

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**В. Л. Чечулин, С. А. Мазунин, М. С. Моисеенков**

**Плоскостность линий  
моновариантного равновесия  
в водно-солевых системах  
и её приложение**

Монография

Пермь 2012

УДК 541.123; 514; 519.2

ББК 24.6

Ч 57

**Чечулин В. Л., Мазунин С. А., Моисеенков М. С.**

Плоскостность линий моновариантного равновесия в водно-солевых системах и её приложение: монография / В. Л. Чечулин, С. А. Мазунин, М. С. Моисеенков; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. — Пермь, 2012.— 116 с.

ISBN 978-5-7944-1922-1

В монографии описано открытое в январе 2010 года свойство плоскостности линий моновариантного равновесия и нонвариантной точки в многокомпонентных водно-солевых системах, заключающееся в близости координат нонвариантной точки и моновариантных равновесий к одной плоскости в системах с компонентностью 4 и выше. Это свойство проиллюстрировано множеством примеров, описано приложение этого свойства для исследования многокомпонентных водно-солевых систем — прогнозирования местоположения эвтоник по эвтоникам оконтуривающих систем.

В главе 1 описаны методологические основания сделанного открытия. В главе 2 приведены примеры систем простого эвтонического типа, показана близость эвтоники и плоскости, построенной на эвтониках оконтуривающих систем. В главе 3 рассмотрены исключения из правила — некорректные системы. В главе 4 приведены результаты исследования свойства плоскостности в одной системе при изменении температуры. В главе 5 описано приложение свойства плоскостности для прогноза местоположения эвтоники по эвтоникам оконтуривающих систем. В главе 6 приведена обобщающая таблица результатов вычисления меры плоскостности для водно-солевых систем различного типа.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов, студентов старших курсов высших учебных заведений.

(Библиография 39 наименов., 79 рис., 78 табл.)

**УДК 541.123; 514; 519.2**

**ББК 24.6**

Печатается по решению редакционно-издательского совета Пермского государственного национального исследовательского университета

*Рецензенты:* А. А. Кетов, д-р. техн. н., проф. кафедры технологии неорганических веществ Пермского национального исследовательского политехнического университета; С. В. Русаков, д-р. ф.-м. н., проф., заместитель директора ООО «Лаборатория Аргумент» по научной работе.

ISBN 978-5-7944-1922-1

© Чечулин В. Л., Мазунин С. А., Моисеенков М. С., 2012

Chechulin V. L., Mazunin S. A., Moiseenkov M. S.

The flatness of the lines of univariant equilibria in water-salt systems and its application: a monograph / V. L. Chechulin, S. A. Mazunin, M. S. Moiseenkov, Perm. State. Univ. (Russia) — Perm, 2012. — 116 p.

ISBN 978-5-7944-1922-1

The book describes the open in January 2010, the flatness property of the lines of univariant equilibria and invariant point in multicomponent water-salt systems, consisting in the vicinity of the coordinates of the invariant point and univariant equilibria in the same plane for systems with component 4 and above. This property is illustrated by many examples, was described application of this property to study the multicomponent water-salt systems — predicting the location of evtonik by evtoniks of contouring systems.

Chapter 1 describes the methodological foundations made discoveries. Chapter 2 gives examples of simple systems evtonical type shows affinity evtonik and planes, built on evtoniks contouring systems. In Chapter 3 we consider exceptions to the rule — incorrect systems. Chapter 4 presents the results of the study the properties of flatness in a single system with different temperature. Chapter 5 describes the application properties of flatness for the prediction of evtonik location by evtoniks of contouring systems. In chapter 6 results common table of different water-salt systems was presented .

The book is intended for scientists, engineers, graduate students, undergraduate students in higher education.

(Bibliography 39 nom., 79 fig., 78 tab.)

Printed by the decision of the Editorial Board of the Perm State University

Reviewers: *A. A. Ketov*, Dr. technical. Sc., prof., Department of Technology of Inorganic Substances National Research Perm Polytechnical University, *S. V. Rusakov*, Dr. physical and mathematical Sc., prof., Deputy Director of "Laboratoriya argument" on scientific work.

ISBN 978-5-7944-1922-1

© Chechulin V. L., Mazunin S. A., Moiseenkov M. S., 2012

## Содержание

Предисловие авторов.....	5
Глава 1. Методологические основания .....	6
§1. Принцип соответствия и общие свойства геометрических образов .....	6
§2. Системы большой размерности .....	6
§3. Формулировка свойства плоскостности .....	9
§4. Теоретико-вероятностное обоснование свойства .....	13
Глава 2. Плоскостность в системах эвтонического типа.....	15
§5. Проверка плоскостности в NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °С .....	15
§6. Проверка плоскостности в NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 50 °С .....	18
§7. Проверка плоскостности в NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 130 °С .....	21
§8. О близости эвтоники (нонвариантного раствора) к плоскости.....	23
§9. Дальнейшие иллюстрации плоскостности .....	29
Глава 3. Некорректные системы .....	37
§10. Система перитонического типа KCl-MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, 0 °С .....	37
§11. Система перитонического типа NaCl-NaHCO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O, 25°С .....	42
§12. Система с твёрдым раствором KCl-RbCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, 25 °С .....	46
§13. Система с твёрдым раствором NaCl-KCl-NH <sub>4</sub> Cl-H <sub>2</sub> O, 15 °С .....	50
§14. Образование соединений в NaCl-NaBO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O, 20 °С .....	53
§15. Образование соединений в NaCl-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaBO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, 35 °С .....	56
§16. Образование соединений в NaBr-KBr-MgBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °С .....	59
§17. Образование соединений в NaCl-MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °С .....	62
§18. Заключение главы .....	65
Глава 4. Изменение плоскостности от температуры .....	66
§19. Растворимость в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при -10 °С .....	66
§20. Растворимость в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 0 °С .....	70
§21. Растворимость в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 20 °С .....	74
§22. Растворимость в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °С .....	77
§23. Растворимость в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 50 °С .....	80
§24. Растворимость в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 75 °С .....	84
§25. Растворимость в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 100 °С .....	87
§26. Плоскостность в системе NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	91
Глава 5. Приложение свойств плоскостности.....	93
§27. Алгоритм прогнозирования эвтоники .....	93
§28. Система NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – H <sub>2</sub> O .....	101
§29. Система NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – H <sub>2</sub> O .....	104
§30. Система NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O.....	106
§31. Заключение главы .....	107
Глава 6. Обобщающая таблица .....	108
Послесловие.....	113
Список литературы.....	114
Предметный указатель.....	117

## **Предисловие авторов**

Данная монография написана на основании исследований, выполненных при компьютерном центре и кафедре неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета в период 2010–2012 гг.

Основное внимание в книге уделено описанию открытого в январе 2010 года коллигативного свойства многокомпонентных водно-солевых систем,— плоскостности линий моновариантного равновесия (в системах с компонентностью 4 и выше),— а также некоторых приложений этого свойства к исследованию таких многокомпонентных систем.

Авторы благодарят всех, кто непосредственно содействовал выполнению экспериментальных исследований, результаты которых изложены в этой книге, а также С. А. Маслова и А. А. Халезова за содействие в подборе данных по известным водно-солевым системам.

## **Глава 1. Методологические основания**

В этой главе обозначены методологические основания, составляющие основу описываемого исследования.

### **§1. Принцип соответствия и общие свойства геометрических образов**

Физико-химический анализ использует введённый Н. С. Курнаковым [6] принцип соответствия, который означает, что каждому комплексу фаз соответствует определённый геометрический образ на диаграмме состав-свойство (см. также [7], [8]). Развитие физико-химического анализа в XX веке заключалось в изучении разновидностей этих геометрических образов для разных конкретных многокомпонентных физико-химических систем, в том числе для многокомпонентных водно-солевых систем. По накоплению эмпирического материала о свойствах этих систем, с учётом продвижения исследований в сторону увеличения компонентности исследуемых водно-солевых систем естественно возникает возможность обобщения свойств этих систем, выраженных в виде свойств их геометрических образов, т. е. возникает возможность изучения свойств этих (уже эмпирически изученных) геометрических образов, независимо, отвлечённо, от свойств химических веществ, составляющих эти системы [30]. В этой монографии рассмотрено одно из таких общих свойств — коллигативное свойство плоскостности линий моновариантного равновесия в водно-солевых системах компонентности 4 и выше. (Имеются ли другие общие свойства коллигативных образов, кроме означенного, — это предмет отдельных исследований). Методологически такое обобщение соответствует 5-му уровню абстракции научных понятий (см. очерк истории химии в [24, примеч. 13]).

### **§2. Системы большой размерности**

Увеличение компонентности (размерности) водно-солевой системы выше 3-х не позволяет снимать с её диаграммы данные, а выше 4-х вообще не позволяет изобразить геометрический образ системы на плоскости.

В физико-химических методах анализа используются многомерные диаграммы состояния многокомпонентных систем, представляющие собой проекции пространства этих состояний на плоскость. Естественно интуитивно предполагать, что в случае большой размерности возникают ограничения на упомянутое проектирование. Описание этих ограничений следует далее [25].

#### ***Гиперплоскость пространства состояний***

В трёхмерном случае (тройной диаграмме состояний трёхкомпо-



Однако при проекции  $n$ -мерной гиперплоскости на 2-мерную плоскость возможны ограничения при условии сохранения отношения порядка, ограничения размерности плоского 2-х мерного представления многокомпонентных систем.

### **Ограничения размерности**

В 3-компонентном случае базисные вектора и границы участка плоскости, соответствующие области пространства состояний, образуют граф  $K_4$  (с четырьмя вершинами — начало координат и вершины базисных векторов), см. рис. 1, ориентирующий граф (на вершинах базисных векторов) —  $K_3$ .

Сопоставляя плоскости пространства состояний соответствующие ориентирующие графы, и, сопоставляя различным компонентам различные цвета раскраски вершин графа, рассмотрим последовательно возможные случаи:

$n = 0$ , единственная точка, вырожденный случай;

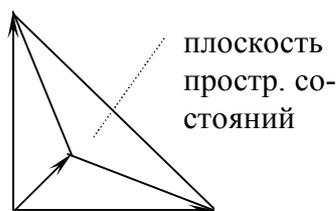


Рис. 1. Плоскость пространства состояний

$n = 1$ , отрезок, граф  $K_2$ , 1-компонентная система; ориентирующий граф  $K_1$  — 1-раскрашиваемый;

$n = 2$ , часть плоскости, граф  $K_3$ , 2-компонентная система; ориентирующий граф  $K_2$  — 2-раскрашиваемый;

$n = 3$ , часть 3-мерия, граф  $K_4$ , 3-х компонентная система; ориентирующий граф  $K_3$  — 3-раскрашиваемый (плоский);

$n = 4$ , часть 4-мерия, (4-х-мерное пространство не является вполне упорядоченным по теореме об ограничении размерности, см. [28]), граф  $K_5$  (5-раскрашиваемый, не плоский), 4-компонентная система; ориентирующий граф  $K_4$  — 4-раскрашиваемый (плоский), проекция не вполне упорядоченного пространства на вполне упорядоченную 2-плоскость — не вполне упорядочена<sup>1</sup>;

<sup>1</sup> Теоретический результат совпадает с практикой [9, с. 78]: «Концентрация отдельных солей в четверной водно-солевой системе не может быть определена одно-

см. след. стр. →

$n = 5$ , часть 5-мерия, (5-мерное пространство не является вполне упорядоченным по теореме об ограничении размерности, см. [28], [29]), граф  $K_6$  (6-раскрашиваемый, не плоский), 5-компонентная система; ориентирующий граф  $K_5$  — 5-раскрашиваемый, не плоский (см. [27]), — противоречие с плоскостностью пространства состояний, уравнение плоскости вида (4) при  $n = 5$  (см. теорему 1); это означает, что пространство состояний 5-компонентной системы не представимо в виде плоскости, и, следовательно, это пространство состояний невозможно спроектировать на 2-мерную плоскость с сохранением отношения порядка и метрики.

Таким образом, доказана теорема.

Теорема 2 (об ограничении размерности пространства состояний, представимой на плоскости). На 2-мерной плоскости однозначно представимо состояние 3-х и менее компонентных систем; 4-компонентные (четверные) системы представимы с неполной определённой (неоднозначно); 5-ти и более компонентные системы на 2-мерной плоскости не представимы.  $\square$

Вследствие этого для изображения пространства состояний остаётся использовать проекции многокомпонентной системы на 4-х и менее размерные промежуточные представления и проекции этих представлений на 2-мерную плоскость.<sup>2</sup>

Таким образом, представления пространства состояний  $n$ -компонентных систем (плоскостей в  $n$ -мерном евклидовом пространстве) в виде проекций на 2-мерную плоскость имеют ограничения при  $n \geq 4$  в виде неоднозначности представления (ввиду неполной упорядоченности 4-мерия) и невозможны для  $n \geq 5$ .

Поэтому открытое свойство плоскостности линий моновариантного равновесия позволяет отчасти преодолеть означенные выше ограничения, линии моновариантного равновесия, лежащие вблизи одной плоскости, а следовательно, и поверхность ликвидуса (в её проекции изолиниями на эту плоскость), являются изобразимыми для водно-солевых систем неограниченной размерности. Это показано далее на некоторых примерах.

### §3. Формулировка свойства плоскостности

Как сказано выше, при использовании известных общепринятых типов проекций, отображение результатов исследований многокомпо-

---

значно», — ввиду не полной упорядоченности 4-мерия [28].

<sup>2</sup> Подробное описание некоторых методов проектирования с сокращением размерности описано в [9].

нентных водно-солевых систем на плоскости для систем большой компонентности (4 и более) невозможно без потери существенной части информации. Поэтому обратное точное восстановление результатов в полном объёме с плоской проекции для этих систем невыполнимо.

Однако при статистическом анализе координат составов на линиях моновариантного равновесия и в неинвариантных точках, выраженных в массовых процентах, в системах различного типа обнаружена следующая закономерность:

*в  $n$ -компонентных водно-солевых системах координаты точек, соответствующие  $(n-1)$ -насыщенной эвтонике и  $(n-2)$ -насыщенным растворам, образующим линии моновариантного равновесия, близки к плоскости, где  $n \geq 4$ .*

Поскольку в пределе линии моновариантного равновесия с одной стороны имеют неинвариантную точку (эвтонику), с другой стороны — неинвариантные точки (эвтоники) оконтуривающих систем, то это свойство формулируется проще:

*в  $n$ -компонентных водно-солевых системах координаты точек, соответствующих линиям моновариантного равновесия, близки к плоскости, где  $n \geq 4$ .*

Эта закономерность иллюстрируется множеством примеров конкретных систем, приведённых в табл. 78 для различных видов систем, 4-5-ти компонентных, простых и взаимных.

Анализ данных проводился посредством статистического метода главных компонент (см. об этом методе [1], [22]), вращающего при преобразовании ортогональных координат оси пространства так, чтобы минимизировать размерность пространства, необходимого для изображения набора данных. Для некоторых данных (четырёхкомпонентные системы) применён метод наименьших квадратов, дающий аналогичные результаты о плоскостности линий моновариантного равновесия и неинвариантных точек [33], [34], [36], [11].

Немногие исключения из общего правила, сопровождающиеся несколько большим отклонением от плоскости, связаны с отсутствием стабильных диагоналей в четверных взаимных системах, образованием инконгруэнтно растворимых соединений в простых четверных системах, гидролизом и потерей компонентов в четверных, пятерных, простых и взаимных системах.

Теоретическое объяснение этой закономерности о плоскостности координат насыщенных растворов заключатся, предположительно, в вырождении химической составляющей взаимодействия компонентов в многократно насыщенных растворах и превалировании физического взаимодействия в них.

Обнаруженная закономерность при решении исследовательских задач позволяет прогнозировать предполагаемый состав невариантного эвтонического раствора и экспериментально определять его состав более простой реализацией известных методов изучения водно-солевых систем.

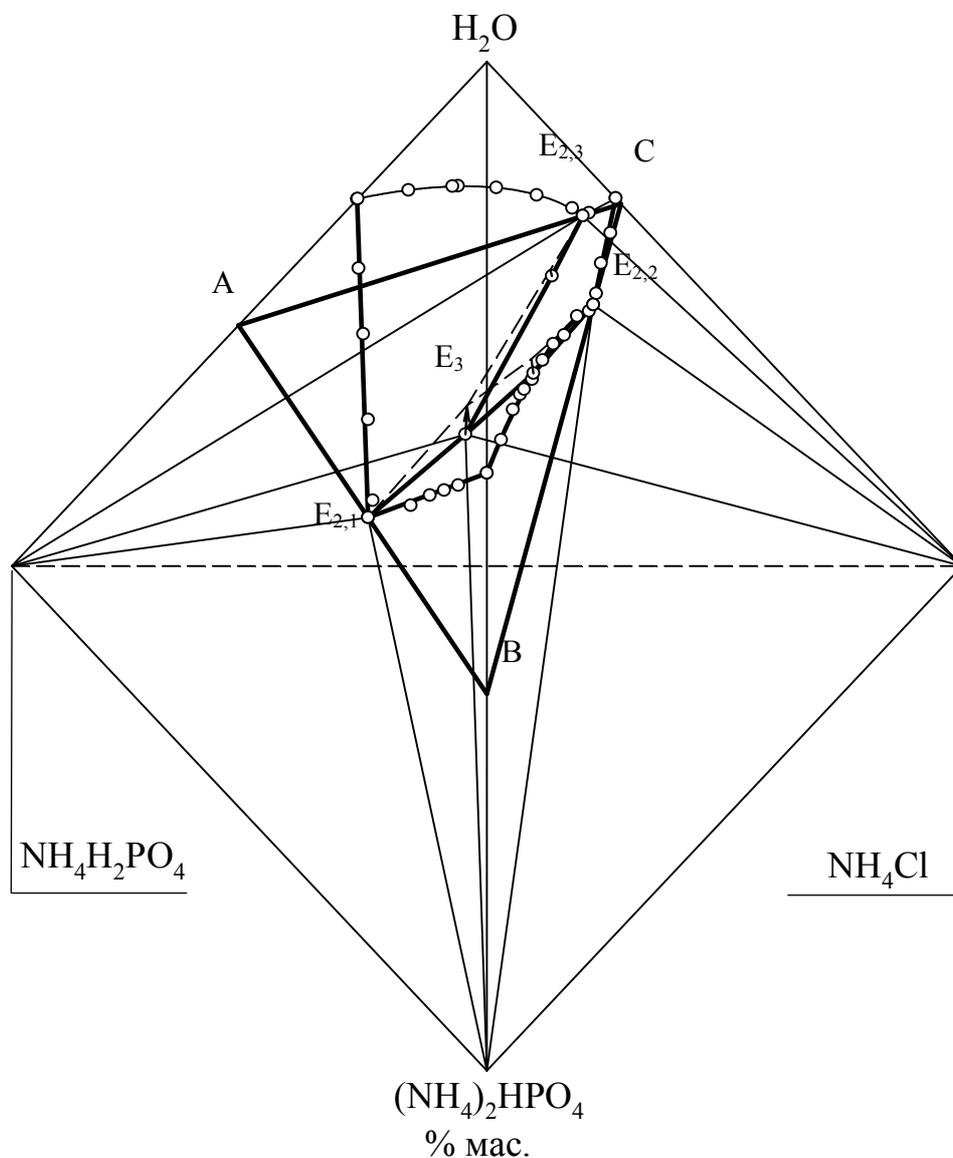


Рис. 2а. Плоскость оптимальной проекции (ABC), проходящая через двойные эвтоники

Кроме плоскости, соответствующей статистически получаемому решению, для практических целей используется, приближённо соответствующая первой, плоскость, проходящая через 3 наиболее удалённые друг от друга точки, соответствующие (n-2)-эвтоническим растворам оконтуривающих систем, см. рис. 2а, 2б.

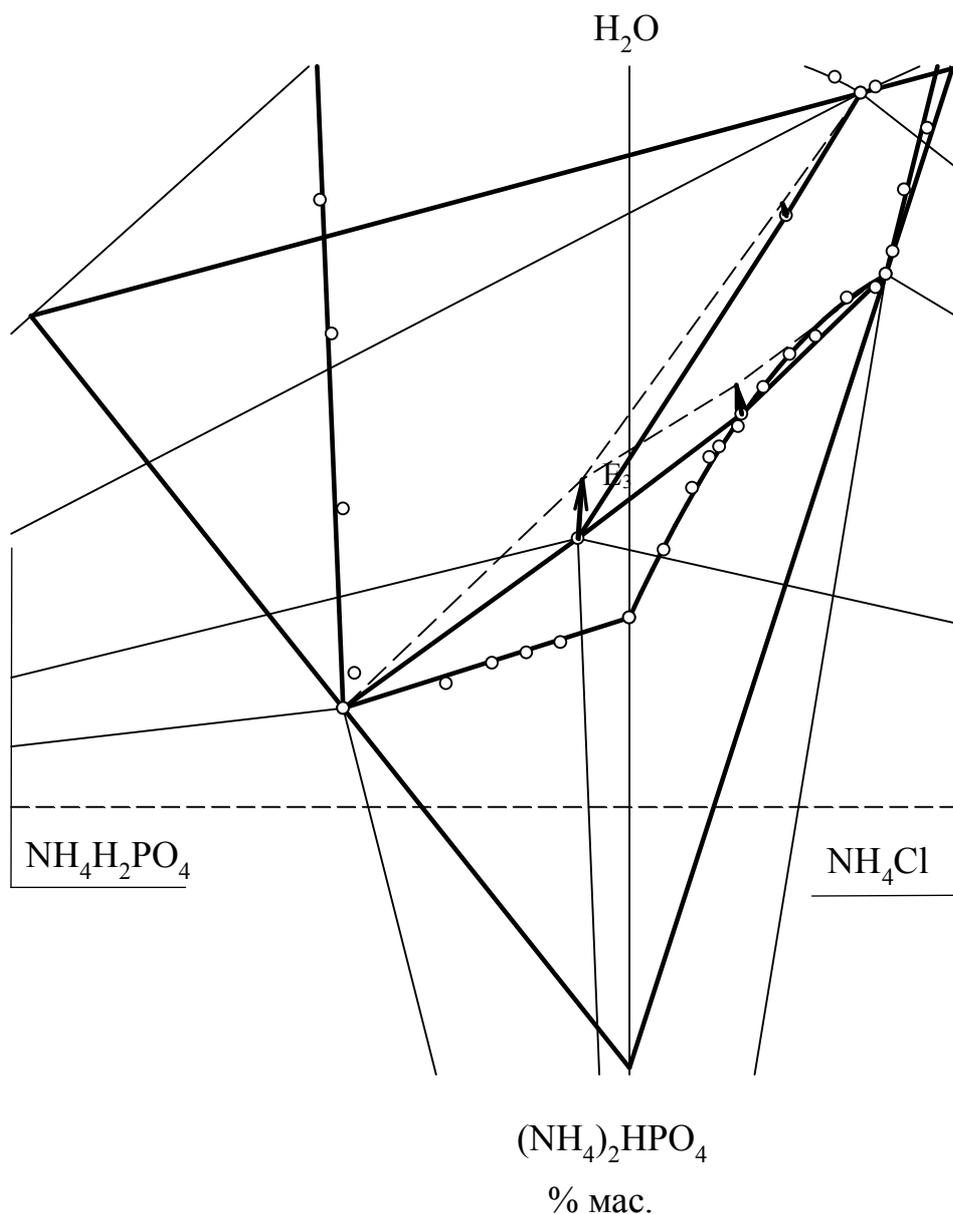


Рис. 2б. Проекция линий моновариантного равновесия и тройной эвтоники на плоскость ABC (увеличенная часть рисунка 2а)

Данная плоскость является плоскостью оптимальной проекции поверхности ликвидуса, оптимальной в том смысле, что спроецированные на эту плоскость поля кристаллизации занимают максимальную площадь [26]. Кроме того, наличие такой проекции поверхности ликвидуса на плоскость позволяет определять по координатам на этой плоскости исходные координаты водно-солевых смесей, находящихся в точках моно- и нонвариантного равновесия (что невозможно выполнить для иных проекций), а это значительно облегчает использование экспериментальных данных.

Тем самым даются основания построения математических моде-

лей для вычисления составов и соотношений равновесных фаз для произвольных смесей компонентов.

Вышеозначенное открывает возможность изучения систем с большим (теоретически неограниченным) числом компонент.

Таким образом, описанная природная закономерность, характерная для многокомпонентных (4-х и более) водно-солевых систем, показывает преимущественно физический характер многократно насыщенных растворов; позволяет предсказывать составы

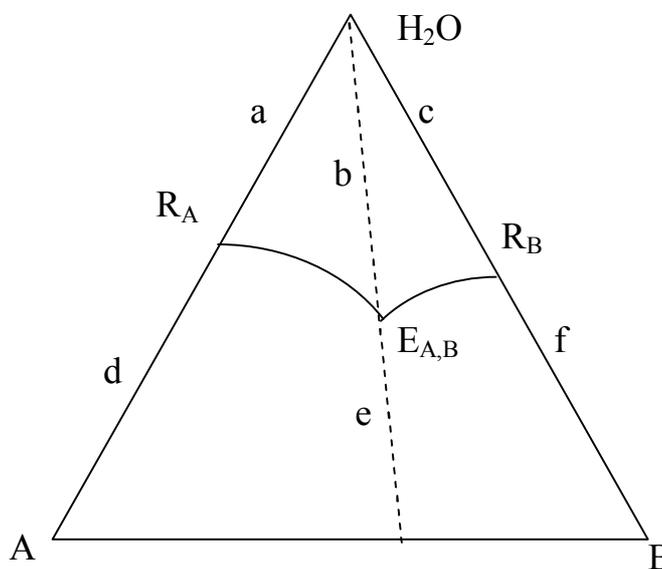


Рис. 3. Пример 3-компонентной системы

эвтоник в водно-солевых системах очень большой компонентности; облегчает решение исследовательских и прикладных задач.

#### §4. Теоретико-вероятностное обоснование свойства

Поскольку координаты составов в многокомпонентных системах, при их выражении в относительных долях, лежат в промежутке  $[0, 1]$ , т. е. удовлетворяют аксиоме теории вероятностей, то допустимо рассмотреть вероятностное описание координат составов насыщенных растворов [31]. Интерпретация, в терминах вероятностей, состояний 3-х компонентной системы такова, см. рис. 3. Пусть  $A^+$ ,  $B^+$  — это вероятностные меры, соответствующие состоянию насыщения раствора соответственно солями A, B, тогда вероятности таковы  $p(A^+) = R_A$ ,  $p(B^+) = R_B$ . Вероятности дополнительных событий таковы  $p(A^-) = 1 - R_A$ ,  $p(B^-) = 1 - R_B$ . Вероятность, соответствующая эвтоническому состоянию раствора, записывается в 2-х вариантах (по теоремам сложения и умножения вероятностей, с использованием условных вероятностей):

$$а) p(A^+ \cdot B^+) = p(A^+) \cdot p(A^+ | B^+) = p(B^+) \cdot p(B^+ | A^+),$$

$$б) p(A^- + B^-) = p(A^-) + p(B^-) - p(B^- \cdot A^-),$$

причём  $p(A^+ \cdot B^+) = 1 - p(A^- + B^-)$ .

Для систем большей компонентности введём несколько другие обозначения, где  $V_i$  — соответствует  $i$ -ой соли, тогда

$$p(V_1^- + V_2^- + V_3^-) = p(V_1^-) + p(V_2^-) + p(V_3^-) - p(V_1^- \cdot V_2^-) - p(V_1^- \cdot V_3^-) - p(V_2^- \cdot V_3^-) + 2 \cdot p(V_1^- \cdot V_2^- \cdot V_3^-). \quad (5)$$

При выражении координат состояний в мольных относительных долях последнее слагаемое обозначает вероятность взаимодействия в растворе молекулы воды с молекулами сразу всех 3-х солей ( $V_1, V_2, V_3$ ). При записи общего выражения для систем бесконечно возрастающей компонентности получается выражение вида

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n (-1)^k \sum_{r=1}^k (k-1)! p\left(\prod_{r \in I_k} V_r\right), \quad (6)$$

бесконечный сходящийся ряд, последний член которого ввиду сходимости стремится к 0, следовательно, вероятность в последнем члене ряда убывает сильнее, чем  $1/(n-1)!$ .

$$p\left(\prod_{r=1}^n V_r\right) \rightarrow 0. \quad (7)$$

В содержательном смысле это интерпретируется так, что вероятность взаимодействия молекулы воды сразу со всеми молекулами растворённых солей при увеличении компонентности системы стремится к нулю<sup>3</sup>, и это отчасти объясняет наблюдаемую плоскостность состояний многократно насыщенных растворов [33].

---

<sup>3</sup> Взаимодействия воды с молекулами разных веществ в растворе "усредняются".

## Глава 2. Плоскостность в системах эвтонического типа

В этой главе описана проверка свойства плоскостности линий монвариантного равновесия на водно-солевых системах простого эвтонического типа<sup>4</sup>.

В качестве достаточно хорошего приближения к плоскости, определяемой статистически, для систем простого эвтонического типа в большинстве случаев берётся плоскость, проходящая через эвтоники оконтуривающих систем, что показано ниже. Теоретическое объяснение этой закономерности о плоскостности координат насыщенных растворов заключатся, предположительно, в вырождении химической составляющей взаимодействия компонентов в многократно насыщенных растворах и превалировании физического взаимодействия в них. Обнаруженная закономерность при решении исследовательских задач позволяет прогнозировать предполагаемый состав монвариантного эвтонического раствора и экспериментально определять его состав более простой реализацией известных методов изучения водно-солевых систем.

### §5. Проверка плоскостности в $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С

Данные [2], [3] по растворимости в системе  $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 25 °С представлены в табл. 1, 2. Система изображена на рис. 4. Плоскость образована точками  $e_2$ , E,  $e_3$ , E- $e_1$  (рис. 4).

Результаты расчета меры плоскостности приведены в табл. 3. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 5.

Таблица 1. Растворимость в системе  $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , 25 °С

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	12,60	8,62	10,63	68,15	NaCl+KCl
2	3,98	5,08	25,50	65,44	- “ -
3 (E)	0,34	3,08	44,38	52,20	NaCl+KCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
4	20,44	11,14	0,00	68,42	NaCl+KCl
5	1,00	0,00	43,50	55,50	NaCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
6	0,00	3,13	44,70	52,17	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
7 ( $e_1$ )	20,44	11,14	0,00	68,42	NaCl+KCl
8 ( $e_2$ )	1,00	0,00	43,50	55,50	NaCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
9 ( $e_3$ )	0,00	3,13	44,70	52,17	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

<sup>4</sup> В этой главе использованы работы [20], [23].

Таблица 2. Растворимость в системах: NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O; NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
	26,80	0,00	0,00	73,20	NaCl
	23,89	4,07	0,00	72,04	- “ -
	22,16	7,66	0,00	70,18	- “ -
e <sub>1</sub>	20,44	11,14	0,00	68,42	NaCl+KCl
	13,01	16,12	0,00	70,87	KCl
	7,16	20,50	0,00	72,34	- “ -
	0,00	26,20	0,00	73,80	- “ -
	26,80	0,00	0,00	73,20	NaCl
	4,70	0,00	27,30	68,00	- “ -
	2,80	0,00	32,40	64,80	- “ -
	1,40	0,00	35,60	63,00	- “ -
e <sub>2</sub>	1,00	0,00	43,50	55,50	NaCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	0,00	45,60	54,40	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	26,80	0,00	73,20	KCl
	0,00	17,63	8,53	73,84	- “ -
	0,00	11,64	16,55	71,81	- “ -
	0,00	7,52	23,15	69,33	- “ -
	0,00	3,72	32,34	63,94	- “ -
	0,00	3,15	37,82	59,03	- “ -
e <sub>3</sub>	0,00	3,13	44,70	52,17	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	0,00	45,60	54,40	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

Таблица 3. Дисперсия плоскости системы NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 25 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,778984	94,47	94,47	
2	0,162407	4,06	98,53	
3	0,058608	<b>1,47</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности данной системы равна 1,47%.

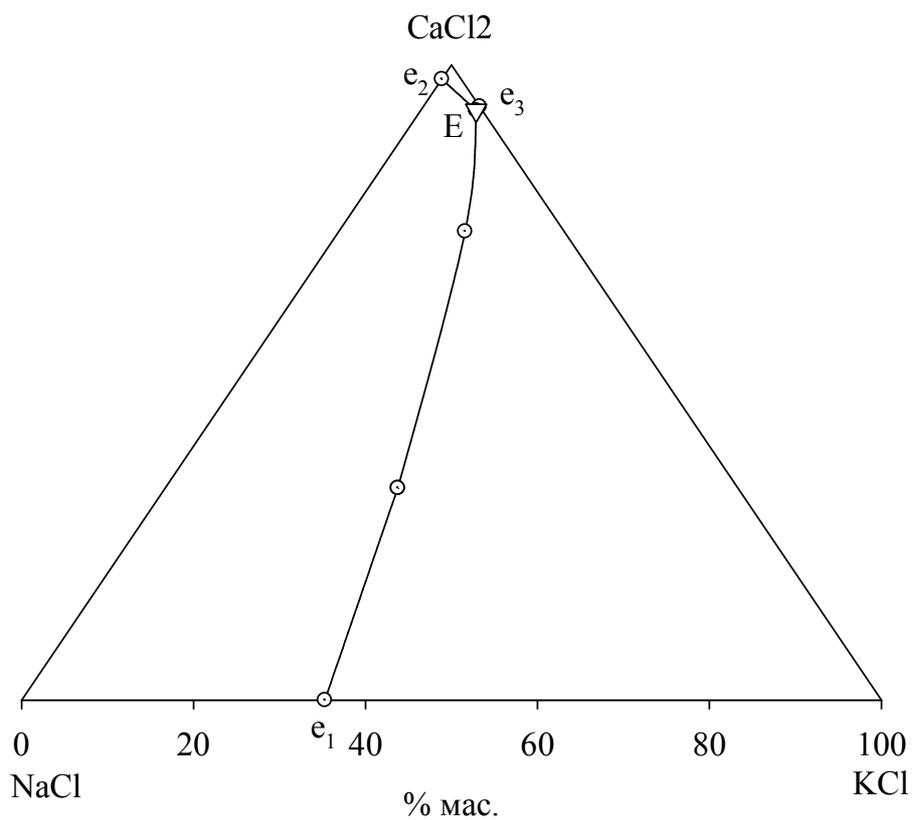


Рис. 4. Солевая проекция изотермы растворимости системы NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °C

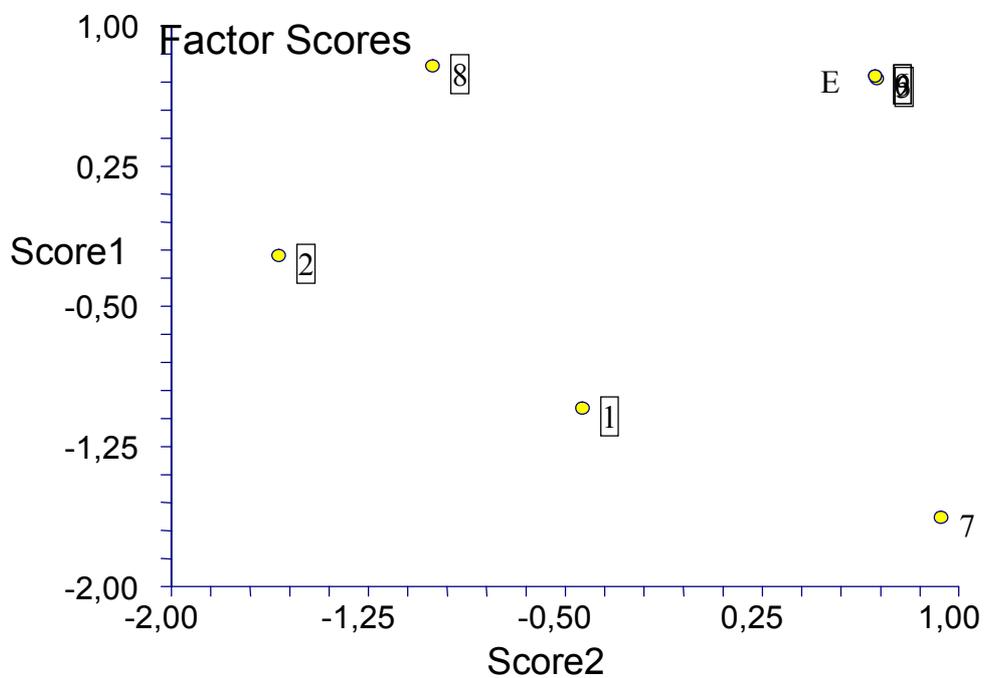


Рис. 5. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент. E – эвтоника точка №3 (табл. 1), (правый верхний угол рисунка)

### §6. Проверка плоскостности в NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С

Данные из [2], [3] по системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С представлены в табл. 4 и 5. Система изображена на рис. 6, 7.

Таблица 4. Растворимость в системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		0,45	5,35	53,85	40,35	NaCl+KCl•CaCl <sub>2</sub>
2		0,44	4,85	54,25	40,46	- " -
3	E	0,44	4,15	55,33	40,08	NaCl+KCl•CaCl <sub>2</sub> + +CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O
4		0,44	4,05	55,4	40,11	NaCl+CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O
5		0,62	0	56,43	42,95	- " -
6		0	4,1	55,5	40,4	KCl•CaCl <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O
7	e <sub>1</sub>	19,1	14,7	0	66,2	NaCl+KCl
8	e <sub>2</sub>	0,65	0	56,45	42,9	NaCl-CaCl <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O
9	e <sub>3</sub>	0	4,17	42,08	53,75	KCl+CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O

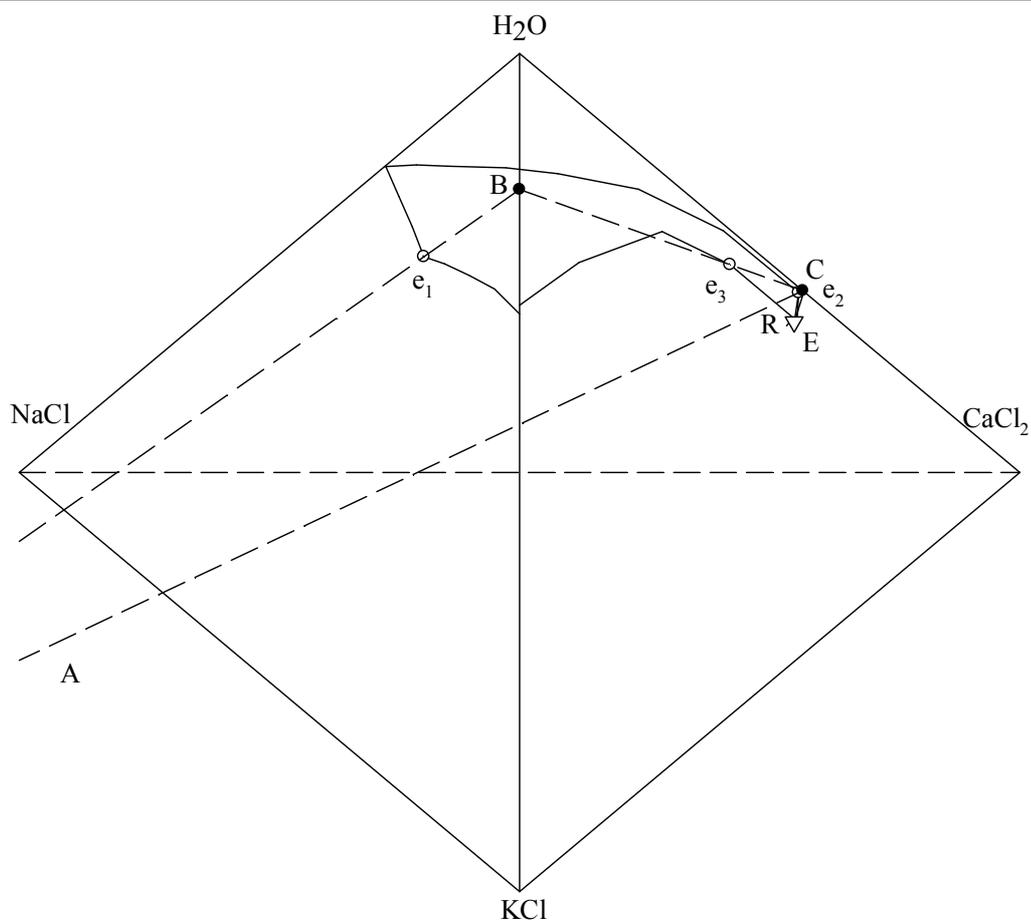


Рис. 6. Система NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С

Точкой R показано неортогональное расстояние от эвтоники E до плоскости ABC

Таблица 5. Растворимость в оконтуривающих системах: NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O; NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,8	0	0	73,2	NaCl
2		24,1	5	0	70,9	- " -
3		21,4	10	0	68,6	- " -
4	e <sub>1</sub>	19,1	14,7	0	66,2	NaCl+KCl
5		15	17,6	0	67,4	KCl
6		10	21,5	0	68,5	- " -
7		5	25,6	0	69,4	- " -
8		0	31,1	0	68,9	- " -
9		27	0	0	73	NaCl
10		23,6	0	3	73,4	- " -
11		20,6	0	6,3	73,1	- " -
12		15	0	12,3	72,7	- " -
13		10,5	0	18,2	71,3	- " -
14		4,3	0	28,1	67,6	- " -
15		0,8	0	41,5	57,7	- " -
16	e <sub>2</sub>	0,65	0	56,45	42,9	NaCl-CaCl <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O
17		0	30,04	0	69,96	KCl
18		0	19	11,89	69,11	- " -
19		0	7	28,51	64,49	- " -
20	e <sub>3</sub>	0	4,17	42,08	53,75	KCl+CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O
21		0	4,18	55,11	40,71	CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O
22		0	0	56,86	43,14	KCl

Данные по расчету плоскостности представлены в табл. 6.

Таблица 6. Дисперсия плоскости системы NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,661311	91,53	91,53	
2	0,250017	6,25	97,78	
3	0,088672	<b>2,22</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С составляет 2,22. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 8.

