальных исследований (исследуют небольшое число составов), а также конструирование взаимных систем с заданным направлением реакций обмена.

Практическая ценность конверсионного метода была доказана при разработке сред для электролитических покрытий, получении низкоплавких композиций — теплоносителей, теплоаккумулирующих составов, используемых для продления времени работы батарей с высокими энергетическими характеристиками. В частности, были найдены составы, энтальпии плавления которых почти в два раза выше, чем у зарубежных эталонов.

Можно выделить несколько направлений развития конверсионного метода исследования взаимных солевых систем: развитие и совершенствование самих моделей; разработка новых методологических концепций; нахождение других областей практического применения данной методологии; интеграция конверсионных моделей в общенаучный фундамент химических дисциплин.

В теоретическом отношении предстоит решить следующие задачи.

1. Разработать термодинамическое описание конверсионных моделей с учетом уже имеющихся наработок по алгебраическим моделям процессов в солевых расплавах.[54, 55]

2. Более глубоко изучить энергетику реакций обмена с использованием других моделей многокомпонентных взаимных солевых систем: энергетических диаграмм, неравновесных, промежуточных и сингулярных звезд.

3. Провести термодинамические расчеты конверсионных процессов при различных температурах.

4. Создать конверсионные модели для описания поведения ионных жидкостей при различных температурах и переноса ими энергии.

5. Изучить топологию расположения элементов конверсии по подпространствам многомерного пространства фазовой диаграммы многокомпонентной взаимной системы.

6. Разработать модели конверсионных процессов, включающих реакции комплексообразования.

Перспективы развития конверсионного метода тесно связаны с общемировыми научными тенденциями в изучении и применении солевых расплавов, о которых свидетельствуют материалы научных конференций и симпозиумов по расплавленным солям.[56–62] Среди них можно указать такие, как изучение динамических, структурных, электрохимических и других свойств расплавов, термодинамическое моделирование и расчет фазовых диаграмм, разработка моделей ионных жидкостей и энергетики расплавов и др. Конверсионный метод может быть использован для решения многих из этих проблем.

Литература

1. Н.С.Курнаков. *Избранные труды. Т. 1.* Изд-во АН СССР, Москва, 1960
2. В.П.Радищев. *Многокомпонентные системы.* ИОНХ АН СССР, Москва, 1964
3. В.И.Посыпайко. *Методы исследования многокомпонентных солевых систем.* Наука, Москва, 1978
4. А.С.Трунин. *Комплексная методология исследования многокомпонентных систем.* СГТУ, Самара, 1997
5. Е.А.Алексеева, Н.С.Домбровская. *Журн. неорг. химии*, **8**, 407 (1963)
6. В.И.Посыпайко, Н.А.Васина, Е.С.Грызлова. *Докл. АН СССР*, **223**, 1191 (1975)
7. В.И.Посыпайко, Н.А.Васина, Е.С.Грызлова, А.С.Трунин. Г.Е.Штер. *Докл. АН СССР*, **241**, 650 (1978)
8. Н.А.Васина, Е.С.Грызлова, С.Г.Шапошникова. *Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем.* Химия, Москва, 1984
9. Е.С.Грызлова, В.В.Чернышев, И.Н.Лепешков, И.Ф.Гладышева. *Журн. неорг. химии*, **34**, 490 (1989)
10. Е.С.Грызлова, В.М.Падалко, В.В.Чернышев, И.Н.Лепешков, И.Ф.Гладышева. *Журн. неорг. хими*, **34**, 1817 (1989)
11. В.И.Посыпайко, С.А.Тарасевич, Е.А.Алексеева. *Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов.* Наука, Москва, 1984
12. Ю.К.Делимарский. *Ионные расплавы и их применение в науке и технике.* Наукова думка, Киев, 1984
13. А.А.Сафонов, Ф.Ф.Труш, М.Ю.Нахшин, Е.С.Грызлова. *Журн. неорг. химии*, **28**, 1829 (1983).
14. А.А.Сафонов, Ф.Ф.Труш, М.Ю.Нахшин, Е.С.Грызлова. *Журн. неорг. химии*, **28**, 538 (1983)
15. А.А.Сафонов, Ф.Ф.Труш, М.Ю.Нахшин, Е.С.Грызлова. *Журн. неорг. химии*, **28**, 1344 (1983)
16. А.С.Трунин, М.А.Лосева, А.С.Космынин. *Высокотемпературные энергоемкие фазопереходные материалы на основе солевых систем.* СГТУ, Самара, 1995; деп. в ВИНИТИ № 2478-В95, Москва, 1995
17. А.М.Гасаналиев. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т химии АН УзССР, Ташкент, 1990
18. О.В.Темирбулатова. Дис. канд. хим. наук. СГТУ, Самара, 1992
19. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова, Б.Ф.Мясоедов. *Докл. АН*, **334**, 64 (1994)

