

На правах рукописи



УСМОНОВ МУХАММАДСАЛИМ БОЗОРОВИЧ

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В
СИСТЕМЕ Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O ПРИ 0 И 25 °С**

02.00.01- неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук**

ДУШАНБЕ – 2015

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни

Научный руководитель:

Солиев Лутфулло

заслуженный деятель науки и техники РТ,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Рахимова Мубаширхон,

доктор химических наук, профессор
кафедры физической и коллоидной химии
Таджикского национального университета

Сабуров Мухидин Икромович,

кандидат химических наук, доцент
кафедры общей химии и методики её
преподавания Худжандского университета
им. академика Б. Гафурова

Ведущая организация:

Кафедра общей и неорганической химии
Таджикского технического университета
им. академика М. Осими

Защита диссертации состоится «01» апреля 2015 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 0.47.003.02 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www/chemistry.tj

Автореферат разослан « _____ » _____ 2015 г.

Учений секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Гульчера Файзиевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Многокомпонентные системы лежат в основе многих природных и технических объектов, являющихся предметом исследования химии, петрологии, минералогии, металлургии и других наук. Известным приёмом исследования многокомпонентных химических систем является физико-химический анализ, который позволяет устанавливать взаимодействие между их составными частями (компонентами) с последующим построением их диаграмм состояния.

Изучение сложных водно-солевых систем является одной из актуальных задач неорганической химии. Оно необходимо для установления закономерностей состояния фазовых равновесий и растворимости в них, которые определяют оптимальные условия переработки полиминерального природного и сложного технического сырья.

Данная диссертационная работа, кроме научно-теоретического значения полученных результатов, имеет большое прикладное значение. Они необходимы для разработки оптимальных условий переработки природного и технического сырья, содержащего сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция, в том числе жидкие отходы производства алюминия.

Диссертационная работа выполнена согласно плану НИР «Определение фазовых равновесий в многокомпонентной системе из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия» (№ ГР 0109 ТД 809).

Целью данной работы является определение возможных фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёхкомпонентных систем при 0 и 25 °С, построение их замкнутых фазовых диаграмм методом трансляции и изучение растворимости в их нонвариантных точках.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- определено состояние изученности исследуемой пятикомпонентной и составляющих её четырёх- и трёхкомпонентных систем;
- на основании данных о фазовых равновесиях в трёх- и четырёхкомпонентных системах, с использованием метода трансляции определены фазовые равновесия в составляющих четырёх- и пятикомпонентных системах с последующим построением их диаграмм фазовых равновесий;
- построенные диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных фаз (для четырехкомпонентных систем) и совместной кристаллизации двух фаз (для пятикомпонентной системы);
- по результатам экспериментального определения растворимости построены диаграммы исследованных четырёхкомпонентных систем.

Научная новизна:

- с использованием метода трансляции определены возможные фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$,

составляющих её четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaF--H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F--H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{F--H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С с последующим построением их замкнутых фазовых диаграмм;

- построенные диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации отдельных равновесных фаз (для четырехкомпонентного уровня) и совместной кристаллизации двух фаз (для пятикомпонентного уровня);

- изучена растворимость в системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F--H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С, в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С и на основании полученных данных впервые построены их диаграммы.

Практическая значимость работы:

- обнаруженные с использованием метода трансляции фазовые равновесия могут служить справочным материалом;

- установленные закономерности фазовых равновесий могут быть научной основой для разработки оптимальных условий переработки природного полиминерального и технически сложного сырья (отходов производства), содержащих сульфаты, карбонаты, фториды натрия и кальция.

Выносимые на защиту основные положения диссертационной работы:

- результаты определения фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaF--H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F--H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{F--H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С методом трансляции, а также построенные их диаграммы;

- результаты определения фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F--H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С методом трансляции, а также её диаграмма;

- результаты изучения растворимости в четырехкомпонентных системах $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F--H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С; $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С, а также их диаграммы.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы докладывалось на ежегодных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного педагогического Университета им.С.Айни (Душанбе, 2008 – 2014); Республиканской конференции, посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе - 2010); Республиканской научной конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70 – летию доктора химических наук, профессора Азизкуловой О. А. (Душанбе – 2011); Республиканской конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», посвященной 20 – летию Таджикского технического университета им. М.С.Осими (Душанбе – 2011); Республиканской конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных

технологий в Таджикистане», посвященной 80 – летию ХГУ им. ак. Б.Гафурова и 80 – летию факультета биологии и химии (Худжанд – 2012); Второй международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Донецк – 2012); Третьей международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород – 2013); VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии» (Донецк – 2013); Международной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан – Уде – 2014); Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделия» (Душанбе - 2014).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 статей в т.ч. 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 11 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке, обобщении и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и публикации научных статей.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 126 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4-х глав и выводов, содержит 39 рисунков и 38 таблиц, список цитируемой литературы включает 111 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, цели и задачи исследования, раскрыто основное содержание диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены основные методы исследования многокомпонентных систем, состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем.

Во второй главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 0 °С.

В третьей главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 25 °С.

Четвёртая глава посвящена экспериментальному изучению растворимости в неинвариантных точках четырехкомпонентных систем: $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С, $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С.

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

Приняты следующие условные обозначения: Гп – гипс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Сц - кальцит CaCO_3 ; Гб - глауберит $\text{CaSO}_4\cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; Мб - мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Во – вильомит NaF ; Шр–шейрерит $\text{NaF}\cdot \text{NaSO}_4$; Фо –

флюорит CaF_2 ; $\text{C} \cdot 10$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Гл – гейлюссит – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1.1. Методы исследования многокомпонентных систем

Закономерности фазовых равновесий в химических системах являются теоретической основой всех технологических процессов, связанных с переработкой природного и технического сырья. Основным методом изучения химических систем является физико-химический анализ, позволяющий устанавливать взаимодействие между их составными частями (компонентами) с последующим построением соответствующих диаграмм состояния (растворимости, плавкости) или диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов). Системы, содержащие до четырёх компонентов, изображаются геометрическими фигурами в пространстве, то есть фигурами реального пространства. При увеличении числа компонентов более четырёх для изображения системы фигуры трехмерного реального пространства не приемлемы.

Следует отметить, что с увеличением числа компонентов растёт также и число геометрических образов (нонвариантных точек, моновариантных кривых, дивариантных полей). Изобилие геометрических образов в системе приводит к уменьшению различия в составе равновесной жидкой фазы, что усложняет их экспериментальное определение. Увеличение числа компонентов в химических системах также усложняет их диаграммы и становится невозможным изображение этих диаграмм в области всего состава системы на одном чертеже.