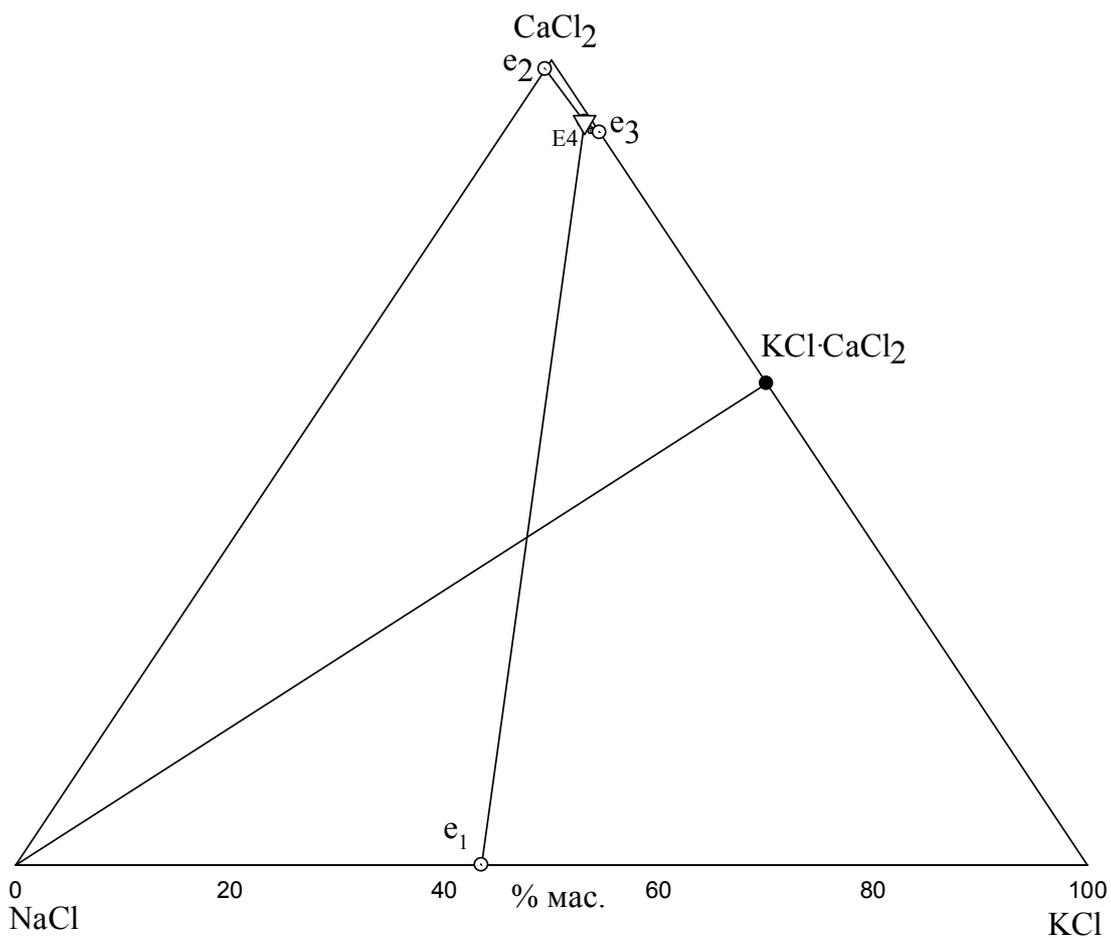


Рис. 7. Проекция на солевое основание NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub> при 50 °С

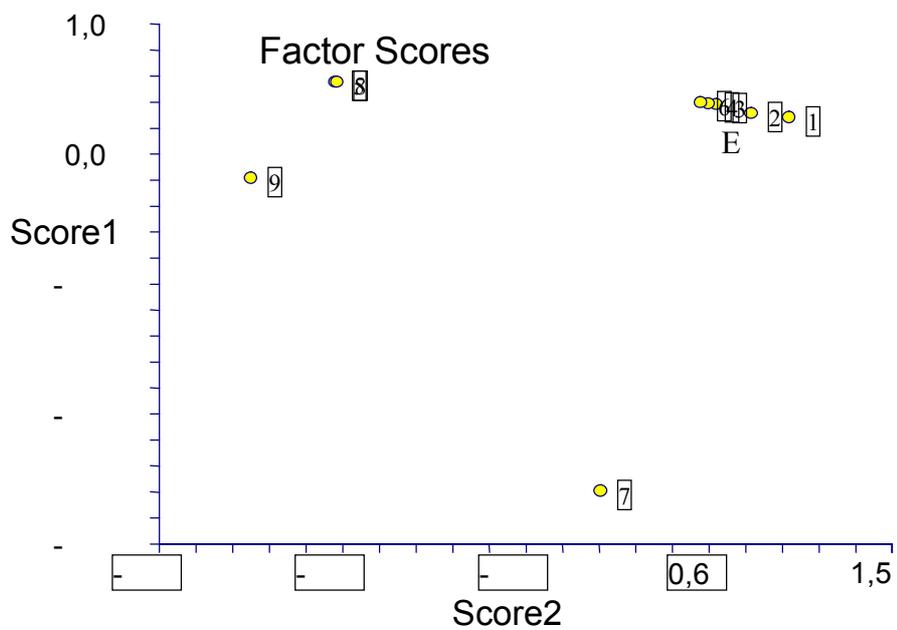


Рис. 8. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 50 °С. Эвтоника E — точка №3 (табл. 4)

### §7. Проверка плоскостности в NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 130 °С

Данные из [2], [3] по растворимости в системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 130 °С представлены в табл. 7, 8. Плоскость образована точками e<sub>2</sub>, E, e<sub>3</sub>, E-e<sub>1</sub> (рис. 9). Результаты расчета меры плоскостности приведены в табл. 9. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 10.

Таблица 7. Растворимость в системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 130 °С

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	2,50	14,15	39,71	43,64	NaCl+KCl
2	2,40	13,90	42,88	40,82	- “ -
3	1,65	6,85	55,19	36,31	- “ -
4 (E)	1,73	2,30	62,15	33,82	NaCl+KCl+CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
5 (e <sub>1</sub> )	15,79	25,73	0,00	58,48	NaCl+KCl
6 (e <sub>2</sub> )	1,70	0,00	62,56	35,74	NaCl+CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
7 (e <sub>3</sub> )	0,00	4,15	59,11	36,74	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O

Таблица 8. Растворимость в системах: NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O; NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 130 °С

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
	29,28	0,00	0,00	70,72	NaCl
	19,40	18,60	0,00	62,00	- “ -
	16,72	23,80	0,00	59,48	- “ -
e <sub>1</sub>	15,79	25,73	0,00	58,48	NaCl+KCl
	14,75	26,25	0,00	59,00	KCl
	11,84	28,95	0,00	59,21	- “ -
	8,99	31,06	0,00	59,95	- “ -
	6,04	33,62	0,00	60,34	- “ -
	0,00	38,62	0,00	61,38	- “ -
	2,16	0,00	48,20	49,64	NaCl
	1,85	0,00	54,32	43,83	- “ -
e <sub>2</sub>	1,70	0,00	62,56	35,74	NaCl+CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	0,00	0,00	63,70	36,30	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	0,00	38,61	0,00	61,39	KCl
e <sub>3</sub>	0,00	4,15	59,11	36,74	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	0,00	2,65	62,66	34,69	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	0,00	0,00	63,70	36,30	- “ -

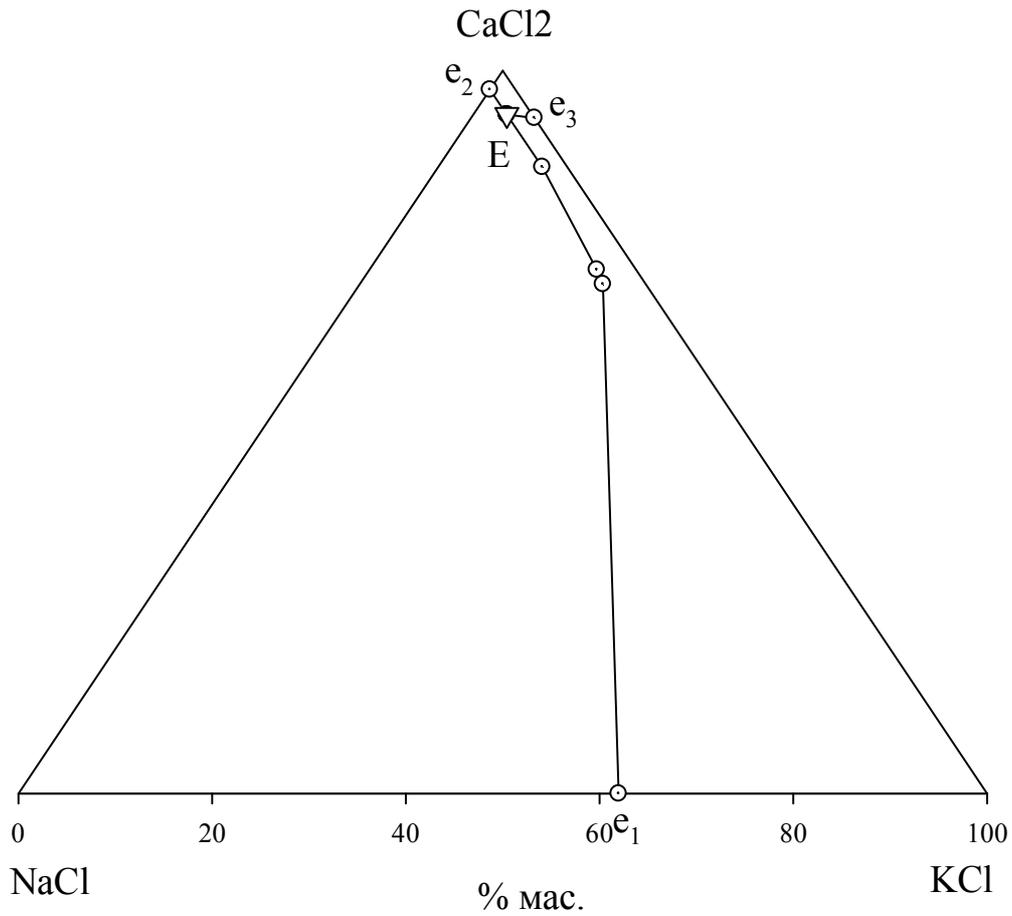


Рис. 9. Солевая проекция изотермы растворимости в системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 130 °С

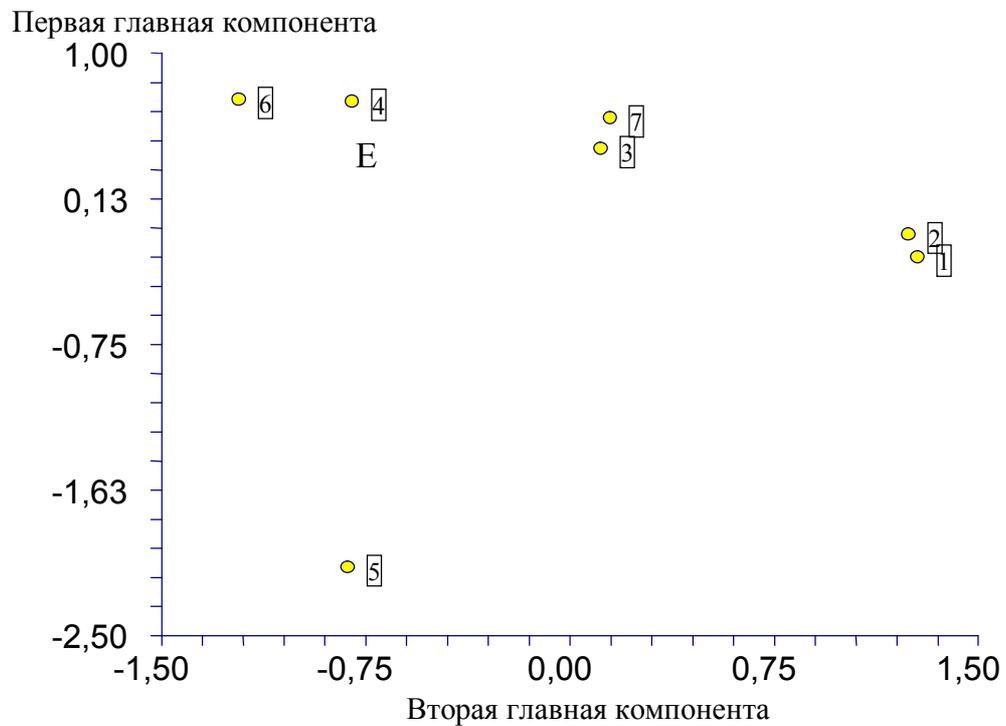


Рис. 10. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент. Эвтоника E – точка №4 (табл. 7)

Таблица 9. Дисперсия плоскости в NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 130 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,816136	95,40	95,40	
2	0,164019	4,10	99,50	
3	0,019845	<b>0,50</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Из табл. 9 видно, что мера неплоскостности линий моновариантного равновесия данной системы равна 0,50%.

### §8. О близости эвтоники (нонвариантного раствора) к плоскости

В этом параграфе для свойства плоскостности линий моновариантного равновесия в случае четверных водно-солевых систем простого эвтонического типа представлено математическое описание построения плоскости, лежащей на оконтуривающих эвтониках, проекции эвтоники на эту плоскость и вычисления расстояния от эвтоники до плоскости и её проекции [35].

Выше было описано коллигативное свойство плоскостности линий моновариантного равновесия в многокомпонентных водно-солевых системах.

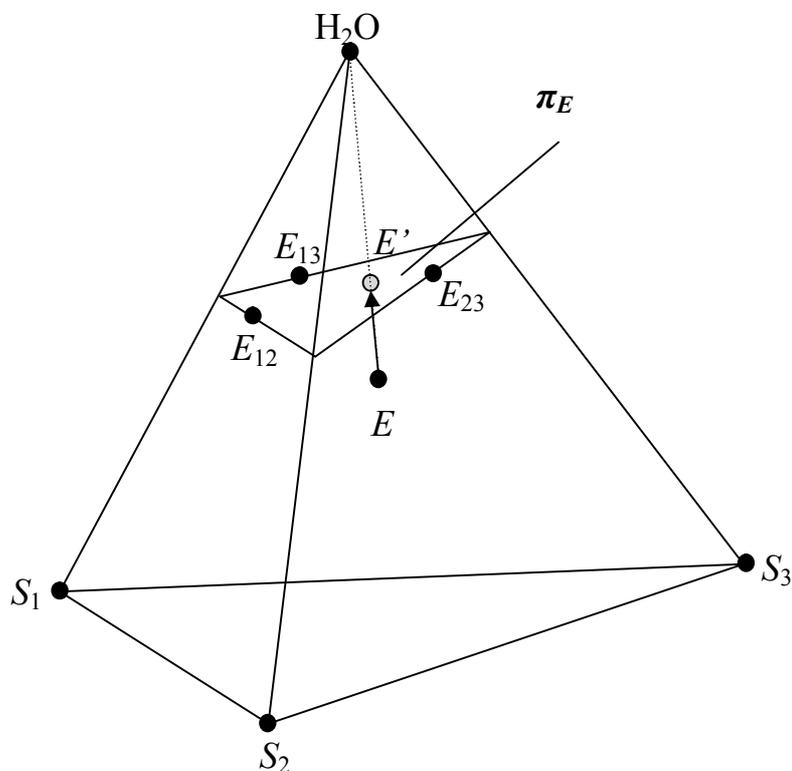


Рис. 11. Плоскость на фазовой диаграмме четверной водно-солевой системы, построенная по эвтоникам оконтуривающим тройных систем

В качестве плоскости, близкой к плоскости, полученной методом главных компонент, выбрали плоскость, построенную на оконтуривающих эвтониках, которая является плоскостью оптимальной проекции поверхности ликвидуса. Эта плоскость строится только по оконтуривающим эвтоникам, не имея данных о линиях

моновариантного равновесия, что позволяет использовать указанное свойство плоскостности для приближённого прогноза эвтоники<sup>5</sup>.

Далее указано на то, что расстояние от эвтоники (нонвариантного раствора) в четверных водно-солевых системах до плоскости, построенной на эвтониках оконтуривающих тройных систем, в силу вышеуказанного свойства, достаточно мало. Приводятся примеры вычисления этого расстояния для некоторых четверных водно-солевых систем простого эвтонического типа<sup>6</sup>.

### ***Построение плоскости по эвтоникам оконтуривающих систем***

В соответствии с правилом фаз Гиббса, принципами соответствия и непрерывности, предложенными Н. С. Курнаковым [8], точки эвтоник оконтуривающих тройных систем имеют координаты  $E_{12}(x_{12}, y_{12}, 0)$ ,  $E_{13}(x_{13}, 0, z_{13})$ ,  $E_{23}(0, y_{23}, z_{23})$  и схематично показаны на рис. 11. По этим точкам строится уравнение плоскости:

$$\begin{vmatrix} x - x_{12} & y - y_{12} & z - 0 \\ x_{13} - x_{12} & 0 - y_{12} & z_{13} - 0 \\ 0 - x_{12} & y_{23} - y_{12} & z_{23} - 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

Раскрыв определитель (8) и приведя подобные при неизвестных, получим общее уравнение плоскости, построенной на эвтониках оконтуривающих тройных систем (обозначенной  $\pi_E$ ) [4]:

$$\pi_E : Ax + By + Cz + D = 0 \quad (9)$$

Проекция  $E'$  эвтонической точки  $E(x_E, y_E, z_E)$  на плоскость  $\pi_E$  по направлению к воде (рис. 11) находится как точка пересечения прямой  $H_2O-E$  и плоскости  $\pi_E$ . Координаты точки  $E'(x_1, x_2, x_3)$  являются решением системы уравнений:

$$E' : \begin{cases} \frac{x - x_E}{0 - x_E} = \frac{y - y_E}{0 - y_E} = \frac{z - z_E}{0 - z_E} \\ Ax + By + Cz + D = 0 \end{cases} \quad (10)$$

В случае большей размерности пространства для вычисления координат проекции эвтоники  $E'(x_1, x_2, \dots, x_n)$  на плоскость, построенную на оконтуривающих эвтониках, удобно использовать параметрические уравнения прямой и плоскости.

Параметрическое уравнение прямой, построенной по двум точкам

<sup>5</sup> Способ прогноза эвтоники был предложен С. А. Мазуниным [10].

<sup>6</sup> Для обработки и визуализации данных в этом параграфе использован программный модуль, разработанный М. С. Моисеенковым.

$\vec{x}_0 = H_2O$  и  $\vec{x}_1 = E$ , в векторной форме:

$$\vec{x} = \vec{x}_0 + t_1 \vec{x}_1 \quad (11)$$

Для построения плоскости достаточно трёх точек. Однако в многокомпонентных системах с компонентностью выше четырёх количество оконтуривающих двойных эвтоник больше трёх, поэтому в таком случае используется плоскость, ближайшая к линиям моновариантного равновесия, которая строится на первых двух собственных векторах<sup>7</sup>, выходящих из точки, соответствующей среднему значению от всех используемых координат линий моновариантного равновесия и неинвариантного раствора.

Параметрическое уравнение плоскости в векторной форме

$$\vec{x} = \vec{x}_2 + t_2 \vec{x}_3 + t_3 \vec{x}_4 \quad , \quad (12)$$

где  $\vec{x}_2$  – среднее значение координат всех точек на линиях моновариантного равновесия, неинвариантной точки и оконтуривающих эвтоник;  $\vec{x}_3, \vec{x}_4$  – первые два собственных вектора, соответствующих первым двум главным компонентам.

Приравниванием правые части уравнений (11) и (12), получаем переопределённую систему алгебраических уравнений относительно параметров  $t_1, t_2$  и  $t_3$ . Решив её и подставив найденные значения параметров в исходные уравнения, получаем координаты точки  $E'$ .<sup>8</sup>

Расстояние от эвтонической точки  $E$  до её проекции на плоскость  $\pi_E$  вычисляется по формуле для трёхмерного случая

$$h_1 = \sqrt{(x_1 - x_E)^2 + (y_1 - y_E)^2 + (z_1 - z_E)^2} \quad (13)$$

Расстояние от эвтонической точки  $E$  до плоскости  $\pi_E$ , заданной уравнением (9), вычисляется по формуле

$$h_2 = \frac{Ax_E + By_E + Cz_E + D}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \quad (14)$$

Результат расчёта расстояний и меры неплоскостности для четверных водно-солевых систем простого эвтонического типа приведены в табл. 13. Данные по растворимости в рассмотренных четверных водно-солевых системах систем приведены в табл. 10–12. На рис. 12–14 ((а) – фазовая диаграмма, (б) – увеличенная область фазовой диаграммы с проекцией эвтоники на построенную плоскость) приведены фазовые диаграммы этих систем с плоскостями, построенными по оконтуривающим

<sup>7</sup> Метод главных компонент подробно описан в работе [1].

<sup>8</sup> Подробные вычисления в этом случае требуют отдельного изложения.

ЭВТОНИКАМ.

Таблица 10. Растворимость в системе  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O при 25°С

№	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твёрдая фаза
	S <sub>1</sub> =(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	S <sub>2</sub> =NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	S <sub>3</sub> =NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	
1	0,0	6,34	25,74	67,92	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> Cl
2	5,22	7,99	22,84	63,95	- " -
3	9,85	10,7	19,98	59,47	- " -
4	16,30	13,83	16,49	53,38	- " -
5	20,78	15,26	13,85	50,11	- " -
6	13,78	0,0	22,01	64,21	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> Cl
7	16,78	5,09	19,81	58,32	- " -
8	19,74	8,60	16,98	54,68	- " -
9	22,42	14,21	13,68	49,69	- " -
10	24,21	16,63	12,24	46,92	- " -
11	33,83	26,13	0,0	40,04	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
12	28,09	20,89	6,29	44,73	- " -
13	23,83	17,34	11,69	47,14	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + + NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>

Таблица 11. Система NaCl-NH<sub>4</sub>Cl-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl-H<sub>2</sub>O при 25°С

№	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твёрдая фаза
	S <sub>1</sub> =NaCl	S <sub>2</sub> =NH <sub>4</sub> Cl	S <sub>3</sub> =(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	
1	0,4	0	68,2	31,4	NaCl+(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl
2	0	3,6	65,9	30,5	NH <sub>4</sub> Cl+(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl
3	0,3	3,2	65,9	30,6	NaCl+NH <sub>4</sub> Cl+ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl
4	1,7	5,8	51,1	41,4	NaCl+NH <sub>4</sub> Cl
5	4	8,1	38,9	49	-"-
6	5,1	9,6	33,2	52,1	-"-
7	7,1	10,7	26,6	55,6	-"-
8	8,3	11,9	22,2	57,6	-"-
9	10,7	13,6	14,8	60,9	-"-
10	12,6	14,7	9,7	63	-"-
11	17	16	0	67	-"-

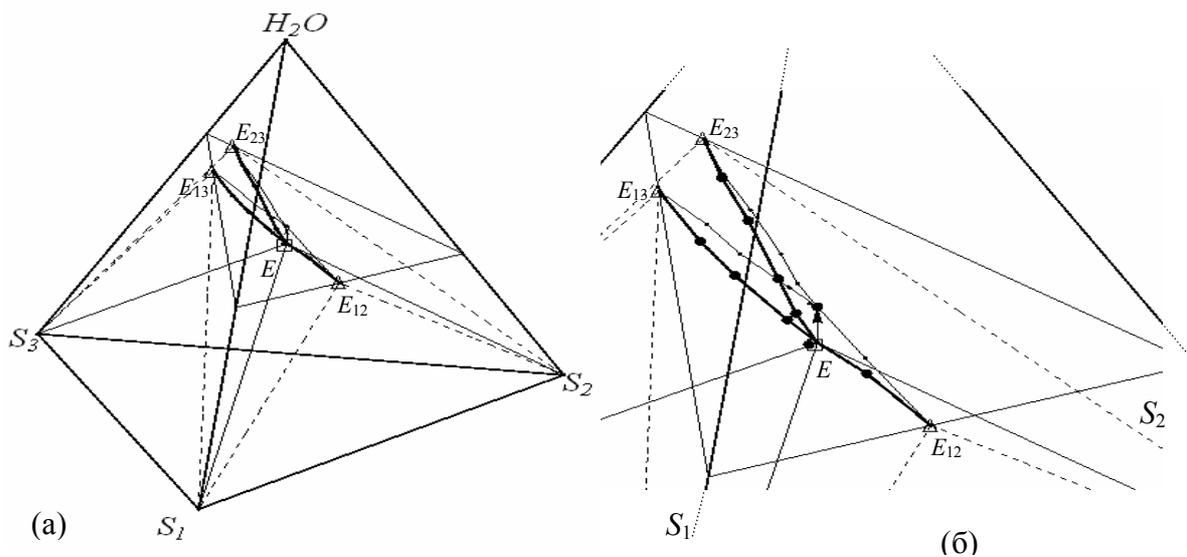


Рис.12. Система  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

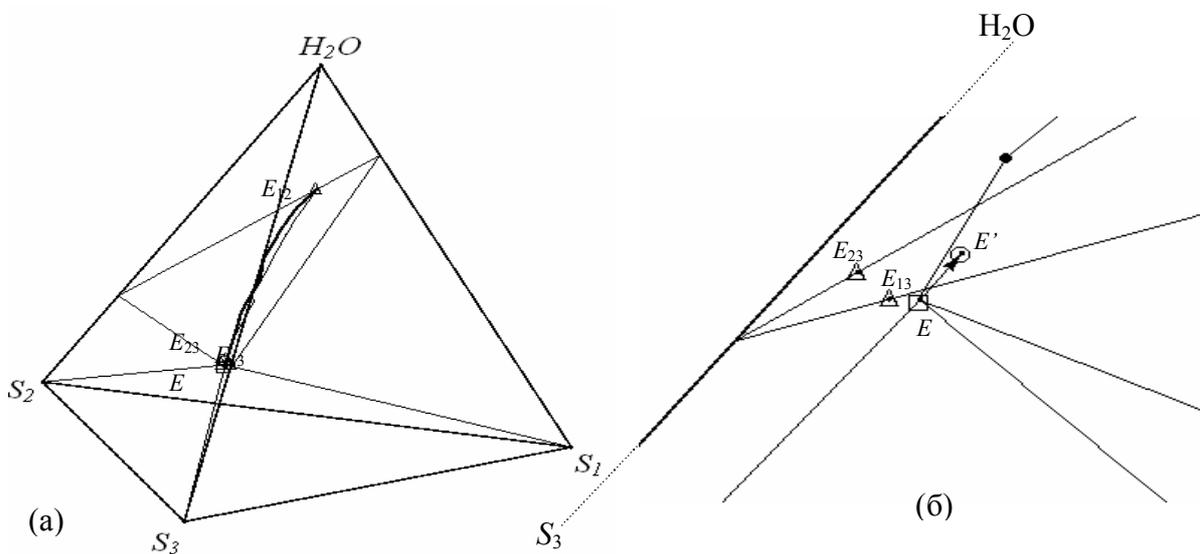


Рис. 13. Система  $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

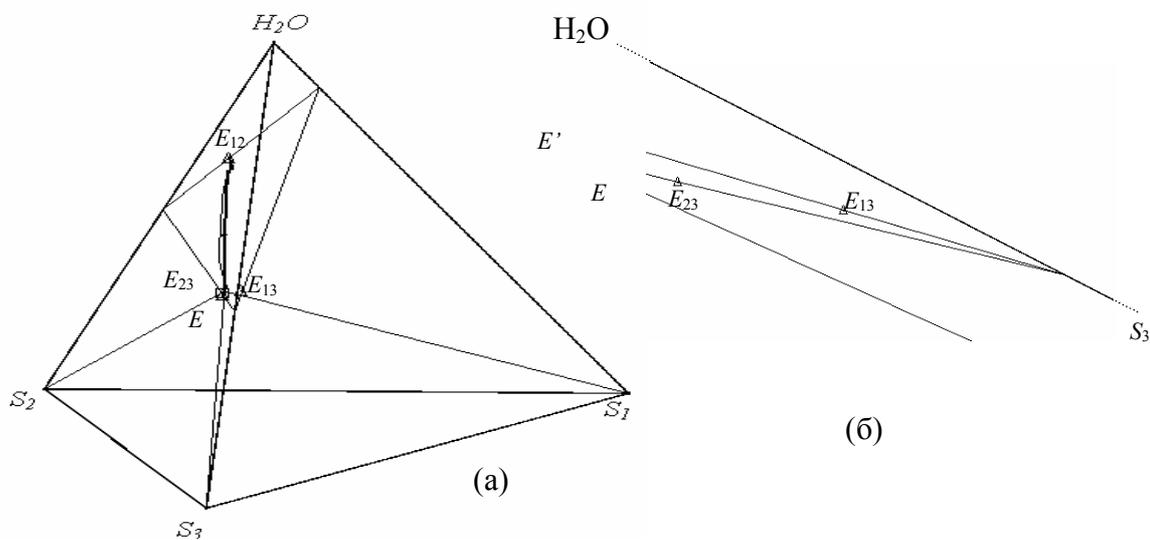


Рис. 14. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

Таблица 12. Растворимость в системе  
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--NH}_4\text{Cl--}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl--H}_2\text{O}$  при 20°C

№	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твёрдая фаза
	$S_1 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$S_2 = \text{NH}_4\text{Cl}$	$S_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$	$\text{H}_2\text{O}$	
1	5,2	25,4	0	69,4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
2	5,4	24,2	2,8	67,6	- " -
3	5,2	23,6	4,2	67	- " -
4	4,2	22,6	6,7	66,5	- " -
5	3,2	20,2	12,1	64,5	- " -
6	0,9	12,2	33,3	53,6	- " -
7	0,4	7	50,5	42,1	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$
8	0	6,3	52,3	41,4	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$
9	1	0	55,7	43,3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$

Таблица 13. Результаты расчётов расстояний.

№	Четверные водно-солевые системы простого эвтонического типа	Нагрузка главных компонент, %			Неплоскостн., %	Расст. от эвт. до плоск. ABC, % мас.	
		I	II	III		$h_2$	$h_1$
1	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ при 25°C	93,33	5,77	0,90	0,9	2,24	2,73
2	$\text{NaCl--NH}_4\text{Cl--}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl--H}_2\text{O}$ при 25°C	97,73	1,72	0,55	0,55	0,16	0,52
3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--NH}_4\text{Cl--}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl--H}_2\text{O}$ при 20°C	97,23	2,13	0,64	0,64	0,22	0,97

Расстояние от эвтоники до её проекции больше ортогонального расстояния, однако простота вычислений в этом случае позволяет использовать вычисление расстояния от эвтоники до её проекции и в случае числа компонент. В табл. 5 приведены результаты расчётов расстояний от эвтоники до плоскости  $\pi_E$ , от эвтоники до её проекции на плоскость, меры неплоскостности.

Приведённые вычисления свидетельствуют о том, что эвтоника располагается вблизи от плоскости, построенной на эвтониках оконтуривающих систем, что ещё раз подтверждает свойство плоскостности линий моновариантного равновесия.

### §9. Дальнейшие иллюстрации плоскостности

В этом параграфе приведены изображения плоскости в некоторых системах, результаты расчета расстояний от плоскости до эвтоники приведены в таблице 19.

Таблица 14. Система NaCl - NH<sub>4</sub>Cl - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl - H<sub>2</sub>O при 25°C

№ п/п	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	S <sub>1</sub> =NaCl	S <sub>2</sub> =NH <sub>4</sub> Cl	S <sub>3</sub> =Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	
1	0,4	-	68,2	31,4	NaCl+(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl
2	-	3,6	65,9	30,5	NH <sub>4</sub> Cl+(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl
3	0,3	3,2	65,9	30,6	NaCl+NH <sub>4</sub> Cl+(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl
4	1,7	5,8	51,1	41,4	NaCl+NH <sub>4</sub> Cl
5	4,0	8,1	38,9	49,0	"-
6	5,1	9,6	33,2	52,1	"-
7	7,1	10,7	26,6	55,6	"-
8	8,3	11,9	22,2	57,6	"-
9	10,7	13,6	14,8	60,9	"-
10	12,6	14,7	9,7	63,0	"-
11	17,0	16,0	-	67,0	"-

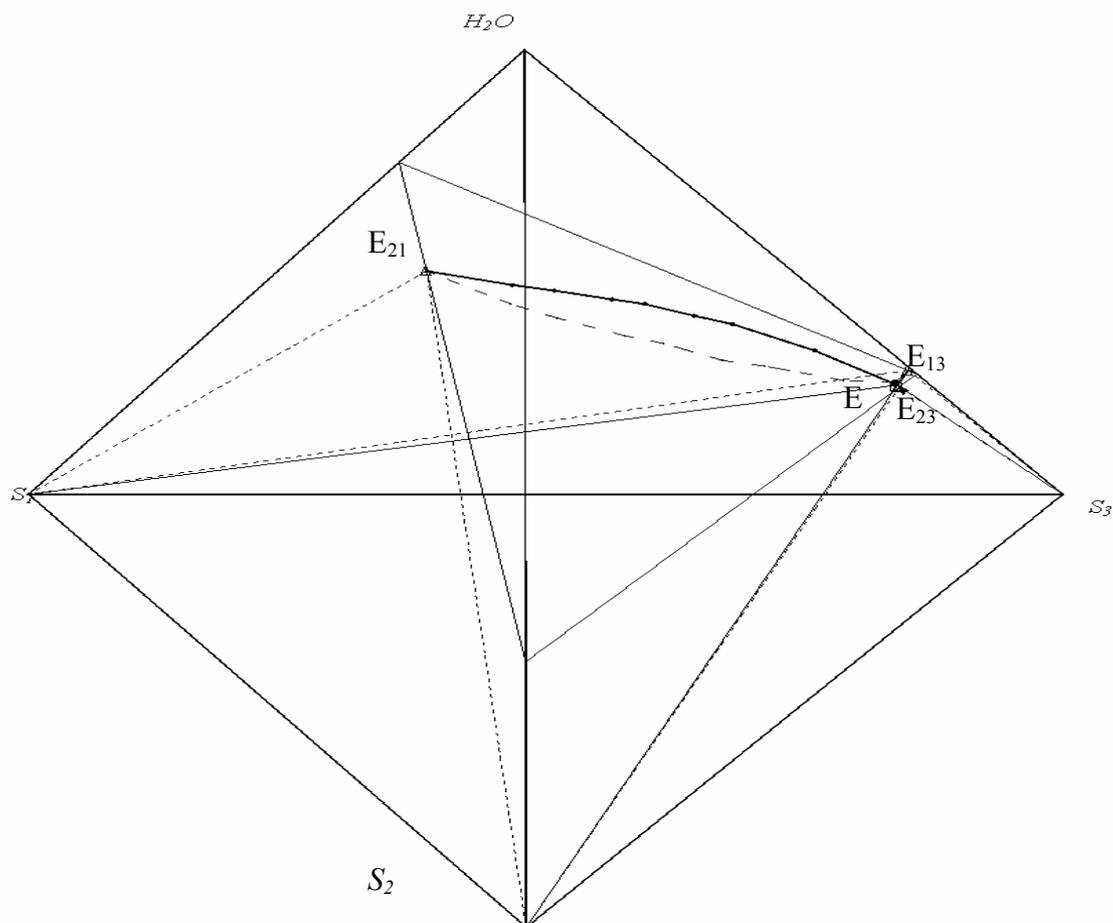


Рис. 15. Система NaCl - NH<sub>4</sub>Cl - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl - H<sub>2</sub>O при 25°C

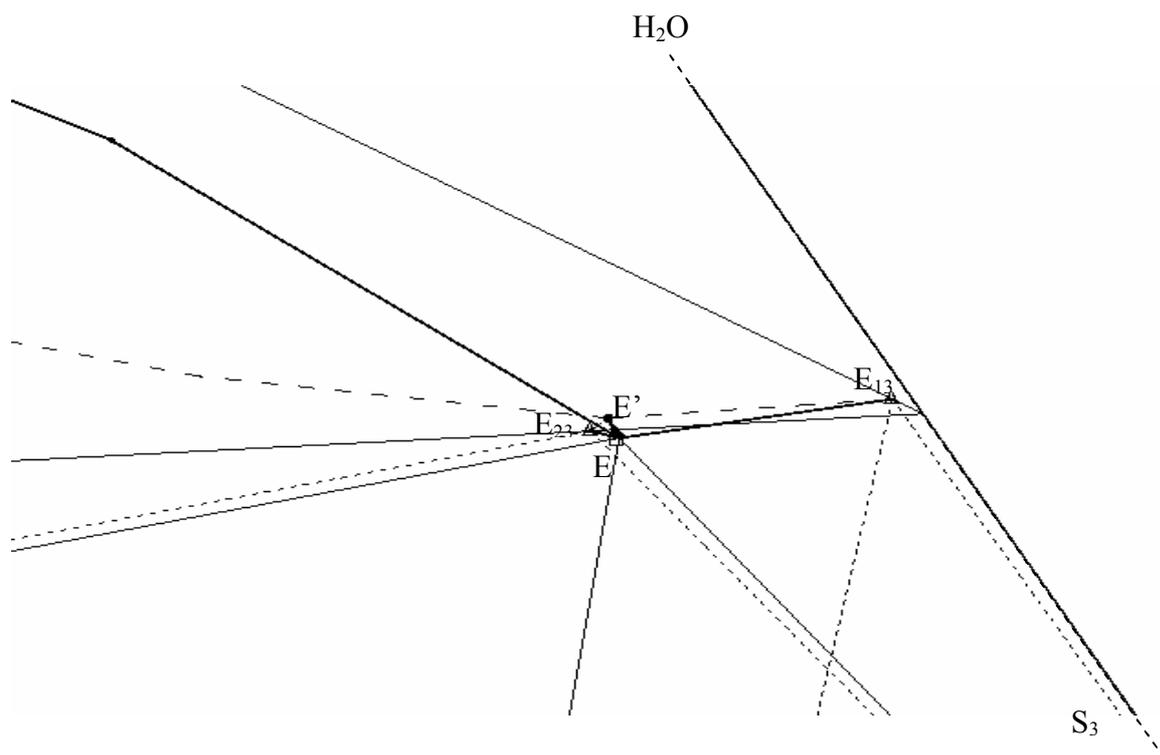


Рис. 16. Система NaCl - NH<sub>4</sub>Cl - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl - H<sub>2</sub>O при 25°C (увеличено)

Таблица 15. Система NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - NH<sub>4</sub>Cl - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NHCl - H<sub>2</sub>O при 60°C

Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
S <sub>1</sub> =NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	S <sub>1</sub> =NH <sub>4</sub> Cl	S <sub>1</sub> =(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl	H <sub>2</sub> O	
11,0	31,0	-	58,0	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +NH <sub>4</sub> Cl
7,5	26,3	11,3	54,9	- " -
4,7	20,7	24,4	50,2	- " -
3,0	16,6	34,5	45,9	- " -
1,6	11,5	48,0	38,9	- " -
1,1	9,1	56,9	32,9	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +NH <sub>4</sub> Cl+ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl
1,2	7,0	57,7	34,1	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl
2,1	2,4	60,4	35,1	- " -
4,1	-	60,2	35,7	- " -
-	9,0	57,4	33,6	NH <sub>4</sub> Cl+(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl

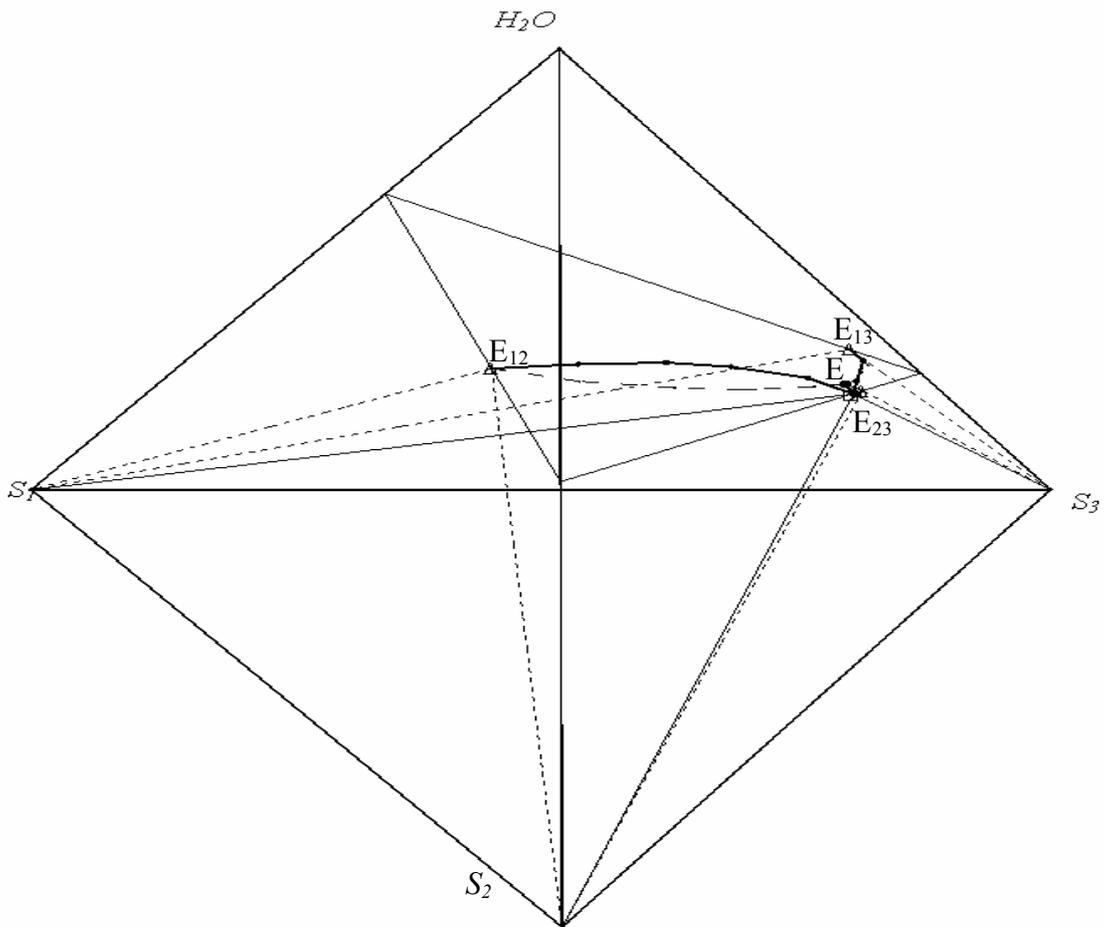


Рис. 17. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$

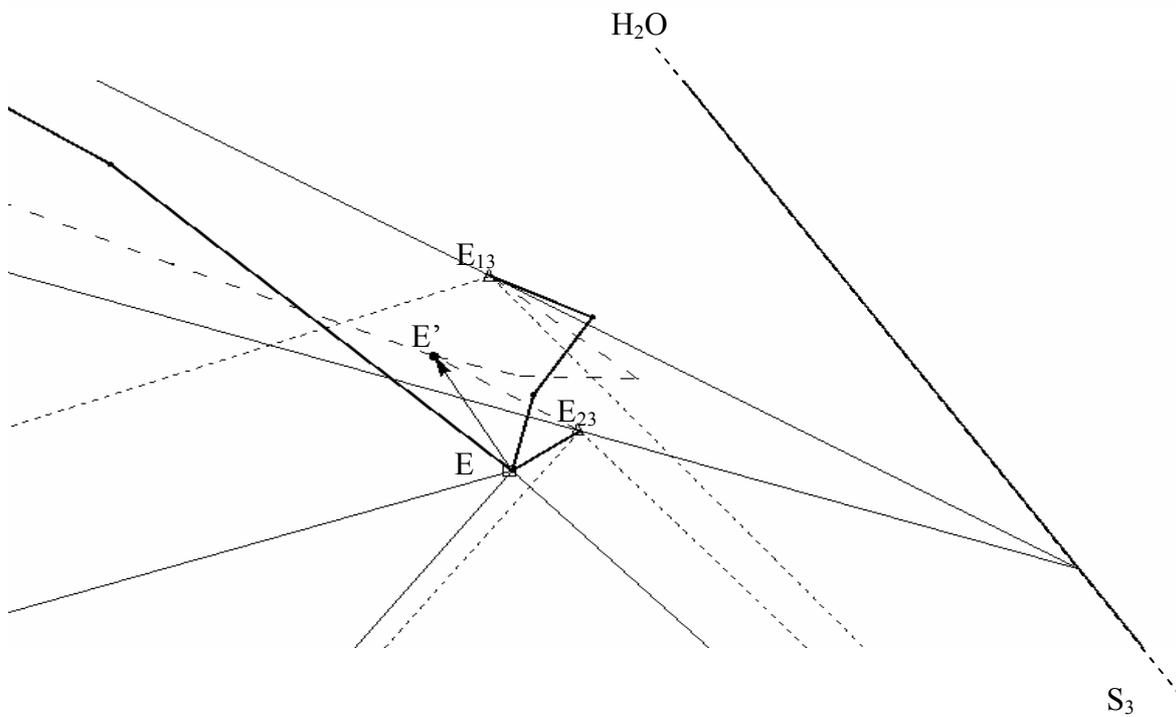


Рис. 18. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$  (увеличено)

