ХИМИЯ

УДК 543.226.541.123.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-86-93

Н.Н. Вердиев^{1, 2}, З.Н. Вердиева¹, У.Г. Магомедбеков², П.А. Арбуханова¹, Э.Г. Искендеров¹, М.Ш. Зейналов¹

Триангуляция многокомпонентных солевых систем с соединениями

¹ Филиал Объединенного института высоких температур РАН; Россия, 367039, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; verdiev55@mail.ru

Разработан метод разбиения и выявления химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах (МКС) с двойными соединениями на базе предложенной нами матрицы ионных индексов.

Экспериментальное исследование МКС сопровождается предварительным теоретическим анализом элементов ограничения и последующей триангуляцией ее остова составов на симплексы – подсистемы так, чтобы исходные ингредиенты, составляющие фазовый блок, не взаимодействовали между собой.

В настоящее время существует разнообразие геометрических и математических методов разбиения систем, основанных на компьютерных технологиях. Недостатком геометрических методов является то, что при разбиении систем с соединениями усложняются стабильный и метастабильный комплексы, и интерпретировать эту информацию сложно. Математический метод связан с использованием теории графов. С этой целью формируются произвольные и рациональные матрицы инцидентности исследуемой системы, далее составляется логическое уравнение, представляющее собой сумму произведений несвязанных между собой вершин диаграммы составов. Решением данного уравнения с использованием закона поглощения булевой алгебры получают набор произведений символов несмежных вершин.

Набор графов метастабильного комплекса используется только для формирования древа фаз – совокупности стабильной части системы. Следует отметить, что эта информация может быть использована для выявления обменных химических процессов исследуемой взаимной системы. В работе мы предлагаем метод, позволяющий одновременно выявлять сингулярную звезду и обменные химические процессы, соответствующие всем взаимным системам, входящим в исследуемый объект. Метод реализован на пятерной взаимной системе $A^+, B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$ с пятью двойными соединениями: A_4X_2Y ; ABY ; B_3XY ; BCX_3 ; B_2DY_2 , а также на реальных пятерных взаимных системах: $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} // F^-, MoO_4^{2-}$; $Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} // F^-, MoO_4^{2-}$; $Na^+, K^+ // F^-, Cl^-, Br^-, MoO_4^{2-}$; $Li^+, Ca^{2+} // F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}$.

Ключевые слова: сингулярная звезда, древо фаз, метастабильный комплекс, стехиометрические реакции, матрица ионных индексов, фигуры конверсий, энтальпия образования.

Солевые расплавы применяются во многих отраслях промышленности: для очистки металлических поверхностей, электроосаждения и рафинирования металлов, неметаллов; для выращивания монокристаллов, получения метастабильных соединений, как флюсы при пайке и сварке цветных металлов, накопители энергии в теплоак-

кумулирующих устройствах, электролиты химических источников тока и проведенных реакций и т. д. [1–8].

В связи с востребованностью современных технологий в новых материалах с широким спектром свойств возникает необходимость в исследовании систем, состоящих из четырех и более компонентов. Для практического использования солевых смесей исследуются фазовые равновесные состояния многокомпонентных систем (МКС) и строятся T - x диаграммы, являющиеся основой современного материаловедения.

При планировании экспериментальных исследований диаграмму составов системы триангулируют на симплексы так, чтобы между компонентами, образующими исследуемый объект, не было химического взаимодействия. Разбиение МКС без соединений осуществляется методом, предложенным В.П. Радищевым [9]. В четырехкомпонентных системах могут образоваться двойные соединения, способствующие появлению скрытых секущих стабильного и метастабильного комплекса. Это привело к применению математического аппарата для разбиения взаимных систем с использованием компьютерных технологий и составлением программ, позволяющих упростить процесс планирования экспериментальных исследований.