В методологии физико-химического анализа многокомпонентных систем (триангуляции, сингулярных звёзд, фазовых единичных блоков, минимизации термодинамического потенциала, графоаналитических и др.) существует ряд основных направлений. Однако, все они имеют ограничения в своём применении, связанные с размерностью геометрических фигур реального пространства, необходимости образования новых фаз, наличии математического аппарата для точных термодинамических расчётов и т. д. Вместе с тем, в связи с введением в теорию и практику физико-химического анализа принципа совместимости, появились новые возможности исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

Согласно принципу совместимости при построении диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов) имеет место совмещение элементов строения n и $(n+1)$ компонентных систем в одной диаграмме. Исходя из принципа совместимости и свойств геометрических образов n -компонентных систем, увеличивать свою размерность при переходе в $(n+1)$ компонентную, разработан широко известный и апробированный метод прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах - метод трансляции. Согласно методу трансляции геометрические образы n компонентных систем, транслируясь на уровень $(n+1)$ компонентного состава, трансформируются и, согласно законам топологии, с соблюдением правила

фаз Гиббса, взаимно пересекаясь, образуют элементы строения системы на этом уровне компонентности.

Нами для исследования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O использован метод трансляции.

1.2. Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,F – H₂O и состояние её изученности при 0 и 25 °С

Исследуемая пятикомпонентная система включает следующие четырехкомпонентные: Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O; Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O; Na,Ca//SO₄,F-H₂O и Na,Ca//CO₃,F-H₂O и трёхкомпонентные: Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O; Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-H₂O; Na₂SO₄-NaF-H₂O; Na₂CO₃-NaF-H₂O; CaSO₄-CaF₂-H₂O; CaCO₃-CaF₂-H₂O; Na₂SO₄-CaCO₃-H₂O и NaF-CaF₂-H₂O системы.

Как показывают литературные данные, пятикомпонентная система Na,Ca//CO₃,CO₃,F-H₂O не исследована вообще. Из пяти четырехкомпонентных систем исследована только одна: Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O при 0 и 25 °С методом растворимости. Однако для них не построены диаграммы растворимости и фазовых равновесий (фазовые комплексы).

Из трёхкомпонентных систем достаточно хорошо исследованы при 0 и 25 °С следующие системы: Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O, Na₂SO₄-NaF-H₂O и Na₂CO₃-NaF-H₂O. Трёхкомпонентная система Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O исследована при 25°С, трёхкомпонентная система Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O - при 0 °С. Трёхкомпонентные системы CaSO₄-CaF₂-H₂O, CaCO₃-CaF₂-H₂O, NaF-CaF₂-H₂O и Na₂SO₄-CaCO₃-H₂O не исследованы вообще. Для этих трех не исследованных систем строение принято нами как простое эвтоническое. Сведения о состоянии изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O, составляющих её четырёх- и трёхкомпонентных систем представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состояние изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O и составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем при 0 и 25 °С

№ п/п	Системы	Компонентность	Изотерма	
			0 °С	25 °С
1	2	3	4	5
1.	Na,Ca //SO ₄ ,CO ₃ ,F-H ₂ O	5	-	-
2.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaF-H ₂ O	4	+	+
3.	CaSO ₄ -CaCO ₃ -CaF ₂ -H ₂ O	4	-	-
4.	Na,Ca //SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	4	-	-
5.	Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O	4	-	-
6.	Na,Ca//CO ₃ ,F-H ₂ O	4	-	-
7.	CaSO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	-	-
8.	Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	-	+
9.	CaSO ₄ -CaF ₂ -H ₂ O	3	-	-

1	2	3	4	5
10.	CaCO ₃ -CaF ₂ -H ₂ O	3	-	-
11.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	3	+	+
12.	Na ₂ SO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	-	-
13.	Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	3	+	+
14.	Na ₂ SO ₄ -NaF-H ₂ O	3	+	+
15.	Na ₂ CO ₃ -NaF-H ₂ O	3	+	+
16.	NaF-CaF ₂ -H ₂ O	3	-	-

2.1. Равновесные твёрдые фазы геометрических образов пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O и её четырёхкомпонентных систем при 0 °С, установленных методом трансляции

Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O включает трехкомпонентные системы: Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O; Na₂SO₄-NaF-H₂O и Na₂CO₃-NaF-H₂O, для которых при 0 °С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Мб+С·10, Мб+Во и С·10+Во. Сочетание (трансляция) этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну четверную неинвариантную точку (E_1^4) с равновесными твёрдыми фазами Мб+С·10+Во, где E – неинвариантная точка, нижний индекс – порядковой номер точки, верхний индекс – компонентность системы.

Четырёхкомпонентная система CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O включает трехкомпонентные системы: CaSO₄-CaCO₃-H₂O; CaSO₄-CaF₂-H₂O и CaCO₃-CaF₂-H₂O, для которых при 0 °С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Гп+Сц; Гп+Фо и Сц+Фо. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну четверную неинвариантную точку (E_2^4) с равновесными твёрдыми фазами Гп+Сц+Фо.

Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO₄,F-H₂O включает трехкомпонентные системы: Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; Na₂SO₄-NaF-H₂O; CaSO₄-CaF₂-H₂O и NaF-CaF₂-H₂O. Для них при 0 °С характерны по одной неинвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава они дают две четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_3^4 = \text{Мб+Во+Фо}$ и $E_4^4 = \text{Мб+Фо+Гп}$.

Четырёхкомпонентная система Na, Ca//SO₄, CO₃-H₂O включает трехкомпонентные системы: Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O; Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-H₂O. Для первой системы характерны две неинвариантные точки, а для трех остальных – по одной неинвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава эти тройные неинвариантные точки дают следующие четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_5^4 = \text{Мб+Гп+С·10}$; $E_6^4 = \text{Гп+С·10+Гл}$ и $E_7^4 = \text{Гп+Гл+Сц}$.

Четырёхкомпонентная система Na,Ca//CO₃,F–H₂O включает трехкомпонентные системы: Na₂CO₃–CaCO₃–H₂O; Na₂CO₃–NaF–H₂O; CaCO₃–CaF₂–H₂O и NaF–CaF₂–H₂O, для которых при 0 °С характерно по одной невариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: С·10+Гл; Сц+Гл; Во+Фо, С·10+Фо и Сц+Фо. Трансляция этих невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт три четверные невариантные точки (E₈⁴, E₉⁴ и E₁₀⁴) с равновесными твёрдыми фазами: E₈⁴ = С·10+Во+Гл, E₉⁴ = Гл+Во+Фо и E₁₀⁴ = Гл+Сц+Фо.