Таблица 16. Система  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
$S_1=(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$S_3=\text{NH}_4\text{Cl}$	$S_2=\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	
-	5,2	25,4	69,4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+\text{NH}_4\text{Cl}$
6,3	8,1	21,8	63,8	- " -
12,9	-	22,4	64,7	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+\text{NH}_4\text{Cl}$
18,6	7,4	17,2	56,8	- " -
32,7	25,0	-	42,3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
23,2	16,0	11,5	49,3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+\text{NH}_4\text{Cl}+$ $+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

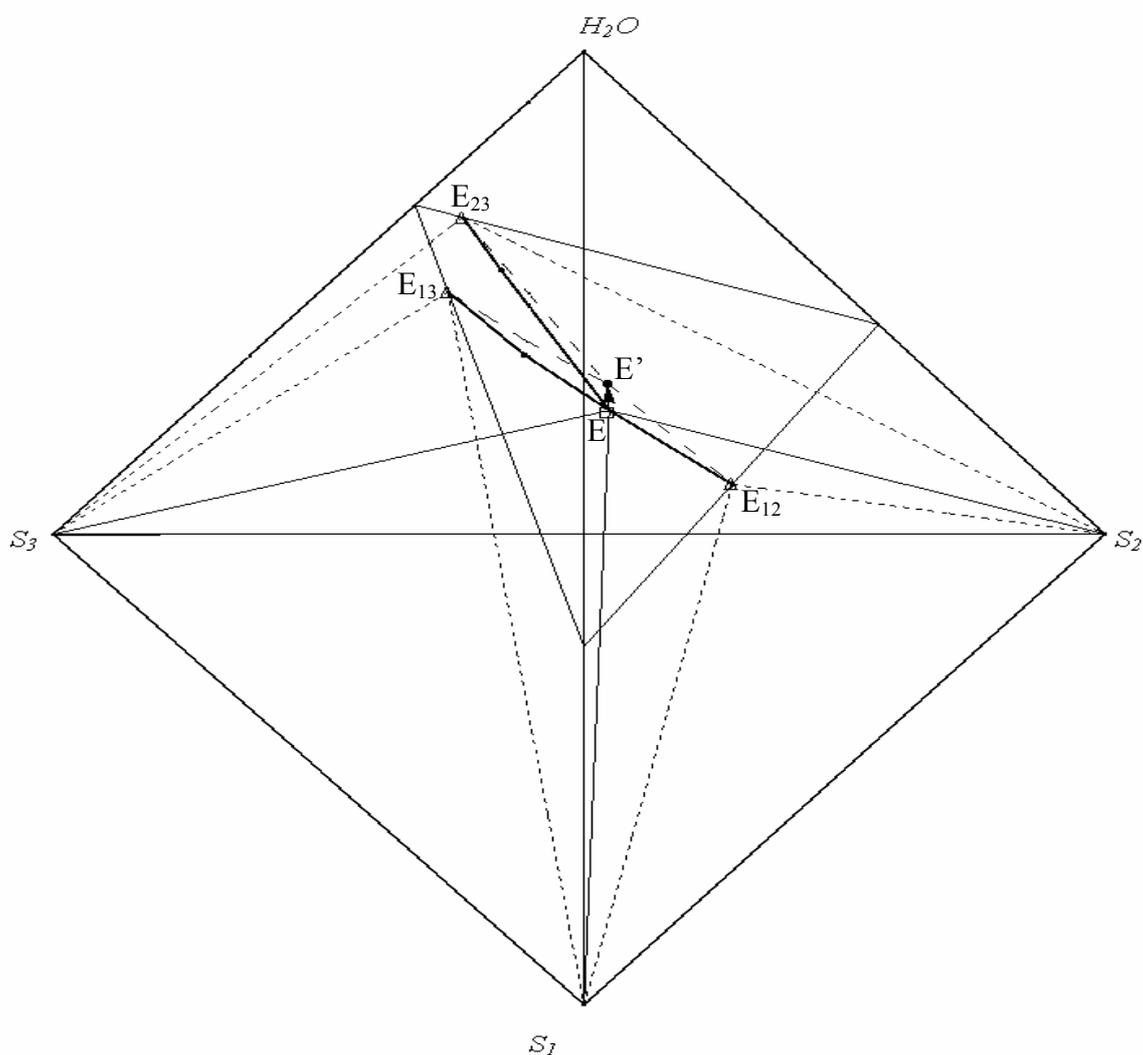


Рис. 19. Система  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

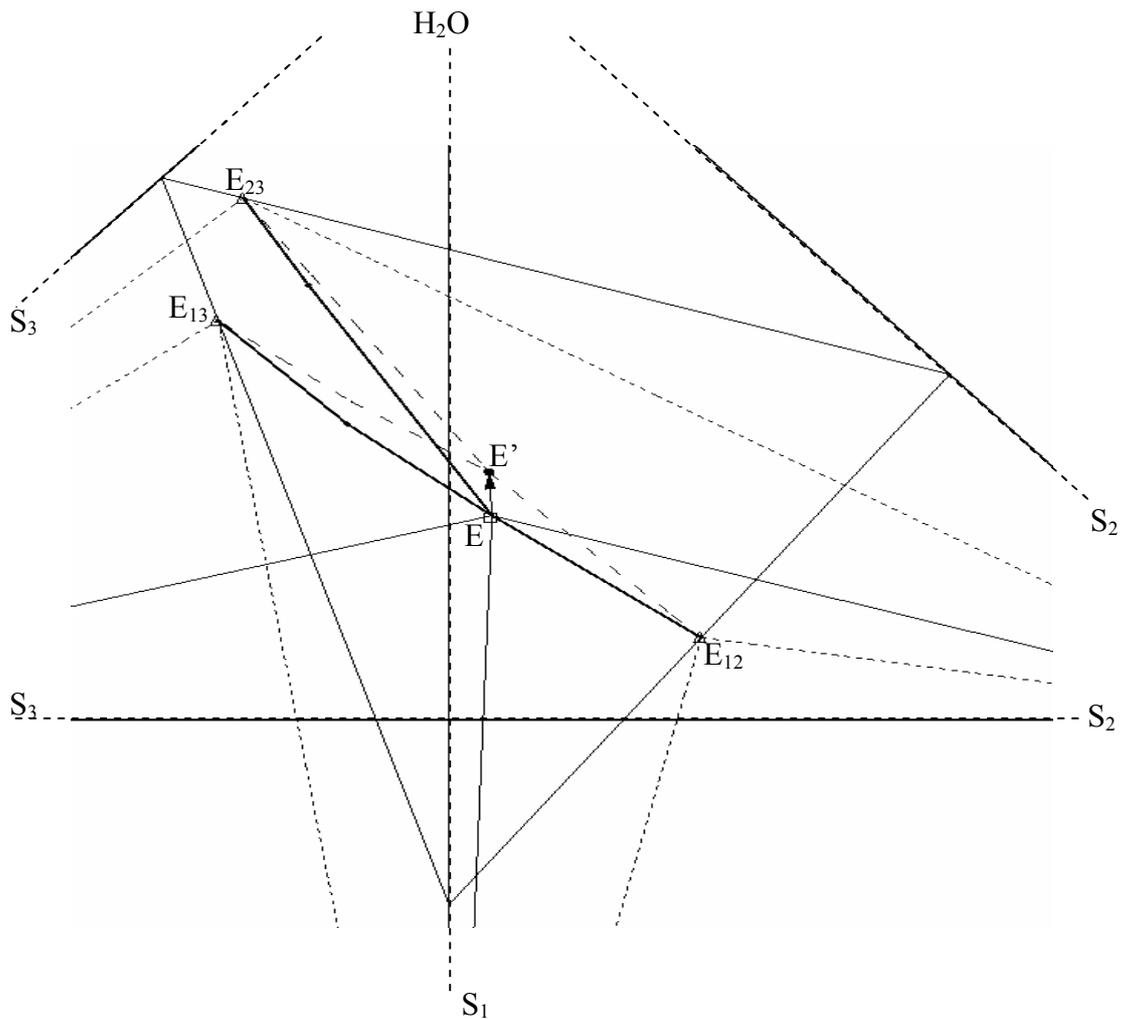


Рис. 20. Система  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  (увеличено)

Таблица 17. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

Состав насыщенного раствора, % мас.				Донная фаза
$\text{S}_1 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{S}_2 = \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{S}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	
5,42	23,18	-	71,40	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
2,52	13,18	26,86	57,44	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
1,00	5,25	47,72	46,03	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
0,69	2,40	65,12	31,79	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} +$ $+ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$
-	3,44	62,94	33,62	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$
2,30	-	66,70	31,00	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 +$ $+ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$

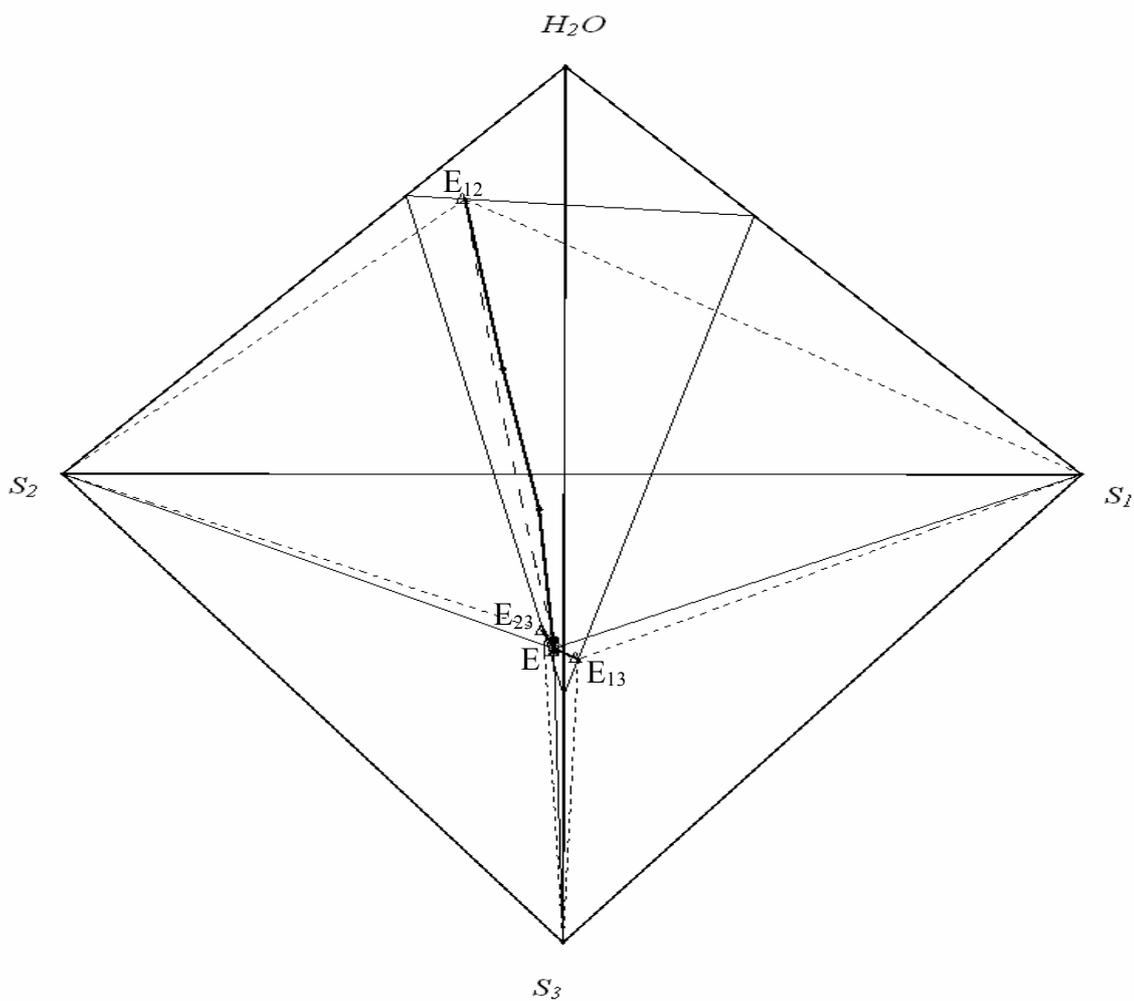


Рис. 21. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$

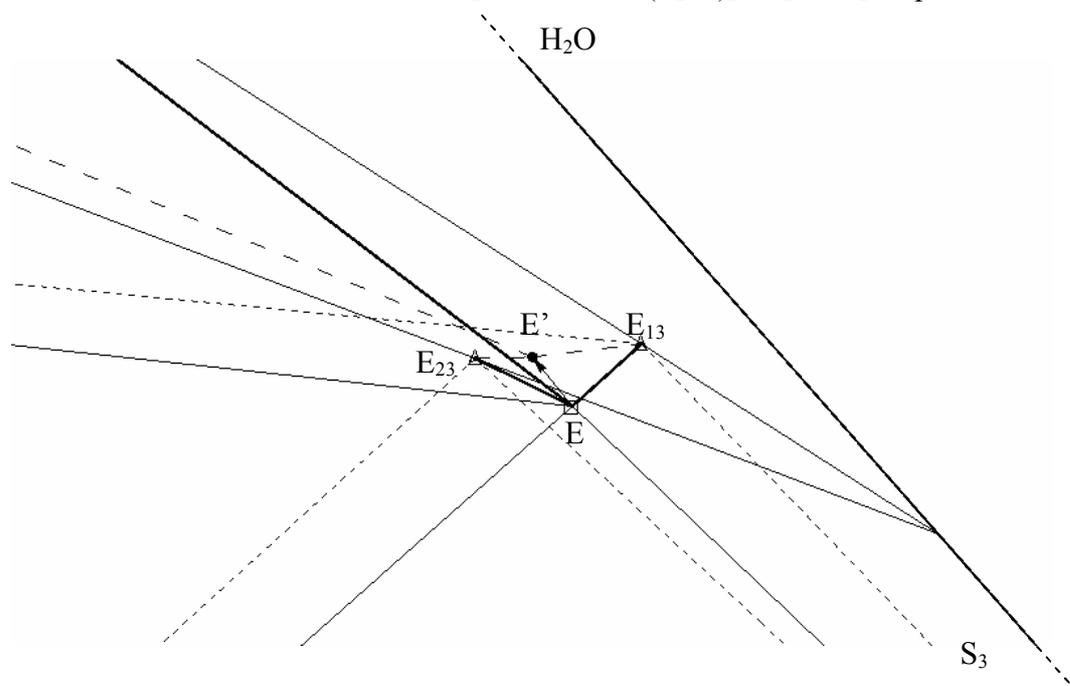


Рис. 22. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (увеличено)

Таблица 18. Растворимость в системе  
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$  при 20°C

Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
$S_1=\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$S_2=\text{NH}_4\text{Cl}$	$S_3=(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$	$\text{H}_2\text{O}$	
5,2	25,4	-	69,4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+\text{NH}_4\text{Cl}$
5,4	24,2	2,8	67,6	- " -
5,2	23,6	4,2	67,0	- " -
4,2	22,6	6,7	66,5	- " -
3,2	20,2	12,1	64,5	- " -
0,9	12,2	33,3	53,6	- " -
0,4	7,0	50,5	42,1	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+\text{NH}_4\text{Cl}+$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$
-	6,3	52,3	41,4	$\text{NH}_4\text{Cl}+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$
1,0	-	55,7	43,3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+$ $+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$

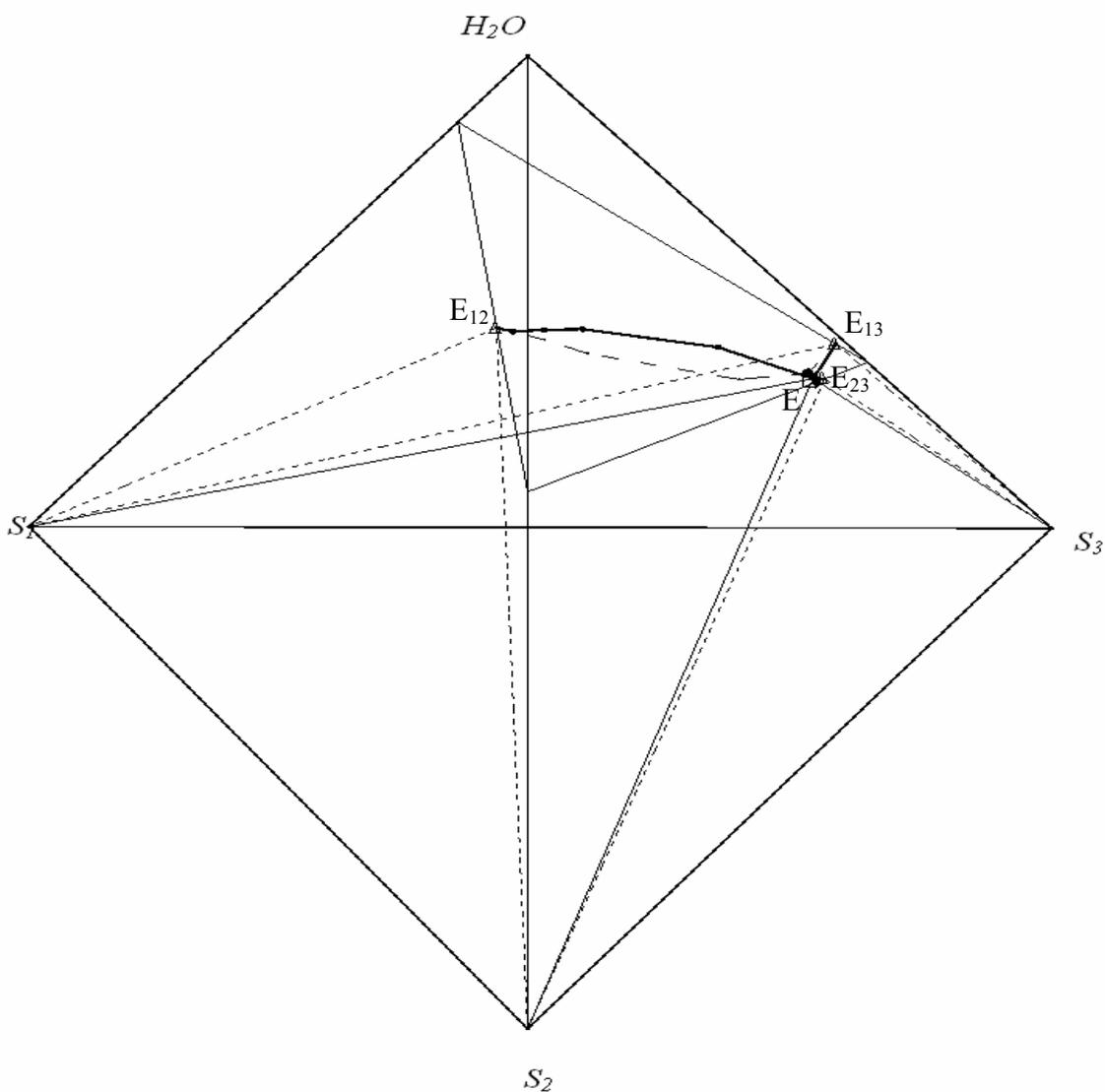


Рис. 23. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$  при 20°C

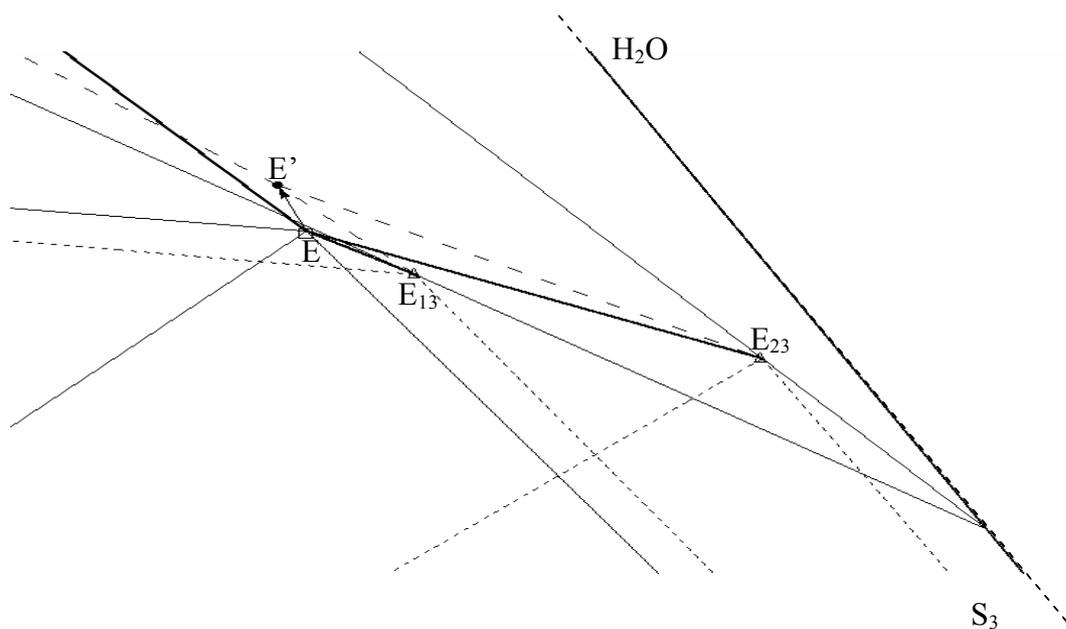


Рис. 24. Система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  (увеличено)

Таблица 19. Результаты расчётов расстояний

№	Четверные водно-солевые системы	Расст. от эвт. до пл., % мас.	
		$h_2$	$h_1$
1	$\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$ [9, табл. 3.4]	0,16	0,52
2	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$ при $60^\circ\text{C}$ [9, табл. 14.3]	0,77	1,82
3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при $20^\circ\text{C}$ [9, табл. 14.]	1,94	2,36
4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$ при $20^\circ\text{C}$ [19, табл. 15]	0,29	0,92
5	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$ при $20^\circ\text{C}$ [9, табл. 14.2]	0,22	0,97
6	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$ при $20^\circ\text{C}$ [9, табл. 14.5]	0,12	0,34
7	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$ при $20^\circ\text{C}$ [19, табл. 26]	0,22	0,97
8	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl-H}_2\text{O}$ при $60^\circ\text{C}$ [19, табл. 23, 25, 27]	0,77	1,82
9	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$ [5, табл. 5.2]	2,45	3,33
10	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$ [5, табл. 5.3]	1,93	2,23

$h_1$  – длина проекции эвтоник на плоскость

$h_2$  – расстояние от эвтоник до плоскости (ортогональное расстояние)

### Глава 3. Некорректные системы

В этой главе рассмотрены системы, отличающиеся от систем простого эвтонического типа, прослежено, как свойство плоскости соблюдается (не соблюдается) в этих системах<sup>9</sup>.

#### §10. Система перитонического типа $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ , 0 °С

Данные по растворимости в системе представлены в табл. 20, 21.

Таблица 20. Растворимость в системе  $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ , 0 °С [3]

Название точки	Состав насыщ. раствора, % мас.				Твердая фаза
	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1. p	2,13	26,78	0,00	71,09	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
2. 6	2,15	20,54	7,65	69,66	- “ -
3. 7	2,15	19,17	9,33	69,35	- “ -
4. 8	2,15	15,32	14,55	67,98	- “ -
5. 9	2,13	14,19	16,05	67,63	- “ -
6. 10	2,10	10,37	21,13	66,40	- “ -
7. 11	2,02	6,55	27,66	63,77	- “ -
8. P	1,87	3,30	33,39	61,44	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
9. 12	1,82	2,98	33,84	61,36	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10. 13	1,87	2,61	34,51	61,01	- “ -
11. 14	1,91	1,64	35,10	61,35	- “ -
12. 15	1,93	1,33	35,53	61,21	- “ -
13. 16	1,96	0,00	37,27	60,77	- “ -
14. 17	1,88	3,68	32,99	61,45	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
15. 19	0,59	8,13	28,75	62,53	- “ -
16. 20	0,32	11,77	25,33	62,58	- “ -
1. 1	0,03	23,77	13,99	62,21	- “ -
2. E	0,04	23,97	14,04	61,95	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
3. 3	0,03	29,30	6,88	63,79	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
4. e <sub>1</sub>	0,02	34,68	0,00	65,30	- “ -
5. 5	0,02	23,88	14,01	62,09	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
6. 6	0,00	23,94	14,00	62,06	- “ -
7.	26,84	34,29	0,00	38,86	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
8.	0,00	23,81	14,05	62,14	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
9. e <sub>2</sub>	1,96	0,00	37,27	60,77	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10. e <sub>3</sub>	0,00	23,81	14,05	62,14	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

<sup>9</sup> Изложено по [20], [23]. О некорректных системах подробнее см. [12–18], [37–39].

Таблица 21. Растворимость в системах: KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [2]

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
	22,03	0,00	0,00	77,97	KCl
	16,93	4,11	0,00	78,96	- " -
	11,95	8,65	0,00	79,4	- " -
	6,05	16,54	0,00	77,41	- " -
	4,68	18,77	0,00	76,55	- " -
	3,61	21,72	0,00	74,67	- " -
p	2,54	25,8	0,00	71,66	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	34,61	0,00	65,39	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	21,87	0,00	0,00	78,13	KCl
	16,93	0,00	5,54	77,53	- " -
	12,78	0,00	10,52	76,7	- " -
	8,38	0,00	16,43	75,19	- " -
	6,48	0,00	20,03	73,49	- " -
	3,88	0,00	25,89	70,23	- " -
	3,2	0,00	30,14	66,66	- " -
	2,62	0,00	33,42	63,96	- " -
e <sub>2</sub>	1,96	0,00	37,27	60,77	KCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,69	0,00	37,41	61,9	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	0,00	37,55	62,45	- " -
	0,00	32,8	2,32	64,88	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	29,2	6,88	63,92	- " -
	0,00	25,53	11,73	62,74	- " -
e <sub>3</sub>	0,00	23,81	14,05	62,14	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	10,77	26,34	62,89	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	9,8	27,28	62,92	- " -

Таблица 22. Дисперсия системы KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С, плоскость №1 (точки e<sub>2</sub>, 12-17, P, 11, 10, 9, 8, 7, 6, p)

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,824875	95,62	95,62	
2	0,171665	4,29	99,91	
3	0,003460	<b>0,09</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Точки e<sub>2</sub>, 12-17, P, 11, 10, 9, 8, 7, 6, p составляют плоскость №1. (рис. 25). Точки e<sub>1</sub>, 3, E, 5, 6, 1, e<sub>3</sub> составляют плоскость №2 (рис. 25).

Точки 19 и 20 являются переходными точками между этими двумя плоскостями, поэтому не взяты в расчет.

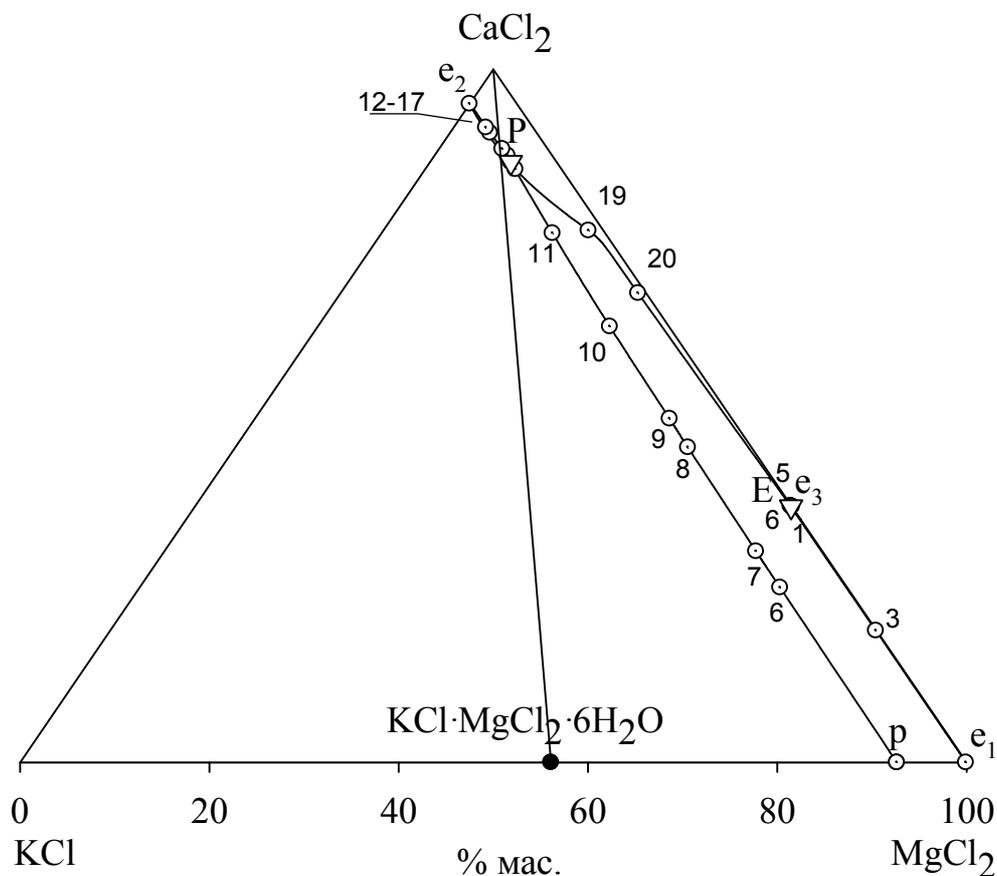


Рис. 25. Солевая проекция изотермы растворимости в системе KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °C

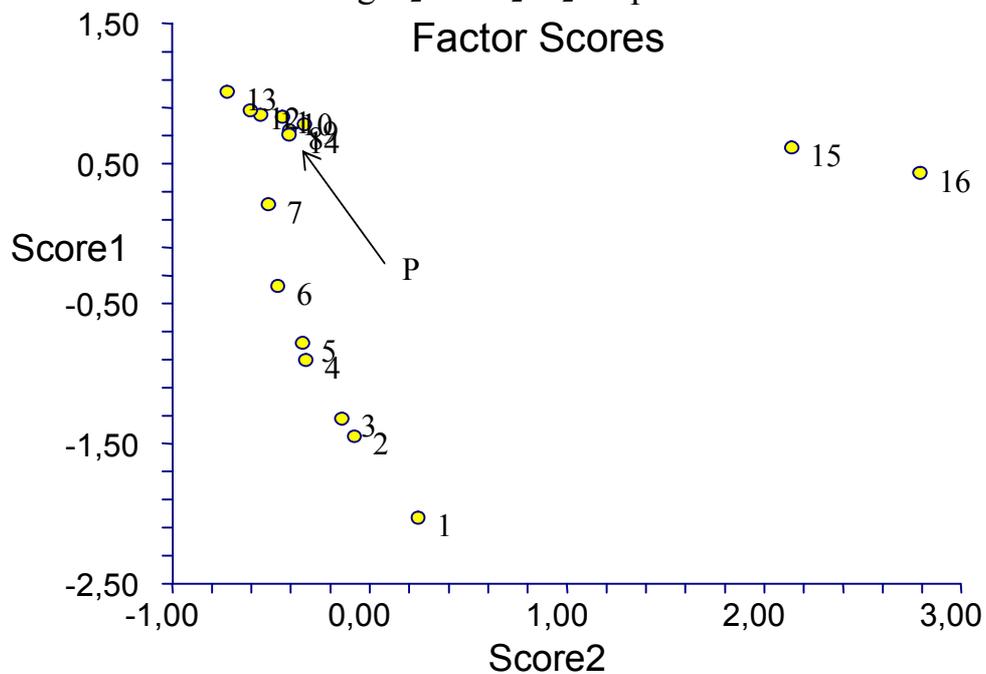


Рис. 26. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент;

P (№8, см. табл. 20) – точка неинвариантного равновесия

**Плоскость №1 (точки e2, 12-17, P, 11, 10, 9, 8, 7, 6, p)**

Данные по расчету меры плоскостности приведены в табл. 22, из которой видно, что мера неплоскостности данной системы по плоскости №1 равна 0,09%. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 26.

**Плоскость №2 (точки e1, 3, E, 5, 6, 1, e3)**

Данные по расчету меры плоскостности приведены в табл. 23, мера неплоскостности данной системы по плоскости №2 равна 0,09%. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 27 (масштаб условный).

Таблица 23. Дисперсия системы KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С, плоскость №2 (точки e<sub>1</sub>, 3, E, 5, 6, 1, e<sub>3</sub>)

№ компоненты	Собственные значения	% дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,023956	75,60	75,60	
2	0,972518	24,31	99,91	
3	0,003526	<b>0,09</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

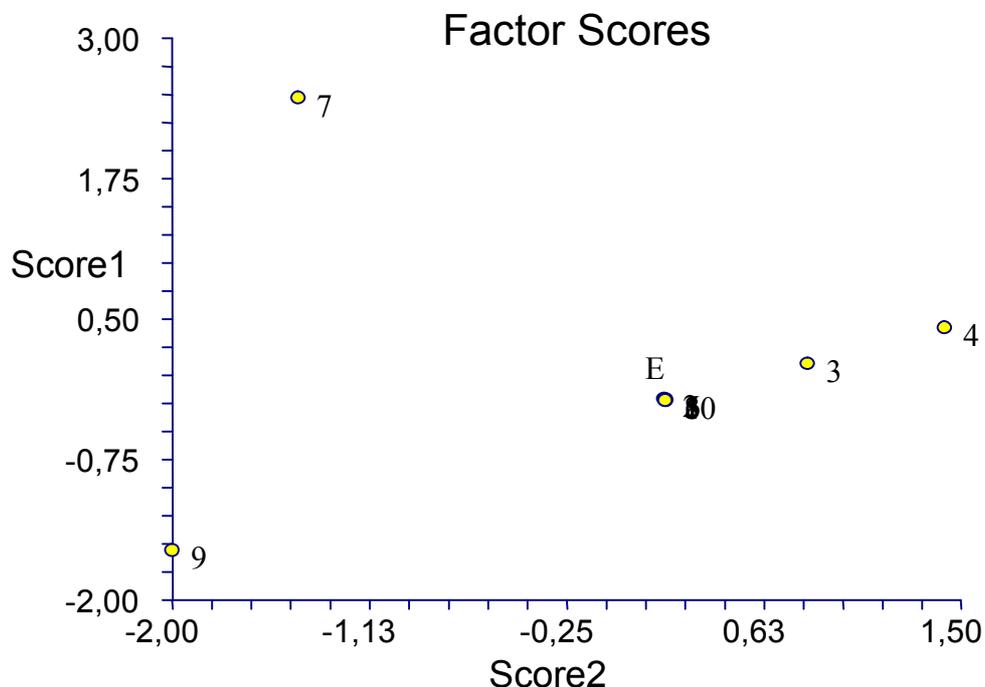


Рис. 27. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент. E (№2) – точка невариантного равновесия

### §11. Система перитонического типа $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , $25^\circ\text{C}$

Данные из [2], [3] представлены в табл. 25, 24, изображена система на рис. 28. В системе  $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  образуются три плоскости вокруг точек  $P_1$ ,  $E$ ,  $P_2$ .

Плоскость №1 образована точками  $e_3$ – $P_2$ , 2,  $p_1$ , 3.

Плоскость №2 образована точками 3,  $E$ ,  $e_2$ , 4, точки 3 и 4 являются переходными.

Плоскость №3 образована точками  $P_1, e_1$ ,  $P_1$ – $p_2$ .

Таблица 24. Растворимость в оконтуривающих системах:

$\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,45	0	0	73,55	NaCl
2		25,95	1,02	0	73,03	- " -
3	$e_1$	20	1,7	0	78,3	NaCl+NaHCO <sub>3</sub>
4		15	2,52	0	82,48	NaHCO <sub>3</sub>
5		10	4	0	86	- " -
6		5	6,02	0	88,98	- " -
7		0	9,4	0	90,6	- " -
8		26,4	0	0	73,6	NaCl
9		21,3	0	7,9	70,8	- " -
10	$e_2$	15,45	0	17,25	67,3	NaCl+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •7H <sub>2</sub> O
11		13	0	18,4	68,6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •7H <sub>2</sub> O
12		11,8	0	19	69,2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •7H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O
13		10,8	0	18,8	70,4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O
14		5,6	0	19,6	74,8	- " -
15		0	0	22,7	77,3	- " -
16		0	9,4	0	90,6	NaHCO <sub>3</sub>
17		0	7,15	5	87,85	- " -
18		0	5,65	10	84,35	- " -
19		0	4,55	15	80,45	- " -
20	$e_3$	0	4,2	17,8	78	NaHCO <sub>3</sub> + +NaHCO <sub>3</sub> •Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O
21		0	2,9	20	77,1	NaHCO <sub>3</sub> •Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O
22		0	2,05	22,2	75,75	NaHCO <sub>3</sub> •Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O
23		0	0	22,8	77,2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •10H <sub>2</sub> O

Таблица 25. Система NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		0	1,5	22,6	75,9	NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O
2		5,01	1,34	19,84	73,81	- " -
3		11,09	0,76	18,99	69,16	- " -
4	P <sub>2</sub>	11,38	0,8	18,99	68,83	NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O
5		12,84	0,53	18,36	68,27	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O+ +NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
6		15,45	0	17,25	67,3	NaCl + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O
7	E	15,28	0,34	17,28	67,1	NaCl+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O+ +NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
8	p <sub>1</sub>	11,8	0	19	69,2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O + +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O
9		25,8	0,9	0,1	73,2	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl
10		21,35	0,53	7,28	70,84	NaCl+ +NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
11		17,72	0,61	13,28	68,39	- " -
12	P <sub>1</sub>	23,97	1,38	2,55	72,1	NaHCO <sub>3</sub> +NaCl+ +NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
13		15,04	1,95	6,65	76,36	NaHCO <sub>3</sub> + +NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
14		7,57	2,9	11,35	78,18	- " -
15	p <sub>2</sub>	0	4,05	17,9	78,05	NaHCO <sub>3</sub> + +NaHCO <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O

**Плоскость №1 (e3-P<sub>2</sub>, 2, p<sub>1</sub>, 3)**

Данные по расчету плоскостности представлены в табл. 26. Мера неплоскостности системы NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С близка к 0%, относительно плоскости №1. Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 29.

Таблица 26. Дисперсия системы NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С, плоскость №1 (e3-P<sub>2</sub>, 2, p<sub>1</sub>, 3)

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	1,841005	92,05	92,05	
2	0,158995	<b>7,95</b>	100,00	

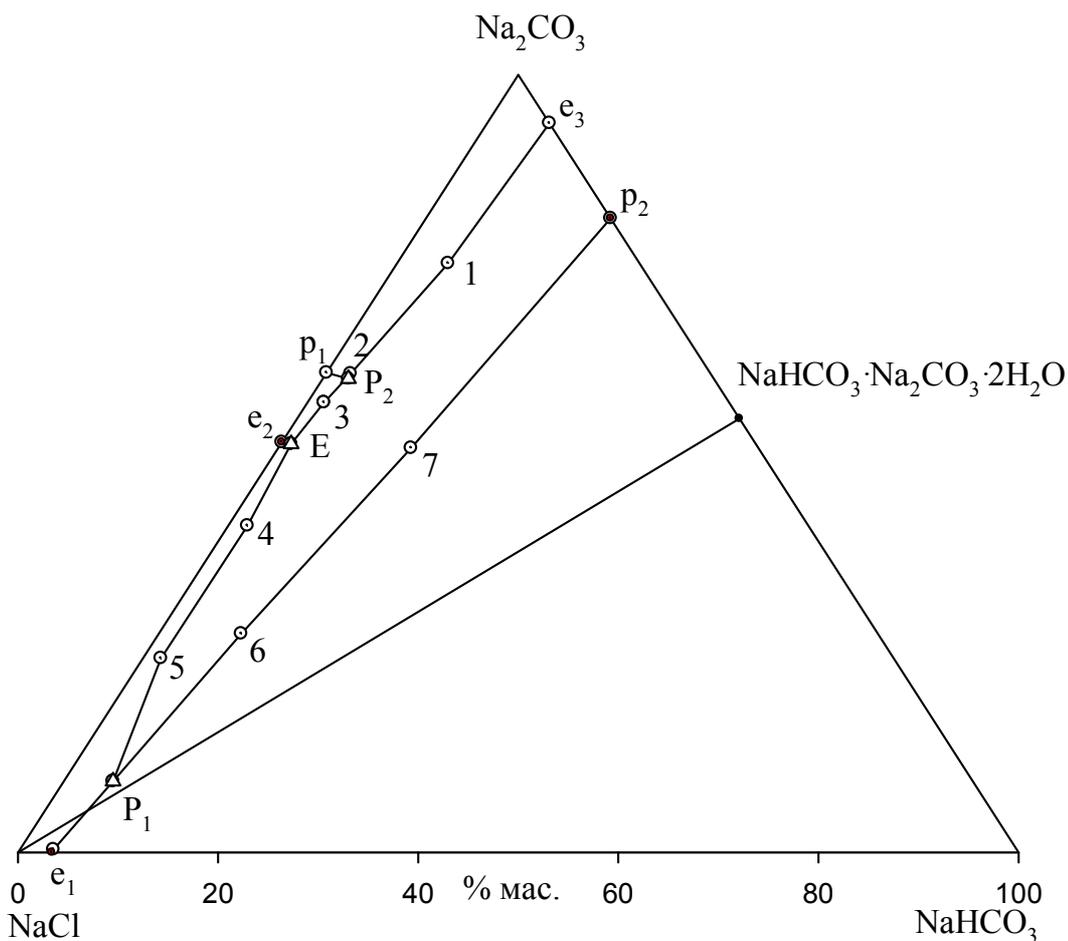


Рис. 28. Проекция на солевое основание  $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$

Первая главная компонента

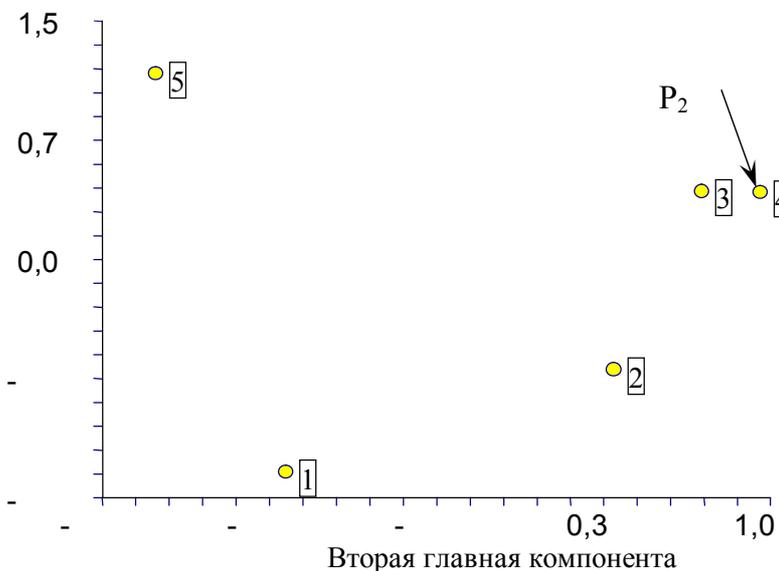


Рис. 29. Данные в пространстве первых двух главных компонент в системе  $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , плоскость №1

Точкой  $P_2$  обозначена перитоника системы  $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Перитоника — состав раствора, находящегося в нонва-

риантном равновесии с двумя или более твердыми фазами, причем хотя бы одна из твердых фаз исчезает, а другая образуется в процессе изотермического испарения.