20. Е.С.Грызлова, Н.А.Козырева, Б.Ф.Мясоедов. *Докл. АН*, **334**, 589 (1994)
21. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова, В.Т.Орлова. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1016 (1994)
22. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова, В.Т.Орлова. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1726 (1994)
23. Е.С.Грызлова, Н.А.Козырева, В.Т.Орлова. *Докл. АН*, **345**, 633 (1995)
24. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 474 (1996)
25. E.S.Gryzlova, N.A.Kozyreva, B.F.Myasoedov. *Mendeleev Commun.*, 228 (1995)
26. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1198 (1996)
27. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова, В.Т.Орлова. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1373 (1997).
28. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1748 (1997)
29. Е.С.Грызлова, Н.А.Козырева. *Журн. неорг. химии*, **45**, 876 (2000)
30. E.S.Gryzlova, N.A.Kozyreva. In *Proceedings of the EUCHEM 2000 Conference on Molten Salts. Progress in Molten Salt Chemistry 1. (Professor Niels Bjerrum Special Volume)*. Karrebeksminde, Denmark, 2000. P. 241
31. Е.С.Грызлова, Н.А.Козырева. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1921 (2001).
32. Н.А.Васина, В.И.Посыпайко. *Докл. АН СССР*, **251**, 620 (1980)
33. Н.А.Козырева, Е.С.Грызлова, З.М.Дашевский, Б.Ф.Мясоедов. *Докл. АН*, **325**, 530 (1992)
34. Е.С.Грызлова, Н.А.Васина, Л.М.Васильченко. *Журн. неорг. химии*, **28**, 2711 (1983)
35. Е.С.Грызлова, Н.А.Васина, Г.Е.Штер, А.С.Трунин. *Журн. неорг. химии*, **27**, 1281 (1982)
36. Е.С.Грызлова, В.В.Чернышов, В.М.Падалко. *Автономная энергетика*, **1**, 45 (1992)
37. E.S.Gryzlova, N.A.Kozyreva. *J. Phase Equilib.*, **22**, 539 (2001)
38. Т.Г.Лупейко, Н.И.Тарасов, В.Н.Зяблин. *Математическая модель плавления компонента в тройной взаимной системе*. Новочеркасск, 1998; деп. в ВИНИТИ № 555-В98, Москва, 1998
39. A.D.Pelton, P.K.Talley, R.A.Sharma. *J. Phase Equilib.*, **13**, 384 (1992)
40. Y.Dessureault, A.D.Pelton. *J. Chem. Phys.*, **88**, 1811 (1991)
41. A.D.Pelton, P.L.Lin. *CALPHAD*, **7**, 295 (1983)
42. A.D.Pelton, C.W.Bale, P.L.Lin. *Can. J. Chem.*, **62**, 457 (1984)
43. M.Chrenkova, O.Patarak, V.Danek. *Chem. Pap.*, **49**, 167 (1995)
44. А.С.Космынин. Дис. д-ра хим. наук. СГТУ, Самара, 1999
45. А.С.Трунин, М.Ю.Беленов, М.А.Лосева, В.А.Лукиных. *Дифференциация четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,SO_4*. С.-Петербург, 1998; деп. в ВИНИТИ № 658-В98, Москва, 1998
46. Г.Е.Штер. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 1976
47. А.С.Петров. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 1993
48. N.A.Kozyreva, E.S.Gryzlova. *Mendeleev Commun.*, 241 (1995)
49. Н.А.Васина, Е.С.Грызлова. *Журн. неорг. химии*, **30**, 748 (1985)
50. А.М.Гасаналиев, М.А.Дибиров, М.М.Магомедов. *Энергетическая структура семикомпонентной взаимной системы из 16 солей*. С.-Петербург, 1999; деп. в ВИНИТИ № 1935-В99, Москва, 1999
51. О.В.Темирбулатова, И.К.Гаркушин, А.С.Трунин. *Журн. неорг. химии*, **44**, 493 (1999)
52. Ж.А.Кочкаров, С.Н.Лонъяева, Г.К.Шурдумов, А.С.Трунин, А.М.Гасаналиев. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1037 (1999)
53. Г.К.Шурдумов, З.А.Черкасов, Ж.А.Кочкаров. *Журн. неорг. химии*, **44,** 838 (1999)
54. I.Nerad. *CODATA Project of Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences*. Bratislava, 1995
55. U.R.Kattner. *J. Mater.*, **49**, 14 (1997)
56. J.E.Enderby. In *Proceedings of the Euchem Research Conference on Molten Salts*. Smolenice Castle, Slovakia, 1996. P. 26
57. E.S.Gryzlova, N.A.Kozyreva. In *Proceedings of the Euchem Research Conference on Molten Salts*. Smolenice Castle, Slovakia, 1996. P. 27
58. А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева. В кн. *XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Казань, 2003. С. 221
59. Е.Г.Белов, А.М.Коробков, С.В.Михайлов. В кн. *XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Казань, 2003. С. 123
60. N.A.Kozyreva, E.S.Gryzlova. In *Abstracts of the Molten Salts Conference EUCHEM-2004*. Wroclaw University, Piechowice, Poland, 2004. P. 82
61. E.S.Gryzlova, N.A.Kozyreva. In *Abstracts of the Molten Salts Conference EUCHEM-2004*. Wroclaw University, Piechowice, Poland, 2004. P. 134
62. R.D.Rogers, J.D.Holbrey, S.K.Spear, R.P.Swatlowski. In *Abstracts of the Molten Salts Conference EUCHEM-2004*. Wroclaw University, Piechowice, Poland, 2004. P. 36

MODELLING OF CONVERSION CHEMICAL PROCESSES IN MULTICOMPONENT MUTUAL SALT SYSTEMS

E.S.Gryzlova, N.A.Kozyreva
V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
19, Ul. Kosygina, 117975 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2054
The Higher Chemical College, Russian Academy of Sciences
9, Miusskaya pl., 125047 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)978–8527

The geometric and algebraic models of conversion (exchange) chemical processes taking place in salt melts are considered. The thermochemical and the matrix methods of the construction of conversion figures are described in detail. The practical application of matrices and graphs for the research into complex systems are illustrated. The good prospects of using multicomponent salt compositions in thermal current supply systems and in high-temperature processes such as electrolytic aluminizing of niobium and silver plating are noted.
Bibliography — 62 references.

Received 17th April 2004