Обнаруженные методом трансляции невариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °С приведены в таблице 2.

Таблица 2

Четверные невариантные точки системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °С

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ –Na ₂ CO ₃ –NaF–H ₂ O	E ₁ ⁴	Во+Мб+ С·10
CaSO ₄ –CaCO ₃ –CaF ₂ –H ₂ O	E ₂ ⁴	Гп+Сц+Фо
Na,Ca//SO ₄ ,F–H ₂ O	E ₃ ⁴	Во+Мб+Фо
	E ₄ ⁴	Гп+Мб+Фо
Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ –H ₂ O	E ₅ ⁴	Гп+Мб+С·10
	E ₆ ⁴	Гп+С·10+Гл
	E ₇ ⁴	Гп+Сц+Гл
Na,Ca//CO ₃ ,F–H ₂ O	E ₈ ⁴	Во+С·10+Гл
	E ₉ ⁴	Во+Фо+Гл
	E ₁₀ ⁴	Сц+Фо+Гл

На основании представленных данных построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава. На рисунке 1а левая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а рисунке 1б - её схематический вид после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.

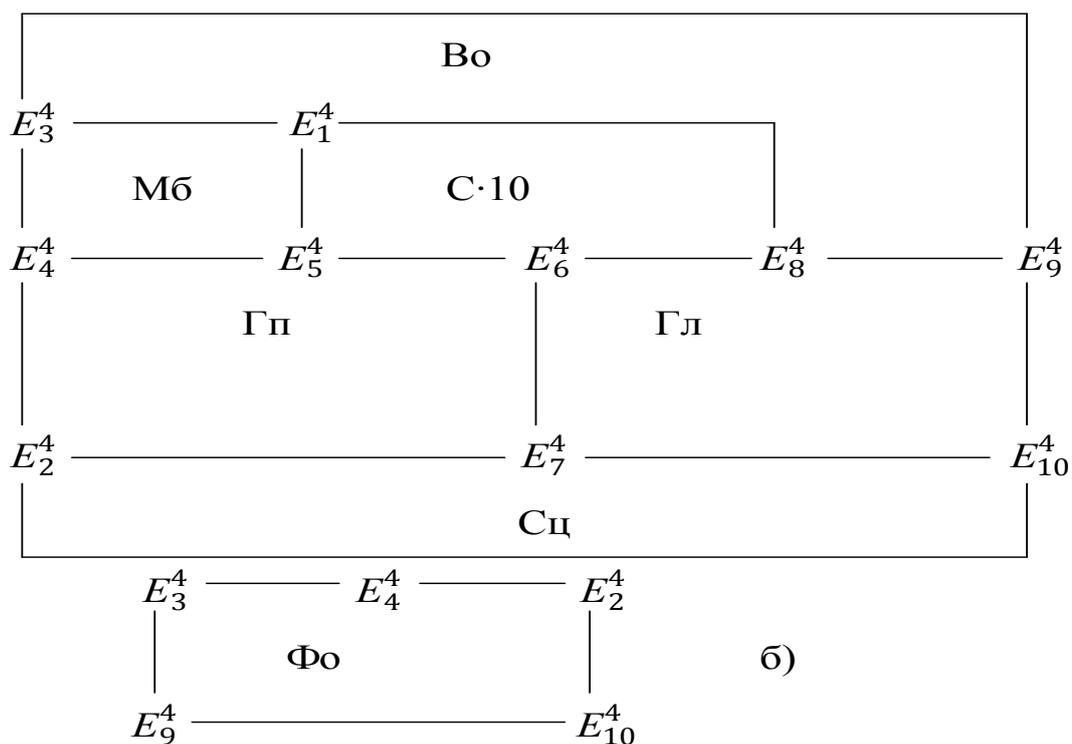
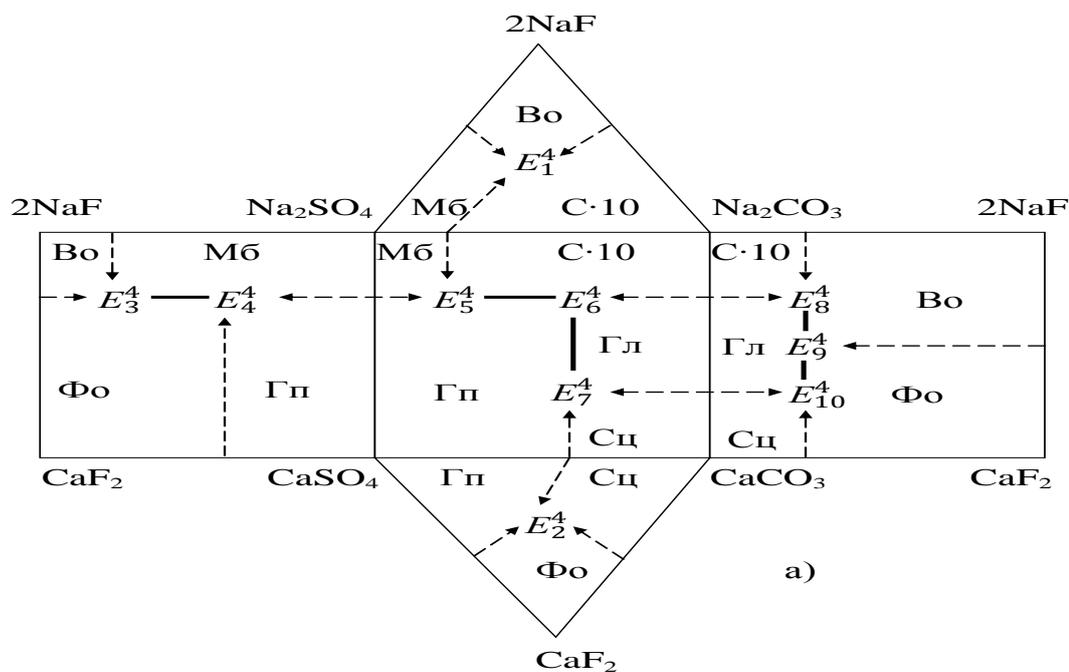


Рисунок 1. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава:

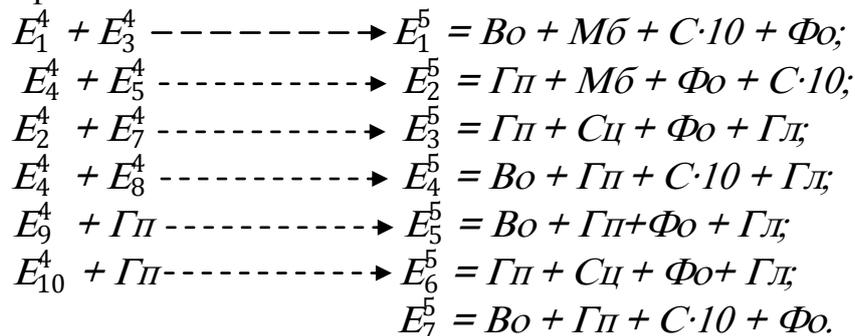
а) в виде «развёртки» призмы, б) схематически.