**Плоскость №2 (3, E, e<sub>2</sub>, 4)**

Данные по расчету плоскостности представлены в табл. 27. Мера неплоскостности системы NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С составляет около 0% относительно плоскости №2. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 30.

Таблица 27. Дисперсия системы NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, 25 °С, пл. №2

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	1,081482	54,07	54,07	
2	0,918518	45,93	100,00	

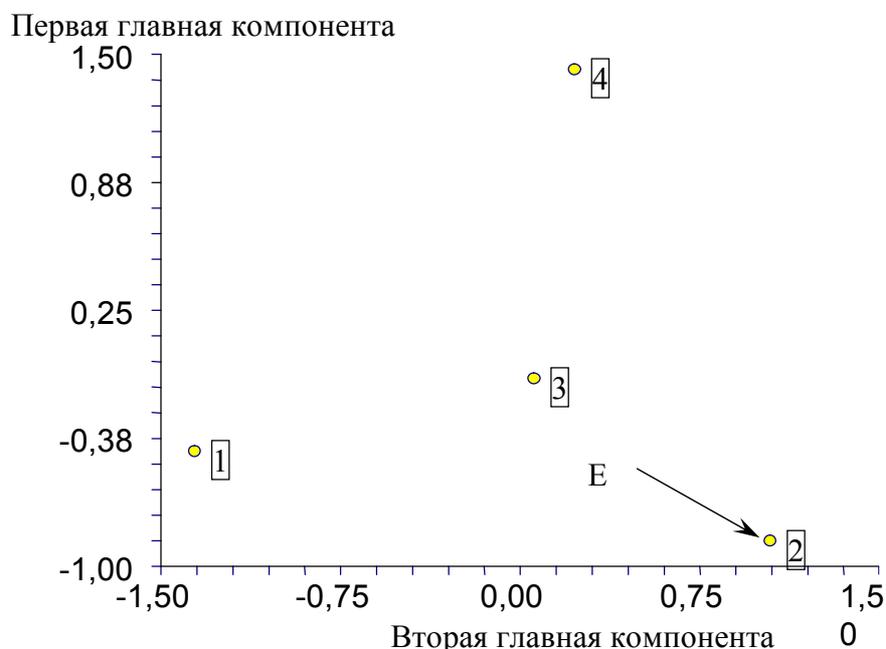


Рис. 30. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С, плоскость №2. E — эвтоника

**Плоскость №3 (P<sub>1</sub>, e<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>-p<sub>2</sub>)**

Мера неплоскостности системы NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С составляет около 0%, относительно плоскости №3, см. табл. 28. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 31.

Таблица 28. Дисперсия системы NaCl-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, 25 °С, пл. №3

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	1,988529	99,43	99,43	
2	0,011471	0,57	100,00	

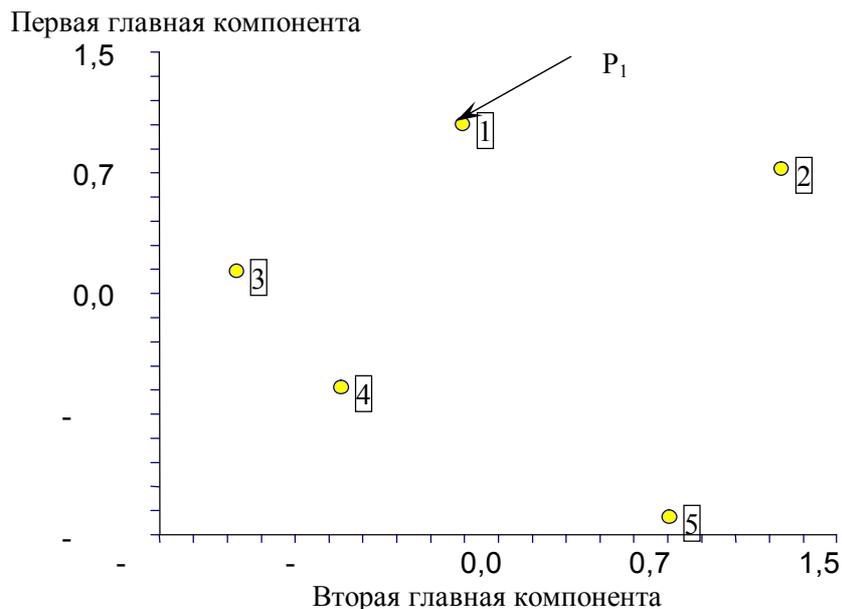


Рис. 31. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе  $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .  $P_1$  — перитоника

## §12. Система с твёрдым раствором $\text{KCl-RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , $25\text{ }^\circ\text{C}$

Данные по растворимости в системе представлены в табл. 29, 30. Плоскость образована точками  $e_2$ , E, 1, 2, 3,  $e_3$ . (рис. 32.) Результаты расчета меры плоскостности приведены в табл. 31.

Таблица 29. Растворимость в системе  $\text{KCl-RbCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [3]

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	KCl	RbCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
	4,15	26,05	10,65	59,15	(K,Rb)Cl
	4,05	0,35	25,45	70,15	- " -
E	4,50	5,75	20,85	68,90	(K,Rb)Cl+ +(K,Rb)Cl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
1	5,55	11,40	17,40	65,65	- " -
2	3,50	23,55	13,85	59,10	- " -
3	2,75	26,10	12,80	58,35	- " -
	1,75	22,45	14,70	61,10	(K,Rb)Cl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	2,10	18,05	16,50	63,35	- " -
	3,35	16,40	15,85	64,40	- " -
	3,40	0,55	26,55	69,50	- " -
	3,60	15,70	16,50	64,20	- " -
	4,60	16,70	15,55	63,15	- " -
	4,90	15,25	16,75	63,10	- " -
$e_2$	3,70	0,00	27,70	68,60	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
$e_3$	0,00	29,60	10,20	60,20	RbCl+RbCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O



Таблица 30. Растворимость в системах: KCl-RbCl-H<sub>2</sub>O; RbCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 25 °С, [2]

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	KCl	RbCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
	26,47	0,00	0,00	73,53	KCl
(K,Rb)Cl*	21,53	9,30	0,00	69,17	(K,Rb)Cl
	18,06	16,79	0,00	65,15	- “ -
	14,06	25,26	0,00	60,68	- “ -
	10,71	31,80	0,00	57,49	- “ -
	7,92	37,42	0,00	54,66	- “ -
	4,57	42,26	0,00	53,17	- “ -
	0,00	48,48	0,00	51,52	RbCl
	26,40	0,00	0,00	73,60	KCl
	19,50	0,00	7,68	72,82	- “ -
	11,54	0,00	15,64	72,82	- “ -
	10,36	0,00	16,40	73,24	- “ -
	6,06	0,00	23,10	70,84	- “ -
	5,22	0,00	24,58	70,20	- “ -
	4,56	0,00	26,81	68,63	- “ -
e <sub>2</sub>	3,70	0,00	27,70	68,60	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,53	0,00	35,14	64,33	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	0,00	35,60	64,40	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
e <sub>3</sub>	0,00	29,60	10,20	60,20	RbCl+RbCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	30,50	9,80	59,70	- “ -
	0,00	20,90	16,30	62,80	RbCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	0,00	0,00	35,50	64,50	RbCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

\* твёрдый раствор

Таблица 31. Дисперсия системы KCl-RbCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,335352	83,38	83,38	
2	0,536039	13,40	96,78	
3	0,128609	<b>3,22</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности данной системы равна 3,22% (табл. 31), наличие твёрдых растворов увеличивает неплоскостность линий моновариантного равновесия системы. Данные в пространстве главных компонент см. на рис. 33.

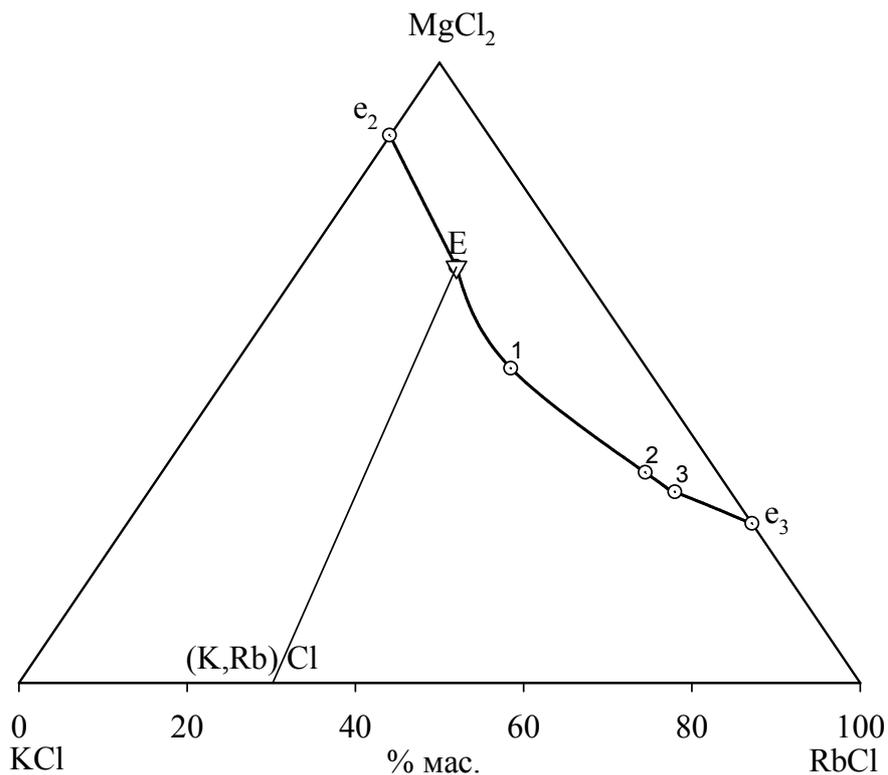


Рис. 32. Солевая проекция изотермы растворимости KCl-RbCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O , 25 °C

первая главная компонента

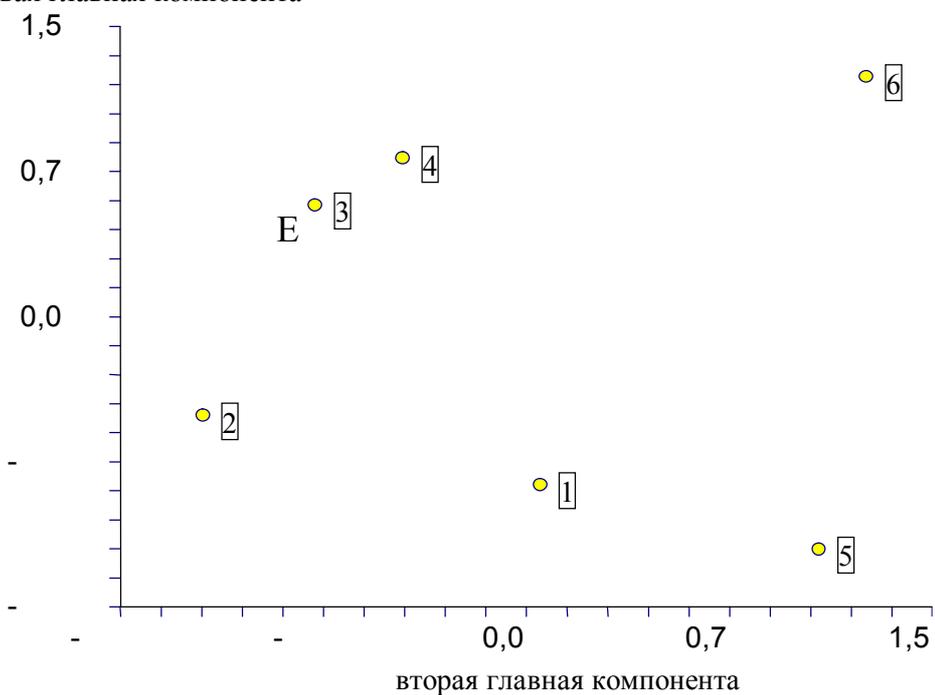


Рис. 33. Плоскость в пространстве первых двух главных компонент. E – эвтоника  
(номера точек условны)

(Система содержит твердый раствор (K,Rb)Cl, что влияет на меру неплоскостности. Присутствие твердых растворов увеличивает меру неплоскостности. В данном случае мера неплоскостности равна 3,22%).

### §13. Система с твёрдым раствором NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, 15 °С

В системе NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O при 15 °С на линии монвариантного равновесия KCl-NH<sub>4</sub>Cl распадаются твёрдые растворы. Данные по растворимости в системе представлены в табл. 32, 33. Система изображена на рис. 34; плоскость образована точками e<sub>2</sub>-E, E-e<sub>3</sub>, E-e<sub>1</sub>; рис. 35. Результаты расчета меры плоскостности приведены в табл. 34.

Таблица 32. Растворимость в системе NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, 15 °С [3]

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твёрдая фаза
	NaCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	
1	17,91	8,05	6,90	67,14	NaCl+KCl
2 (e <sub>1</sub> )	20,66	10,48	0,00	68,86	NaCl+KCl
3 (E)	15,56	6,87	12,15	65,42	NaCl+KCl+NH <sub>4</sub> Cl
4	17,00	2,02	13,30	67,68	NaCl+NH <sub>4</sub> Cl
5 (e <sub>2</sub> )	18,20	0,00	13,56	68,24	NaCl+NH <sub>4</sub> Cl
6	16,2	4,94	13,10	65,76	- " -
7	9,05	8,06	15,79	67,10	KCl+NH <sub>4</sub> Cl
8 (e <sub>3</sub> ) Тв. p-p	0,00	10,60	20,30	69,10	KCl+NH <sub>4</sub> Cl

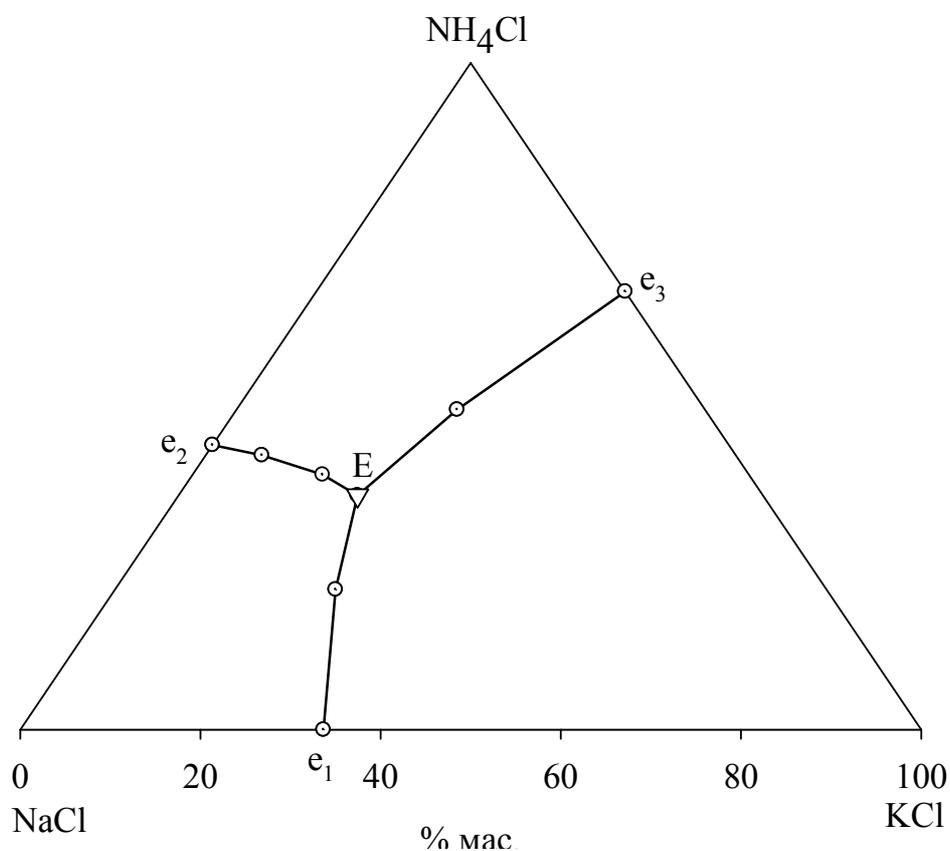


Рис. 34. Солевая проекция изотермы растворимости в системе NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O при 15 °С

Таблица 33. Растворимость в системах: NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O; NaCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O; KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, 15 °С [2]

Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	NaCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O	
	26,35	0,00	0,00	73,65	NaCl
	23,60	5,00	0,00	71,40	- “ -
e <sub>1</sub>	20,66	10,48	0,00	68,86	NaCl+KCl
	13,50	15,00	0,00	71,50	KCl
	10,06	16,92	0,00	73,02	- “ -
	6,40	20,00	0,00	73,60	- “ -
	0,00	24,76	0,00	75,24	- “ -
	26,34	0,00	0,00	73,66	NaCl
	23,59	0,00	4,14	72,27	- “ -
	21,14	0,00	8,38	70,48	- “ -
	18,63	0,00	12,78	68,59	- “ -
e <sub>2</sub>	18,20	0,00	13,56	68,24	NaCl+NH <sub>4</sub> Cl
	14,57	0,00	15,67	69,76	NH <sub>4</sub> Cl
	8,75	0,00	19,79	71,46	- “ -
	4,35	0,00	22,99	72,66	- “ -
	0,00	0,00	26,20	73,80	- “ -
	0,00	24,76	0,00	75,24	KCl
	0,00	21,9	3,15	74,95	- “ -
	0,00	19,55	6,35	74,10	- “ -
	0,00	17,45	9,40	73,15	- “ -
	0,00	14,85	13,50	71,65	- “ -
Тв. p-p	0,00	10,60	20,30	69,10	KCl+NH <sub>4</sub> Cl
	0,00	5,30	22,90	71,80	NH <sub>4</sub> Cl
	0,00	3,20	24,20	72,60	- “ -
	0,00	0,00	26,05	73,95	- “ -

Таблица 34. Дисперсия плоскости системы NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, 15 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	1,858554	46,46	46,46	
2	1,317943	32,95	79,41	
3	0,823504	<b>20,59</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Из табл. 34 видно, что мера неплоскостности данной системы равна 20,59%, — наличие твёрдого раствора значительно увеличивает меру неплоскостности. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 36.

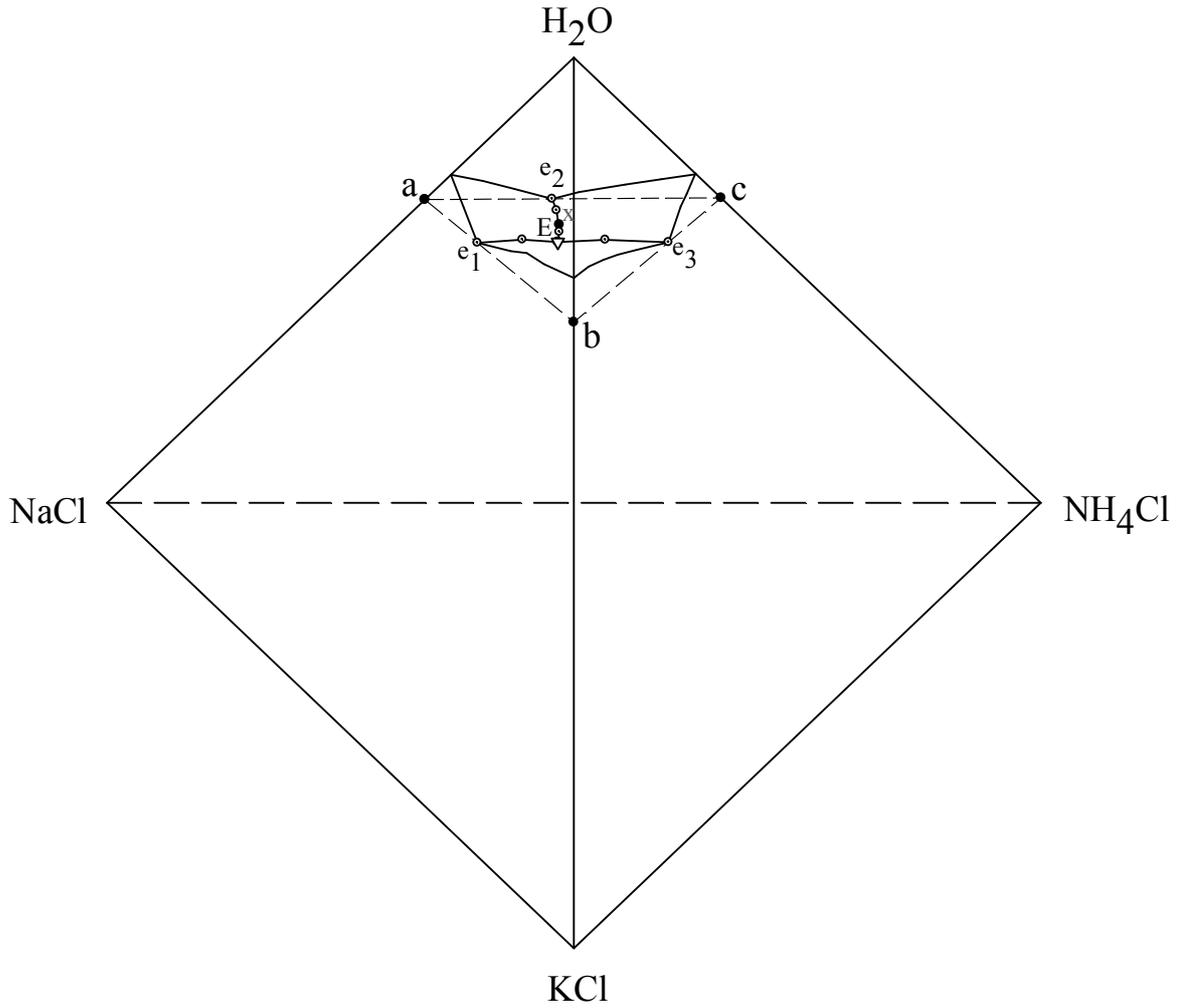


Рис. 35. Расстояние от плоскости abc до точки E в NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, 15 °C

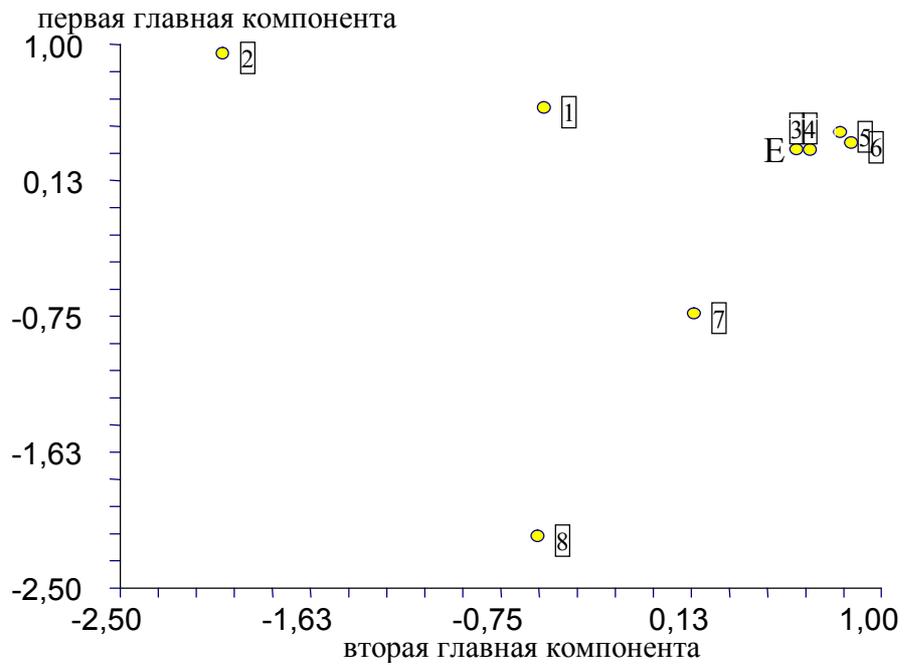


Рис. 36. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент, E — эвтоника (нумерация условна)

В этой системе вычислено расстояние от плоскости abc, построенной на эвтониках оконтуривающих систем, (точка X) до точки эвтоники (рис. 35), это расстояние равно 3,91.

#### §14. Образование соединений в $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ , 20 °С

Далее рассмотрены системы с образованием в них химических соединений. Данные по системе  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  при 20 °С из [2], [3] представлены в табл. 35 и 36, изображена система на рис. 37, 38. Результаты расчета меры плоскостности системы приведены в табл. 39. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 39.

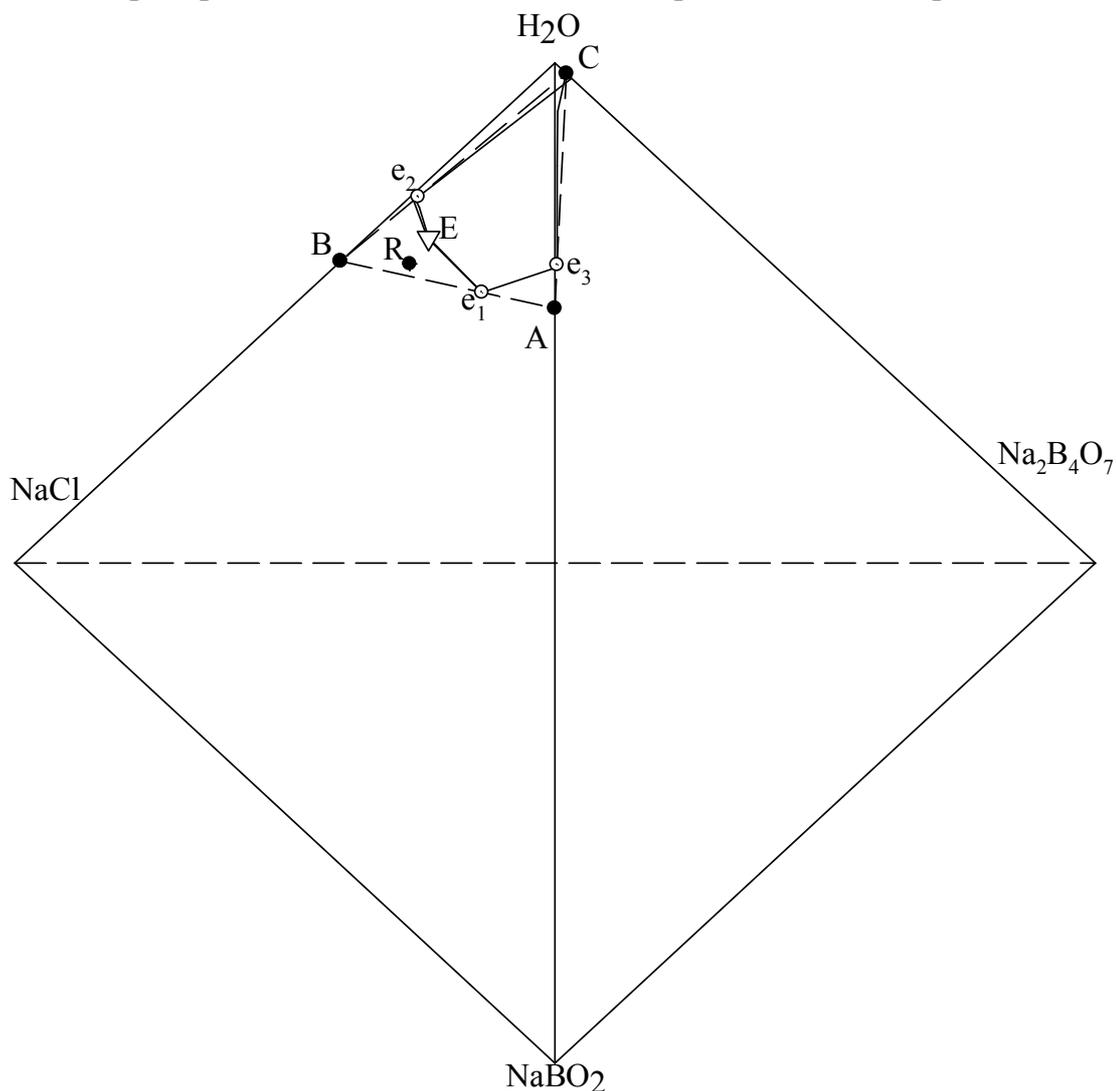


Рис. 37. Система  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  при 20 °С  
Точкой R показано расстояние от эвтоники E до плоскости ABC.  
Расстояние от E до плоскости ABC составляет 6,2345

Таблица 35. Растворимость в системе NaCl-NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O, 20 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,2	0,4	0,4	73	NaCl+Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
2		25,3	1,7	0,2	73	NaCl+Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
3	E	23,5	5,7	0,1	71	NaCl+NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
4		13,5	16,2	0,3	70	NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
5	e <sub>1</sub>	13,5	16,2	0	70,3	NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
6	e <sub>2</sub>	26,04	0	0,74	73,22	NaCl+Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
7	e <sub>3</sub>	0	20	0,4	79,6	NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O

Таблица 36. Растворимость оконтуривающих систем: NaCl-NaBO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; NaCl-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O; NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O при 20 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,5	0	0	73,5	NaCl
2		23,6	5,7	0	70,7	NaCl+ +NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O
3	e <sub>1</sub>	13,5	16,2	0	70,3	NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
4		0	20,5	0	79,5	NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
5		26,43	0	0	73,57	NaCl
6	e <sub>2</sub>	26,04	0	0,74	73,22	NaCl+Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
7		0	0	3,08	96,92	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
8		0	20,5	0	79,5	NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
9	e <sub>3</sub>	0	20	0,4	79,6	NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
10		0	10,1	0,4	89,5	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O
11		0	4,6	0,5	94,9	- " -
12		0	0,5	1,9	97,6	- " -
13		0	0	2,4	97,6	- " -

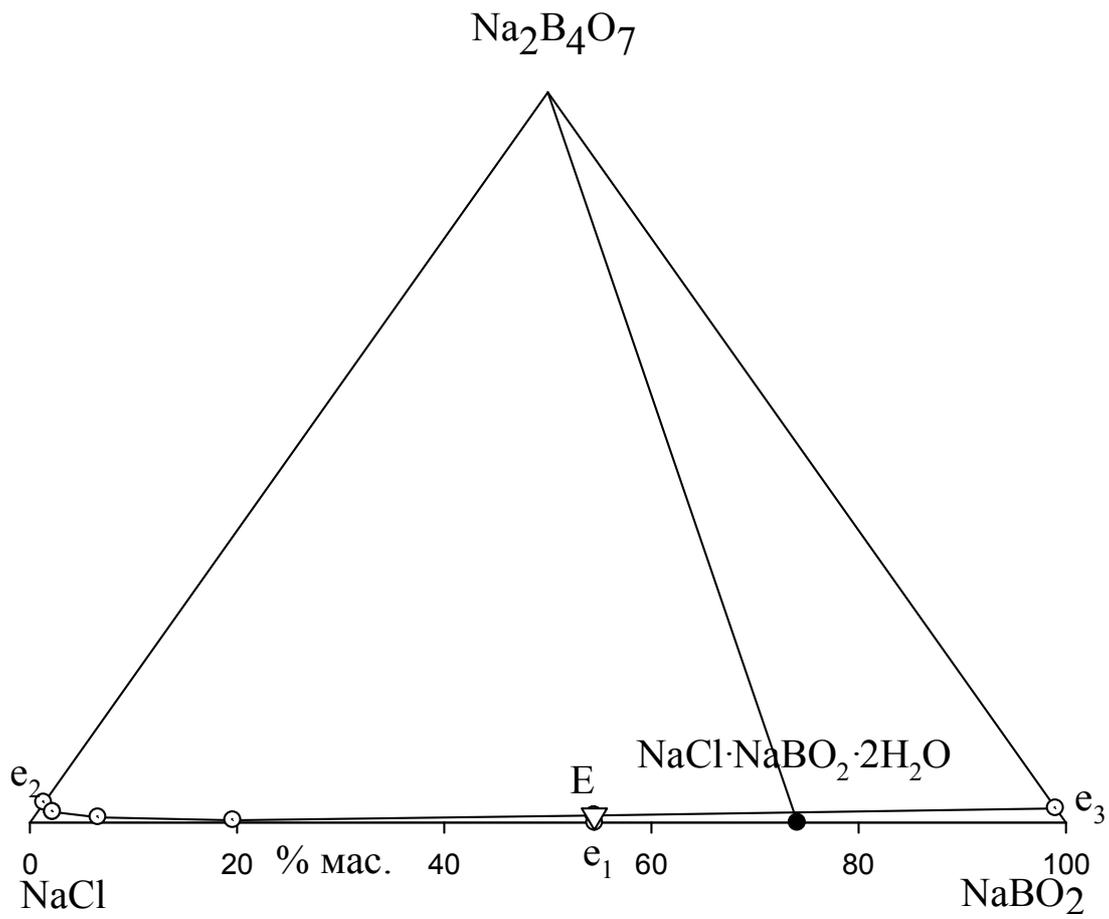


Рис. 38. Проекция на солевое основание NaCl-NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O, 20 °С

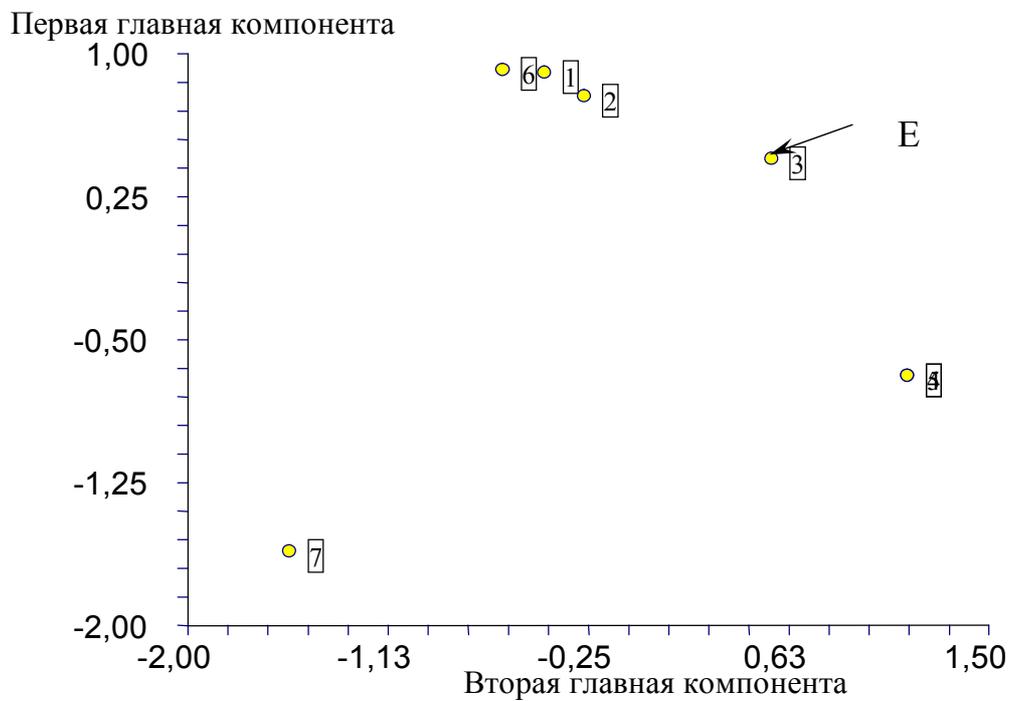


Рис. 39. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент, E —эвтоника системы NaCl-NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O при 20°С (нумерация условна)

Таблица 37. Дисперсия плоскости в  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ , 20 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	2,835205	70,88	70,88	
2	1,097865	27,45	98,33	
3	0,066930	<b>2,97</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  при 20 °С составляет 2,97% (табл. 37).

### §15. Образование соединений в $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , 35 °С

Данные по системе  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 35 °С из [2], [3] представлены в табл. 38, 39. Система изображена на рис. 40, 41. Результаты расчета меры плоскостности приведены в табл. 40. Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 42.

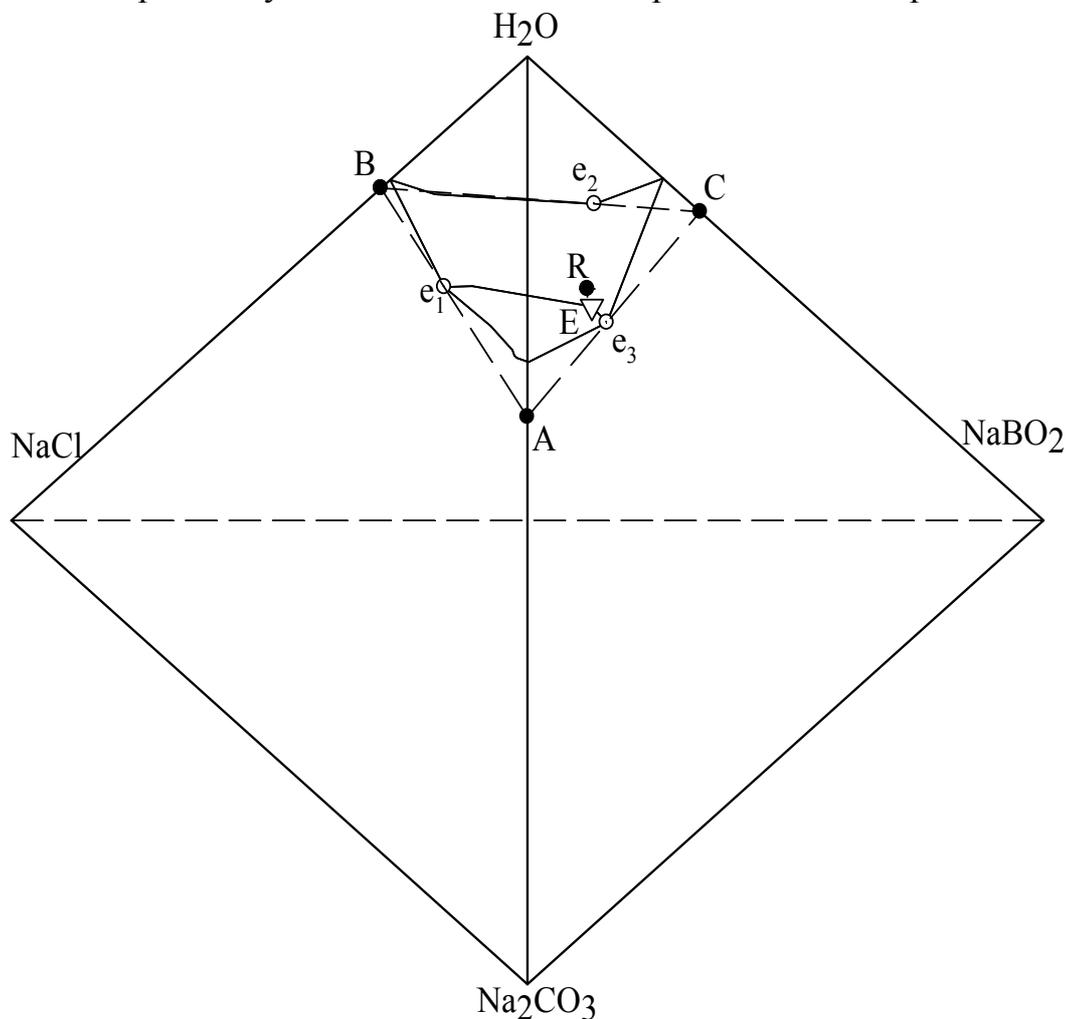


Рис. 40. Система  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 35 °С. Точкой R показано расстояние от эвтоникки E до плоскости ABC, которое составляет 3,8621

Таблица 38. Растворимость системы NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaBO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 35 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaBO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		15,2	14,9	4,5	65,4	NaCl+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O+ +NaCl•NaBO <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O
2	E	4,3	16,4	16,8	62,5	NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
3	e <sub>1</sub>	16,1	16,8	0	67,1	NaCl+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O
4	e <sub>2</sub>	9,4	0	22,4	68,2	NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
5	e <sub>3</sub>	0	21	15,4	63,6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O

Таблица 39. Растворимость в оконтуривающих системах:  
NaCl-NaBO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; NaCl-NaBO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaBO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 35 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaBO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	e <sub>1</sub>	16,1	16,8	0	67,1	NaCl+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O
2		7,1	25,5	0	67,4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O
3		2,9	30,2	0	66,9	- " -
4		2,5	31	0	66,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •7H <sub>2</sub> O
5		2	31,5	0	66,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •7H <sub>2</sub> O
6		0	32,9	0	67,1	- " -
7		26,6	0	0	73,4	NaCl
8		23,8	0	5,9	70,3	NaCl+ +NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O
9	e <sub>2</sub>	9,4	0	22,4	68,2	NaCl•NaBO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
10		0	0	26,3	73,7	NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
11		0	33	0	67	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O
12	e <sub>3</sub>	0	21	15,4	63,6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O+ +NaBO <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O
13		0	0	26,3	73,7	- " -

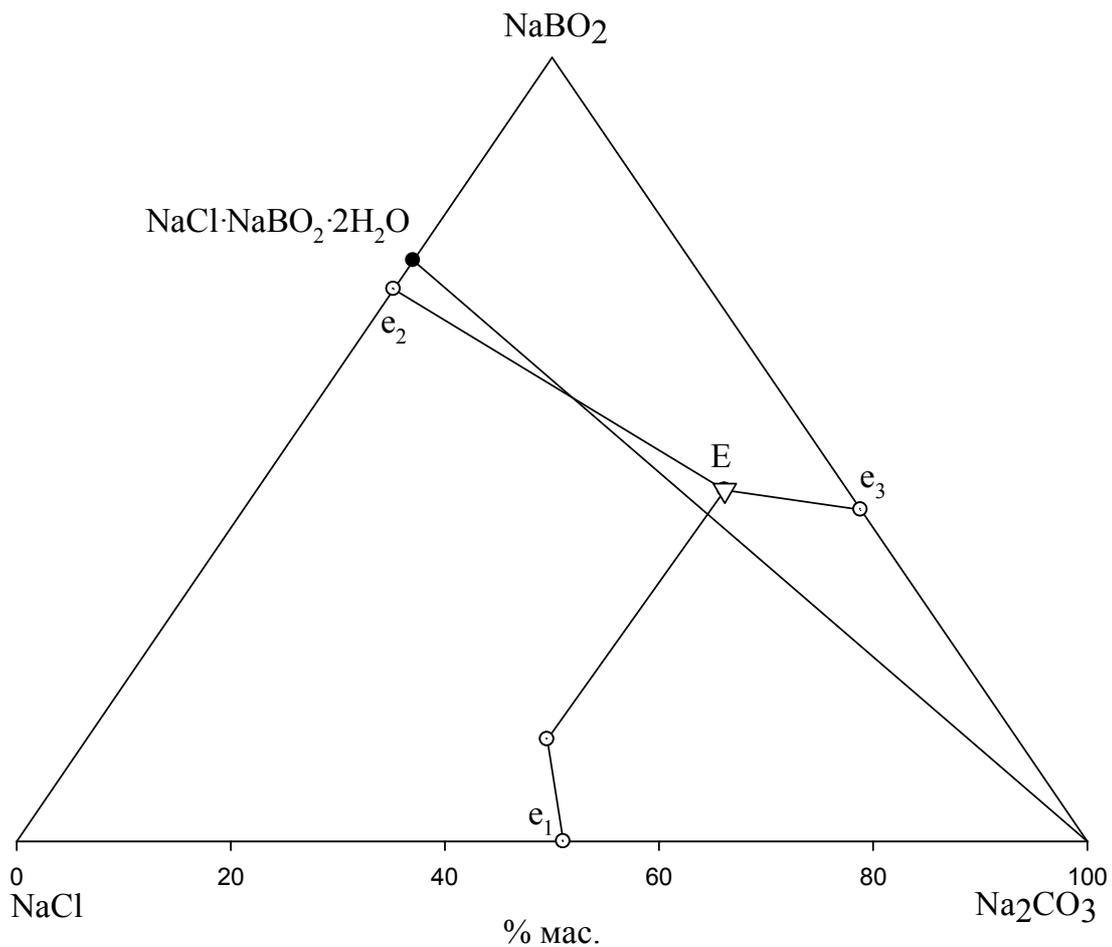


Рис. 41. Проекция на солевое основание  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , 35 °C

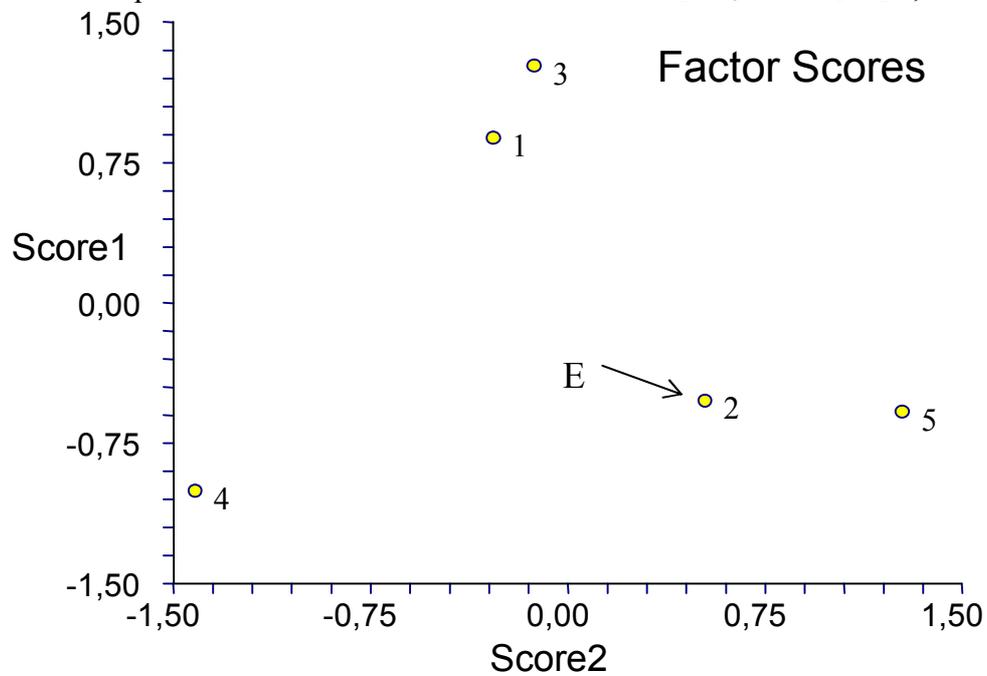


Рис. 42. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 35 °C. Эвтоника E — точка №2

Таблица 40. Дисперсия плоскости в NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 35 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	1,243858	62,19	62,19	
2	0,756142	37,81	100,00	

Мера неплоскостности линий моновариантного равновесия системы NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 35 °С близка к 0%.