В настоящее время исследователи пользуются методом, предложенным в [10, 11]. Основой используемых математических методов разбиения является геометрический метод В.П. Радищева. В справочной литературе отсутствуют термодинамические константы по многим двойным и смешанным соединениям, в таких случаях в [10] предложено подтверждать разбиение трехкомпонентных взаимных систем рентгенофазовым анализом, в [12] предлагается методика выявления скрытых секущих. При наличии информации о скрытых секущих и разбиении трехкомпонентных взаимных систем триангуляция МКС не представляет особой сложности. Для выявления сингулярной звезды методом, предложенным в [12], формируют произвольную и рациональную матрицы инцидентий, далее составляют логическое уравнение, решением которого получают набор графов метастабильного комплекса исследуемой системы. Выписав из этих графов недостающие вершины, можно выявить все составляющие сингулярной звезды, из которых формируется фазовое дерево системы.

Недостатками современных методов являются: рассматривание разбиения взаимных систем изолировано от обменных химических процессов; использование результатов решения логического уравнения только для выявления фазового дерева.

В данной работе предлагается метод разбиения МКС на основе матрицы ионных индексов, позволяющий выявлять помимо сингулярной звезды и все обменные стехиометрические реакции, соответствующие точкам, линиям и фигурам конверсий исследуемой взаимной системы.

Входной информацией для реализации предлагаемого нами метода разбиения многокомпонентных взаимных систем с соединениями и выявления обменных химических процессов являются данные о разбиении тройных, тройных взаимных и скрытых секущих четверных взаимных систем. Метод апробирован на системе $A^+, B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$, в состав которой входят двойные и смешанные соединения: A_4X_2Y ; ABY ; B_3XY ; BCX_3 ; B_2DY_2 (рис. 1).

Входными данными для разбиения исследуемого объекта послужила информация о триангуляции элементов огранения низшей мерности и наличии скрытых секущих, выявленных методом, предложенным в [12]. С помощью этих данных сформирована матрица ионных индексов (табл.).

Так как система является пятикомпонентной взаимной и состоит из пентатопов, составляются сочетания по 5 из компонентов первой строки (A_2Y или X_2) и компонен-

тов соответствующих ионным индексам «3; 4; 5» правой части матрицы. При этом должно соблюдаться условие: все составляющие симплекс компоненты должны быть смежными и в состав каждого создаваемого сочетания должны входить все ионы (A^+ , B^+ , C^{+2} , D^{+2} , X^- , Y^{2-}), составляющие исследуемую систему. В результате из первой строки матрицы получаем одно сочетание $X_2X_9X_6X_8X_{10}$, удовлетворяющее нашим условиям.

Рис. 1. Полиэдр составов, стабильные диагонали и адиагонали трехкомпонентных взаимных систем и скрытые секущие: $X_5 - X_{13}$; $X_1 - X_{13}$; $X_5 - X_{10}$ пятикомпонентной взаимной системы A^+ , B^+ , C^{2+} , $D^{2+} // X^-, Y^{2-}$

Подобным образом получены 12 пентатопов:

1. $X_1X_3X_7X_{11}X_{12}$ $AX-BX-DX_2-BCX_3-B_3X$
2. $X_1X_4X_7X_{11}X_{12}$ $AX-B_2Y-DX_2-BCX_3-B_3XY$
3. $X_1X_4X_5X_7X_{12}$ $AX-B_2Y-CX_2-DX_2-BCX_3$
4. $X_1X_4X_5X_7X_{13}$ $AX-B_2Y-CX_2-DX_2-B_2DY_2$
5. $X_1X_4X_5X_{10}X_{13}$ $AX-B_2Y-CX_2-ABY-B_2DY_2$
6. $X_4X_5X_6X_{10}X_{13}$ $B_2Y-CX_2-CY-ABY-B_2DY_2$
7. $X_1X_5X_7X_8X_{13}$ $AX-CX_2-DX_2-DY-B_2DY_2$
8. $X_1X_5X_8X_{10}X_{13}$ $AX-CX_2-DY-ABY-B_2DY_2$
9. $X_5X_6X_8X_{10}X_{13}$ $CX_2-CY-DY-ABY-B_2DY_2$
10. $X_1X_5X_8X_9X_{10}$ $AX-CX_2-DY-A_4X_2Y-ABY$
11. $X_5X_6X_8X_9X_{10}$ $CX_2-CY-DY-A_4X_2Y-ABY$
12. $X_2X_6X_8X_9X_{10}$ $A_2Y-CY-DY-A_4X_2Y-ABY$