Диаграмма (рис.1б) в дальнейшем может служить основой (матрицей) для нанесения на неё элементов строения исследуемой системы на уровне пятикомпонентного состава. Как видно из рисунка 1, для системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие семи дивариантных полей (поля кристаллизации

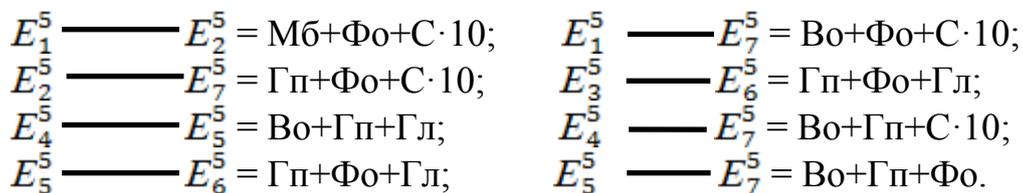
индивидуальных твёрдых фаз), восемнадцати моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и десяти нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

2.2. Система Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O

Для прогнозирования фазовых равновесий в указанной пятикомпонентной системе при 0 °С методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в нонвариантных точках четырёхкомпонентных систем (табл.2.). При трансляции нонвариантных точек четырёхкомпонентных систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятерные нонвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



По полученным данным построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °С, (рис.2.), на котором тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава и характерные им равновесные твёрдые фазы (рис.1.). Пунктирные линии обозначают моновариантные кривые, образованные при трансляции соответствующих нонвариантных точек уровня четырёхкомпонентного состава и характеризующий их фазовый состав осадков, который идентичен фазовому составу этих нонвариантных точек (табл.2.). Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятерными нонвариантными точками, и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



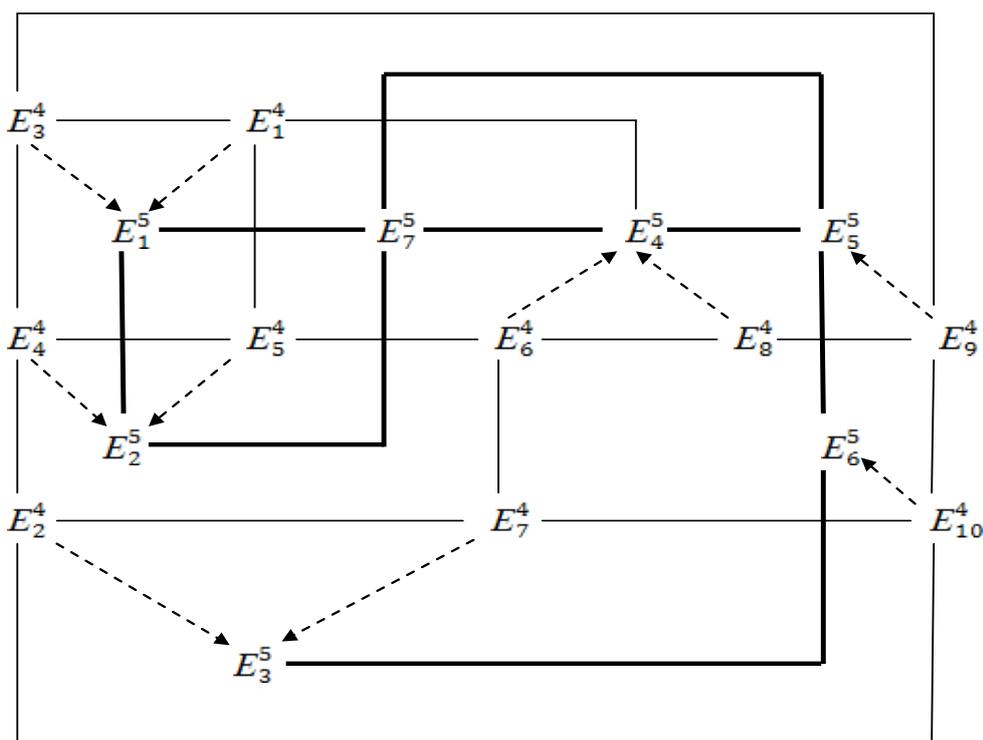


Рисунок 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, Ca/SO₄, CO₃, F–H₂O при 0 °C на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции.

3.1. Равновесные твёрдые фазы геометрических образов пятикомпонентной системы Na, Ca/SO₄, CO₃, F–H₂O и её четырёхкомпонентных систем при 25 °C, установленных методом трансляции

Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O включает трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄–Na₂CO₃–H₂O; Na₂SO₄–NaF–H₂O и Na₂CO₃–NaF–H₂O. Для второй системы характерны две невариантные точки: Шр+Во и Во+С·10, а для первой и третьей – по одной невариантной точке с равновесными фазами Мб+С·10 и Мб+Шр. В трёхкомпонентной системе Na₂SO₄–NaF–H₂O с повышением температуры до 25 °C появляется новая фаза – смешанная соль Na₂SO₄·NaF, которая известна под названием шейрерит (Шр). Это, согласно одному из основных принципов физико-химического анализа – принципу соответствия, способствует появлению дополнительных геометрических образов. Трансляция тройных невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_1^4 = \text{Мб} + \text{Шр} + \text{С} \cdot 10$ и $E_2^4 = \text{Шр} + \text{С} \cdot 10 + \text{Во}$.

Четырёхкомпонентная система CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O включает трёхкомпонентные системы: CaSO₄–CaCO₃–H₂O; CaSO₄–CaF₂–H₂O и CaCO₃–CaF₂–H₂O, для которых при 25 °C характерно по одной невариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Гп+Сц; Гп+Фо и Фо+Сц. Трансляция этих невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну

четверную невариантную точку с равновесными твёрдыми фазами $E_3^4 = \Gamma_{\text{п}} + \text{Сц} + \Phi_0$.