### §16. Образование соединений в NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

Данные из [2], [3] по системе NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С представлены в табл. 42 и 41. Система изображена на рис. 43, 44. Результаты расчета плоскостности представлены в табл. 43; данные в пространстве главных компонент — на рис. 45.

Таблица 41. Растворимость в оконтуривающих системах: NaBr-KBr-H<sub>2</sub>O; NaBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaBr	KBr	MgBr <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		48,67	0	0	51,33	NaBr•2H <sub>2</sub> O
2	e <sub>1</sub>	43,93	7,67	0	48,4	NaBr•2H <sub>2</sub> O+KBr
3		28,68	16,59	0	54,73	KBr
4		0	40,66	0	59,34	- " -
5		0	32,9	0	67,1	- " -
6		31,43	0	16,2	52,37	NaBr•2H <sub>2</sub> O
7	e <sub>2</sub>	3,1	0	48,24	48,66	NaBr•2H <sub>2</sub> O+ +MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
8		0	40,81	0	59,19	KBr
9		0	35,29	4,77	59,94	- " -
10		0	30,23	9,23	60,54	- " -
11		0	18,14	20,67	61,19	- " -
12		0	12,01	28,01	59,98	- " -
13		0	6,13	36,35	57,52	- " -
14		0	5,17	37,86	56,97	- " -
15		0	2,08	43,24	54,68	KBr+KBr•MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
16		0	0,91	48,23	50,86	- " -
17	e <sub>3</sub>	0	0,14	50,43	49,43	KBr•MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O+ +MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
18		0	0	50,6	49,4	MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O

Таблица 42. Растворимость в системе NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaBr	KBr	MgBr <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		30,34	6,12	13,55	49,99	NaBr•2H <sub>2</sub> O+KBr
2	Е	6,58	3,53	37,86	52,03	NaBr•2H <sub>2</sub> O+KBr+ +KBr•MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
3		2,92	0,2	48,46	48,42	NaBr•2H <sub>2</sub> O+ +KBr•MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O+ +MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
4	e <sub>1</sub>	43,93	7,67	0	48,4	NaBr•2H <sub>2</sub> O+KBr
5	e <sub>2</sub>	3,1	0	48,24	48,66	NaBr•2H <sub>2</sub> O+MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
6	e <sub>3</sub>	0	0,14	50,43	49,43	KBr•MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O+ +MgBr <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O

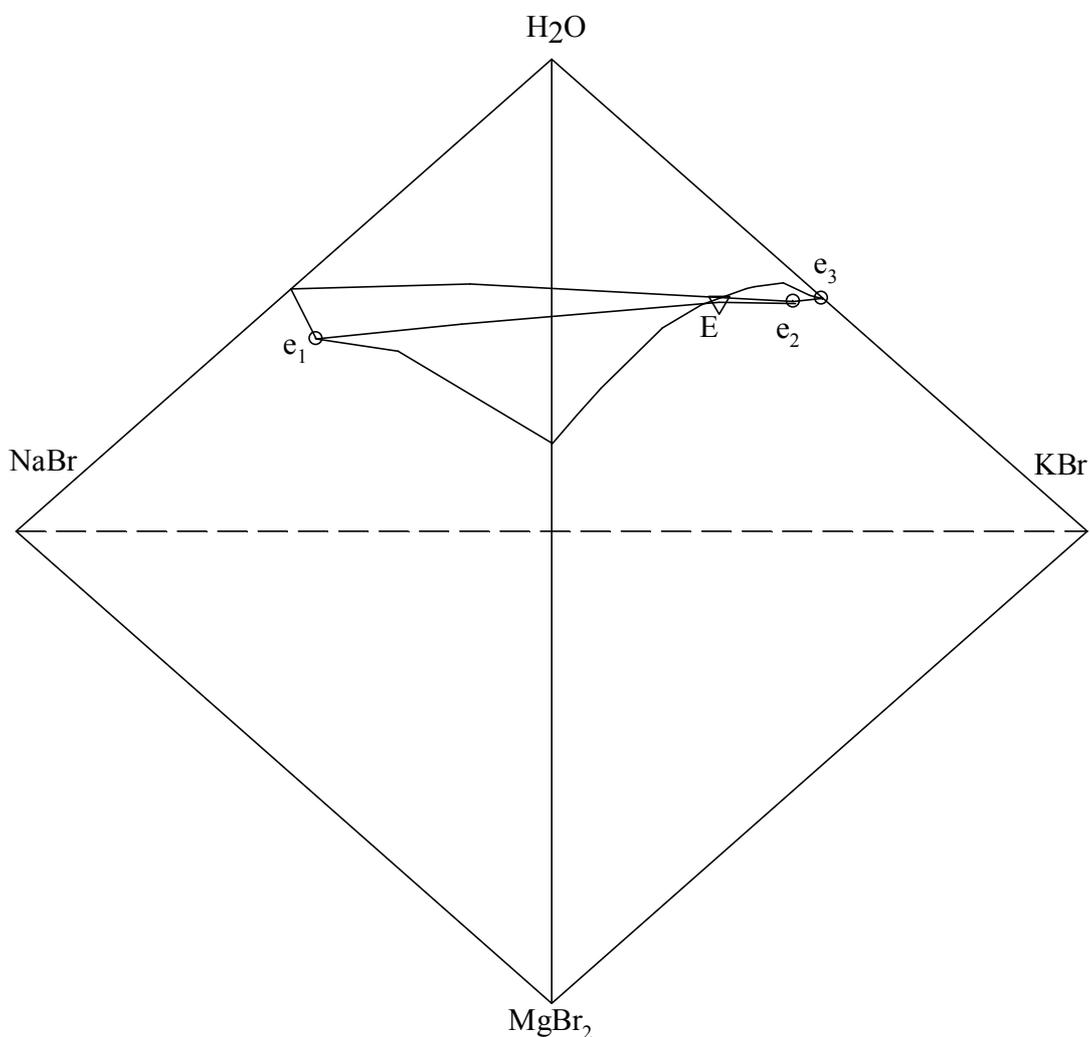


Рис. 43. Система NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

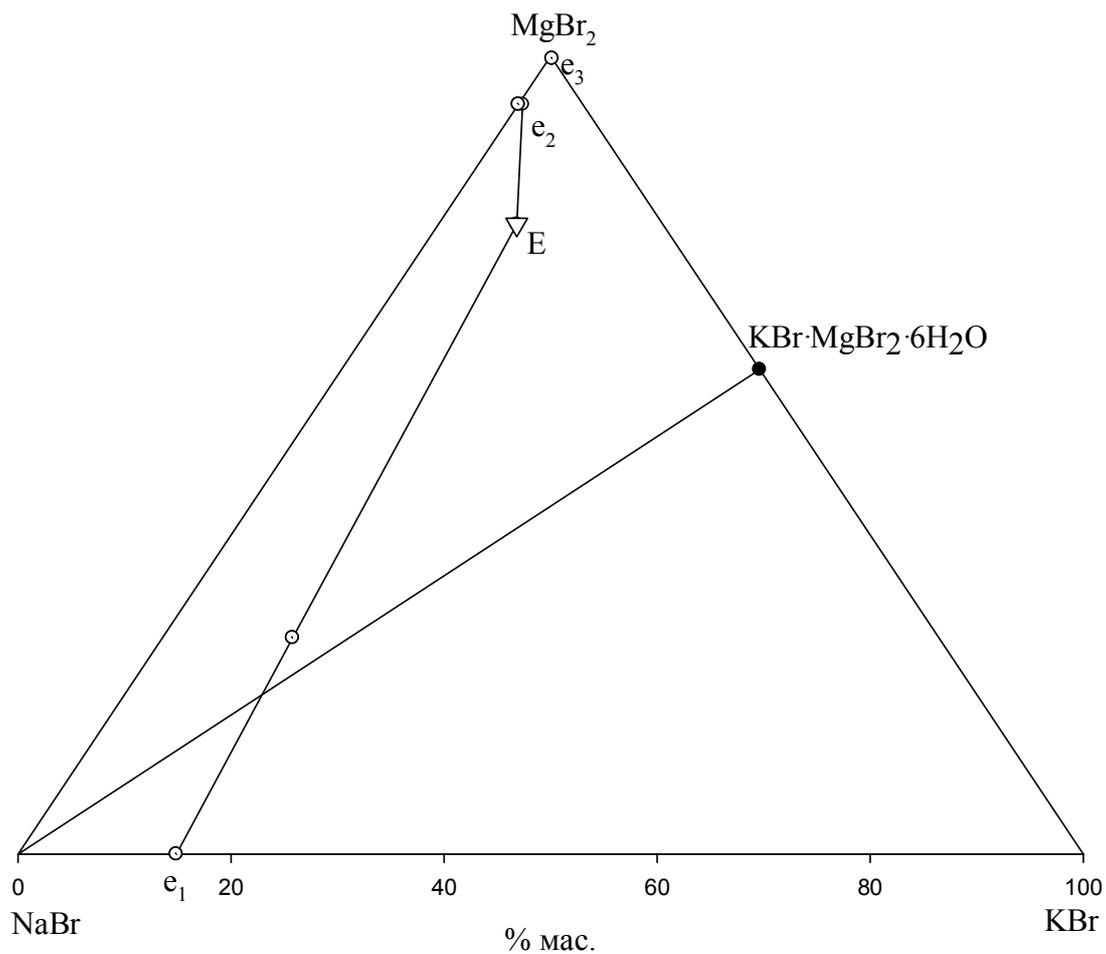


Рис. 44. Проекция на солевое основание NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °C

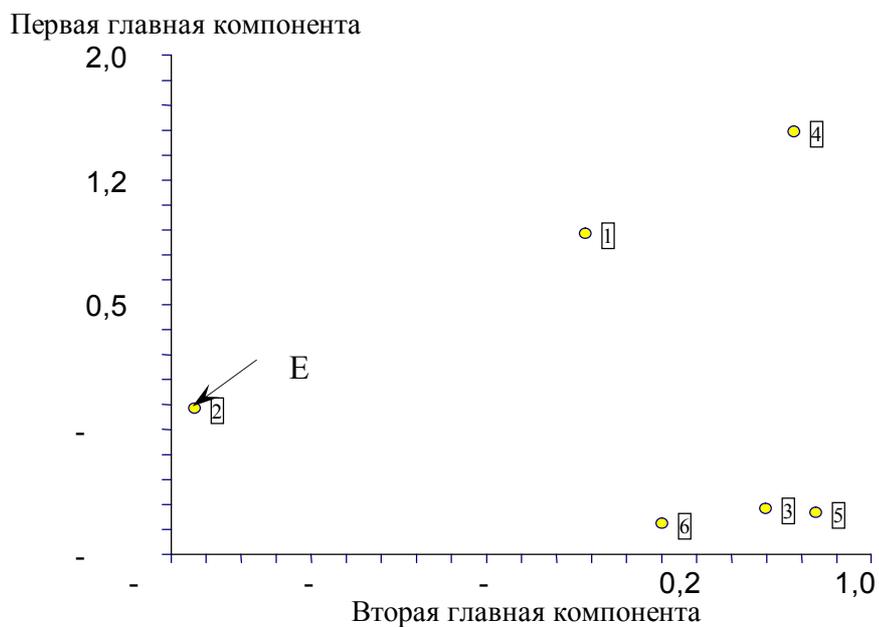


Рис. 45. Данные плоскости в пространстве первых двух главных компонент, E — эвтоника системы NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °C

Таблица 43. Дисперсия плоскости системы NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 25 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	1,948360	97,42	97,42	
2	0,051640	2,58	100,00	

Мера неплоскостности линий моновариантного равновесия системы NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С близка к 0%<sup>10</sup>.

### §17. Образование соединений в NaCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

Данные по системе NaCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С из [2], [3] представлены в табл. 44 и 45, система изображена на рис. 46, 47.

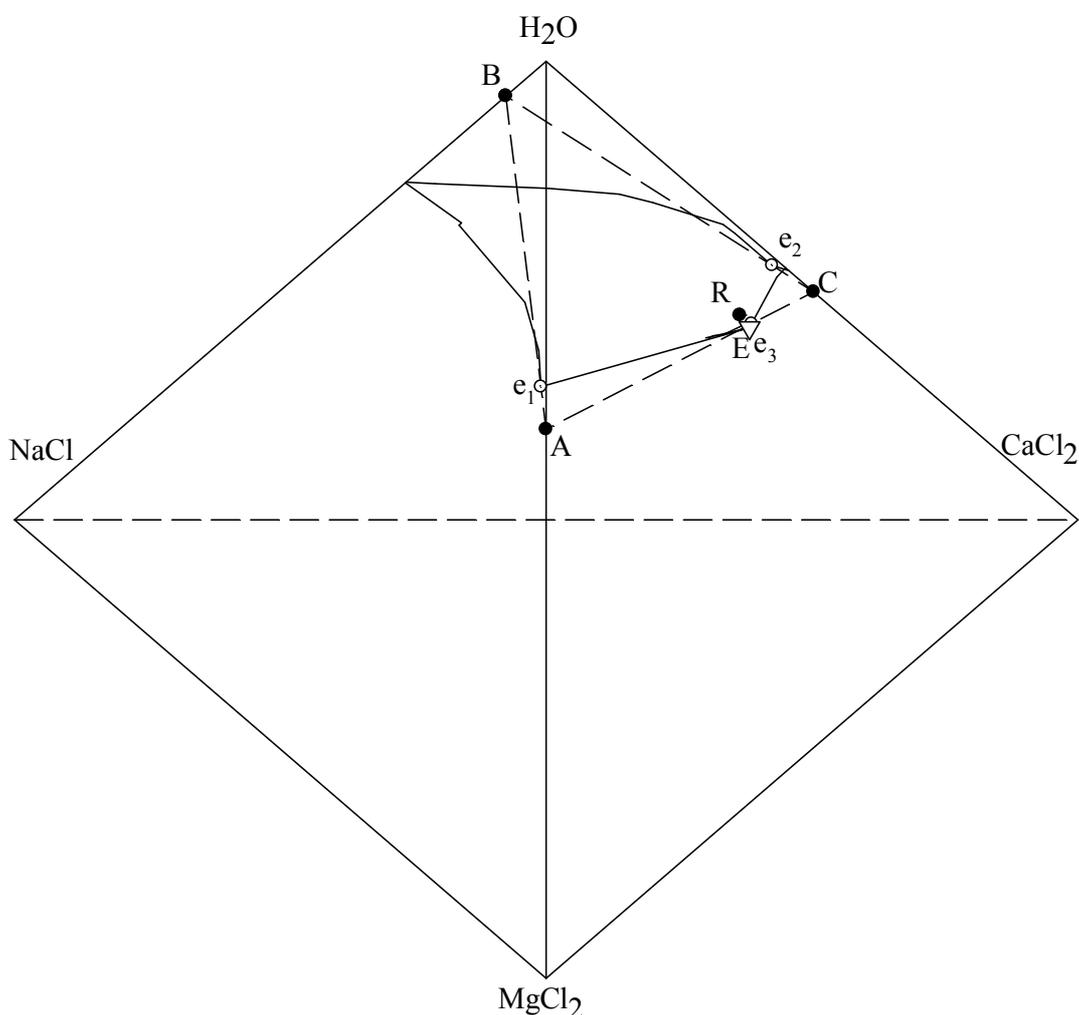


Рис. 46. Система NaCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С  
Точкой R показано расстояние от эвтоники E до плоскости ABC.  
Расстояние от E до плоскости ABC составляет 3,3189

<sup>10</sup> В данной системе невозможно рассчитать расстояние от плоскости до эвтоники, т. к. посредством используемых программ не удалось построить плоскость, лежащую на оконтуривающих эвтониках.

Таблица 44. Растворимость в системе NaCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		0,35	14,8	30,37	54,48	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O+ 2MgCl <sub>2</sub> ·CaCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
2	E	0,33	9,61	38,58	51,48	NaCl+ +2MgCl <sub>2</sub> ·CaCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O +CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
3	e <sub>1</sub>	0,97	35	0	64,03	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
4	e <sub>2</sub>	1,02	0	43,53	55,45	NaCl+CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
5	e <sub>3</sub>	0	9,29	38,65	52,06	2MgCl <sub>2</sub> ·CaCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O+ +CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

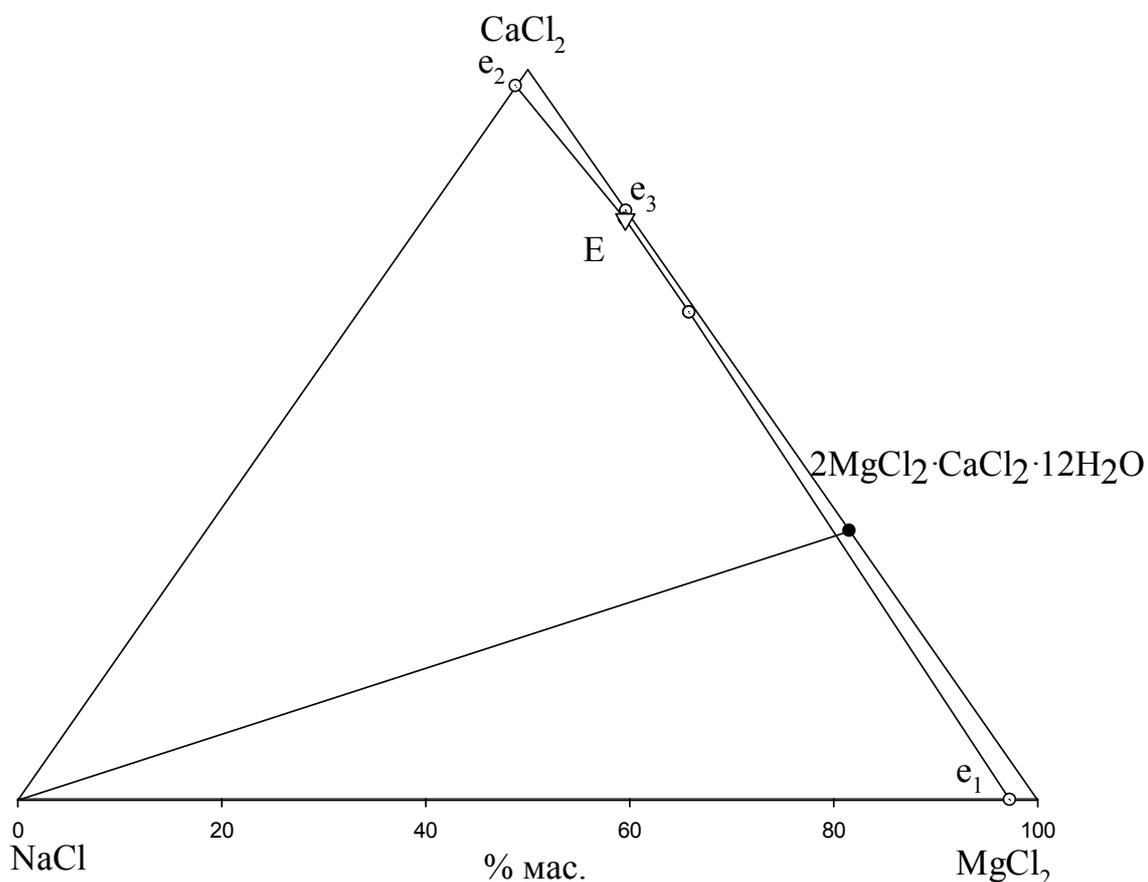


Рис. 47. Проекция на солевое основание NaCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 25 °С

Результаты расчета меры плоскостности представлены в табл. 46. Мера неплоскостности линий моновариантного равновесия системы NaCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С близка к 0%. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 48.

Таблица 45. Растворимость в оконтуривающих системах:  
NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,5	0	0	73,5	NaCl
2		17,74	8,01	0	74,25	- " -
3		15,93	9,66	0	74,41	- " -
4		16,38	9,68	0	73,94	- " -
5		4,01	24,28	0	71,71	- " -
6		1,39	30,87	0	67,74	- " -
7	e <sub>1</sub>	0,97	35	0	64,03	NaCl+MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
8		0	35,6	0	64,4	CaCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
9		26,36	0	0	73,64	NaCl
10		23,8	0	2,91	73,29	- " -
11		13,62	0	14,11	72,27	- " -
12		7,6	0	21,37	71,03	- " -
13		5,37	0	25,45	69,18	- " -
14		1,16	0	34,44	64,4	- " -
15		1,02	0	36,52	62,46	- " -
16	e <sub>2</sub>	1,02	0	43,53	55,45	NaCl+CaCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
17		0	0	45,65	54,35	CaCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
18		0	14,95	30,5	54,55	MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O+
		0	14,2	31,46	54,34	+2MgCl <sub>2</sub> •CaCl <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O
19		0	13,29	33,15	53,56	2MgCl <sub>2</sub> •CaCl <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O
20		0	10,48	36,76	52,76	- " -
21		0	9,29	38,65	52,06	- " -
22	e <sub>3</sub>	0	1,85	43,39	54,76	2MgCl <sub>2</sub> •CaCl <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O+
		0	0	45,03	54,97	+CaCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
23		26,5	0	0	73,5	CaCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
24		17,74	8,01	0	74,25	- " -

Таблица 46. Дисперсия плоскости в NaCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 25 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	1,242977	62,15	62,15	
2	0,757023	<b>37,85</b>	100,00	

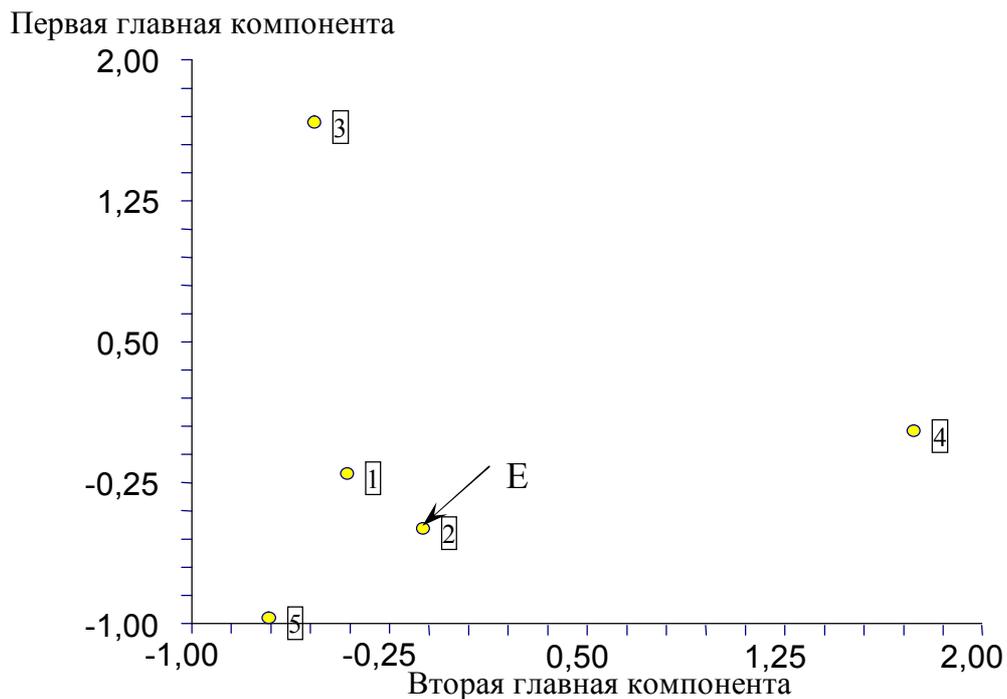


Рис. 48. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в  $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Точкой E обозначена эвтоника системы.

### §18. Заключение главы

В системах перитонического типа имеется несколько плоскостей, соответствующих определённым частям водно-солевой системы. Влияние твёрдых растворов и образования химических соединений в системе на плоскостность неоднозначно.

#### Глава 4. Изменение плоскостности от температуры

В этой главе рассмотрено свойство плоскостности в одной водно-солевой системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при изменении температуры от  $-10$  до  $100$  °С. Нижеприведённые данные по растворимости взяты из справочников [2], [3], изложено по [32], [20], [23]. Анализ данных проводился посредством статистического метода главных компонент [22], вращающего при преобразовании ортогональных координат оси пространства так, чтобы минимизировать размерность пространства, необходимого для изображения набора данных.

#### §19. Растворимость в системе $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $-10$ °С

Данные по системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $-10$  °С из [2], [3] представлены в табл. 47, 48, система изображена на рис. 49, 50.

Таблица 47. Растворимость в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $-10$  °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	e <sub>1</sub>	21,7	6,5	0	71,8	NaCl·2H <sub>2</sub> O+KCl
2		17,35	5,6	4,4	72,65	- « -
3		12,9	4,85	9,05	73,2	- « -
4		8,5	3,85	14,1	73,55	- « -
5	P	7,15	3,5	15,75	73,6	NaCl·2H <sub>2</sub> O+NaCl+KCl
6	p <sub>1</sub>	7,8	0	17,5	74,7	NaCl·2H <sub>2</sub> O+NaCl
7		4,1	2,7	20,4	72,8	NaCl+KCl
8	E	1,95	1,8	24,8	71,45	NaCl+KCl+ +KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
9		1,3	0,6	26,8	71,3	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10		0,6	0,2	29,7	69,5	- « -
11		0,35	0,1	34,2	65,35	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
12	e <sub>2</sub>	0,30	0	32,9	66,8	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
13		1	1,7	25,35	71,95	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
14	e <sub>3</sub>	0	1,9	25,9	72,2	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
15		0	0,15	32,9	66,95	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O

Таблица 48. Растворимость в системах NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O;  
NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при –10 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		24,75	0	0	75,25	NaCl·H <sub>2</sub> O
2		23,3	3	0	73,7	- « -
3	e <sub>1</sub>	21,7	6,5	0	71,8	NaCl·H <sub>2</sub> O+KCl
4		15	9,6	0	75,4	KCl
5		10	12,6	0	77,4	- « -
6		5	16	0	79	- « -
7		0	19,8	0	80,2	- « -
8		24,8	0	0	75,2	NaCl·H <sub>2</sub> O
9		19	0	5	76	- « -
10		13,8	0	10	76,2	- « -
11		9,4	0	15	75,6	- « -
12	p <sub>1</sub>	7,8	0	17,5	74,7	NaCl·H <sub>2</sub> O+NaCl
13		5,6	0	20	74,4	NaCl
14		2,5	0	25	72,5	- « -
15		0,7	0	30	69,3	- « -
16	e <sub>2</sub>	0,3	0	32,9	66,8	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
17		0	0	33	67	MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
18		0	19,6	0	80,4	KCl
19		0	14,5	5	80,5	- « -
20		0	9,8	10	80,2	- « -
21		0	6,1	15	78,9	- « -
22		0	3,4	20	76,6	- « -
23		0	2	25	73	- « -
24	e <sub>3</sub>	0	1,9	25,9	72,2	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
25		0	0,4	30	69,6	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
26		0	0,15	32,9	66,95	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
27		0	0	32,9	67,1	MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
28		0	0,1	33,9	66	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
29		0	0	33,9	66,1	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

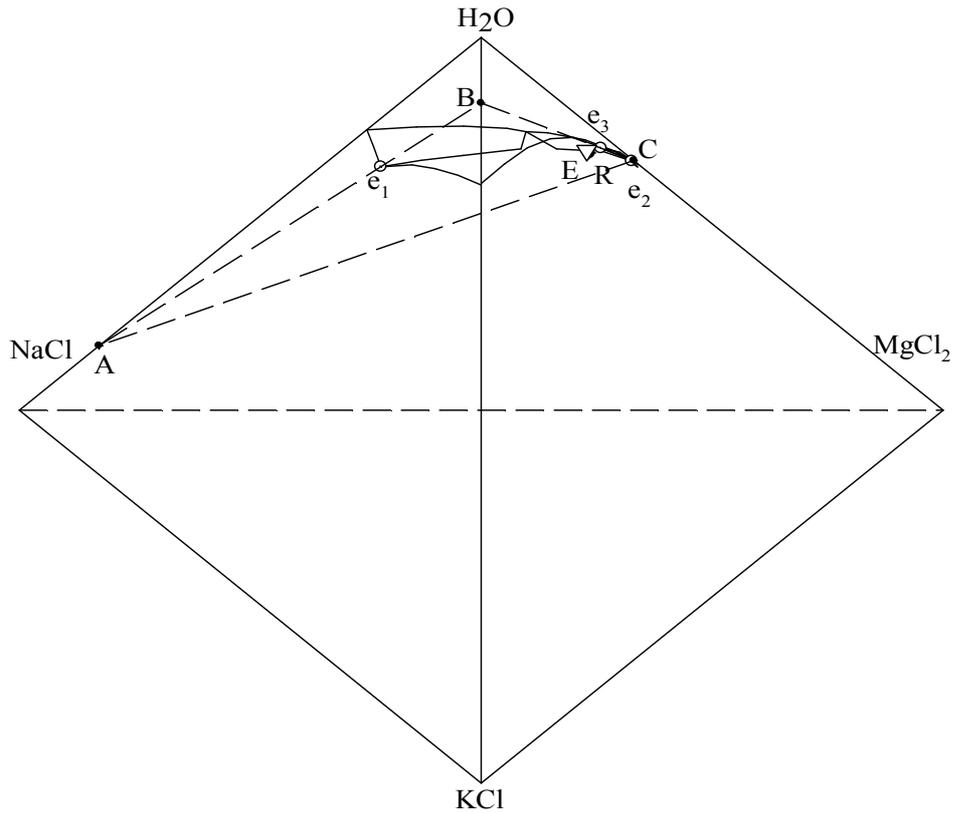


Рис. 49. Система  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Точкой R показано расстояние от эвтоники E до плоскости ABC. Расстояние от E до плоскости составляет 0,8184

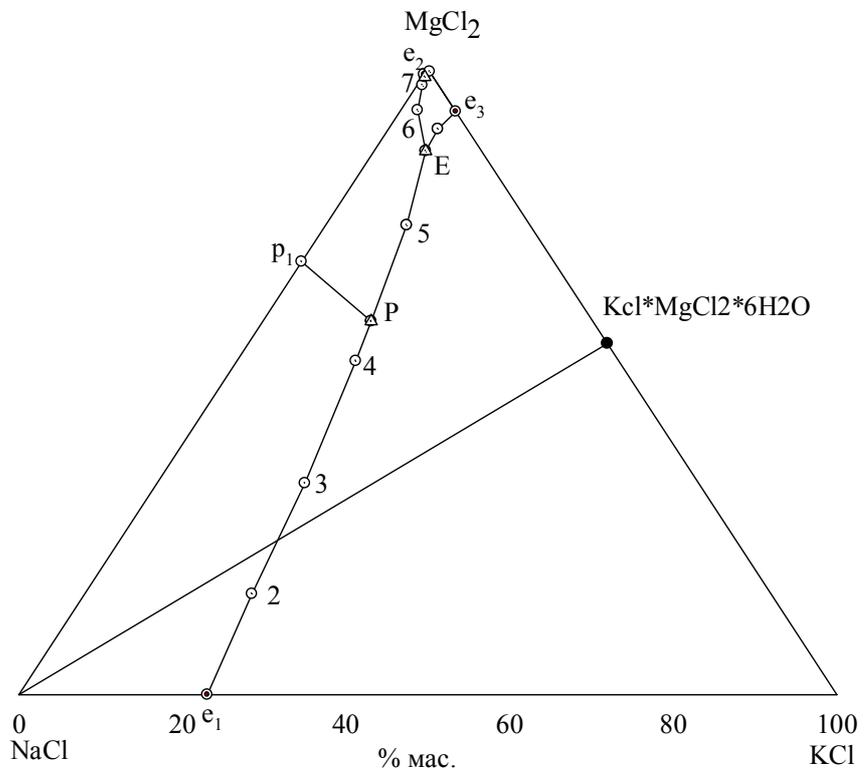


Рис. 50. Проекция на солевое основание  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2$  при  $-10\text{ }^\circ\text{C}$   
 К плоскости №1 относятся точки  $e_1, 1, 2, 3, P, p_1$ . К плоскости №2 относятся точки  $4, E, 5, 6$ . Точка 4 является переходной

В системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $-10^\circ\text{C}$  образуются две плоскости, см. рис. 50, одна из плоскостей образуется вокруг эвтоники, а вторая — вокруг перитоники. К плоскости №1 относятся точки  $e_1, 1, 2, 3, P, p_1$  (см. табл. 47), к плоскости №2 — 4, E, 5, 6. Точка 4 является переходной. Данные по расчету плоскостности методом главных компонент представлены в табл. 49 (плоск. №1 ( $e_1, 1, 2, 3, P, p_1$ )) и табл. 50.

Таблица 49. Дисперсия системы  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $-10^\circ\text{C}$ , плоскость №1 ( $e_1, 1, 2, 3, P, p_1$ )

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,733798	93,34	93,34	
2	0,248439	6,21	99,56	
3	0,017762	<b>0,44</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $-10^\circ\text{C}$  составляет 0,44%. Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 51 (масштаб условный). Точкой P обозначена перитоника системы  $\text{NaCl+KCl+MgCl}_2\text{+H}_2\text{O}$  при  $-10^\circ\text{C}$ . (Перитоника — состав раствора, находящегося в невариантном равновесии с двумя или более твердыми фазами, причем хотя бы одна из твердых фаз исчезает, а другая образуется в процессе изотермического испарения).

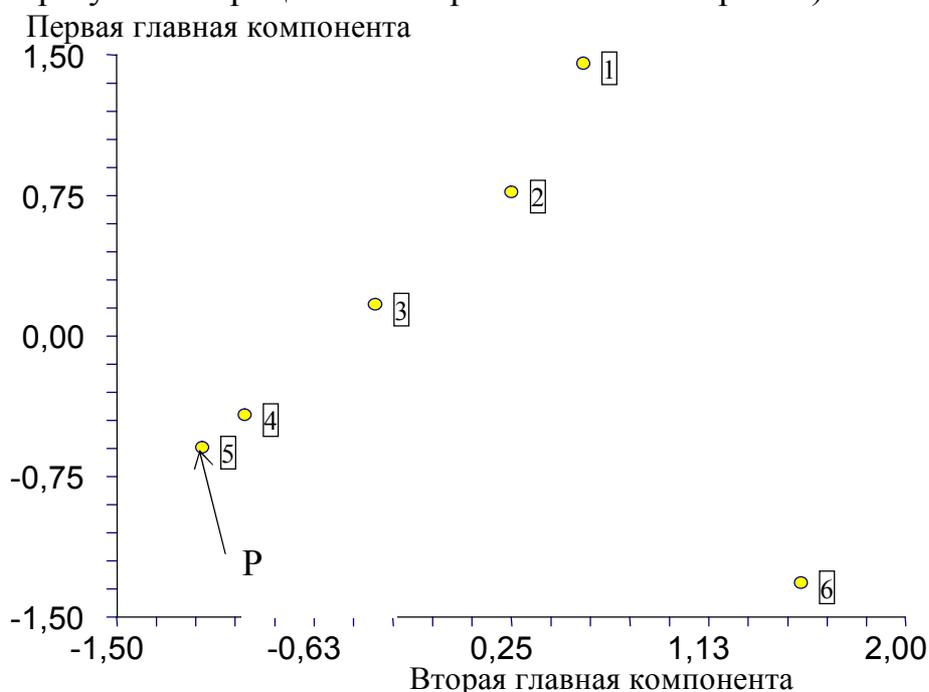


Рис. 51. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $-10^\circ\text{C}$

Таблица 50. Дисперсия системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при –10 °С, плоскость №2 (4, Е, 5, 6) см. рис. 52

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,848446	96,21	96,21	
2	0,109768	2,74	98,96	
3	0,041786	<b>1,04</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O (плоскость 2) при –10 °С составляет: 1,04%. Данные этой плоскости в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 52 (масштаб условный)

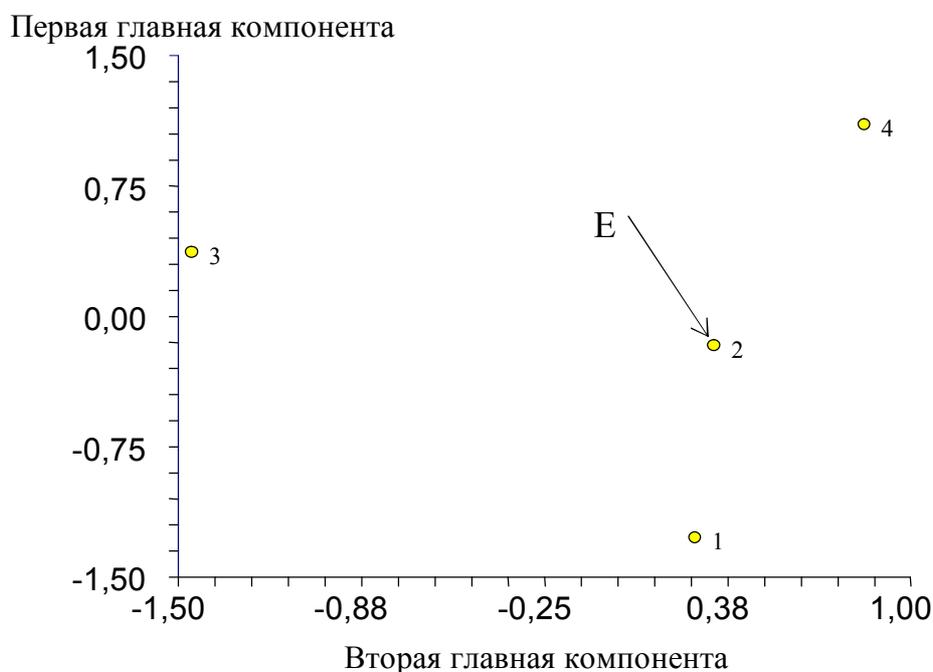


Рис. 52. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при –10 °С. Точка Е — эвтоника системы

## §20. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 0 °С

Данные из [2], [3] по системе и оконтуривающим её системам справочника представлены в табл. 52, 51, система изображена на рис. 53, 54 (расстояние от Е до плоскости 0,8435). Результаты расчета плоскостности представлены в табл. 53.

