

В. И. НИКОЛАЕВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ФАЗ В РАВНОВЕСНЫХ
ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 25 VI 1939)

Возможность применения для определения состава твердых фаз в многокомпонентных системах метода Шрейнемакера уже доказывалась Ф. М. Перельман⁽¹⁾.

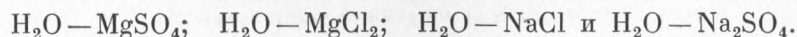
В настоящем сообщении излагается способ приложения метода Шрейнемакера в четверных системах, изображаемых в 60°-х координатах, предложенных мною в 1936 г.⁽²⁾

Для исследования была взята четверная водная взаимная система $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ (25°), в которой нет твердых растворов, но наблюдается совместная кристаллизация двух и трех солей и имеется двойная соль — астраханит.

Путем простого вычисления, прибавляя к составу жидкой фазы в момент равновесия произвольные количества одной, двух или трех солей, с которыми жидкая фаза находится в равновесии, можно найти промежуточную точку, отвечающую составу из жидкой и твердых фаз, и наметить направление луча Шрейнемакера и точку состава твердой фазы или одной, двух или трех разнородных твердых фаз.

На фиг. 1 мы видим 3 равносторонних треугольника, приложенные друг к другу и представляющие собой часть правильного шестиугольника с точкой H_2O в центре. Для четверной взаимной системы достаточно таким образом лишь 3 треугольника, образующих собой трапецию.

Для отсчета состава жидких и твердых фаз служат 4 координаты:



Движение при отсчетах происходит по спирали. Как я уже упоминал в предшествующей работе⁽²⁾, этот метод представляет собой частный случай более общего метода спиральных координат, предложенных В. Я. Аносовым.

В ограничивающих четверную систему тройных системах состав твердой фазы определяется обычным путем, т. е. луч Шрейнемакера направляется в точку состава твердой фазы.

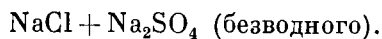
Так, из точки *a*, находящейся на линии кристаллизации NaCl в системе $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, луч направляется в вершину NaCl (фиг. 1).

Из точки *b*, находящейся на линии кристаллизации $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ в системе $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, луч заканчивается в точке состава $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq}$.

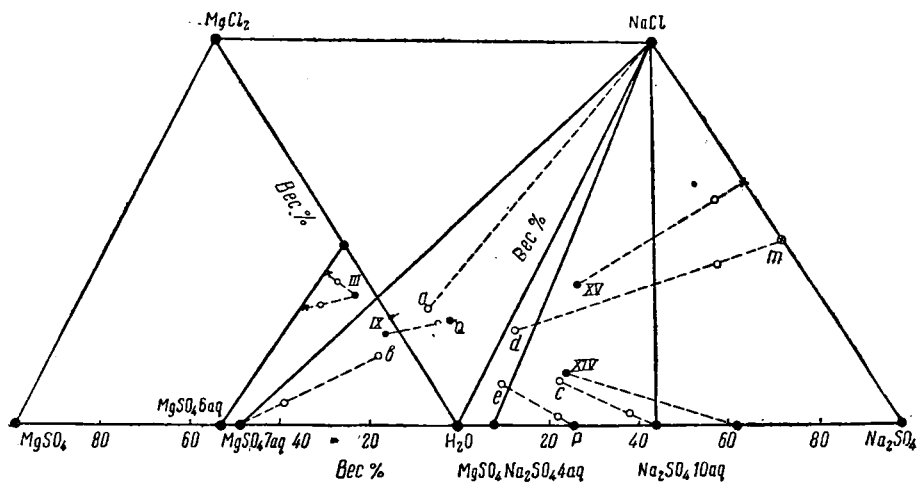
Подобным образом луч, исходящий из точки *c*, находящейся на линии кристаллизации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$, заканчивается в точке состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$.

В четверной взаимной системе $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ метод Шрейнемакера позволяет определить также состав двух и даже трех твердых фаз, находящихся в равновесии с жидкой фазой.

Так, луч, исходящий из точки *XV* диаграммы Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного, заканчивается на линии составов двух твердых фаз:



Луч, исходящий из точки *d*, находящейся на линии совместной кристаллизации $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, заканчивается также на стороне $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$. Оба указанных луча пересекают по дороге линию со-



Фиг. 1

ставов $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$, свидетельствуя, что второй твердой фазой (кроме NaCl) является именно безводный Na_2SO_4 , а не глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ (1).

При этом отрезки на линии составов $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ позволяют сказать, в каких количественных соотношениях присутствуют две твердые фазы, находящиеся в равновесии с жидкой фазой.

Так, в точке *m* присутствуют NaCl и Na_2SO_4 в равных весовых количествах, находящихся в равновесии с жидкой фазой состава точки *d*.

Подобным же образом луч Шрейнемакера, исходящий из точки *XIV*, заканчивается в точке *n*, лежащей на линии составов $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$, свидетельствуя, что двумя твердыми фазами являются именно Na_2SO_4 и глауберова соль и притом в количествах, определяемых отрезками $n - \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $n - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$.

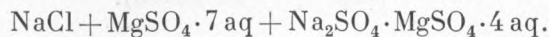
Луч, исходящий из точки *e*, лежащей на линии совместной кристаллизации астраханита и глауберовой соли, заканчивается именно на линии составов указанных двух твердых фаз в точке *p*, позволяющей также сказать, в каких весовых соотношениях присутствуют 2 указанные твердые фазы [отрезки $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{ aq} - p)$ и $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq} - p)$]. Лучи, исходящие из точки *III*, заканчиваются на линии составов двух

(1) Правильность определения состава твердых фаз, очевидно, зависит от близости промежуточной точки от линии $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$.

твердых фаз $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{aq}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$, свидетельствуя о присутствии этих двух солей в равновесии с жидкой фазой состава точки *III*.

Возможным является определение состава и трех сосуществующих твердых фаз.

Состав трех фаз, присутствующих в точке *IX*, определяется точкой *Q*, лежащей внутри треугольника $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{NaCl}$, между линиями составов твердых фаз астраханит + NaCl и $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$. Нахождение точки *Q* между этими двумя линиями составов говорит, что в твердых фазах должны быть одновременно 3 твердых фазы:



Таким образом, точка состава трех твердых фаз лежит уже не на линии, а на площади между линиями составов двух твердых фаз.

Подобным же образом, но несколько изменив построение, определяем состав трех сосуществующих твердых фаз: астраханита, глауберовой соли и тенардита.

Так как состав трех твердых фаз определяется точкой, лежащей на площади между двумя линиями составов двух твердых фаз, из которых одна должна быть общей для двух линий, или тремя линиями составов, куда входят три разных твердых фазы, то угловые точки NaCl и Na_2SO_4 фиг. 1 перемещены на фиг. 2.

Благодаря такому перемещению оказывается возможным построить треугольник *ABC*, внутри которого должны находиться составы из трех твердых фаз. Луч Шрейнемакера, проведенный из точки *XII*, заканчивается в точке *R*, лежащей внутри треугольника *ABC*, образованного тремя линиями: 1) линией астраханита + тенардит, 2) линией астраханита + глауберова соль и 3) линией глауберовой соли + тенардит.

Таким образом, состав из трех твердых фаз, находящихся в равновесии с жидкой фазой точки *XII*, определяется: астраханит + глауберова соль + тенардит.

Институт общей и неорганической химии
Академия Наук СССР

Поступило
26 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Изв. Акад. Наук, сер. хим. (1936). ² Изв. Акад. Наук, сер. хим., № 4 (1936).