Четырёхкомпонентная система $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{F-H}_2\text{O}$ включает трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaF-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaF-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CaF}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Для первой и второй трехкомпонентных систем характерно наличие двух невариантных точек с равновесными твёрдыми фазами: $\text{Мб}+\text{Гб}$; $\text{Гб}+\text{Гп}$; $\text{Мб}+\text{Шр}$ и $\text{Шр}+\text{Во}$, соответственно. Для двух других трехкомпонентных систем характерно по одной невариантной точке с равновесными твёрдыми фазами $\text{Во}+\Phi_0$ и $\Phi_0+\text{Гп}$, соответственно. Трансляция перечисленных тройных невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_4^4 = \text{Шр}+\text{Во}+\Phi_0$, $E_5^4 = \text{Гб}+\text{Шр}+\Phi_0$; $E_6^4 = \text{Мб}+\text{Гб}+\text{Шр}$ и $E_7^4 = \text{Гп}+\text{Гб}+\Phi_0$.

Четырёхкомпонентная система $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ включает трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Для первой и второй системы характерны по две невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $\text{Мб}+\text{Гб}$; $\text{Гб}+\text{Гп}$, $\text{С} \cdot 10 + \text{Гл}$ и $\text{Гл}+\text{Сц}$, соответственно. Остальные трехкомпонентные системы являются простыми эвтоническими, и для них характерно по одной невариантной точке с равновесными твёрдыми фазами $\text{Мб}+\text{С} \cdot 10$ и $\text{Гп}+\text{Сц}$. Трансляция тройных невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_8^4 = \text{Мб}+\text{Гб}+\text{С} \cdot 10$, $E_9^4 = \text{С} \cdot 10 + \text{Гл} + \text{Гб}$, $E_{10}^4 = \text{Гб} + \text{Гп} + \text{Сц}$ и $E_{11}^4 = \text{Гб} + \text{Гл} + \text{Сц}$.

Четырёхкомпонентная система $\text{Na, Ca//CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ включает трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaF-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$. Для первой системы характерны две невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $\text{С} \cdot 10 + \text{Гл}$ и $\text{Сц} + \text{Гл}$. Для остальных характерно по одной невариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: $\text{С} \cdot 10 + \text{Во}$; $\text{Сц} + \Phi_0$ и $\text{Во} + \Phi_0$. Трансляция этих тройных невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт три четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_{12}^4 = \text{С} \cdot 10 + \text{Гл} + \text{Во}$, $E_{13}^4 = \text{Гл} + \text{Во} + \Phi_0$ и $E_{14}^4 = \text{Сц} + \text{Гл} + \Phi_0$. Методом трансляции обнаружены невариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25 °С (табл.3.)

Таблица 3

Четверные невариантные точки системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25 °С,

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
1	2	3
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	E_1^4	$\text{Мб}+\text{Шр}+\text{С} \cdot 10$
	E_2^4	$\text{Во}+\text{Шр}+\text{С} \cdot 10$
$\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$	E_3^4	$\text{Гп}+\text{Сц}+\Phi_0$

1	2	3
Na,Ca//SO ₄ ,F–H ₂ O	E_4^4	Во+Шр+Фo
	E_5^4	Гб+Шр+Фo
	E_6^4	Гб+Мб+Шр
	E_7^4	Гб+Гп+Фo
Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ –H ₂ O	E_8^4	Гб+Мб+С·10
	E_9^4	Гб+С·10+Гл
	E_{10}^4	Гб+Гп+Сц
	E_{11}^4	Гб+Сц+Гл
Na,Ca//CO ₃ ,F–H ₂ O	E_{12}^4	Во+С·10+Гл
	E_{13}^4	Во+Фo+Гл
	E_{14}^4	Фo+Сц+Гл

На основании представленных данных построена диаграмма фазовых равновесий изученной системы на уровне четырёхкомпонентного состава. Солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы (рис.3а), и её схематический вид после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз (рис.3б).

Как видно указанного рисунка для исследованной системы на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие девяти дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), двадцати одной моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и четырнадцати нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