Таблица 51. Растворимость в системах: NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O;  
NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 0 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,3	0	0	100	NaCl
2		23,55	5	0	95	- « -
3	e <sub>1</sub>	22,35	7,35	0	92,65	NaCl+KCl
4		20	8,5	0	91,5	KCl
5		10	11,2	0	88,8	- « -
6		5	14,3	0	85,7	- « -
7		0	21,75	0	78,25	- « -
8		26,3	0	0	100	- « -
9		20	0	5	95	- « -
10		14,6	0	10	90	- « -
11		9,9	0	15	85	- « -
12		5,8	0	20	80	- « -
13		2,7	0	25	75	- « -
14		0,8	0	30	70	- « -
15	e <sub>2</sub>	0,3	0	34,4	65,6	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
16		0	0	34,45	65,55	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
17		0	21,8	0	78,2	KCl
18		0	16,1	5	78,9	- « -
19		0	11,3	10	78,7	- « -
20		0	7,4	15	77,6	- « -
21		0	4,3	20	75,7	- « -
22		0	2,6	25	72,4	- « -
23	e <sub>3</sub>	0	2,4	26	71,6	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
24		0	0,5	30	69,5	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
25		0	0,1	34,4	65,5	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
26		0	0	34,4	65,6	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

Таблица 52. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 0°С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	e <sub>1</sub>	22,35	7,35	0	70,3	NaCl+KCl
2		17,4	6,3	4,55	71,75	- « -
3		12,7	5,4	9,2	72,7	- « -
4		8,2	4,45	14,2	73,15	- « -
5		3,85	3,2	20,75	72,2	- « -
6	E	1,9	2,3	25,05	70,75	NaCl+KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
7		1,25	0,7	27,6	70,45	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
8		0,6	0,25	31,55	67,6	- « -
9		0,35	0,1	34,3	65,25	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10	e <sub>2</sub>	0,3	0	34,4	65,3	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
11	e <sub>3</sub>	0	2,4	26	71,6	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

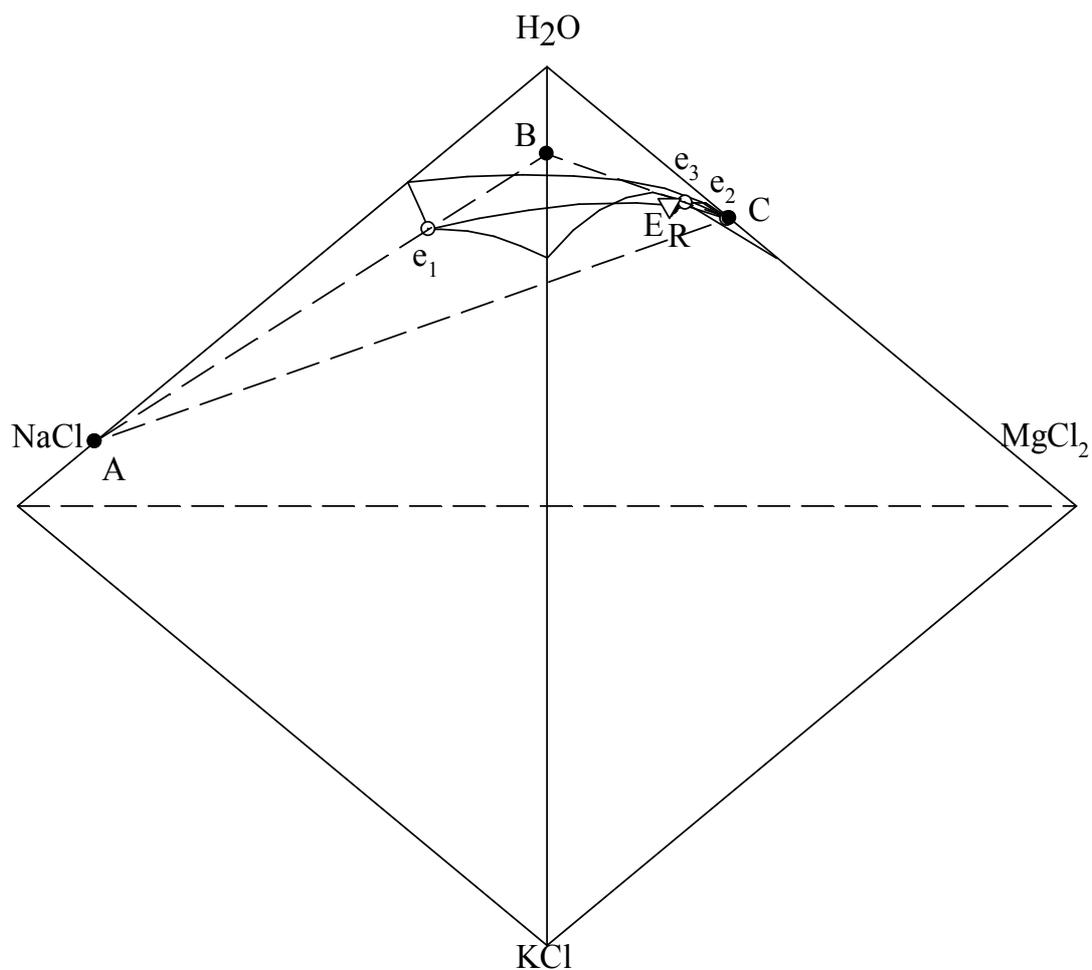


Рис. 53. Система NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 0 °С. Точкой R показано расстояние от эвтоники E до плоскости ABC. Расстояние от E до плоскости 0,8435

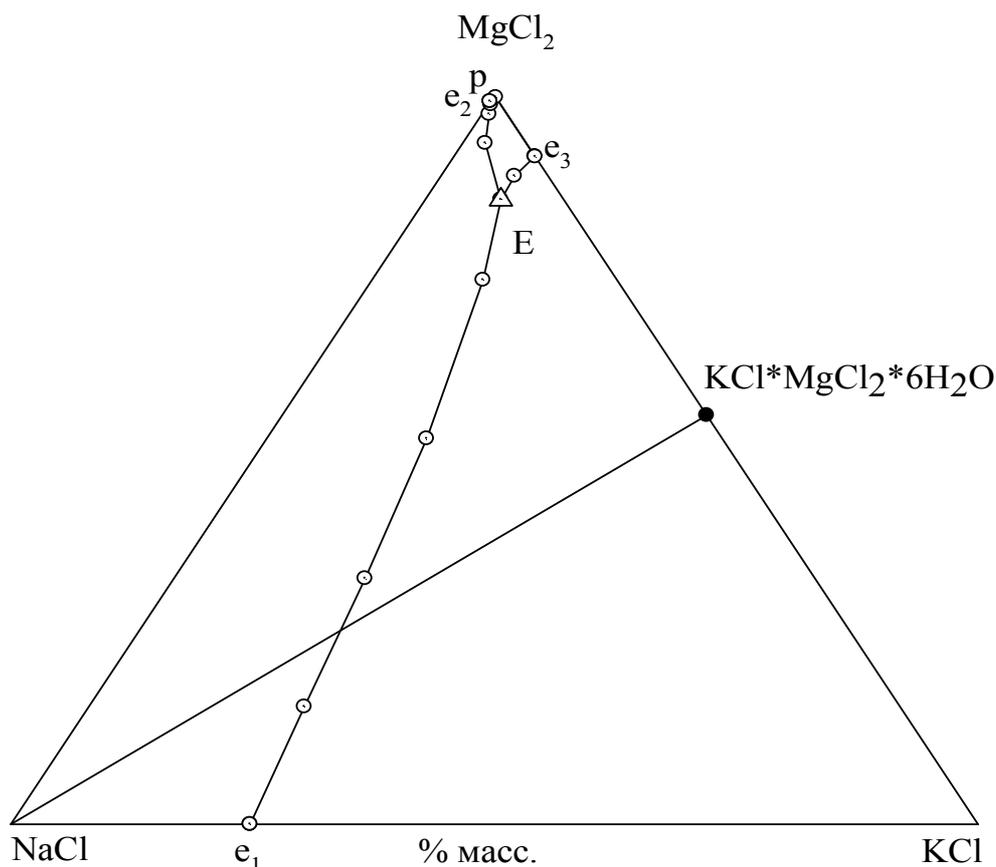


Рис. 54. Проекция на солевое основание NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> при 0 °С  
Плоскость образована точками e<sub>1</sub>-E, E-e<sub>2</sub>, E-e<sub>3</sub>

Таблица 53. Дисперсия системы NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С,  
плоскость (e<sub>1</sub>-E, E-e<sub>2</sub>, E-e<sub>3</sub>)

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,378962	84,47	84,47	
2	0,604435	15,11	99,58	
3	0,016603	<b>0,42</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С составляет 0,42%. Данные этой плоскости в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 55 (точкой E обозначена эвтоника системы NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С).

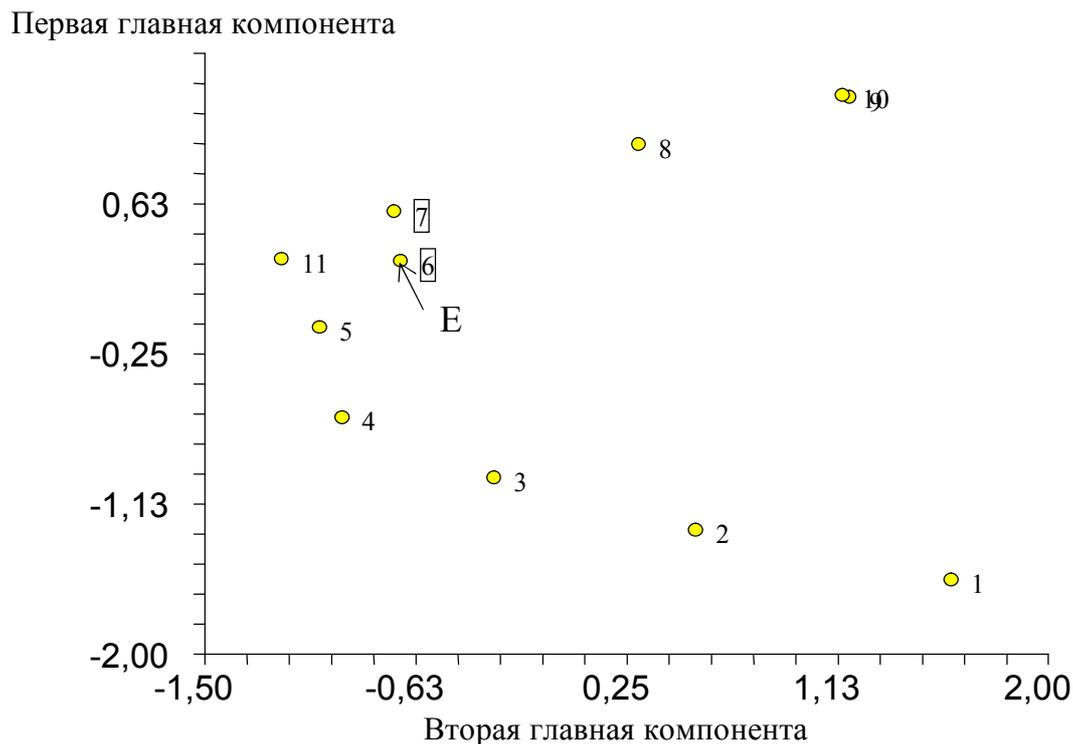


Рис. 55. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 0 °С

### §21. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 20 °С

Данные из [2], [3] по системе и оконтуривающим её системам представлены в табл. 54, 55. Система изображена на рис. 56, 57; результаты расчета плоскостности представлены в табл. 56.

Таблица 54. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 20°С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	e <sub>1</sub>	20,28	11,26	0	68,46	NaCl+KCl
2	E	1,88	3,23	25,44	69,45	NaCl+KCl+ +KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
3		1,42	1,29	28,3	68,99	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
4		0,35	0,08	35,22	64,35	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
		0,00	26,84	34,29	38,86	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
5	e <sub>2</sub>	0,53	0	35,01	64,46	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
6	e <sub>3</sub>	0	3,16	26,67	70,17	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

Таблица 55. Растворимость в системах: NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O;  
NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 20 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,49	0	0	73,51	NaCl
2		24,53	3,59	0	71,88	- « -
3		22,69	7,03	0	70,28	- « -
4		20,85	10,33	0	68,82	- « -
5	e <sub>1</sub>	20,28	11,26	0	68,46	NaCl+KCl
6		14,12	15,3	0	70,58	KCl
7		10,74	17,66	0	71,6	- « -
8		8,65	19,3	0	72,05	- « -
9		0	26,46	0	73,54	- « -
10		26,37	0	0	73,63	NaCl
11	e <sub>2</sub>	0,53	0	35,01	64,46	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
12		0	0	35,47	64,53	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
13		0	25,55	0	74,45	KCl
14		0	16,04	8,3	75,66	- « -
15	e <sub>3</sub>	0	3,16	26,67	70,17	KCl++KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
16		0	1,83	28,43	69,74	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
17		0	1,03	30,83	68,14	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
18		0	0,13	35,36	64,51	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
19		0	0	35,47	64,53	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

Таблица 56. Дисперсия в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 20 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,127602	78,19	78,19	
2	0,857941	21,45	99,64	
3	0,014457	<b>0,36</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 20 °С составляет 0,36%. Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 58 (точкой E обозначена эвтоника системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 20 °С).

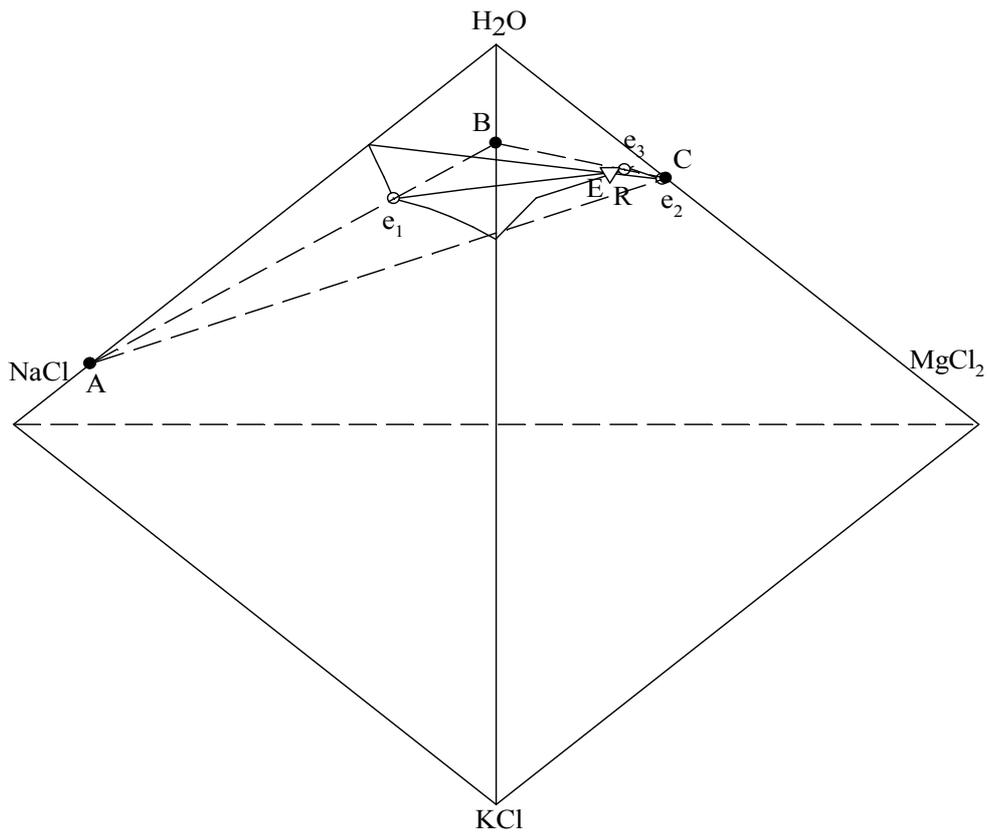


Рис. 56. Система NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 20 °С. Точкой R показано расстояние от эвтоникки E до плоскости ABC. Расстояние от E до плоскости составляет 0,2971

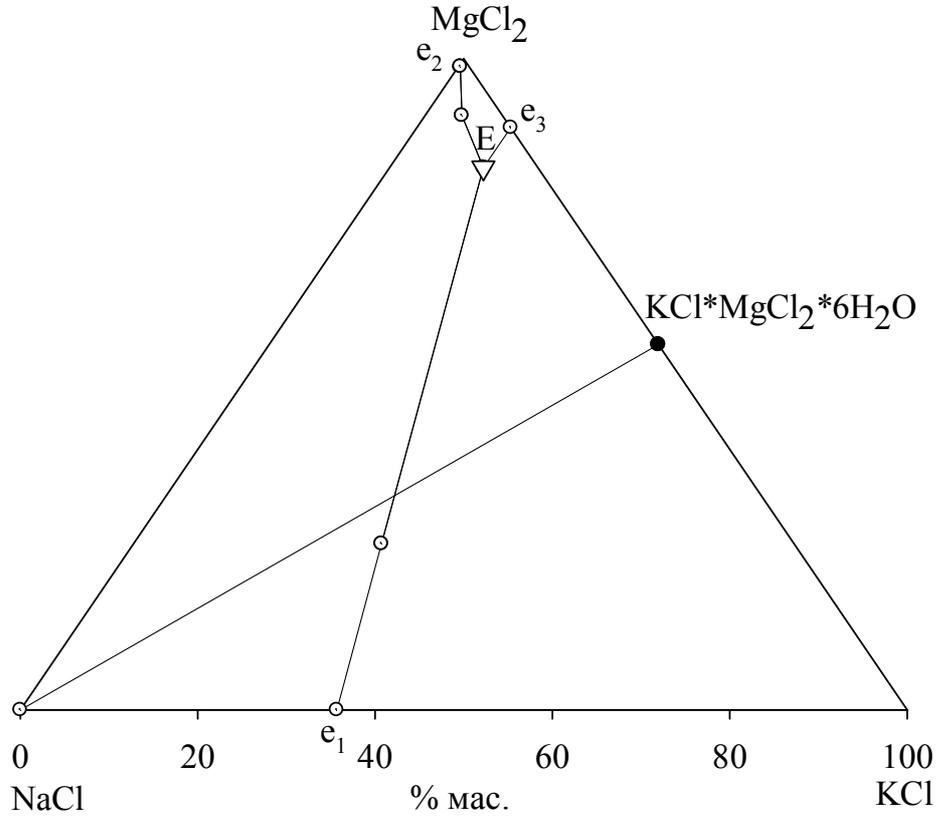


Рис. 57. Проекция на солевое основание NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub> при 20 °С, плоскость образована точками e<sub>2</sub>–E, E, e<sub>3</sub>, E–e<sub>1</sub>

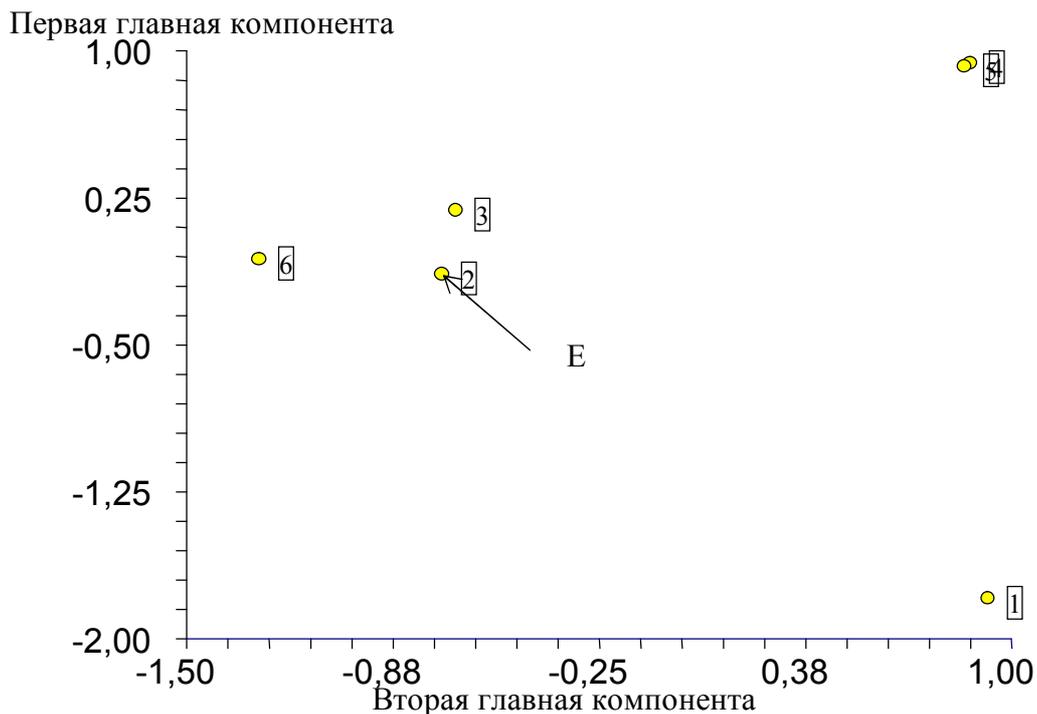


Рис. 58. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$

## §22. Растворимость в системе $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 57. Растворимость в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	$\text{MgCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	
1		20,4	11,15	0	68,45	NaCl+KCl
2		16	9,4	4,75	69,85	- « -
3		11,55	8	9,7	70,75	- « -
4		7,25	6,4	15,05	71,3	- « -
5		3,25	4,4	21,95	70,4	- « -
6	E	1,8	3,35	25,85	69	NaCl+KCl+ +KCl· $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7		1,7	2,45	26,75	69,1	NaCl+KCl· $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8		1,1	1	29,6	68,3	- « -
9	p	0,35	0,1	35,4	64,15	NaCl+KCl· $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10		0,3	0	35,55	64,15	NaCl+ $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11		0,1	3,25	26,3	70,35	KCl+KCl· $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12		0	3,4	26,9	69,7	- « -
13		0	0,1	35,6	64,3	KCl· $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14		0	26,84	34,29	38,86	KCl· $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Данные из [2], [3] по системе и оконтуривающим её системам представлены в табл. 57, 58. Система изображена на рис. 59 (точкой R показано расстояние от эвтоники E до плоскости ABC. Расстояние от E до плоскости ABC составляет 0,7157), рис. 60; результаты расчета плоскостности представлены в табл. 61.

Таблица 58. Растворимость в системах NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O; NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 25 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,54	0	0	73,46	NaCl
2		23,89	4,07	0	72,04	- « -
3		22,16	7,66	0	70,18	- « -
4	e <sub>1</sub>	20,44	11,14	0	68,42	NaCl+KCl
5		13,01	16,12	0	70,87	KCl
6		7,16	20,5	0	72,34	- « -
7		0	26,2	0	73,8	- « -
8		26,49	0	0,5	73,01	NaCl
9		19,77	0	6,24	73,99	- « -
10		16,62	0	9,15	74,23	- « -
11		7,8	0	18,79	73,41	- « -
12		4,11	0	24,4	71,49	- « -
13		1,12	0	31,65	67,23	- « -
14	e <sub>2</sub>	0,48	0	35,68	63,84	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
15		0,21	0	35,73	64,06	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
16		0	0	35,86	64,14	- « -
17		0	26,4	0	73,6	KCl
18		0	19,5	7,68	72,82	- « -
19		0	11,54	15,64	72,82	- « -
20		0	10,36	16,4	73,24	- « -
21		0	6,06	23,1	70,84	- « -
22		0	5,22	24,58	70,2	- « -
23		0	4,56	26,81	68,63	- « -
24	e <sub>3</sub>	0	3,7	27,7	68,6	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
25		0	0,53	35,14	64,33	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
26		0	0	35,6	64,4	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

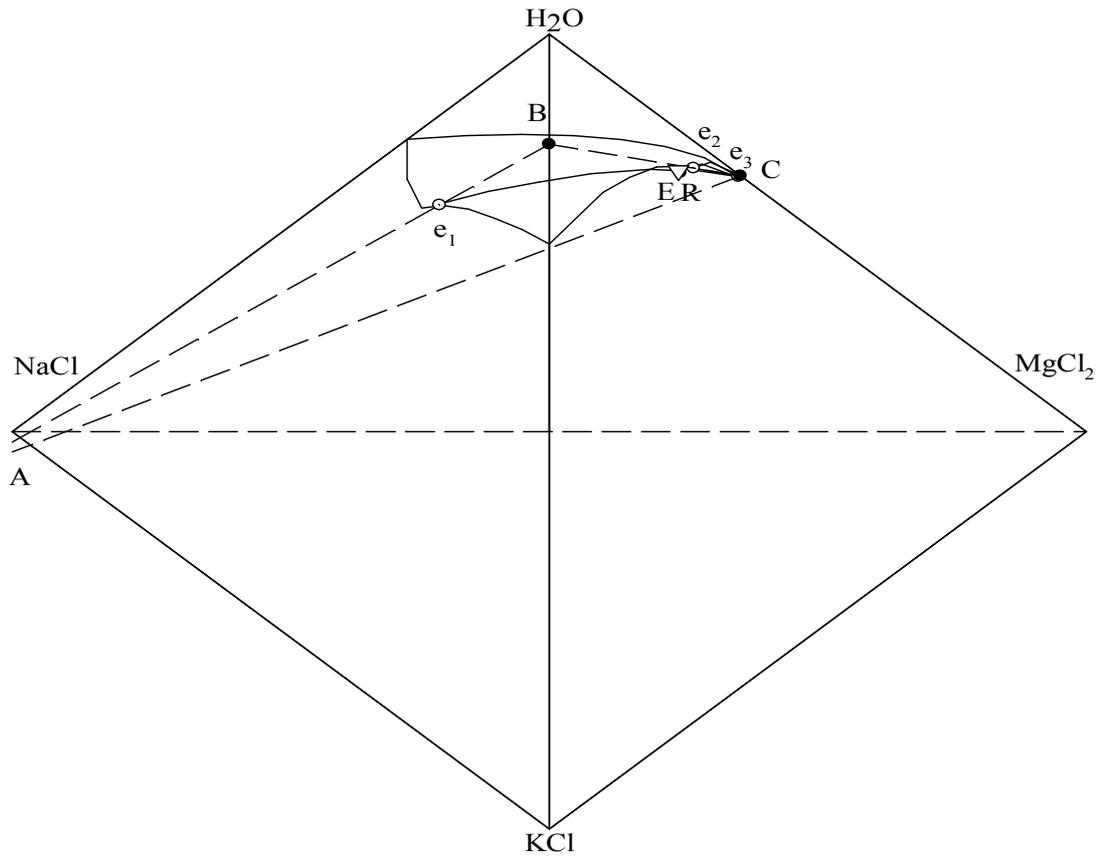


Рис. 59. Система NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

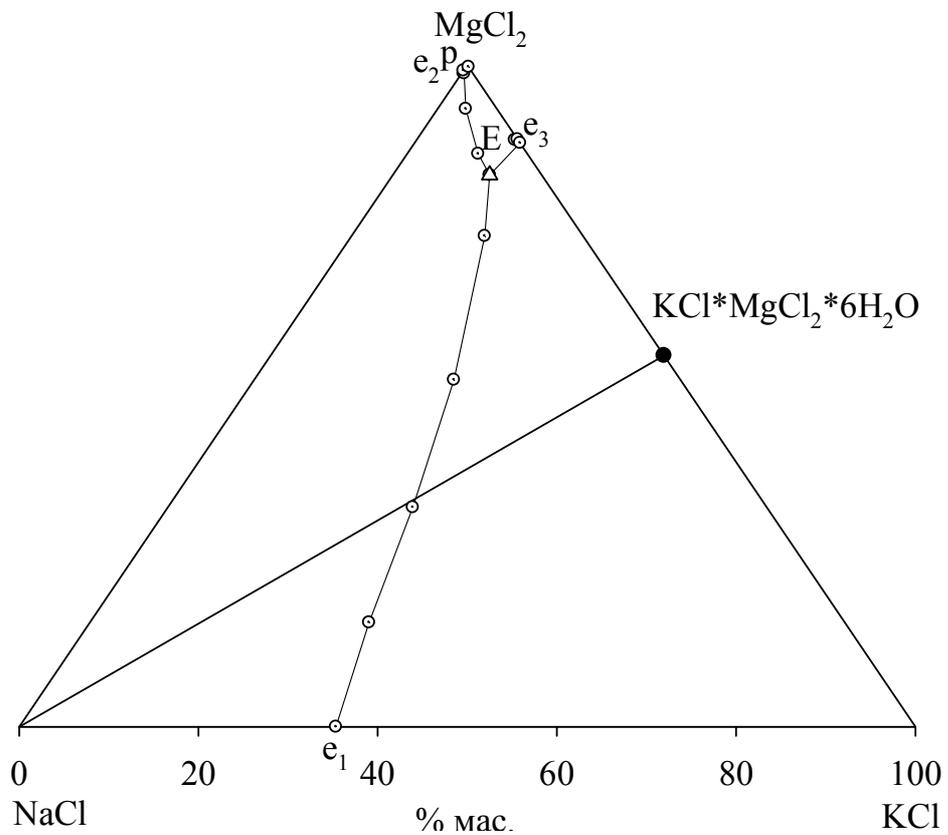


Рис. 60. Проекция на солевое основание NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> при 25 °С.

Плоскость образована точками e<sub>2</sub>-E, E, E-e<sub>3</sub>, E-e<sub>1</sub>

Таблица 59. Дисперсия системы  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 25 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,270475	81,76	81,76	
2	0,714693	17,87	99,63	
3	0,014832	<b>0,37</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 20 °С составляет: 0,37%. Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 61. (Точкой Е обозначена эвтоника системы  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 25 °С).

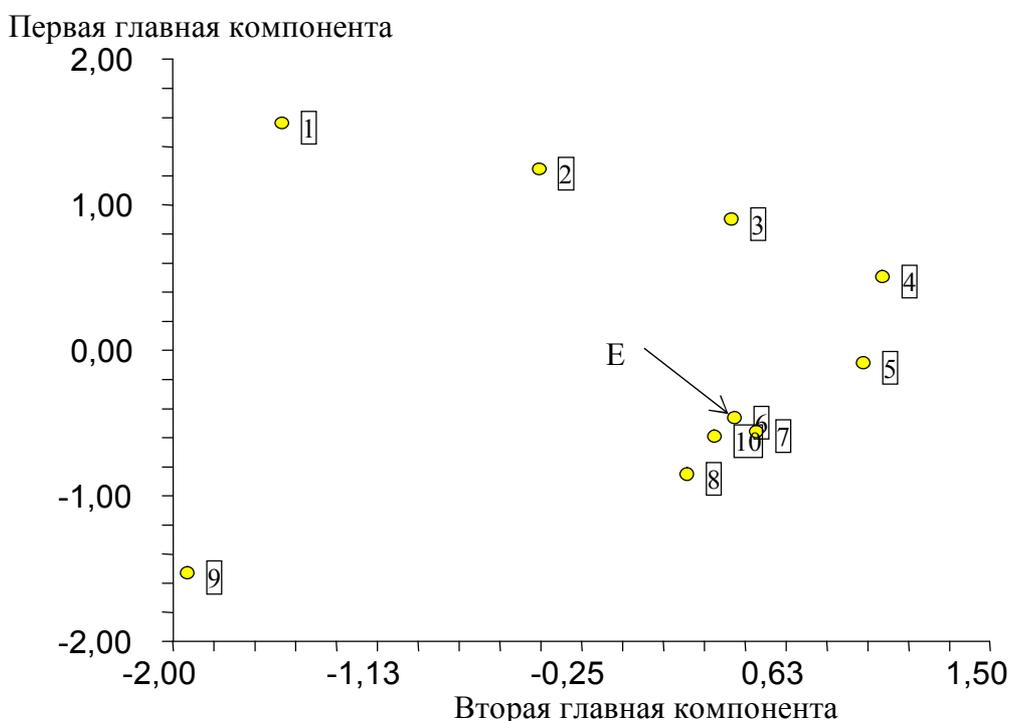


Рис. 61. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 25 °С

### §23. Растворимость в системе $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 50 °С

Данные из [2], [3] по системе и оконтуривающим её системам представлены в табл. 61, 60. Система изображена на рис. 62 (точкой R показано расстояние от эвтоники Е до плоскости АВС, расстояние от Е до плоскости АВС составляет 0,6463), рис. 63; результаты расчета плоскостности представлены в табл. 62.

Таблица 60. Растворимость в системах: NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O;  
NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 50 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		26,8	0	0	73,2	NaCl
2		24,1	5	0	70,9	- « -
3		21,4	10	0	68,6	- « -
4	e <sub>1</sub>	19,1	14,7	0	66,2	NaCl+KCl
5		15	17,6	0	67,4	KCl
6		10	21,5	0	68,5	- « -
7		5	25,6	0	69,4	- « -
8		0	28,6	0	71,4	- « -
9		26,8	0	0	73,2	NaCl
10		21	0	5	74	- « -
11		15,8	0	10	74,2	- « -
12		11,1	0	15	73,9	- « -
13		7,05	0	20	72,95	- « -
14		3,8	0	25	71,2	- « -
15		1,4	0	30	68,6	- « -
16		0,4	0	35	64,6	- « -
17	e <sub>2</sub>	0,2	0	36,95	62,85	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
18		0	0	37	63	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
19		0	30,1	0	69,9	KCl
20		0	23,9	5	71,1	- « -
21		0	18,2	10	71,8	- « -
22		0	13,4	15	71,6	- « -
23		0	9,2	20	70,8	- « -
24		0	5,8	25	69,2	- « -
25	e <sub>3</sub>	0	4,5	27,9	67,6	KCl++KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
26		0	2,4	30	67,6	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
27		0	0,5	35	64,5	- « -
28		0	0,2	37,15	62,65	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
29		0	0	37	63	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

Таблица 61. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 50°С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	e <sub>1</sub>	19,1	14,7	0	66,2	NaCl+KCl
2		14,8	12,5	5	67,7	- « -
3		10,6	10,45	10,2	68,75	- « -
4		6,65	8,25	16	69,1	- « -
5		2,9	5,5	23,45	68,15	- « -
6	E	1,8	4,4	26,9	66,9	NaCl+KCl+ +KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
7		1,6	2,85	28,3	67,25	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
8		1,1	1,2	31,6	66,1	- « -
9		0,35	0,2	36,9	62,55	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10	e <sub>2</sub>	0,20	0	36,95	62,85	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
11		1,2	4,35	27,3	67,15	KCl++KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
12	e <sub>3</sub>	0	4,5	27,9	67,6	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
13		0	0,2	37,15	62,65	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

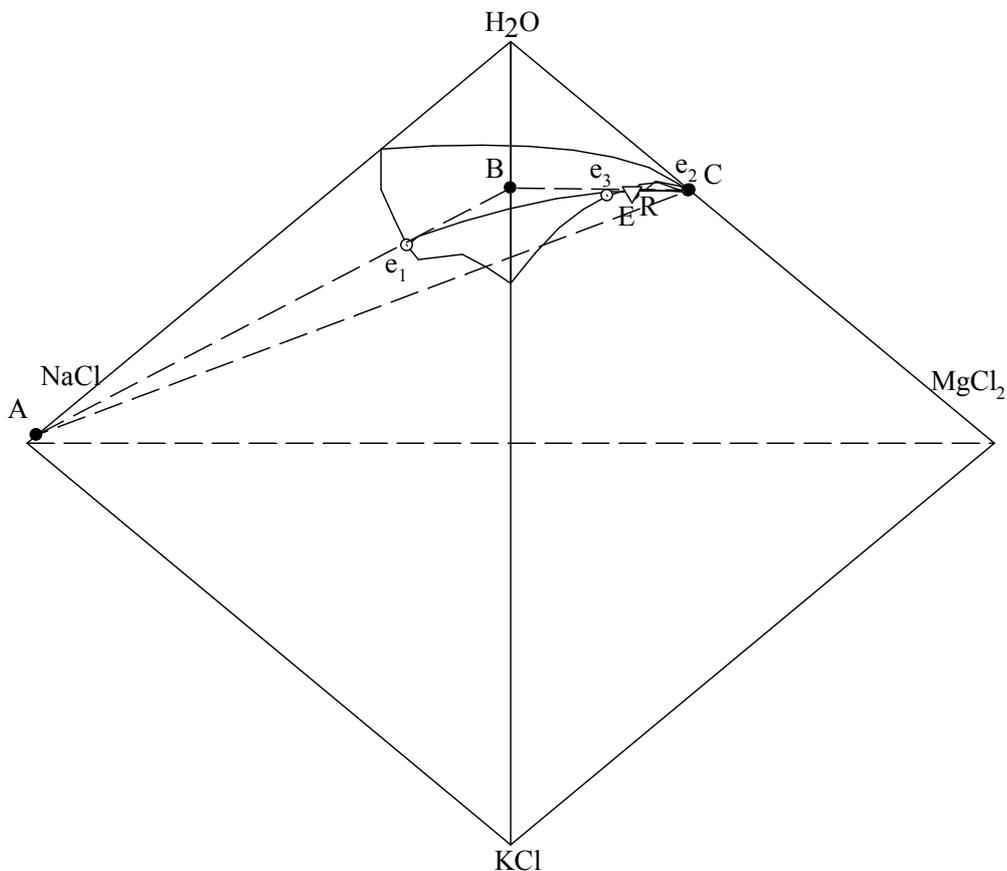


Рис. 62. Система NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 50 °С

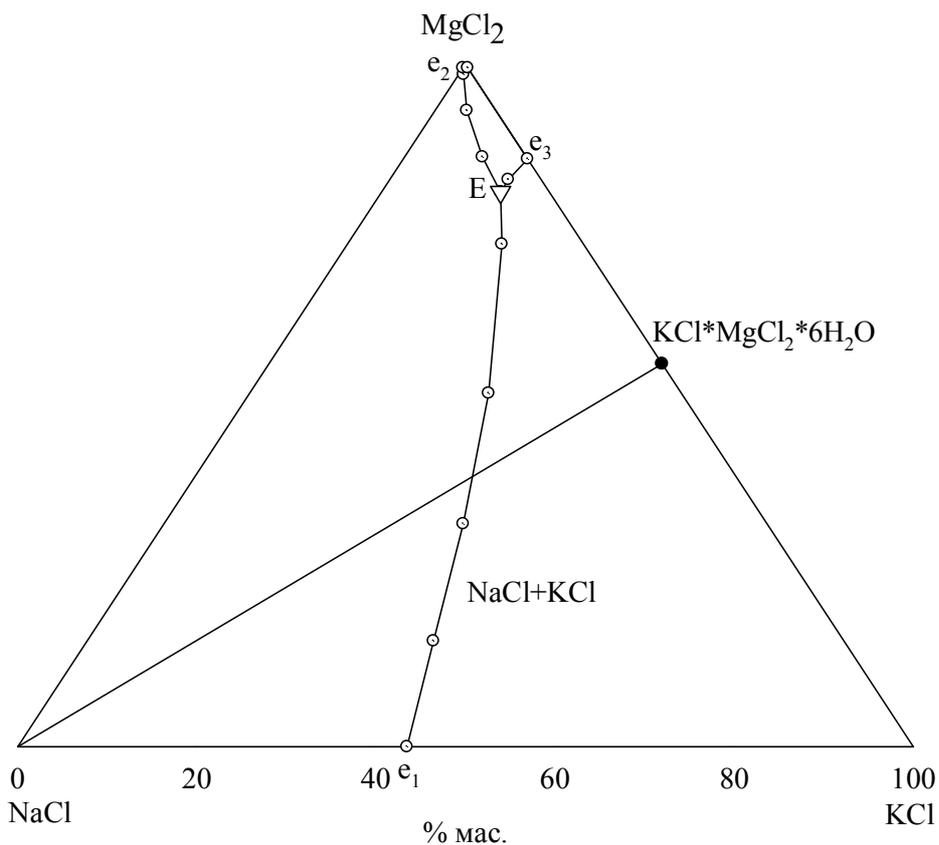


Рис. 63. Проекция на солевое основание NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub> при 50 °С  
К плоскости относятся точки e<sub>2</sub>–E, E, E–e<sub>3</sub>, E–e<sub>1</sub>

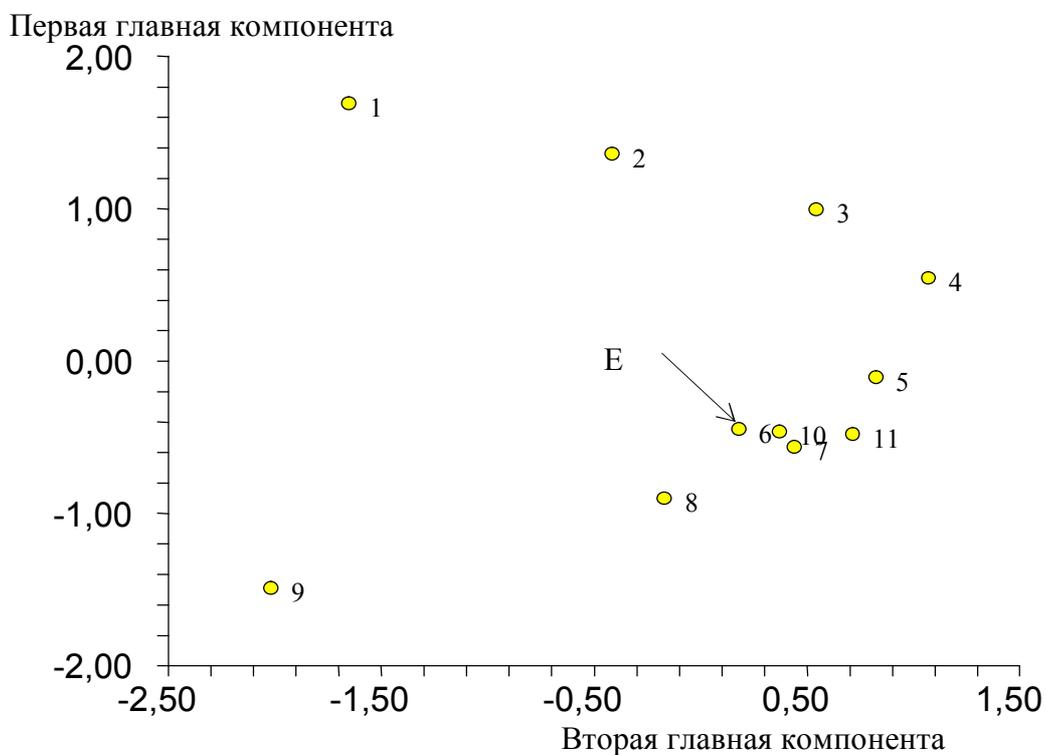


Рис. 64. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент  
в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 50 °С, E — эвтоника

Таблица 62. Дисперсия системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 50 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,316438	82,91	82,91	
2	0,669674	16,74	99,65	
3	0,013888	<b>0,35</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 50 °С составляет 0,35%.

Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 64 (точкой E обозначена эвтоника системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 50 °С).

#### §24. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 75 °С

Данные из [2], [3] по системе и оконтуривающим её системам представлены в табл. 63, 64. Система изображена на рис. 65 (точкой R показано расстояние от эвтоники E до плоскости ABC, расстояние от E до плоскости ABC составляет 0,6958), рис. 66; результаты расчета плоскостности представлены в табл. 65.