Таблица. Матрица ионных индексов пятикомпонентной взаимной системы A^+ , B^+ , C^{2+} , $D^{2+} // X^-, Y^{2-}$

№ п/п	Вершины системы $A, B, C, D //$ X, Y	A_2Y	BX	B_3XY	A_4X_2Y	BCX_3	B_2DY_2	CY	B_2Y	DX_2	DY	ABY	CX_2	AX
		X_2	X_3	X_{11}	X_9	X_{12}	X_{13}	X_6	X_4	X_7	X_8	X	X_5	X_1
1	$A_2Y \quad X_2$				3			3			3	3		
2	$BX \quad X_3$	4		3		3				3				3
3	$B_3XY \quad X_{11}$	4				4			3	4				4
4	$A_4X_2Y \quad X_9$		4	4				4			4	4	4	3

5	BCX ₃	X ₁₂	5			4			4	4			4	4	
6	B ₂ DY ₂	X ₁₃	5	4	4	5	5		4	3	4	3	4	5	5
7	CY	X ₆		4	4		4			3		3	4	4	
8	B ₂ Y	X ₄	3	3		4					4		3	4	4
9	DX ₂	X ₇	4			4			4			3		3	3
10	DY	X ₈		4	4		5			3			4	4	4
11	ABY	X ₁₀		4	4		5				5			5	4
12	CX ₂	X ₅	4	3	4										3
13	AX	X ₁	3						4

Рис. 2. Схема сингулярной звезды системы $A^+, B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$

Исходя из того, что в системах: $A^+, B^+, C^{2+} // X^-, Y^{2-}$; $A^+, B^+, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$; $B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$ расположены скрытые секущие: CX_2-ABY ; $AX-B_2DY_2$; $CX_2-B_2DY_2$, фазовое древо образует три цикла (рис. 2), так как количество циклов равно количеству внутренних секущих в четырехкомпонентных взаимных системах [13].

Следует отметить, что правая часть матрицы индексов вершин позволяет сформировать весь стабильный комплекс многокомпонентной системы.

Матрица ионных индексов позволяет формировать и весь набор уравнений химических реакций, соответствующих точкам конверсий трехкомпонентных взаимных систем, линиям конверсий четырехкомпонентных взаимных систем и фигурам конверсий

пятикомпонентных взаимных систем. Если для формирования сингулярной звезды или всего набора элементов стабильного комплекса многокомпонентной системы используется правая часть, а для выявления метастабильного комплекса – левая часть матрицы ионных индексов, то для выявления набора левых частей уравнений химических реакций четырех- и пятикомпонентных взаимных систем используются левая и правая части матрицы в сочетании.

Это объясняется тем, что левые части уравнений химических реакций образуются из сочетаний элементов метастабильного и стабильного комплексов. Метод, выявляющий уравнения химических реакций, соответствующих тройным взаимным системам, на базе матрицы ионных индексов, приведен в работе [14].

Формирование левых частей уравнений химических реакций в четверных взаимных системах соответствует правилу: составляются сочетания по три из компонентов строки и столбцов, которым соответствуют «ионные индексы», при наличии в формируемых сочетаниях всех ионов, составляющих четверную взаимную систему и не более двух смежных вершин, т. е. не более одного элемента стабильного комплекса.

Например, сочетание $BX-A_2Y-BCX_3$ является левой частью уравнения химической реакции, т. к. в ней смежными являются вершины $BX-BCX_3$. Сочетание $A_2Y-BX-B_2DY$ также является левой частью уравнения химической реакции, так как здесь нет смежных вершин, т. е. данное сочетание образовано из элементов метастабильного комплекса и в состав обоих выявленных сочетаний входят все ионы, составляющие 4-компонентные взаимные системы $A^+, B^+, C^{2+} // X^-, Y^{2-}; A^+, B^+, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$ соответственно.