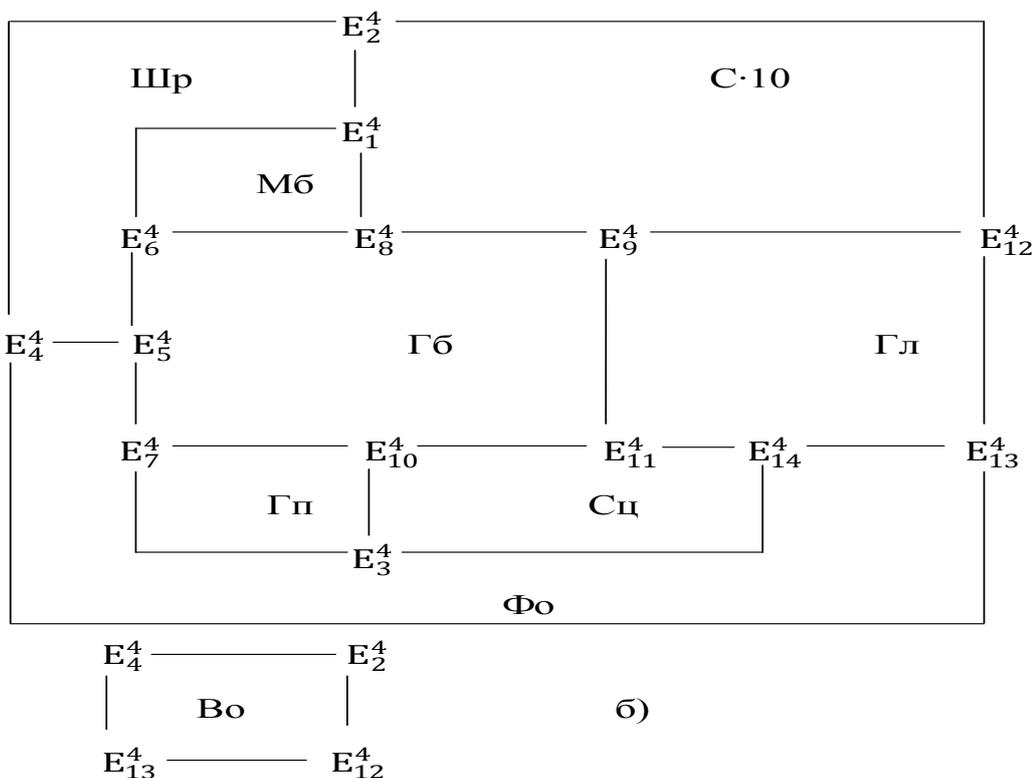
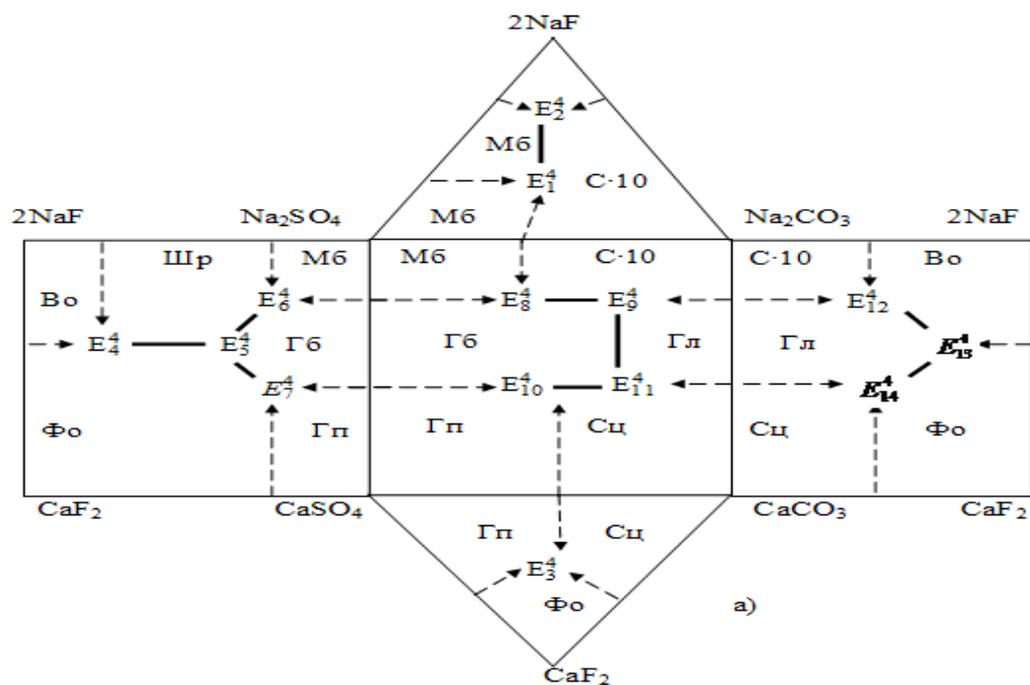
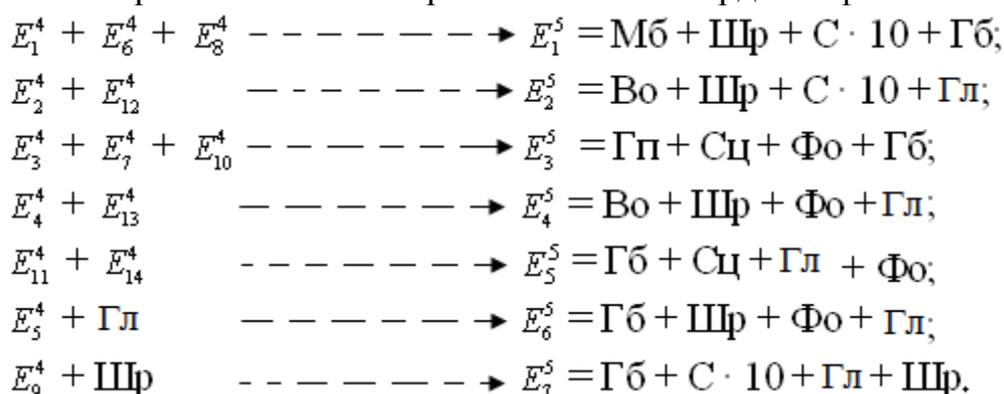


Рисунок 3. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 25 °С на уровне четырёхкомпонентного состава:
 а) в виде «развёртки» призмы, б) схематически.

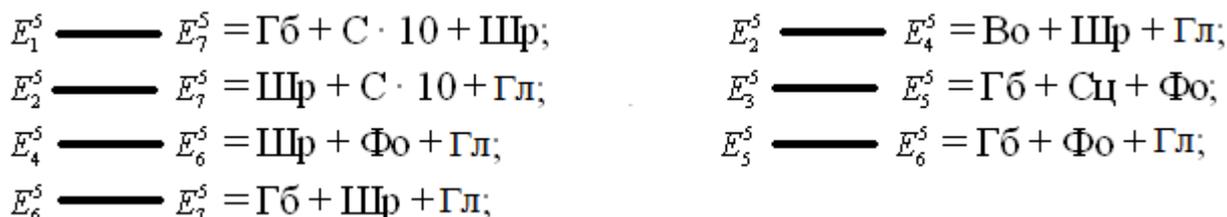
3.2. Система Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 25°С методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в неинвариантных точках четырёхкомпонентных систем (табл.3.). При трансляции неинвариантных точек четырёхкомпонентных

систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятерные инвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной изученной системы (рис.4.). Как и для диаграммы фазовых равновесий изотермы 0 °С (рис.2), тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава, пунктирные линии со стрелками – направления трансляции четверных инвариантных точек, как моновариантные кривые характеризуют равновесия трех твёрдых фаз соответствующих транслируемых четверных инвариантных точек с насыщенным раствором. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятерными точками, которые характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



Анализ построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F – H₂O при 25 °С характерно наличие двадцати двух дивариантных полей, двадцати одной моновариантных кривых и семи инвариантных точек.