Таблица 63. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 75°С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	e <sub>1</sub>	17,75	18,35	0	63,9	NaCl+KCl
2		13,7	15,7	5,3	65,3	- « -
3		9,75	13	10,85	66,4	- « -
4		6,05	10,05	17,1	66,8	- « -
5		2,6	6,5	25,1	65,8	- « -
6	E	1,85	5,4	28,2	64,55	NaCl+KCl+ +KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
7		1,6	3,3	30,45	64,65	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
8		1	1,5	34,15	63,35	- « -
9		0,4	0,4	39	60,2	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10	e <sub>2</sub>	0,20	0	39,05	60,75	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
11		1,05	5,35	28,6	65	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
12		0	5,5	29,2	65,3	- « -
13		0	0,35	39	60,65	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

Таблица 64. Растворимость в системах: NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O;  
NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 75 °С

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		27,45	0	0	72,55	NaCl
2		24,7	5	0	70,3	- « -
3		22	10	0	68	- « -
4		19,4	15	0	65,6	- « -
5	e <sub>1</sub>	17,75	18,35	0	63,9	NaCl+KCl
6		15	20,3	0	64,7	KCl
7		10	24,3	0	65,7	- « -
8		5	28,6	0	66,4	- « -
9		0	33,2	0	66,8	- « -
10		27,45	0	0	72,55	NaCl
11		21,8	0	5	73,2	- « -
12		16,5	0	10	73,5	- « -
13		11,8	0	15	73,2	- « -
14		7,7	0	20	72,3	- « -
15		4,4	0	25	70,6	- « -
16		1,9	0	30	68,1	- « -
17		0,7	0	35	64,3	- « -
18	e <sub>2</sub>	0,2	0	39,05	60,75	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
19		0	0	39,1	60,9	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
20		0	33,2	0	66,8	KCl
21		0	26,9	5	68,1	- « -
22		0	21,2	10	68,8	- « -
23		0	16,2	15	68,8	- « -
24		0	11,7	20	68,3	- « -
25		0	8	25	67	- « -
26	e <sub>3</sub>	0	5,5	29,2	65,3	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
27		0	4,7	30	65,3	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
28		0	1,6	35	63,4	- « -
29		0	0,35	39	60,65	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
30		0	0	39,1	60,9	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

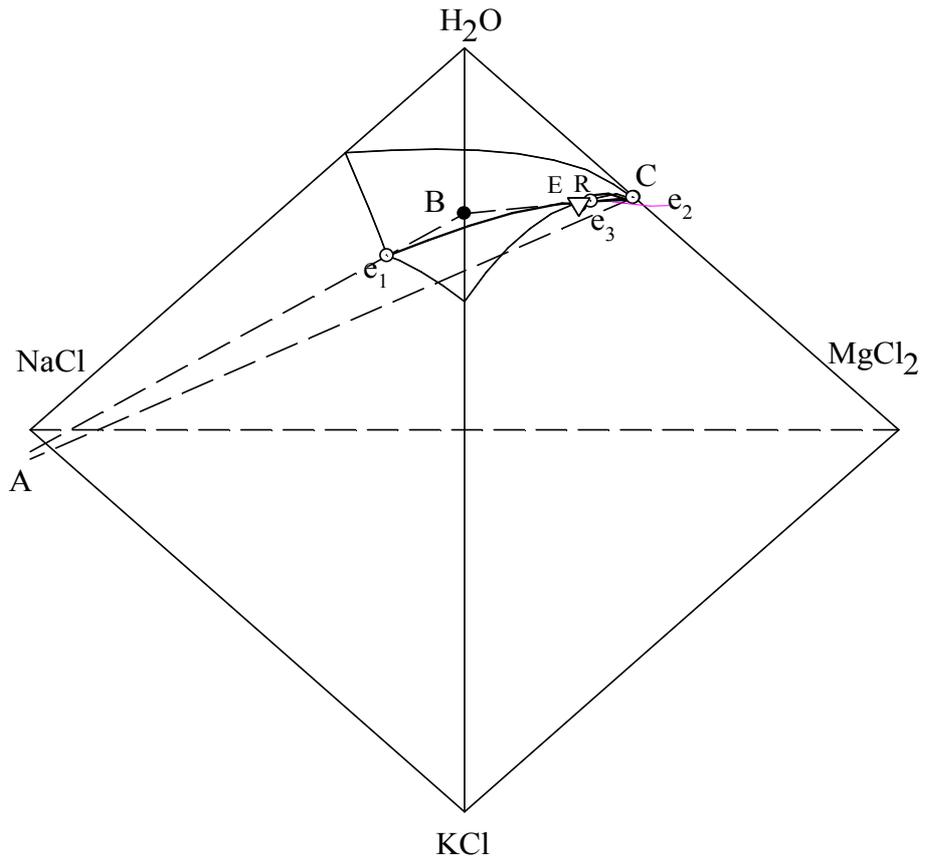


Рис. 65. Система NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 75 °С

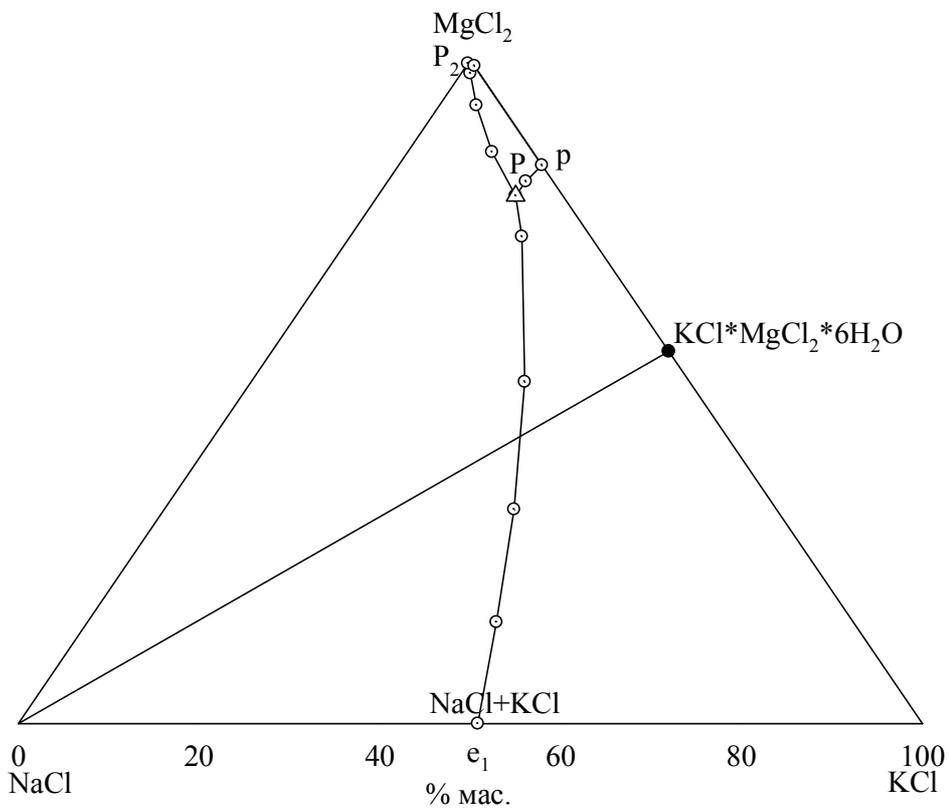


Рис. 66. Проекция на солевое основание NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> при 75 °С.  
К плоскости относятся точки P<sub>2</sub>-P, P, P-p, P-e<sub>1</sub>

Таблица 65. Дисперсия системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 75 °С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,318407	82,96	82,96	
2	0,670317	16,76	99,72	
3	0,011276	<b>0,28</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 75 °С составляет 0,28%.

Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 67 (точкой E обозначена эвтоника системы NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 75 °С).

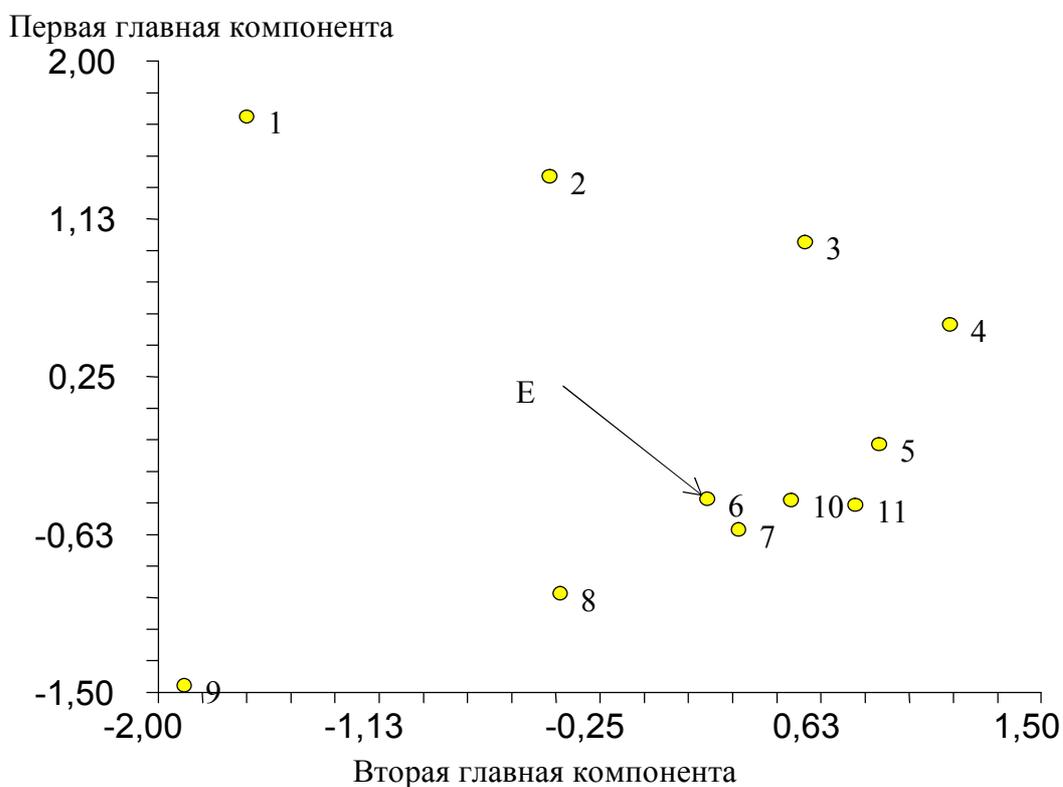


Рис. 67. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 75 °С

## §25. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 100 °С

Данные из [2], [3] по системе и оконтуривающим её системам представлены в табл. 67, 66. Система изображена на рис. 68 (точкой R показано расстояние от эвтоники E до плоскости ABC, расстояние от E до плоскости ABC составляет 1,0138), рис. 69; результаты расчета плоскостности представлены в табл. 68.

Таблица 66. Растворимость в системах: NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O;  
NaCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 100 °С

№	Назва- ние точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1		28,2	0	0	71,8	NaCl
2		25,4	5	0	69,6	- « -
3		22,7	10	0	67,3	- « -
4		20,1	15	0	64,9	- « -
5		17,6	20	0	62,4	- « -
6	e <sub>1</sub>	16,8	21,7	0	61,5	NaCl+KCl
7		15	23	0	62	KCl
8		10	27,1	0	62,9	- « -
9		5	31,4	0	63,6	- « -
10		0	35,9	0	64,1	- « -
11		28,2	0	0	71,8	NaCl
12		22,6	0	5	72,4	- « -
13		17,4	0	10	72,6	- « -
14		12,5	0	15	72,5	- « -
15		8,4	0	20	71,6	- « -
16		5,1	0	25	69,9	- « -
17		2,4	0	30	67,6	- « -
18		0,9	0	35	64,1	- « -
19	e <sub>2</sub>	0,15	0	42,1	57,75	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
20		0	0	42,2	57,8	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
21		0	35,9	0	64,1	KCl
22		0	29,8	5	65,2	- « -
23		0	24	10	66	- « -
24		0	18,8	15	66,2	- « -
25		0	14,3	20	65,7	- « -
26		0	10,6	25	64,4	- « -
27		0	7,4	30	62,6	- « -
28	e <sub>3</sub>	0	6,4	31,3	62,3	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
29		0	3,6	35	61,4	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
30		0	1,1	40	58,9	- « -
31		0	0,5	42	57,5	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
32		0	0	42,2	57,8	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

Таблица 67. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 100°C

№	Название точки	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	e <sub>1</sub>	16,8	21,7	0	61,5	NaCl+KCl
2		12,8	18,9	5,6	62,7	- « -
3		8,95	15,65	11,55	63,85	- « -
4		5,6	11,95	18,3	64,15	- « -
5		2,55	7,4	27,3	62,75	- « -
6	E	2	6,35	29,95	61,7	NaCl+KCl+ +KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
7		1,65	3,65	32,9	61,8	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
8		1,1	1,65	36,95	60,3	- « -
9		0,45	0,5	41,85	57,2	NaCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ +MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10	e <sub>2</sub>	0,15	0	42,1	57,75	NaCl+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
11	e <sub>3</sub>	0	6,4	31,3	62,3	KCl+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

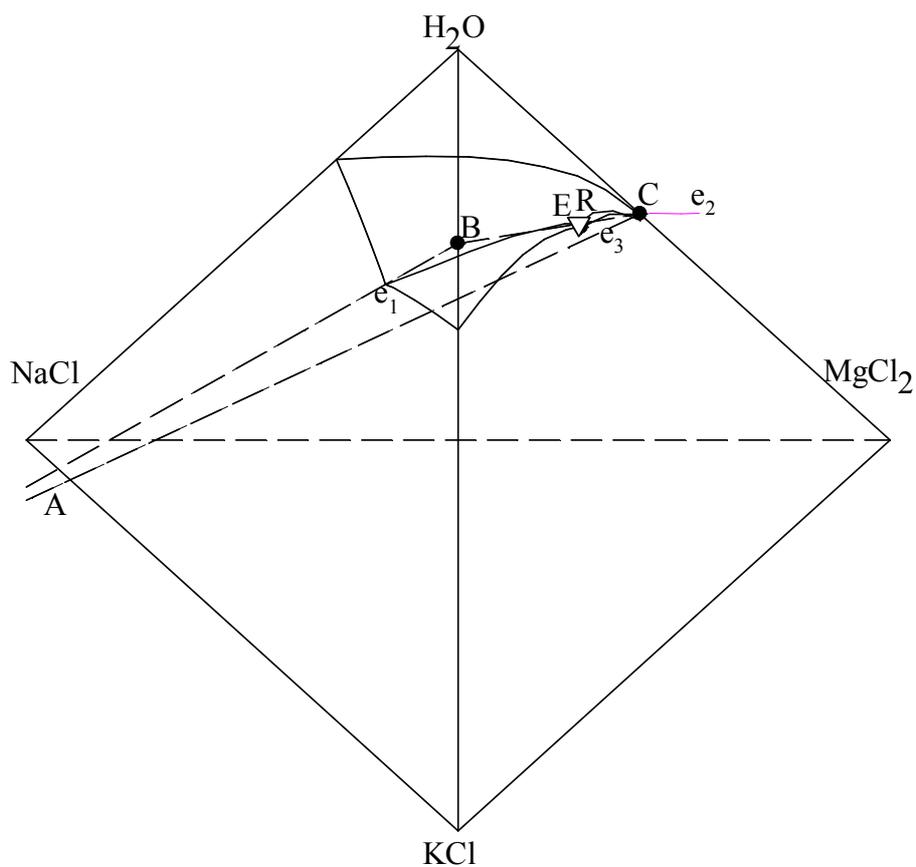


Рис. 68. Система NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 100 °С  
Точкой R показано расстояние от эвтоникки E до плоскости ABC.  
Расстояние от E до плоскости ABC составляет 1,0138

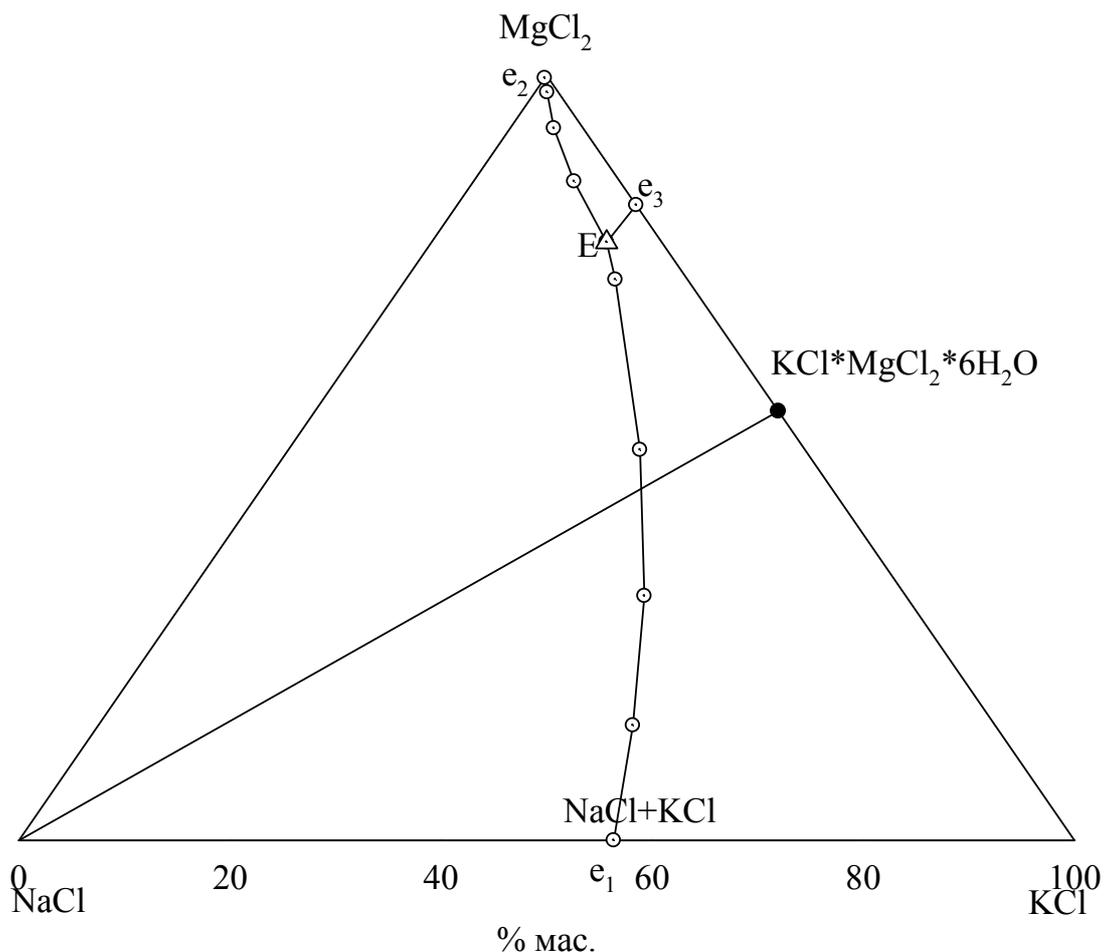


Рис. 69. Проекция на солевое основание NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> при 100 °С.  
К плоскости относятся точки e<sub>2</sub>-E, E, E-e<sub>3</sub>, E-e<sub>1</sub>

Таблица 68. Дисперсия системы NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 100°С

№ компоненты	Собственные значения	Процент дисперсии	Накопленная дисперсия	Графическое изображение
1	3,415603	85,39	85,39	
2	0,577661	14,44	99,83	
3	0,006736	<b>0,17</b>	100,00	
4	0,000000	0,00	100,00	

Мера неплоскостности системы NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 100 °С составляет 0,17%.

Данные в пространстве первых двух главных компонент представлены на рис. 70 (точкой E обозначена эвтоника системы NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 100 °С).

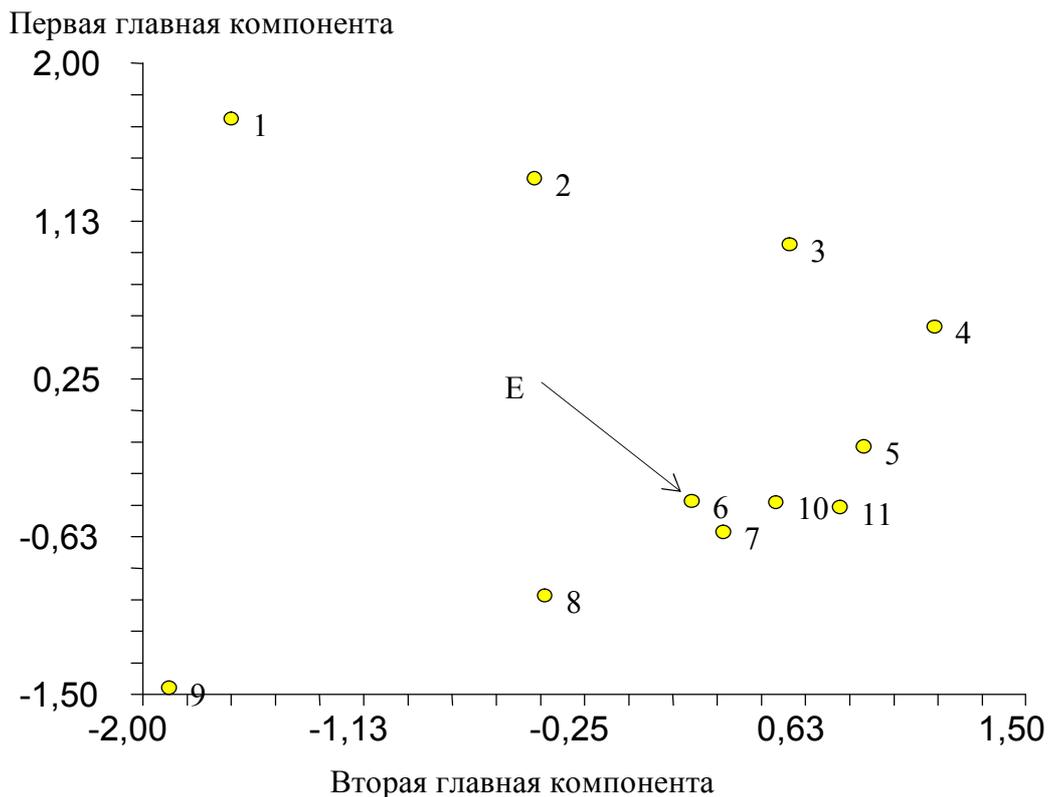


Рис. 70. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$

## §26. Плоскостность в системе $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

С увеличением температуры мера плоскостности возрастает. Это обуславливается тем, что взаимодействие имеет более физический характер, так как химические свойства вырождаются при повышении температуры. Исследования, проведенные на данных [2], [3], подтверждают наличие данного свойства, см. табл. 69, рис. 71.

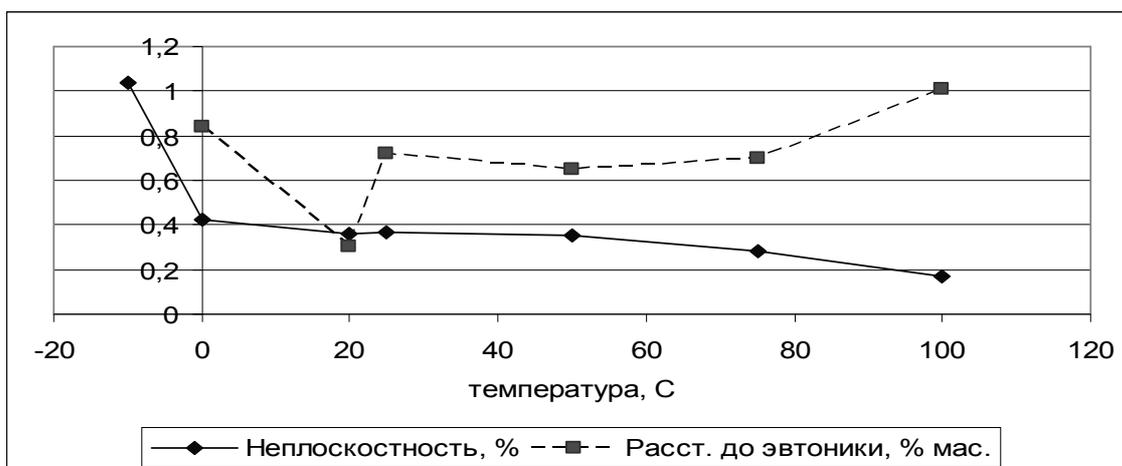


Рис. 71. Изменение меры неплоскостности (в %) с изменением температуры в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Таблица 69. Неплоскостность и расстояние от эвтоники до плоскости

№	Система при различных изотермах	Число компонентов	Главные компоненты, %			Мера неплоскостности, %	Расстояние от E до плоскости
			1	2	3		
1	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при -10 °C	4	93,34	6,21	0,44	0,44	-
			96,21	2,74	1,04	1,04	
2	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 0 °C	4	84,47	15,11	0,42	0,42	0,84
3	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 20 °C	4	78,19	21,45	0,36	0,36	0,3
4	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °C	4	81,76	17,87	0,37	0,37	0,72
5	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 50 °C	4	82,91	16,74	0,35	0,35	0,65
6	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 75 °C	4	82,96	16,76	0,28	0,28	0,7
7	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 100 °C	4	85,39	14,44	0,17	0,17	1,01

Таким образом, описанная природная закономерность, характерная для многокомпонентных (4-х и более) водно-солевых систем, показывает преимущественно физический характер многократно насыщенных растворов; позволяет предсказывать составы эвтоник в водно-солевых системах очень большой компонентности; облегчает решение исследовательских и прикладных задач.

Показано, что закономерность плоскостности имеет место в системе NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при интервалах температур от -10 °C до 100 °C (табл. 69, рис. 71). Установлено, что при росте температуры мера неплоскостности уменьшается. Теоретическое объяснение этой закономерности заключается, предположительно, в вырождении химической составляющей взаимодействия компонентов в многократно насыщенных растворах и превалировании физического взаимодействия в них (это косвенно подтверждается наблюдаемым улучшением плоскостности при повышении температуры). Обнаруженная закономерность при решении исследовательских задач позволяет прогнозировать предполагаемый состав невариантного эвтонического раствора (что рассмотрено в следующей главе) и экспериментально определять его состав более простой реализацией известных методов изучения водно-солевых систем.

## Глава 5. Приложение свойств плоскостности

В этой главе описано приложение свойств плоскостности к прогнозу местоположения координат невариантного раствора по координатам эвтоник оконтуривающих систем. Изложение выполнено с использованием [5]. Описанный алгоритм основывается на том, что невариантные точки (эвтоники) оконтуривающих систем близки к одной плоскости.

### §27. Алгоритм прогнозирования эвтоники

Исследование многокомпонентной водно-солевой системы начинают с изучения систем, её оконтуривающих, природа и характер взаимодействия в которых обуславливает тип фазового взаимодействия в  $N$ -компонентной системе. Для минимизации количества экспериментов при исследовании фазовых равновесий в многокомпонентной системе используется алгоритм прогнозирования состава насыщенного раствора, находящегося в невариантном равновесии с твердыми фазами<sup>11</sup>.

#### *Прогнозирование состава невариантной точки ( $E_N$ ).*

Исходными данными для алгоритма являются составы невариантных точек в  $N-1$ -компонентных оконтуривающих системах. Процедура вычисления состоит из  $(N-2)$  этапов и заключается в последовательном вычислении координат (составов) ряда промежуточных точек ( $T_1, T_2, \dots, E_N$ ) на отрезках, соединяющих составы невариантных точек оконтуривающих систем в порядке уменьшения содержания в них воды. Первая промежуточная точка ( $T_1$ ) делит отрезок  $E_1E_2$ , соединяющий две невариантные точки ограничивающих систем с максимальным содержанием воды на две части в соотношении:  $E_1T_1/T_1E_2 = \{H_2O\}_{E_1} / \{H_2O\}_{E_2}$ . Вторая промежуточная точка ( $T_2$ ) делит отрезок  $T_1E_3$  на две части в соотношении:  $T_1T_2/T_2E_3 = \{H_2O\}_{T_1} / \{H_2O\}_{E_3}$  и т.д. Последняя промежуточная точка является искомым предполагаемым составом  $E_N$ .

Процедура вычисления состава невариантной точки ( $E_{ABC}$ ) в четырехкомпонентной системе А–В–С– $H_2O$ , гранями которой являются трехкомпонентные системы простого эвтонического типа, проиллюстрирована на рис. 72.

---

<sup>11</sup> Этот алгоритм предложен С. А. Мазуниным в 2010 г. [10].

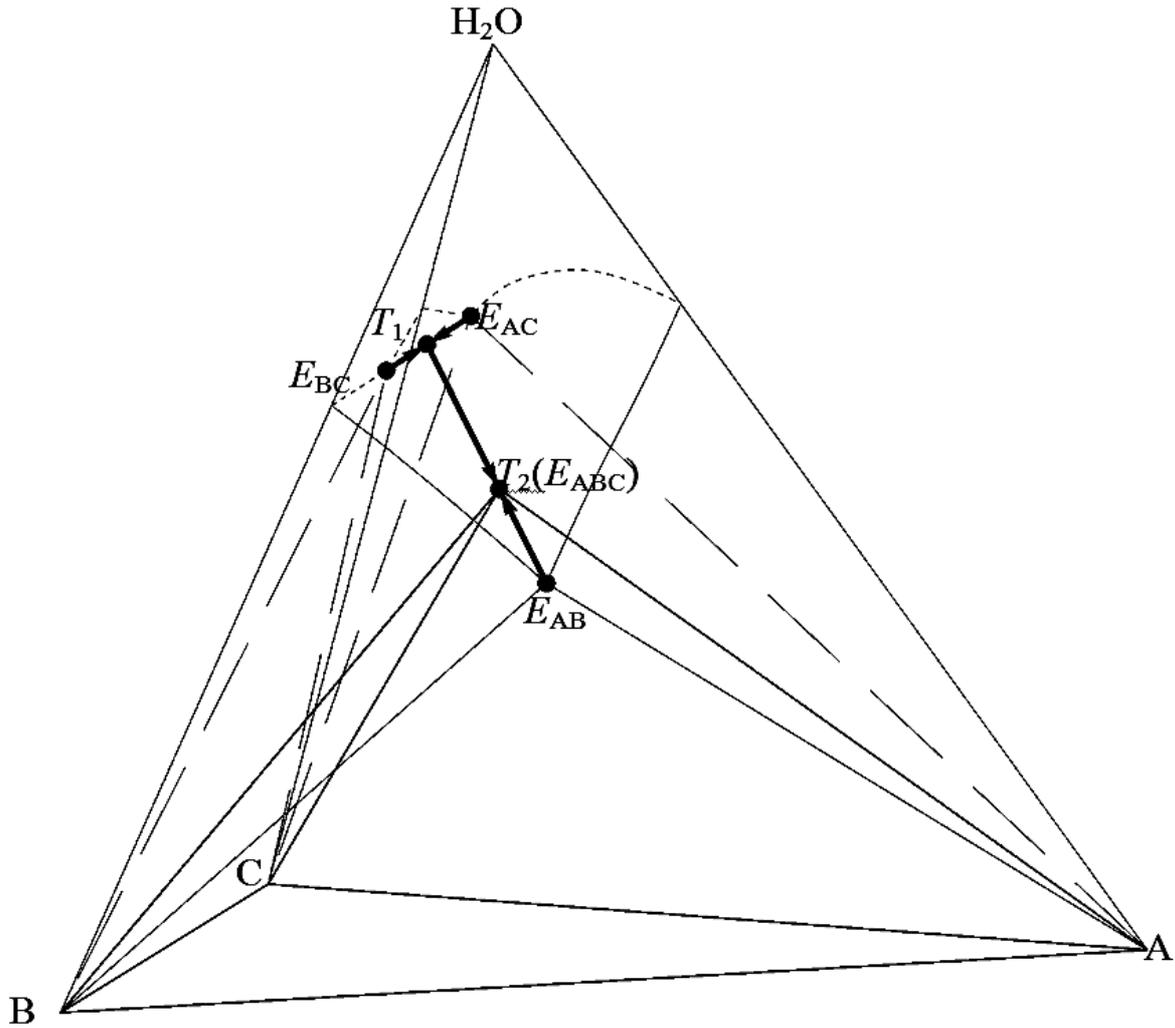


Рис. 72. Прогнозирование состава невариантной точки  $E_{ABC}$  в системе А–В–С– $H_2O$  [5]

Составы невариантных точек ограничивающих систем располагают в порядке уменьшения содержания воды в них:  $E_{AC}$  (система А–С– $H_2O$ ),  $E_{BC}$  (система В–С– $H_2O$ ),  $E_{AB}$  (система А–В– $H_2O$ ). Затем вычисляют составы промежуточных точек. В четырехкомпонентной системе их будет две ( $N-2=2$ , при  $N=4$ ).

1. Первая промежуточная точка ( $T_1$ ) делит отрезок  $E_{AC}E_{BC}$ , соединяющий две невариантные точки ограничивающих систем с максимальным содержанием воды ( $E_{AC}$ ,  $E_{BC}$ ) на две части в соотношении:  $E_{AC}T_1/T_1E_{BC} = \{H_2O\}_{E_{AC}} / \{H_2O\}_{E_{BC}}$ .

2. Вторая промежуточная точка ( $T_2$ ) делит отрезок  $T_1E_{AB}$  на две части в соотношении:  $T_1T_2/T_2E_{AB} = \{H_2O\}_{T_1} / \{H_2O\}_{E_{AB}}$ .

Последняя промежуточная точка ( $T_2$ ) является искомым предполагаемым составом трехкратно насыщенного раствора  $E_{ABC}$ .

Если в четырехкомпонентной системе наблюдается явление всаливания или высаливания, то более близкий к реальному составу получается расчет с применением другого алгоритма, который заключается в следующем. Первая промежуточная точка находится на отрезке, соединяющем составы невариантных точек ( $E_1$  и  $E_2$ ) оконтуривающих систем, в которых наблюдается эффект высаливания (или всаливания). Вторая промежуточная точка  $T_2$ , являющаяся искомым составом ( $E_N$ ), находится на отрезке  $T_1E_3$ , соединяющем точку  $T_1$  и состав невариантной точки третьей оконтуривающей системы  $E_3$ .

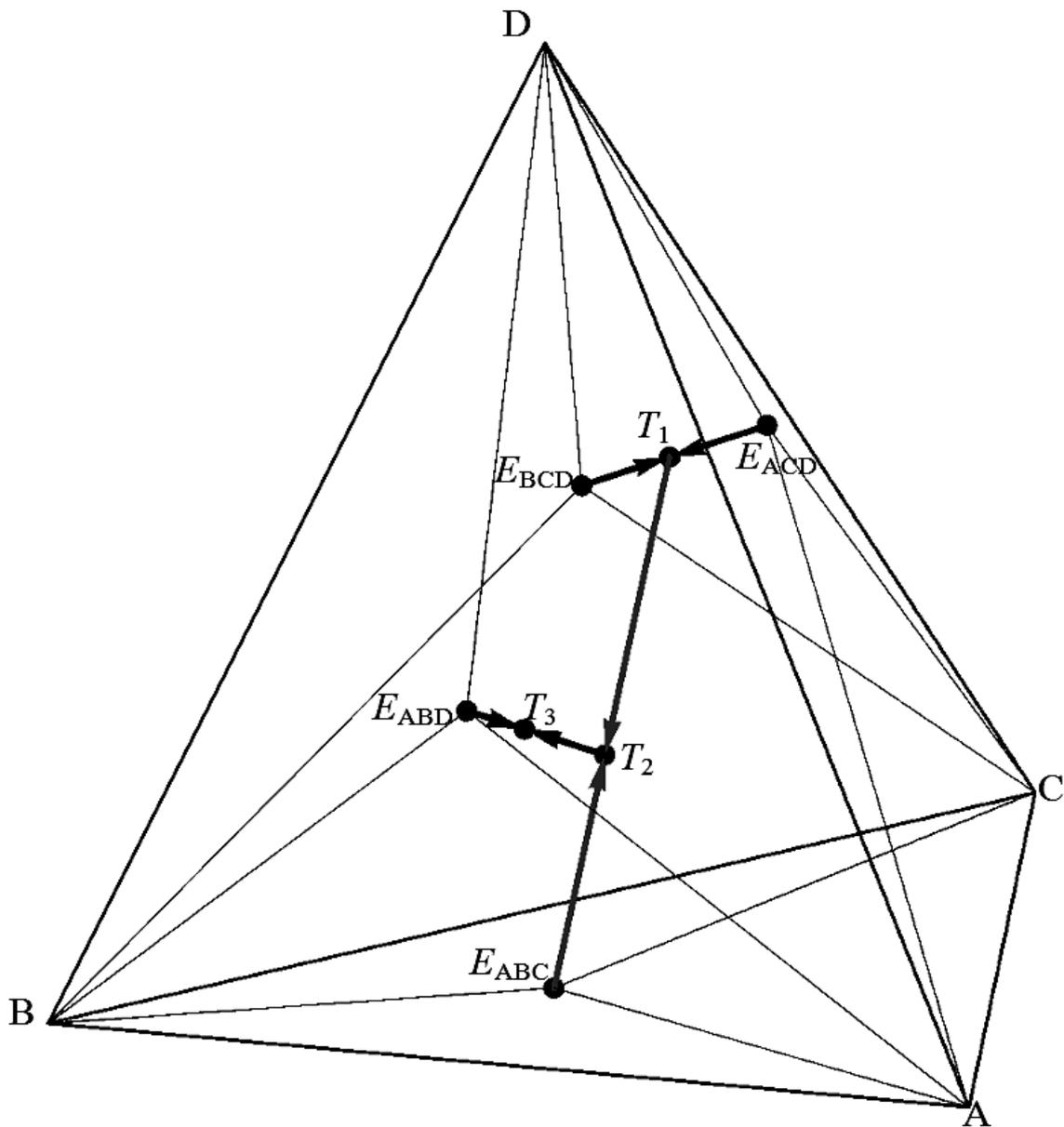


Рис. 73. Прогнозирование состава невариантной точки  $E_{ABCD}$  ( $T_3$ ) в системе А–В–С–D–H<sub>2</sub>O, где А, В, С и D — NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> соответственно в системе при 25°C [5]

Прогнозирование невариантной точки ( $E_{ABCD}$ ) в пятикомпонентной системе А–В–С–D–H<sub>2</sub>O, гранями которой являются четырехкомпонентные системы простого эвтонического типа, проиллюстрировано на рис. 73.

1. Первая промежуточная точка ( $T_1$ ) делит отрезок  $E_{ACD}E_{BCD}$ , соединяющий две невариантные точки ограничивающих систем с максимальным содержанием воды ( $E_{ACD}$ ,  $E_{BCD}$ ) на две части в соотношении:

$$E_{ACD}T_1/T_1E_{BCD} = \{H_2O\}_{E_{ACD}} / \{H_2O\}_{E_{BCD}} .$$

2. Вторая промежуточная точка ( $T_2$ ) делит отрезок  $T_1E_{ABC}$  на две части в соотношении:  $T_1T_2/T_2E_{ABC} = \{H_2O\}_{T_1} / \{H_2O\}_{E_{ABC}} .$

3. Третья промежуточная точка ( $T_3$ ) делит отрезок  $T_2E_{ABD}$  на две части в соотношении:  $T_2T_3/T_3E_{ABD} = \{H_2O\}_{T_2} / \{H_2O\}_{E_{ABD}} .$

Последняя промежуточная точка ( $T_3$ ) является искомым предполагаемым составом насыщенного раствора  $E_{ABCD}$ , находящегося в невариантном равновесии с твердыми фазами А, В, С и D.

По данным предполагаемого состава жидкой фазы, находящейся в невариантном равновесии с твердыми фазами, рассчитываются вероятностные границы невариантной области системы. На основе полученных данных планируют и затем экспериментально изучают невариантные фазовые равновесия.

### ***Исследование невариантных равновесий***

Для многокомпонентных систем процедура экспериментального исследования невариантных равновесий *комбинированным способом* и *оптимизированным методом сечений* аналогична таковой для трехкомпонентных систем. Границами невариантной области в системах с числом компонентов больше трех являются плоскости или гиперплоскости, задаваемые точками составов жидкой фазы, находящейся в невариантном равновесии, и предполагаемых равновесных ей твердых фаз. Состав предполагаемой твердой фазы выбирают:

- по точке пересечения (гипер)плоскости со сторонами фигуры системы (кристаллогидрат или твердые растворы);
- по точке пересечения (гипер)плоскостей друг с другом (химическое соединение).

Составы на границах невариантных областей ( $q_i$ ) определяют с помощью изогидрического разреза и разреза «раствор – соли». Выражая составы точек  $q_i$  (метод сечений) и  $E$  (комбинированный способ) в координатах предполагаемых твердых фаз и воды, вычисляют в них отношение концентраций соли, которая не присутствует в донной фазе на рассматриваемой границе, к воде — коэффициент ( $c_i$ ). Равенство  $c_i$  в двух

составах на одной и той же границе означает, что насыщенный раствор находится в невариантном равновесии с выбранными твердыми фазами.

Таблица 70. Фазовые равновесия в системе  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{Brkt})\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  [5]

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				$n_D^{50}$ жидкой фазы	Донная фаза / Нода
	NaCl	<i>Brkt</i>	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		
1 $R_1^3$	23,89	0,00	4,63	71,48	1,3816	NaCl
2	23,20	1,54	4,58	70,68	1,3830	то же
3	22,30	3,50	4,51	69,69	1,3841	"-
4 $R_4^3$	0,00	28,12	4,37	67,51	1,3842	<i>Brkt</i>
5	3,85	23,02	4,45	68,68	1,3828	то же
6	8,25	17,55	4,51	69,69	1,3815	"-
7	13,21	12,00	4,55	70,24	1,3806	"-
8	18,71	6,45	4,55	70,29	1,3830	"-
9	22,20	4,77	4,44	68,59	1,3845	NaCl+ <i>Brkt</i>
10	21,60	3,78	4,54	70,09	1,3816	то же
11	19,80	3,21	4,68	72,31	1,3876	"-
12 $E_2exp$	17,81	1,82	13,14	67,23	1,3890	NaCl+ <i>Brkt</i> + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13 *	31,82	4,18	3,89	60,11	1,3845	NaCl
14 *	29,03	3,42	4,11	63,44	1,3816	то же
15 *	27,08	2,92	4,26	65,74	1,3876	"-
16 **	19,45	16,55	3,89	60,11	1,3845	<i>Brkt</i>
17 **	19,55	12,90	4,11	63,44	1,3816	то же
18 **	18,00	12,00	4,26	65,74	1,3876	"-

\* — составы на границе невариантной области  $\text{NaCl-NaCl} + \text{Brkt}$

\*\* — составы на границе невариантной области  $\text{Brkt-NaCl} + \text{Brkt}$

Плоскостность этой системы (точки 1–12) составляет 6,25%, однако на графике в главных компонентах эвтоника при этом резко отделяется от плоскости остальных наблюдений, вычислив плоскостность без учёта экспериментально определённой эвтоники, по точкам (1–11), плоскостность системы — 0,01%, что показывает, что эвтоники (точка 12) определена не точно.

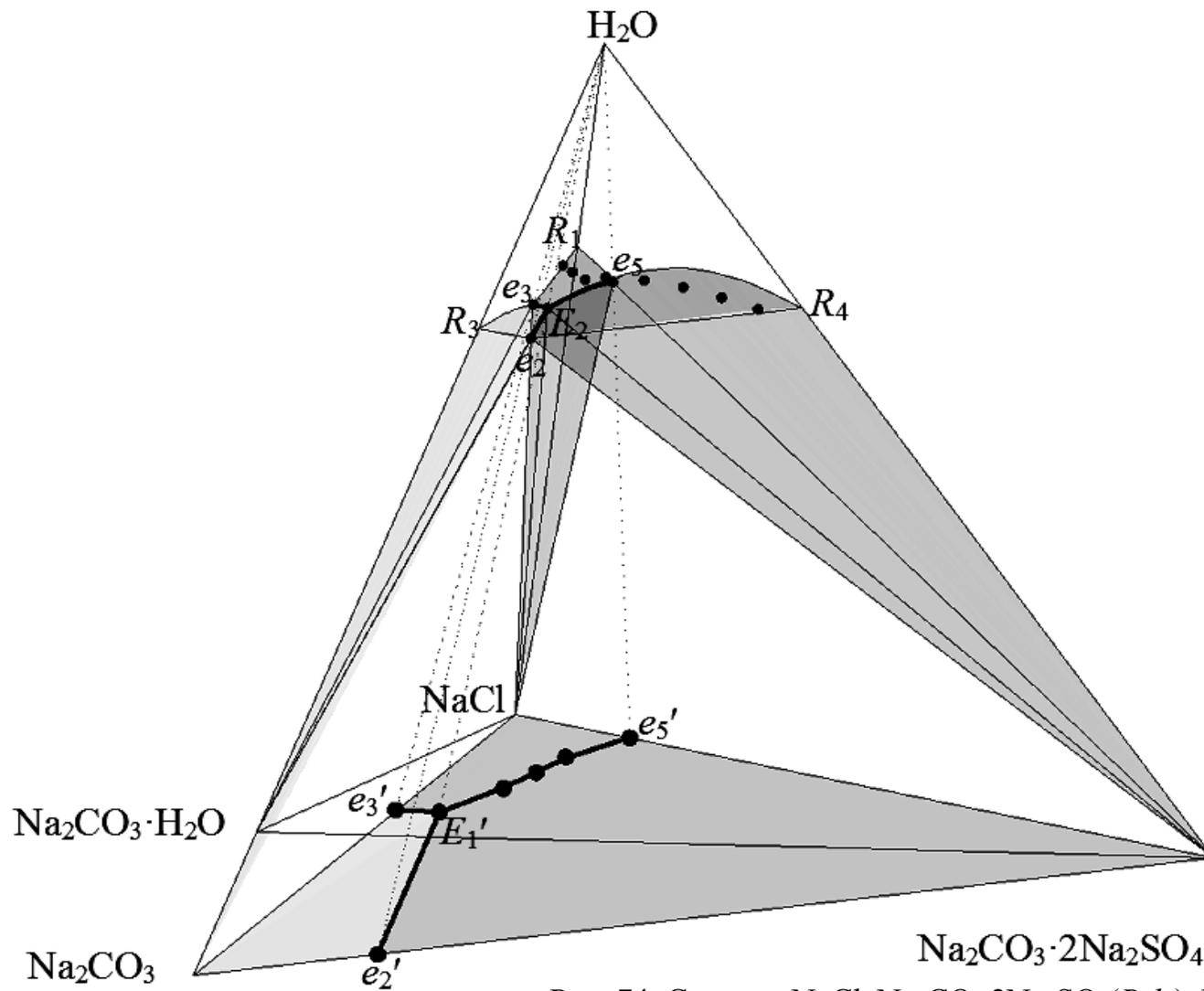


Рис. 74. Система  $NaCl-Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4(Brkt)-Na_2CO_3-H_2O$  при  $50^\circ C$  [5]

Таблица 71. Фазовые равновесия в системе при 25°C  
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{A})-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{B})-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D})-\text{H}_2\text{O}$  [5]

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				$n_D^{25}$ жидкой фазы	Донная фаза
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$		
1. $E_{AD}$	9,15	0,00	38,46	52,39	1,4025	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2. $e_{AD}'$	12,19	7,24	32,53	48,05	1,4097	то же
3. $e_{AD}''$	14,82	14,38	26,29	44,51	1,4172	- " -
4. $E_{BD}$	0,00	17,79	33,27	48,94	1,4112	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
5. $e_{BD}'$	6,14	18,81	28,99	46,06	1,4162	то же
6. $e_{BD}''$	12,03	20,18	24,73	43,06	1,4211	- " -
7. $E_{AB}$	26,95	32,67	0,00	40,38	1,4261	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
8. $e_{AB}'$	23,36	28,32	6,96	41,35	1,4278	то же
9. $e_{AB}''$	20,70	24,94	13,53	40,83	1,4342	- " -
10. $E_{ABD}$	18,05	21,43	20,01	40,51	1,4255	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+$ $+(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+$ $+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	10,78	12,74	28,46	48,02	1,4120	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	7,59	8,98	32,86	50,57	1,4075	то же
	3,48	4,16	38,26	54,10	1,4015	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	4,13	12,75	32,25	50,87	1,4090	то же
	2,62	8,45	36,10	52,83	1,4045	- " -
	1,16	3,88	39,17	55,79	1,3995	- " -
	8,25	14,18	29,63	47,94	1,4125	- " -
	5,14	8,82	34,22	51,81	1,4060	- " -
	2,41	4,11	38,89	54,59	1,4005	- " -
	8,90	5,16	34,55	51,38	1,4045	- " -
	5,67	3,30	37,30	53,73	1,4015	- " -
	2,68	1,56	40,44	55,32	1,3980	- " -
	10,04	10,12	30,38	49,47	1,4105	- " -
	6,53	6,34	34,89	52,24	1,4045	- " -
	3,04	2,96	39,32	54,68	1,4000	- " -

Неплоскостность этой системы — 3,4%, проекция на первые две главные компоненты приведена на рис. 76.