Уравнения химических реакций составляются сопоставлением полученных правых и левых частей, при отсутствии в этих сочетаниях одинаковых компонентов и возможности уравнивания сформированной реакции.

Заключение

Анализ методов разбиения взаимных МКС показывает, что основой многих методов являются данные по энтальпиям образования исходных ингредиентов и расчет энергии Гиббса реакций взаимного обмена. Рассмотренные методы можно использовать при разбиении сингулярных и необратимо-взаимных систем. Если же в МКС входит обратимо-взаимная система или образуются бинарные и более сложные соединения, а в справочной литературе отсутствуют термодинамические константы по теплоте образования и энергии Гиббса этих соединений, возможности геометрических методов ограничены.

Информация о стабильном комплексе тройных взаимных систем, выявленная термодинамическими расчетами или в фазовом аспекте, является недостаточной для разбиения четырех и более компонентных систем. В четверных системах с одним двойным или смешанным соединением может образоваться скрытое секущее, в состав которого входят все ионы, составляющие четверную взаимную систему, однако такое секущее не отражается на развертках их граневых элементов [13].

В обратимо-взаимных системах, в системах с соединениями на боковых сторонах или устойчивыми твердыми растворами наиболее приемлемым и достоверным для разбиения взаимных систем является метод, предложенный в [10]. Эта информация является базовой для разбиения более сложных систем, проведения дальнейших экспериментальных исследований и выявления обменных химических процессов.

Главным недостатком рассмотренных выше методов триангуляции многокомпонентных систем является отсутствие взаимосвязи между процедурой разбиения и обменными химическими реакциями, соответствующими исследуемой системе. Ингредиенты, составляющие симплекс, полученные в результате разбиения, не вступают между собой в химическое взаимодействие и являются продуктами реакций взаимного обмена.

При наличии данных по разбиению элементов ограничения низшей мерности и скрытым секущим четырехкомпонентных взаимных систем триангуляцию многокомпонентных систем с неограниченным числом соединений предложенным нами методом можно произвести с минимальными затратами. Правая часть матрицы ионных индексов позволяет составлять комбинации правых частей обменных химических реакций и формировать фазовое древо исследуемого объекта. Матрица в целом используется для формирования набора левых частей уравнений химических реакций. По предложенной методике можно выявлять реакции, соответствующие фигурам конверсий пяти- и более компонентным взаимным системам. Скрытые секущие характерны только для четырехкомпонентных взаимных систем, а реакции, которые соответствуют пяти- и более компонентным системам, являются суммарными реакциями четырёхкомпонентных взаимных систем ограничения.

Метод апробирован на ряде реальных взаимных систем [15, 16].

Основное содержание работы изложено в материалах II съезда химиков Дагестана (Махачкала, ДГУ, 14–15 июня 2019 г.).

Работа выполнена в Филиале объединенного института высоких температур РАН и на кафедре неорганической химии ДГУ.

Литература

1. Трифонов К.И., Александров И.А., Ларионов А.С., Трифонов И.И. Солевые расплавы в технологии производства стрелково-пушечного вооружения // Оборонная техника. – 2015. – № 1–2. – С. 90–94.
2. Сорокина Е.В., Карелин В.А. Применение фторидных расплавов для получения титана методом электролиза // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 8. – С. 134–138.
3. Финогенов С.Л., Коломенцев А.И. Выбор теплоаккумулирующего материала для солнечного теплового ракетного двигателя // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2016. – Т. 17, № 1. – С. 161–169.
4. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И., Дворянова Е.М., Истомова М.А., Гаркушин А.И. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем // Журнал неорг. химии. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 374–391.
5. Пат. RU 2555369 С1. Расплавляемый электролит для химического источника тока / Е.И. Фролов, М.О. Шашков, И.К. Гаркушин // Бюллетень. – 2015. – № 19. – 4 с.
6. Пат. RU 2612721 С2. Расплавляемый электролит для химического источника тока / Е.И. Фролов, М.О. Шашков, И.К. Гаркушин // Бюллетень. – 2017. – № 8. – 4 с.
7. Трифонов К.И., Заботин И.Ф., Катыхиев С.Ф., Никифоров А.Ф. Электропроводность расплавов смесей трихлорида натрия и калия // Расплавы. – 2017. – № 6. – С. 512–515.
8. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.

9. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. – М., 1963. – 502 с. – Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 15616-63.
10. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. – Самара: Сам. ГТУ, 1997. – 308 с.
11. Краева А.Г., Давыдова Л.С., Первинова В.И., Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Метод разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением графов и ЭВМ // ДАН СССР. – 1972. – Т. 202. – С. 850–853.
12. Сечной А.И. Моделирование и экспериментальное исследование равновесного состояния смесей фаз в многокомпонентных физико-химических системах: дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск, 2003. – 409 с.
13. Вердиев Н.Н. Оптимизация выявления фазового комплекса и химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах // Известия вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. – 2006. – № 5. – С. 36–42.
14. Вердиева З.Н., Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н. Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных солевых системах с двойными соединениями // Известия вузов. Химия и химическая технология. – Т. 53, № 1. – 2010 – С. 57–59.
15. Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Дворянчиков В.И. Система $(\text{LiF})_2-(\text{NaF})_2-(\text{NaCl})_2-\text{Na}_3\text{FSO}_4$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60, вып. 6. – С. 77–82.
16. Омарова С.М., Арбуханова П.А., Магомедбеков У.Г., Вердиев Н.Н., Некрасов Д.А. Ионно-обменные процессы в системе $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}, \text{SO}_4$ // Вестник ДГУ. – 2017. – Вып. 1. – С. 42–47.

Поступила в редакцию 13 июня 2019 г.

UDC 543.226.541.123.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-86-93

Triangulation of multicomponent salt systems with compounds

*N.N. Verdiev^{1,2}, Z.N. Verdieva¹, U.G. Magomedbekov², P.A. Arbuhanova¹,
E.G. Iskenderov¹, M.Sh. Zeynalov¹*

¹ *Branched Institute of High Temperatures RAS; Russia, 367039, Makhachkala, Imam Shamil Avenue, 39a;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; verdiev55@mail.ru*

A method has been developed for splitting and detecting chemical interaction in multicomponent salt systems (MCS) with double compounds, based on our proposed the matrix of ionic indices.

The experimental study of the ISS is accompanied by a preliminary theoretical analysis of the elements of the cut and the subsequent triangulation of its skeleton of compositions into simplexes – subsystems, so that the initial ingredients that make up the phase block do not interact with each other.

Currently, there is a variety of geometric and mathematical methods for partitioning computer-based systems. The disadvantage of geometric methods is that when splitting systems with compounds, stable and metastable complexes become complicated, and it is difficult to interpret this information. The mathematical method is connected with the use of graph theory; for this purpose, arbitrary and rational incident matrices of the system under study are formed, then a logical equation is compiled, which is the sum of the products of uncoupled vertices of the composition diagram. By solving this equation, using the law of absorption of Boolean algebra, a set of products of symbols of non-adjacent vertices is obtained.

The set of graphs of the metastable complex is used only for the formation of the tree of phases – the totality of the stable part of the system. It should be noted that this information can be used to identify the exchange chemical processes of the reciprocal system under study. In this paper, we propose a method that allows simultaneously detecting a singular star and exchange chemical processes corresponding to all mutual systems belonging to the object under study. The method is implemented on the five-way mutual system $A^+, B^+, C^{2+}, D^{2+} // X^-, Y^{2-}$ with five double compounds: A_4X_2Y ; ABY ; B_3XY ; BCX_3 ; B_2DY_2 , also on real five-reciprocal systems: $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} // F^-, MoO_4^{2-}$; $Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} // F^-, MoO_4^{2-}$; $Na^+, K^+ // F^-, Cl^-, Br^-, MoO_4^{2-}$; $Li^+, Ca^{2+} // F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}$.

Keywords: *singular star, phase tree, metastable complex, stoichiometric reactions, ion index matrix, conversion figures, formation enthalpies.*

Received 13 June, 2019