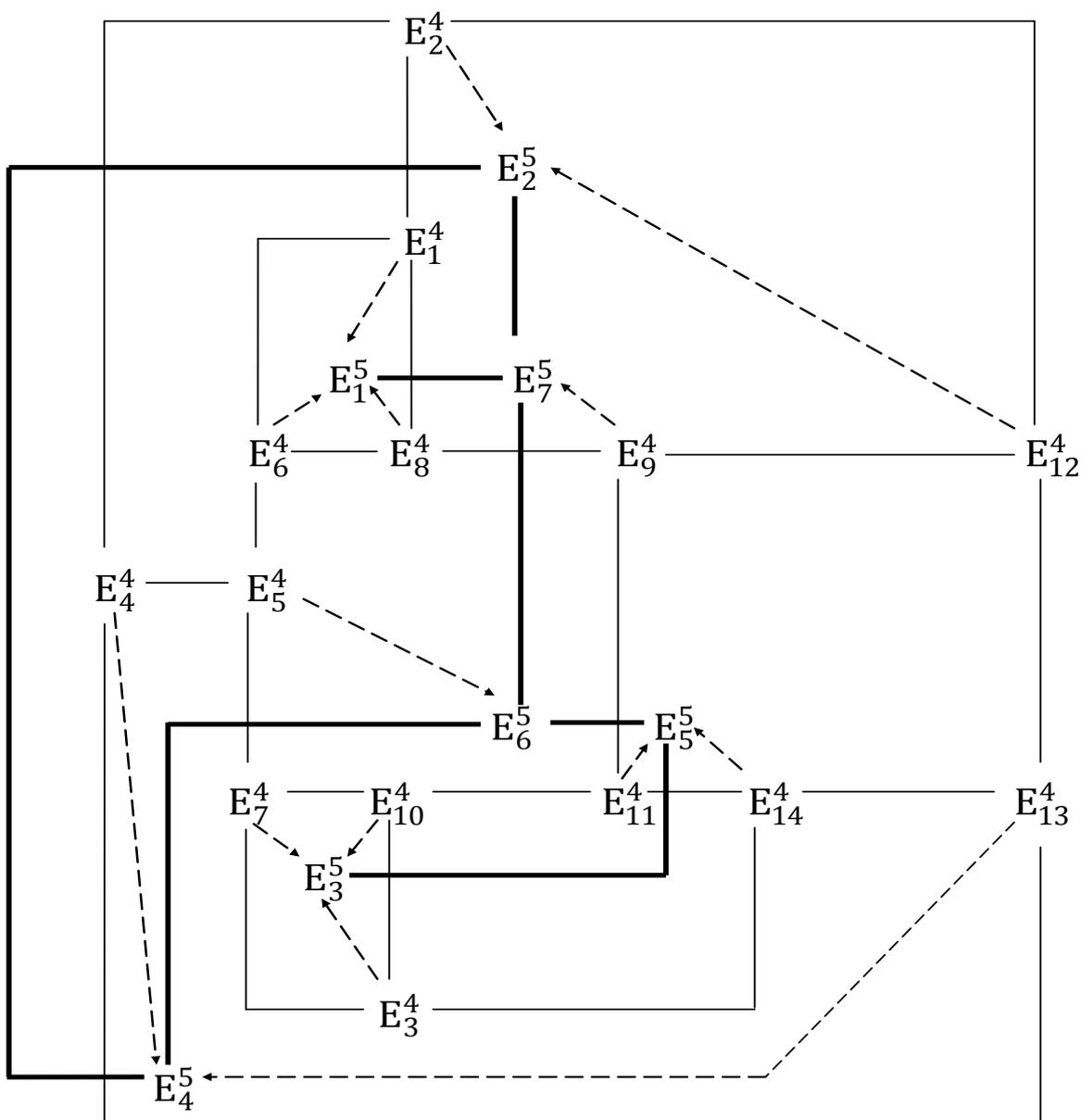


Рисунок 4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 25 °С на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции.

4. Экспериментальное изучение растворимости четырёхкомпонентных систем

Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом трансляции значительно облегчает их экспериментальное исследование, как во времени, так и в экономии материалов, необходимых для проведения эксперимента. Кроме того, предварительное прогнозирование фазовых равновесий на геометрических образах позволит установить возможные оптимальные условия (параметры) реализации последних, что крайне важно при идентификации парагенезов (сосуществования) равновесных твёрдых фаз в многокомпонентных системах.

4.1. Методика определения растворимости в невариантных точках, установленных методом трансляции

Экспериментальное определение положения невариантных точек, установленных методом трансляции, осуществляется несколькими путями. Одним из таких путей является методом донасыщения. Сущность метода заключается в том, что раствор, отвечающий невариантной точке n -компонентной системы, постепенно донасыщается последующей твёрдой фазой, характерной для $(n + 1)$ компонентной системы.

Другой путь состоит в том, что конгломерат равновесных твёрдых фаз с насыщенным этими фазами раствором и характерный для транслируемой невариантной точки n -компонентной системы, смешивают с таковыми другой транслируемой невариантной точкой, которые на уровне $(n+1)$ компонентного состава пересекаются в виде соответствующих моновариантных кривых с образованием невариантной точки уровня $(n+1)$ компонентного состава.

В обоих случаях полученную смесь термостатируют при данной температуре до достижения равновесия, которое контролируется периодическим отбором жидкой фазы на химический анализ и визуально с помощью микроскопа за состоянием равновесных твёрдых фаз. После достижения равновесия анализируют состав насыщенного раствора, равновесного с твёрдыми фазами осадка, и устанавливают координаты невариантной точки $(n+1)$ компонентного уровня исследуемой системы. На основании полученных результатов строят диаграмму растворимости $(n+1)$ компонентной системы.

4.2. Изучение растворимости системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °С

Данная четырёхкомпонентная система при 0 °С не исследована. Нами она изучена методом трансляции и впервые построена её замкнутая фазовая схематическая диаграмма (см. гл. 2.1.3). В связи с исключительным практическим значением состояния фазовых равновесий в ней, в данной работе она изучена также экспериментально.

Составными частями данной четырёхкомпонентной системы являются сульфаты и фториды натрия и кальция, которые при 0 °С кристаллизуются в виде: Na₂SO₄·10H₂O - мирабилит (Мб); CaSO₄·2H₂O - гипс (Гп); NaF – вильомит (Во) и CaF₂ - флюорит (Фо).

Для опытов были использованы следующие реактивы: Na₂SO₄·10H₂O (х.ч); CaSO₄·2H₂O (х.ч); NaF (ч); CaF₂ (ч). Опыты проводили по следующей схеме. Предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими невариантным точкам составляющих исследуемую четырёхкомпонентную систему трехкомпонентных систем: NaF–CaF₂–H₂O; Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O; NaF–Na₂SO₄–H₂O и CaF₂–CaSO₄–H₂O при 0 °С. Затем, исходя из схемы трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырёхкомпонентного состава, приготовленные насыщенные растворы с соответствующими равновесными

твёрдыми фазами перемешивали и термостатировали при 0°C до достижения равновесия.

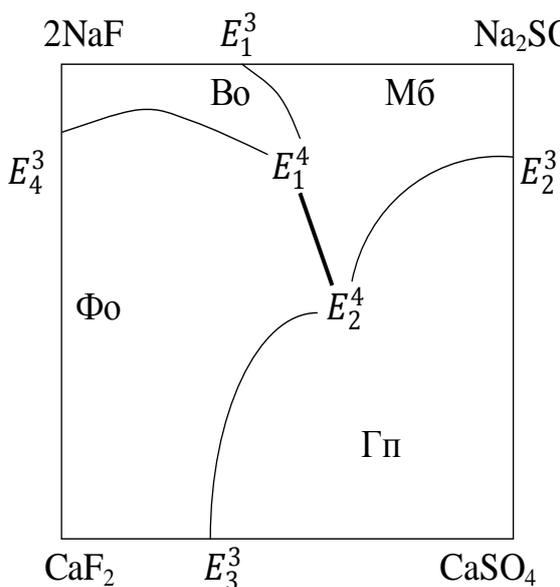
Анализ равновесной жидкой фазы проводили по известным методикам, а фазовый состав осадков устанавливали кристаллооптическим методом (табл.4.). Здесь и далее данные уровня трёхкомпонентного состава - литературные.