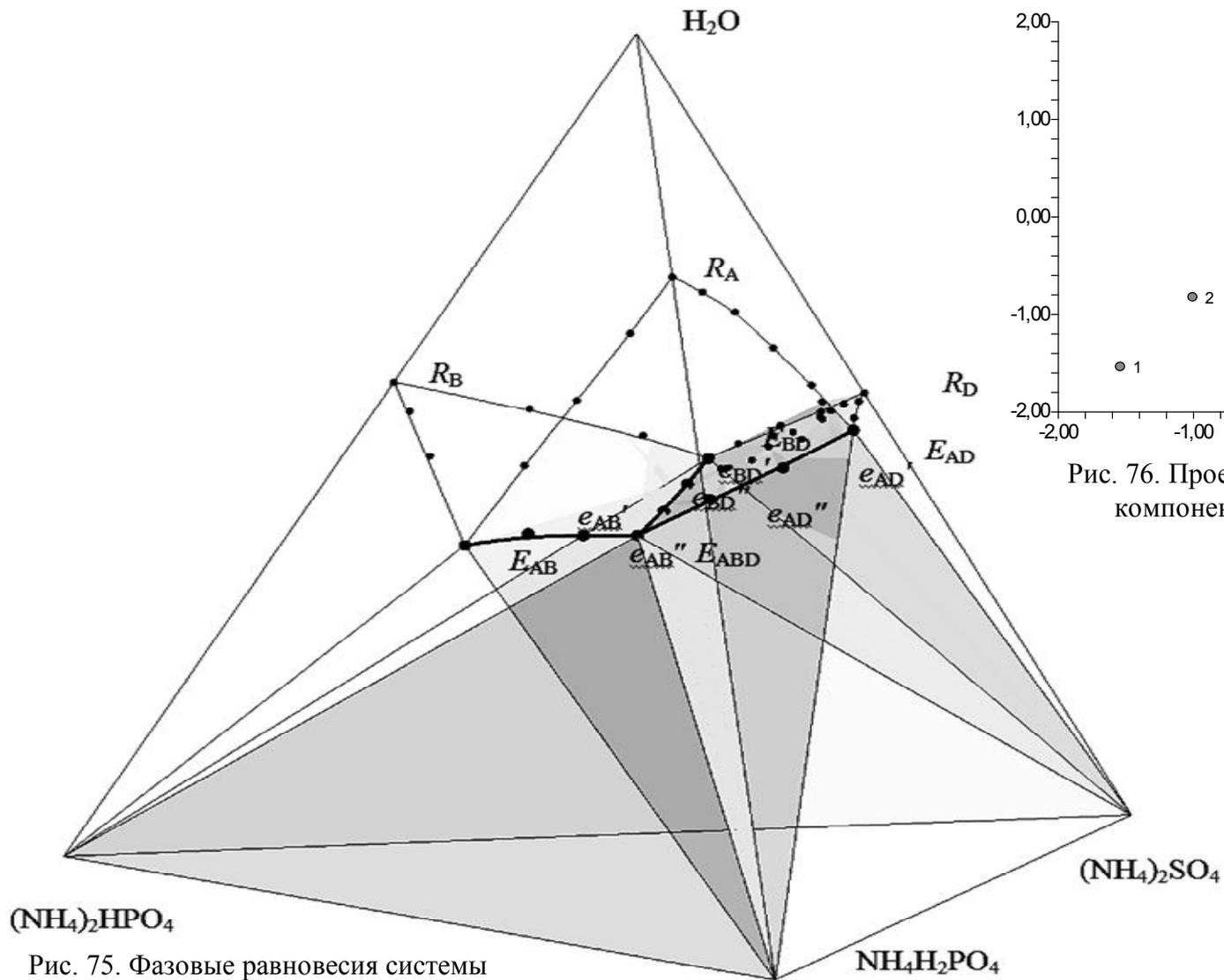


Рис. 75. Фазовые равновесия системы  $\text{NH}_4^+ || \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C [5]

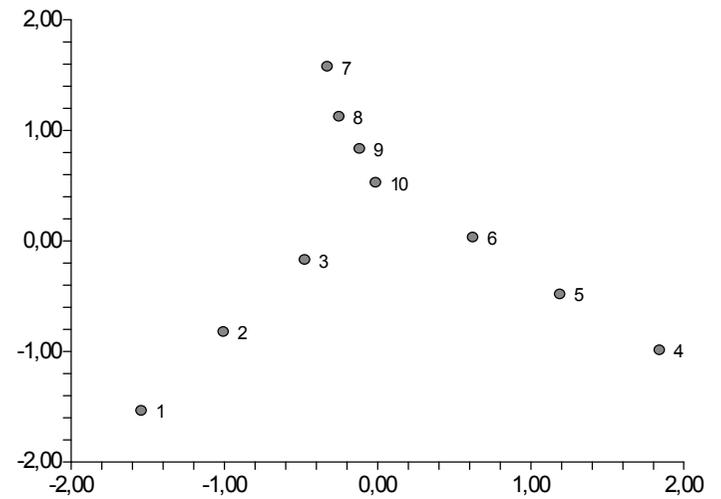


Рис. 76. Проекция на первые две главные компоненты, номера точек по табл. 71

### §28. Система $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ – $\text{H}_2\text{O}$

Прогнозирование состава трехкратно насыщенного раствора. Вычисление предполагаемого состава ( $E_{ACD}$ ) трехкратно насыщенного раствора в системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ – $\text{H}_2\text{O}$  проводили по алгоритму с учетом присутствия в системе высаливающих компонентов — сульфата и хлорида аммония. На основе данных о фазовых равновесиях в ограничивающих трехкомпонентных системах предположили, что система  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ – $\text{H}_2\text{O}$  также имеет простой эвтонический тип, а состав  $E_{ACD}$  насыщен дигидрофосфатом, сульфатом и хлоридом аммония. Исходные данные для расчета трехкратно насыщенного раствора сведены в табл. 72. Алгоритм его вычисления проиллюстрирован на рис. 77, результат прогнозирования представлен в табл. 73.

Таблица 72. Составы невариантных и промежуточных точек в системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C [5]

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				Донная фаза / Соотношение отрезков
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	
$E_{AC}$	5,97	23,59	–	70,44	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
$T_1$	7,79	10,06	22,06	60,09	$E_{AC}T_1/T_1E_{AD} = \{H_2O\}^{E_{AC}} / \{H_2O\}^{E_{AD}} = 1,34453$
$E_{AD}$	9,15	–	38,46	52,39	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E_{ACD}(T_2)$	3,81	13,17	24,21	58,81	$T_1E_{ACD}/E_{ACD}E_{CD} = \{H_2O\}^{T_1} / \{H_2O\}^{E_{CD}} = 1,04357$
$E_{CD}$	–	16,15	26,27	57,58	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Таблица 73. Фазовые равновесия в системе при 25°C  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{A})$ – $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{C})$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D})$ – $\text{H}_2\text{O}$  [5]

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				Донная фаза
	A	C	D	$\text{H}_2\text{O}$	
$E_{AC}$	5,97	23,59	–	70,44	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
$E_{AD}$	9,15	–	38,46	52,39	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E_{ACD}(exp)$	5,54	14,67	25,08	54,71	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E_{CD}$	–	16,15	26,27	57,58	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E_{ACD}^*$	3,81	13,17	24,21	58,81	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E^\#$	4,91	13,01	22,25		корд. проекции $E_{ACD}(exp)$ на плоскость $E_{AC}$ – $E_{AD}$ – $E_{CD}$



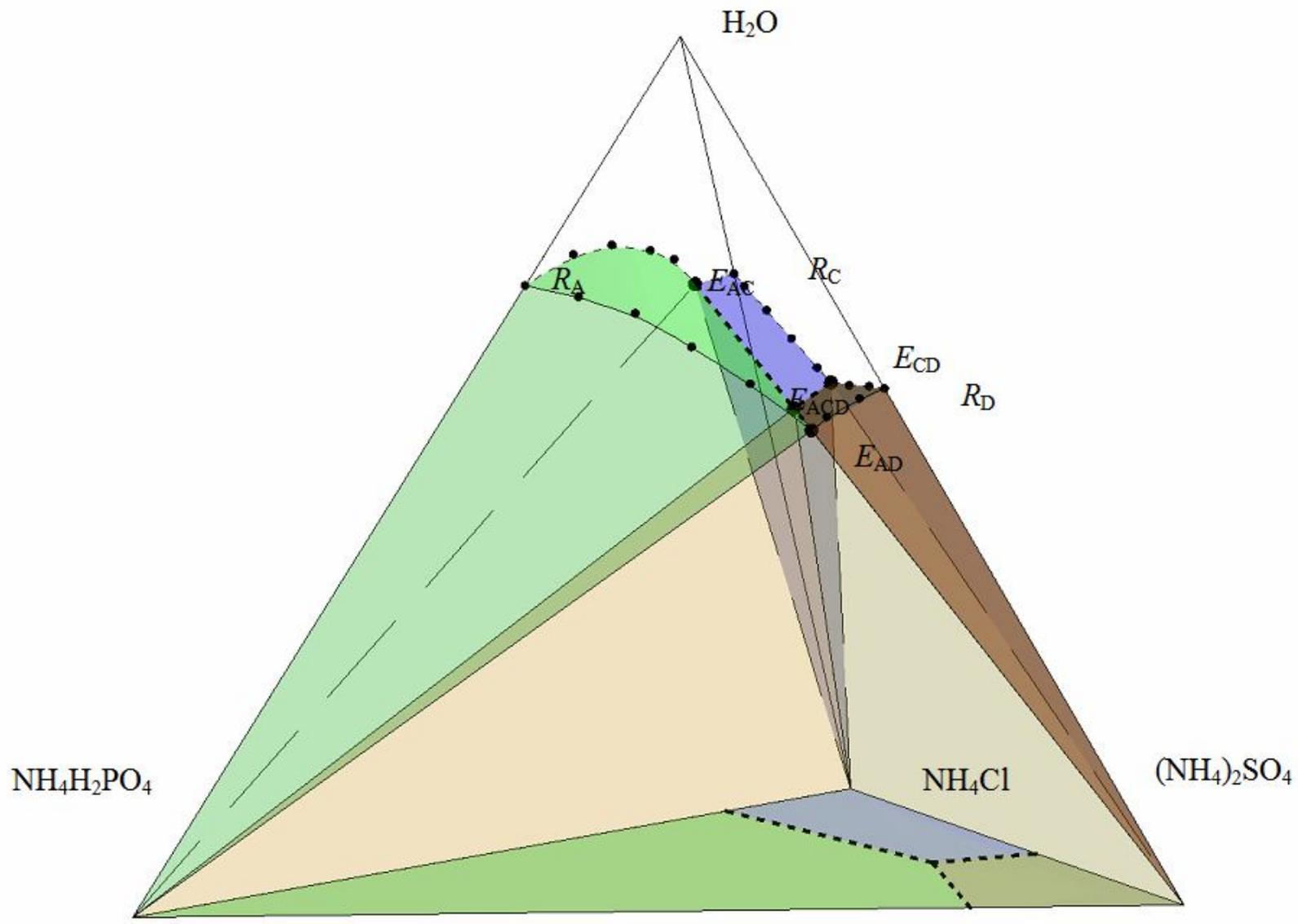


Рис. 78. Система  $\text{NH}_4^+||\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  [5]

### §29. Система $\text{NH}_4^+ \parallel \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Прогнозирование состава трехкратно насыщенного раствора. Вычисление предполагаемого состава ( $E_{\text{BCD}}$ ) трехкратно насыщенного раствора в четырехкомпонентной системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  проводили аналогично рассмотренной выше системе. В качестве предполагаемых равновесных твердых фаз приняты соли гидрофосфата, сульфата и хлорида аммония. Исходные данные для расчета сведены в табл. 74. Результат прогнозирования представлен в табл. 75.

Таблица 74. Составы невариантных и промежуточных точек в системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C [5]

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				Донная фаза / Соотношение отрезков
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	
$E_{\text{BC}}$	13,12	22,94	–	63,94	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
$T_1$	15,77	9,95	18,84	55,45	$E_{\text{BC}}T_1/T_1E_{\text{BD}} = \{H_2O\}^{E_{\text{BC}}} / \{H_2O\}^{E_{\text{BD}}} = 1,30623$
$E_{\text{BD}}$	17,79	–	33,27	48,95	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E_{\text{BCD}}(T_2)$	7,73	13,11	22,63	56,53	$E_{\text{CD}}E_{\text{BCD}}/E_{\text{BCD}}T_1 = \{H_2O\}^{E_{\text{CD}}} / \{H_2O\}^{T_1} = 1,03841$
$E_{\text{CD}}$	–	16,15	26,27	57,58	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$

Таблица 75. Фазовые равновесия в системе при 25°C  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{B}) - \text{NH}_4\text{Cl}(\text{C}) - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D}) - \text{H}_2\text{O}$  [5]

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				Донная фаза
	B	C	D	$\text{H}_2\text{O}$	
$E_{\text{BC}}$	13,12	22,94	–	63,94	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
$E_{\text{BD}}$	17,79	–	33,27	48,95	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E_{\text{BCD}}(\text{exp})$	10,50	12,89	23,96	52,65	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$E_{\text{CD}}$	–	16,15	26,27	57,58	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$
$E_{\text{BCD}}^*$	7,73	13,11	22,63	56,53	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

\* спрогнозированный состав трехкратно насыщенного раствора

Расстояние между спрогнозированной эвтоникой  $E_{\text{BCD}}^*$  и определённой экспериментально  $E_{\text{BCD}}(\text{exp})$  составляет 4,9 % мас.

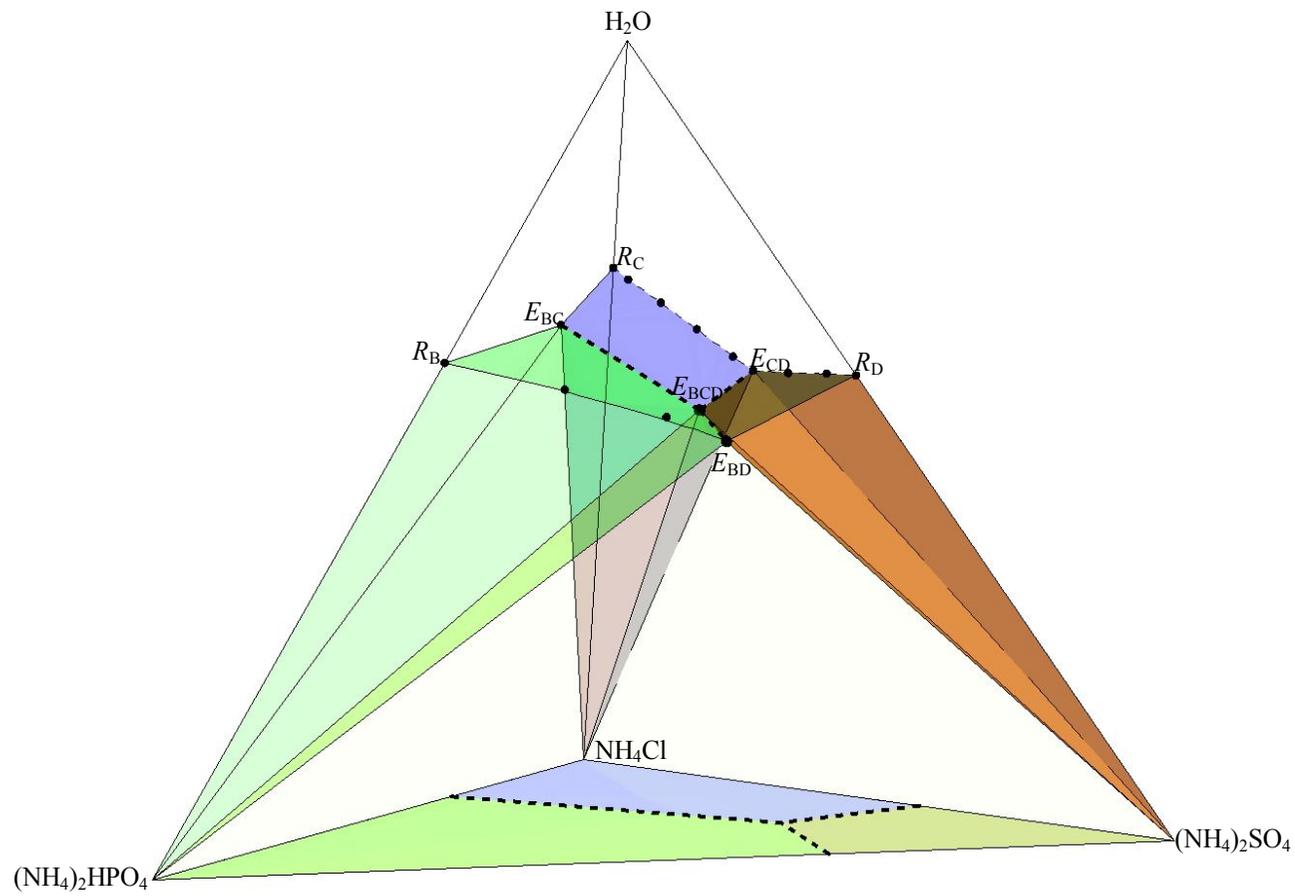


Рисунок 79. Система  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  [5]

### §30. Система $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--}\text{NH}_4\text{Cl--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$

Экспериментальному изучению невариантных равновесий предшествовало прогнозирование состава четырехкратно насыщенного раствора. Алгоритм вычисления предполагаемого состава невариантной точки ( $E_{\text{ABCD}}$ ) в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{A})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{B})\text{--}\text{NH}_4\text{Cl}(\text{C})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D})\text{--}\text{H}_2\text{O}$ , гранями которой являются четырехкомпонентные системы простого эвтонического типа, проиллюстрировано на рис. 73. На основании данных о фазовых равновесиях в ограничивающих системах логично предположить, что эвтонический раствор пятикомпонентной системы насыщен хлоридом, сульфатом, гидрофосфатом и дигидрофосфатом аммония. Исходные данные для расчета сведены в табл. 76. Результат прогнозирования состава  $E_{\text{ABCD}}^*$  представлен в табл. 77.

Границами невариантной области в пятикомпонентной системе  $\text{NH}_4^+||\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  являются гиперплоскости, задаваемые точками составов эвтонического раствора  $E_{\text{ABCD}}$  и равновесных ему твердых фаз. При дальнейшем изучении системы расчет содержания воды (40,00% мас.) в изогидрическом разрезе и выбор твердой фазы осуществляли по данным о составе спрогнозированного эвтонического раствора, см. подробно [5].

Таблица 76. Составы невариантных и промежуточных точек в  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{A})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{B})\text{--}\text{NH}_4\text{Cl}(\text{C})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D})\text{--}\text{H}_2\text{O}$ , 25°C [5]

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.					Донная фаза / Соотношение отрезков
	A	B	C	D	H <sub>2</sub> O	
$E_{\text{ACD}}$	5,54	–	14,67	25,08	54,71	A+C+D
$T_1$	2,72	5,35	13,76	24,51	53,66	$E_{\text{ACD}}T_1/T_1E_{\text{BCD}} =$ $= \{H_2O\}^{E_{\text{ACD}}} / \{H_2O\}^{E_{\text{BCD}}} =$ $= 1,03913$
$E_{\text{BCD}}$	–	10,50	12,89	23,96	52,65	B+C+D
$T_2$	10,46	15,31	12,71	11,44	50,08	$T_1T_2/T_2E_{\text{ABC}} =$ $= \{H_2O\}^{T_1} / \{H_2O\}^{E_{\text{ABC}}} =$ $= 1,14292$
$E_{\text{ABC}}$	17,24	24,03	11,79	–	46,95	A+B+C
$E_{\text{ABCD}}(T_3)$	14,66	18,69	5,68	16,18	44,79	$T_2E_{\text{ABCD}}/E_{\text{ABCD}}E_{\text{ABD}} =$ $= \{H_2O\}^{T_2} / \{H_2O\}^{E_{\text{ABD}}} =$ $= 1,23627$
$E_{\text{ABD}}$	18,05	21,43	–	20,01	40,51	A+B+D

Таблица 77. Экспериментальные составы насыщенных растворов в  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{A})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{B})\text{--}\text{NH}_4\text{Cl}(\text{C})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D})\text{--}\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.					Донная фаза
	A	B	C	D	H <sub>2</sub> O	
$E_{\text{ABCD}}$	12,85	17,55	7,72	16,51	45,38	A+B+C+D
$E_{\text{ABCD}}^*$	14,66	18,69	5,68	16,18	44,79	то же
$e'_{\text{BCD}}$	6,27	13,72	9,53	20,56	49,92	B+C+D
$e''_{\text{BCD}}$	3,17	11,81	11,68	22,25	51,09	то же
$e'_{\text{ABC}}$	14,51	19,99	8,75	11,00	45,75	A+B+C
$e''_{\text{ABC}}$	15,36	21,14	11,60	5,52	46,38	то же
$e'_{\text{ACD}}$	10,29	8,97	11,08	20,21	49,45	A+C+D
$e''_{\text{ACD}}$	7,62	5,20	12,18	23,51	51,48	то же
$e'_{\text{ABD}}$	14,97	19,55	4,11	19,50	41,87	A+B+D
$e'_{\text{AD}}$	8,30	-	5,20	33,54	52,96	A+D
$e''_{\text{AD}}$	11,53	9,81	4,67	26,38	47,61	то же
$e'_{\text{AB}}$	22,95	30,25	4,18	-	42,62	A+B
$e''_{\text{AB}}$	18,86	24,66	4,17	9,82	42,49	то же
$e'_{\text{BD}}$	-	12,89	5,11	29,98	52,02	B+D
$e''_{\text{BD}}$	7,43	16,01	4,64	24,62	47,30	то же
	20,63	8,89	6,30	-	64,18	A
	22,46	17,73	5,35	-	54,46	то же
	14,41	-	6,75	10,09	68,75	- " -
	11,61	-	6,09	20,21	62,08	- " -
	10,37	30,84	5,26	-	53,53	B
	-	21,17	5,70	15,13	58,01	то же
	-	7,50	5,31	33,08	54,11	D
	4,21	-	5,42	35,14	55,23	то же

\* — спрогнозированный состав четырехкратно насыщенного раствора

Расстояние между спрогнозированной эвтоникой  $E_{\text{ABCD}}^*$  и определённой экспериментально  $E_{\text{ABCD}}$  составляет 3,03 % мас. Точность прогноза несколько выше в связи с усилением свойства плоскостности в системах большей компонентности. Неплоскостность этой системы составляет 4,9%.

### §31. Заключение главы

Изучение фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах является сложной и трудоёмкой задачей. Применение методов прогнозирования и планирования позволяет значительно упростить процесс экспериментального исследования систем с числом ком-

понентов четыре и более.

Исследование фазовых равновесий в системах любой компонентности и сложности *необходимо начинать* с определения фаз, находящихся в нонвариантном равновесии. Это позволяет определить структуру существующих областей фазовой диаграммы и скорректировать при необходимости план дальнейшей работы. Кроме того, в этом случае при изучении составов жидких фаз, находящихся в моно-, ди-, три- и более вариантных равновесиях, нет необходимости в подтверждении составов равновесных и твердых фаз. Это позволяет значительно сократить объем экспериментального исследования.

Анализ и математическая обработка справочных данных по растворимости в ряде четырех- и пятикомпонентных системах позволили разработать алгоритм прогнозирования составов многократно насыщенных растворов, находящихся в нонвариантном равновесии с твердыми фазами. Исходными данными для алгоритма являются составы нонвариантных точек в  $N-1$ -компонентных ограничивающих системах, расположенных в порядке уменьшения содержания в них воды. Процедура вычисления включает  $(N-2)$  этапа и состоит в последовательном вычислении координат (составов) ряда промежуточных точек.

## Глава 6. Обобщающая таблица

В табл. 78 приведены результаты расчётов меры плоскостности в системах различного типа. Естественно, что в эту монографию невозможно вместить исходные данные о растворимости по всем приведённым системам, поэтому использованы результаты опубликованные авторами ранее в [33] и [34].

Кроме указанного приложения свойства плоскостности к прогнозу местоположения эвтоники, ещё одно приложение этого свойства заключается в косвенной оценке точности экспериментального определения эвтоники и точек лежащих на линиях моновариантного равновесия, сильное отклонение от плоскостности указывает на возможную ошибку в экспериментальных данных (см. стр. 97).

Таблица 78. Обобщающие данные о плоскостности ситем различного типа, учтены данные [33] и [34]

№	Водно-солевая система	Комп.	Факторы, %			Мера непл., %	Расст. от эвт. до плоскости, % мас.		Стр.
			1	2	3		Орт. h <sub>2</sub>	Ироекц. в H <sub>2</sub> O, h <sub>1</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Системы простого эвтонического типа									
1	NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °C [2]	4	94,47	4,06	1,47	1,47			15
2	NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 50 °C [2]	4	91,53	6,25	2,22	2,22			18
3	NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 130 °C [2]	4	95,40	4,10	0,50	0,50			21
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-H <sub>2</sub> O, 25°C [9]	4	93,33	5,77	0,90	0,9	2,24	2,73	26
5	NaCl-NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl-H <sub>2</sub> O, 25°C [9]	4	97,73	1,72	0,55	0,55	0,16	0,52	26
6	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl-H <sub>2</sub> O, 20°C [9]	4	97,23	2,13	0,64	0,64	0,22	0,97	28
7	NaCl - NH <sub>4</sub> Cl - (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl - H <sub>2</sub> O, 25°C [9]	4	97,73	1,72	0,55	0,55	0,16	0,52	29
8	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl-H <sub>2</sub> O, 60°C [9]	4	96,69	2,35	0,96	0,96	0,77	1,82	30
9	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O, 20°C [9]	4	94,17	5,38	0,45	0,45	1,94	2,36	32
10	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl-H <sub>2</sub> O, 20 °C [9]	4				0,72	0,29	0,92	33
11	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl-H <sub>2</sub> O, 20°C	4				0,64	0,22	0,97	35
12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl-H <sub>2</sub> O, 20°C [9, табл. 14.5]	4					0,12	0,34	36
13	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl-NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O, 20 °C	4	79,86	19,97	0,17	0,17			
14	то же, при 25 °C	4	81,20	18,68	0,13	0,13			
15	NaCl-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O, 50 °C, [2]	4	85,43	13,59	0,98	0,98			

№	Водно-солевая система	Комп.	Факторы, %			Мера непл., %	Расст. от эвт. до плос- кости, % мас.		Стр.
			1	2	3		Орт. h <sub>2</sub>	Ироекц. в H <sub>2</sub> O, h <sub>1</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl-H <sub>2</sub> O, 20 °C [19, табл. 26]	4					0,22	0,97	
17	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl-H <sub>2</sub> O, 60 °C [19, табл. 23, 25, 27]	4					0,77	1,82	
18	NaCl-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brkt)-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O, 50 C [5]	4	84,21	15,73	0,01	0,01 <sup>@</sup>			97
19	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O, 25°C [5]	4				3,4			99
20	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O, 25°C [5]	4				4,7 <sup>#</sup>			101
21	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O, 25°C [5]	4				4,9 <sup>#</sup>	2,45	3,33	104
22	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O, 25°C [5]	5				3,03 <sup>#</sup>	1,93	2,23	106
23	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> - NH <sub>4</sub> Cl - Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl - H <sub>2</sub> O , 20 °C	4					0,42*		
24	то же 25 °C	4					0,41*		
25	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl-H <sub>2</sub> O, 20 °C, [9]	4					0,34*		
26	Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl - NH <sub>4</sub> Cl -NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O, 25 °C, [9]	4					0,31*		
Система NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при различных изотермах									
27	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 0 °C [3]	4	84,47	15,11	0,42	0,42		0,84	71
28	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 20 °C [3]	4	78,19	21,45	0,36	0,36		0,3	74
29	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °C [3]	4	81,76	17,87	0,37	0,37		0,72	77
30	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 50 °C [3]	4	82,91	16,74	0,35	0,35		0,65	80

№	Водно-солевая система	Комп.	Факторы, %			Мера непл., %	Расст. от эвт. до плоскости, % мас.		Стр.
			1	2	3		Орт. h <sub>2</sub>	Ироекц. в H <sub>2</sub> O, h <sub>1</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 75 °С [3]	4	82,96	16,76	0,28	0,28		0,7	84
32	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 100 °С [3]	4	85,39	14,44	0,17	0,17		1,01	89
Системы перитонического типа									
33	KCl-MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 0 °С (2 плоск.) [3]	4	95,62	4,29	0,09	0,09			37
			75,60	24,3	0,09	0,09			
34	NaCl-NaHCO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O, 25°С (3 плоск.) [3]	4	92,05	7,95	0	0			43
			54,07	45,93	0	0			
			99,43	0,57	0	0			
35	NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при -10 °С(2 плоск.) [3]	4	93,34	6,21	0,44	0,44			66
			96,21	2,74	1,04	1,04		0,82	
Системы с присутствием твердых растворов									
36	KCl-RbCl-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °С [3]	4	83,38	13,4	3,22	3,22			46
37	NaCl-KCl-NH <sub>4</sub> Cl-H <sub>2</sub> O при 15 °С [3]	4	46,46	32,95	20,59	20,59		3,91	
Системы с образованием химических соединений									
38	NaCl-NaBO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O при 20 °С [3]	4	70,88	27,45	2,97	2,97		6,23	54
39	NaCl-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaBO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 35 °С [3]	4	62,19	37,81	0	0		3,86	57
40	NaBr-KBr-MgBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °С [3]	4	97,42	2,58	0	0			60
41	NaCl-MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O при 25 °С [3]	4	62,15	37,85	0	0		3,32	63
Системы без стабильной диагонали, с гидролизом и т. п.									
42	NaCl – Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl – NaHCO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O, 10 °С, [9]	4	85,23	13,72	1,05	1,05			
43	то же при 25 °С, [3]	4	96,78	3,00	0,22	0,22			

№	Водно-солевая система	Комп.	Факторы, %			Мера непл., %	Расст. от эвт. до плос- кости, % мас.		Стр.
			1	2	3		Орт. h <sub>2</sub>	Ироекц. в H <sub>2</sub> O, h <sub>1</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44	Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl – NaHCO <sub>3</sub> – Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> – [Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O (выделяется и теряется CO <sub>2</sub> ) при 10 °С, [9]	5	63,44	28,20	7,64	8,35			
45	то же при 25 °С (выдел. и теряется CO <sub>2</sub> ), [9]	5	54,47	40,88	3,64	4,65			
46	Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl – KHCO <sub>3</sub> – Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O, 10°С	4	93,00	5,74	1,26	1,26			
47	KCl – Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl – KHCO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O при 10°С	4	81,64	12,73	5,63	5,63			
48	NaCl–Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O при 25°С (обр. ин- конгруэнтн. хим. соед., 3 двойн. эвтон., 2 двойн. перитон.; 2 тройн. перитон., тройн. эвтон.) [3], [9]	4	57,39	39,75	2,86	2,86			
49	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> – NH <sub>4</sub> Cl – (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl – H <sub>2</sub> O, 60°С (монотектич. типа, выделяется и теряется NH <sub>3</sub> ), [9]	5	68,47	26,07	5,26	5,46			
50	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> – NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl – H <sub>2</sub> O (выдел. и теряется NH <sub>3</sub> ) при 20°С	4				2,9*			
51	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> – Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl – NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O (выдел. и теряется NH <sub>3</sub> ) при 25°С	4				2,8*			

# Расстояние между спрогнозированной эвтоникой и определённой экспериментально.

\* Применён метод наименьших квадратов для построения близкой к точкам плоскости.

@ Без учёта неточно определённой эвтоники (точки 1–11 табл. 70).

## Послесловие

Свойство плоскостности линий моновариантного равновесия было открыто совместно В. Л. Чечулиным и С. А. Мазуниным в январе 2010 года, когда Чечулин В. Л. обработал данные по этим линиям методом главных компонент для снижения размерности их представления. Впоследствии С. А. Мазунин предложил метод прогнозирования эвтоники по эвтоникам оконтуривающих систем (см. главу 5). М. С. Моисеенков выполнил иллюстрации и расчеты в §8–§9.

Отзывы о содержании книги направлять авторам на электронную почту [chchulinvl@mail.ru](mailto:chchulinvl@mail.ru) , [smazunin@psu.ru](mailto:smazunin@psu.ru).

## Список литературы

1. Айвазян С. А., Мхтитарян В. С. Основы эконометрики, М.: Юнити, 2001.— 656 с.
2. Здановский А. Б. и др. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, т. 1, Трехкомпонентные системы, Л.: Госхимиздат, 1953.— 671 с.
3. Здановский А. Б. и др. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, т. 2, Четырёхкомпонентные и более сложные системы, Л.: Госхимиздат, 1954.— 1272 с.
4. Ильин В. А., Позняк Э. Г. Аналитическая геометрия: Учебник для университетов. 4-е изд. доп., М.: Наука, 1988.— 224 с.
5. Кистанова Н. С. Новый подход к изучению фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах // дисс. ... канд. хим. наук (02.00.01 — неорганическая химия), науч. рук. д-р. хим. наук Мазунин С. А., 2011.
6. Курнаков Н. С. Избранные труды. В 3 т. / Н. С. Курнаков; Академия наук СССР.— М.: Академия наук СССР, 1960. Т. 1.— 595 с.
7. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ / под ред. В. Я. Аносова и М. А. Ключко. 4-е изд. доп. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940.— 562 с.
8. Курнаков Н. С. Непрерывность химических превращений вещества // Успехи физических наук, 1924, Т. 4, вып. 6. С. 339–356.
9. Мазунин С. А. Основы физико-химического анализа. Часть 2. Многокомпонентные водно-солевые системы. Пермь, Изд-во ПГУ, 2000.— 252 с.
10. Мазунин С. А., Фролова С. И., Кистанова Н. С., Прогнозирование составов многократно насыщенных невариантных растворов // IX Междунар. Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: 5–9 июля 2010 г. — Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2010. — С. 52.
11. Мазунин С. А., Чечулин В. Л. Об одном свойстве многократно насыщенных растворов // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тезисы докладов. Пермь, 2010. С. 85.
12. Мазунин С. А., Панасенко В. А., Зубарев М. П., Мазунина Е. Л. Изучение растворимости в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  при 15, 20, 25 и 30°C // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. №6. С. 999–1007.
13. Мазунин С. А. и др. Растворимость в системе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$  –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 25 и 40°C // Журнал прикладной хи-

мии. 1992. Т. 65. № 2. С. 452.

14. Мазунин С. А. и др. Изолинии коэффициента использования натрия в четверной взаимной системе  $(C_2H_5)_2NH \cdot H_2CO_3 + NaCl = (C_2H_5)_2NH \cdot HCl + NaHCO_3 - H_2O$  и влияние температуры на максимальный выход гидрокарбоната натрия // Журнал прикладной химии. 1992. Т. 65. № 3. С. 717.

15. Мазунин С. А. и др. Растворимость в системе  $Na^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+$  //  $HCO_3^-$ ,  $Cl^- - H_2O$  при  $25^\circ C$  // Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. №9. С. 1576–1585.

16. Мазунин С. А. и др. Растворимость в системе  $(C_2H_5)_2NH + 2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + (C_2H_5)_2NH \cdot H_2CO_3 - H_2O$  при  $20^\circ C$  // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 64. № 10. С. 2175–2160.

17. Мазунин С. А. и др. Растворимость в системе  $Na^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+$  //  $HCO_3^-$ ,  $Cl^- - H_2O$  при  $10^\circ C$  // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. №4. С. 669–679.

18. Мазунин С. А., Панасенко В. А. Растворимость в системе  $NaCl - (C_2H_5)_2NH - H_2O$  при  $50^\circ C$  // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №11. С. 1912–1913.

19. Мазунин С. А., Чечулин В. Л., Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония // монография. Пермь. Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та. 2012.— 114 с.

20. Маслов С. А. Проверка нового коллигативного свойства многократно насыщенных растворов четырех- и более компонентных водно-солевых систем, содержащих ионы натрия / дипломная работа, Пермь, ПГНИУ. 2011 (научн. рук. Чечулин В. Л.).

21. Розенфельд Б. А. Многомерные пространства, М.: Наука, 1966.— 648 с.

22. Прикладная статистика: Классификации и снижение размерности: справ. изд. / С. А. Айвазян, В. М. Бухштабер, И. С. Енюков, Л. Д. Мешалкин; под ред. С. А. Айвазяна.— М.: Финансы и статистика, 1989.— 607 с.

23. Халезов А. А. Проверка нового коллигативного свойства многократно насыщенных растворов четырех- и более компонентных водно-солевых систем, содержащих ионы калия / дипломная работа, Пермь, ПГНИУ, 2011 (научн. рук. Чечулин В. Л.).

24. Чечулин В. Л. К философии истории химии // Вестник Перм. ун-та. Сер. Философия. Психология. Социология, 2011. Вып. 4 (8). С. 38–43.

25. Чечулин В. Л. Об ограничениях 2-мерного представления пространства состояний многокомпонентных систем // Университетские исследования (электронный журнал), 2010 (раздел: химия)

URL: [http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/61\\_18171.doc](http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/61_18171.doc)

26. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О способе визуализации состояний многокомпонентных водно-солевых систем // Университетские исследования (электронный журнал), 2010 (раздел: химия)  
URL: [http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/68\\_39409.doc](http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/68_39409.doc)
27. Чечулин В. Л. Об одном варианте доказательства 4-раскрашиваемости плоских графов // Вестник ПГУ. Сер. Математика. Механика. Информатика. 2006. №4(4). С. 86–87. (Прореферировано в РЖ Математика за 2007 г.).
28. Чечулин В. Л. Об упорядоченных структурах в теории множеств с самопринадлежностью // Вестник ПГУ, Сер. Математика. Механика. Информатика. 2008. № 4. С. 37–45.
29. Чечулин В. Л. Теория множеств с самопринадлежностью (основания и некоторые приложения) / монография, Пермь. Изд-во Перм. гос. ун-та. 2010.– 100 с. URL: <http://elibrary.ru/item.asp?id=15267103>
30. Чечулин В. Л. К методологии построения теории растворимости // IX Междунар. Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тезисы докладов. Пермь. 2010. С. 84.
31. Чечулин В. Л. К вероятностному описанию многократно насыщенных растворов в многокомпонентных водно-солевых системах // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, тезисы докладов, Пермь, 2010, с. 86.
32. Чечулин В. Л., Маслов С. А., Халезов А. А. Зависимость меры неплоскостности линий моновариантного равновесия от изменения температуры в системе  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  // Университетские исследования (электронный журнал), 2011 (раздел: химия)  
URL: [http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/398\\_18223.doc](http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/398_18223.doc)
33. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О плоскостности координат точек моно- и невариантных равновесий в 4-х и более компонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 3. С. 152–154.
34. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О плоскостности моно- и невариантных равновесий как коллигативном свойстве многократно насыщенных водных растворов // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. №2. С. 202–204.
35. Чечулин В. Л., Моисеенков М. С. О близости эвтоники (невариантного раствора) к плоскости, построенной на оконтуривающих эвтониках, в четверных водно-солевых системах // Вестн. Перм. ун-та. Сер. Химия, 2012. №2.
36. *Chechulin V. L., Mazunin S. A. Planarity of Mono- and Non-Variant Equilibria as the Colligative Property of Multicomponent Saturated Water Solutions // Russian Journal of General Chemistry, 2012, Vol. 82. № 2. p. 199–*

201.

37. Mazunin S. A., Panasenko V. A., Zubarev M. P., Mazunina E. L. Solubilities in the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  System at 15, 20, 25, and 30°C // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1999. Vol. 44, №. 6, p. 937–945.

38. Mazunin S. A., Zubarev M. P., Panasenko V. A. Solubilities at 25°C in the  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2000. Vol. 45. №. 9. p. 1441–1450.

39. Mazunin S. A., Zubarev M. P., Panasenko V. A. Solubilities at 10°C in the  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2001. Vol. 46. №. 4. p. 589.

## Предметный указатель

гиперплоскость, 7

плоскостность

    обоснование, 13

    формулировка, 10

принцип

    непрерывности, 6

    соответствия, 6

расстояние

    до проекции, 25

    ортогональное, 25

теорема

    о плоскости, 8

    о размерности, 9

*Научное издание*

**Чечулин Виктор Львович  
Мазунин Сергей Александрович  
Моисеенков Максим Сергеевич**

**ПЛОСКОСТНОСТЬ ЛИНИЙ  
МОНОВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ  
В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ  
И ЕЁ ПРИЛОЖЕНИЕ**

МОНОГРАФИЯ

Корректор *Пермякова Е. Н.*  
Редактор *Петрова Н. Е.*  
Компьютерная вёрстка *Чечулина В. Л.*

Подписано в печать 28.06.2012. Формат 60x84/1/16.  
Усл. печ. л. 6,74. Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_

Редакционно-издательский отдел  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614990. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614990. Пермь, ул. Букирева, 15