Таблица 4

Растворимость в узловых (инвариантных) точках системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%					Фазовый состав осадков
	Na ₂ SO ₄	NaF	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ O	
e ₁	4,76	-	-	-	95,240	Мб
e ₂	-	3,57	-	-	96,43	Во
e ₃	-	-	0,210	-	99,79	Гп
e ₄	-	-	-	0,19	99,81	Фо
E ₁ ³	2,45	3,36	-	-	94,19	Во+Мб
E ₂ ³	3,25	-	0,210	-	96,65	Мб+Гп
E ₃ ³	-	-	0,16	0,33	99,51	Гп+Фо
E ₄ ³	-	2,52	-	0,0210	97,45	Во+Фо
E ₁ ⁴	4,9	2,51	-	0,8	91,8	Мб+Во+Фо
E ₂ ⁴	4,2	-	2,9	1,6	91,3	Мб+Гп+Фо

На основании полученных результатов была построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0°C, солевая часть которой представлена на рис.5.



Как видно из рис.5, поле кристаллизации флюорита (CaF₂) при 0 °С занимает значительный объём, что указывает на его малую растворимость.

Рисунок 5. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °С.

4.3. Изучение растворимости системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25 °С являются: Мб - мирабилит - Na₂SO₄·10H₂O, Гб – глауберит - Na₂SO₄·CaSO₄, Гп – гипс - CaSO₄·2H₂O, Во – вильомит - NaF, Фо – флюорит - CaF₂, Шр – шейерит - Na₂SO₄·NaF.

Для опытов были использованы следующие реактивы: Na₂SO₄·10H₂O (х.ч); CaSO₄·2H₂O (х.ч); NaF (ч); CaF₂ (ч), а соли Na₂SO₄·CaSO₄ и Na₂SO₄·NaF получены согласно литературным источникам. Результаты опытов представлены в таблице 5.

Таблица 5
Растворимость в неинвариантных точках системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас%					Фазовый состав осадков
	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaF	CaF ₂	H ₂ O	
1	2	3	4	5	6	7
e ₁	21,71	-	-	-	78,29	Мб
e ₂	-	0,219	-	-	99,78	Гп
e ₃	-	-	3,77	-	96,23	Во
e ₄	-	-	-	0,052	99,94	Фо
E ₁ ³	21,75	0,197	-	-	78,05	Мб+Гб
E ₂ ³	25,87	0,188	-	-	73,94	Гп+Гб
E ₃ ³	-	-	1,15	0,033	98,81	Во+Фо
1	2	3	4	5	6	7
E ₄ ³	8,67	-	2,35	-	88,98	Во+Шр
E ₅ ³	24,34	-	0,38	-	75,28	Шр+Мб
E ₆ ³	-	0,374	-	0,215	99,41	Гп+Фо
E ₁ ⁴	2,84	0,123	1,74	-	95,27	Мб+Гб+Шр
E ₂ ⁴	1,87	0,024	-	0,080	98,026	Гб+Гп+Фо
E ₃ ⁴	1,12	-	2,31	0,020	96,55	Шр+Во+Фо
E ₄ ⁴	2,83	0,107	5,18	0,029	91,85	Гб +Шр+Фо

На основании представленных данных нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С, солевая часть которой в виде равностороннего четырехугольника представлена на рисунке 6. Из него видно, что поле кристаллизации Фо - флюорита (CaF₂) занимает значительную часть диаграммы растворимости исследованной системы в приведённых условиях, что указывает на её малую растворимость.

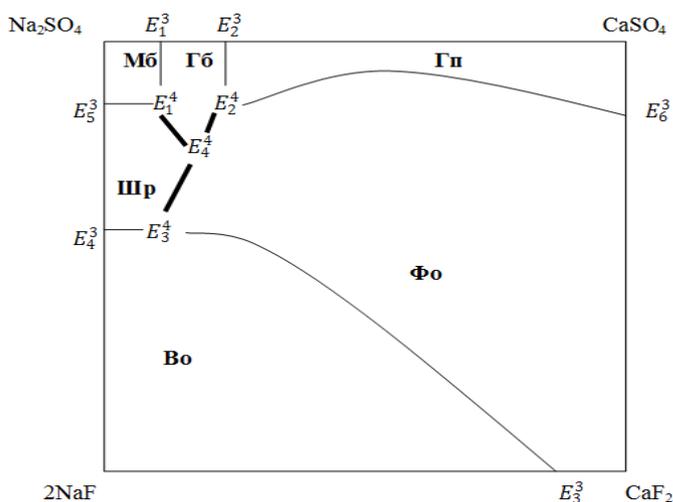


Рисунок 6. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 25 °С.

4.4. Изучение растворимости системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25 °С

Относительно данной системы в литературе отсутствуют сведения о растворимости и фазовых равновесиях.

Рассмотрим результаты исследования растворимости в невариантных точках указанной системы, найденные нами методом трансляции. Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25 °С являются: CaSO₄·2H₂O - гипс (Гп); CaCO₃ – кальцит (Сц) и CaF₂ - флюорит (Фо). Для опытов были использованы следующие реактивы: CaSO₄·2H₂O (х.ч); CaCO₃ (ч); CaF₂ (ч) а результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6

Растворимость в невариантных точках системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас%				Фазовые составы осадков
	CaCO ₃	CaF ₂	CaSO ₄	H ₂ O	
e ₁	-	-	0,219	99,78	Гп
e ₂	-	0,0078	-	99,99	Фо
e ₃	0,0048	-	-	99,99	Сц
E ₁ ³	-	0,322	0,26	99,41	Гп+Фо
E ₂ ³	0,192	0,147	-	99,66	Фо+Сц
E ₃ ³	0,048	-	0,213	99,78	Сц+Гп
E ₁ ⁴	1,68	1,31	2,29	94,72	Гп+Фо+Сц

По полученным данным нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25 °С, солевая часть которой в виде равностороннего треугольника представлена на рисунке 7. Из него видно, что из рис.7, поля кристаллизации

Фо - флюорита (CaF_2) и Сц - кальцита (CaCO_3) занимают значительную часть исследованной системы, что указывает на их малую растворимость.

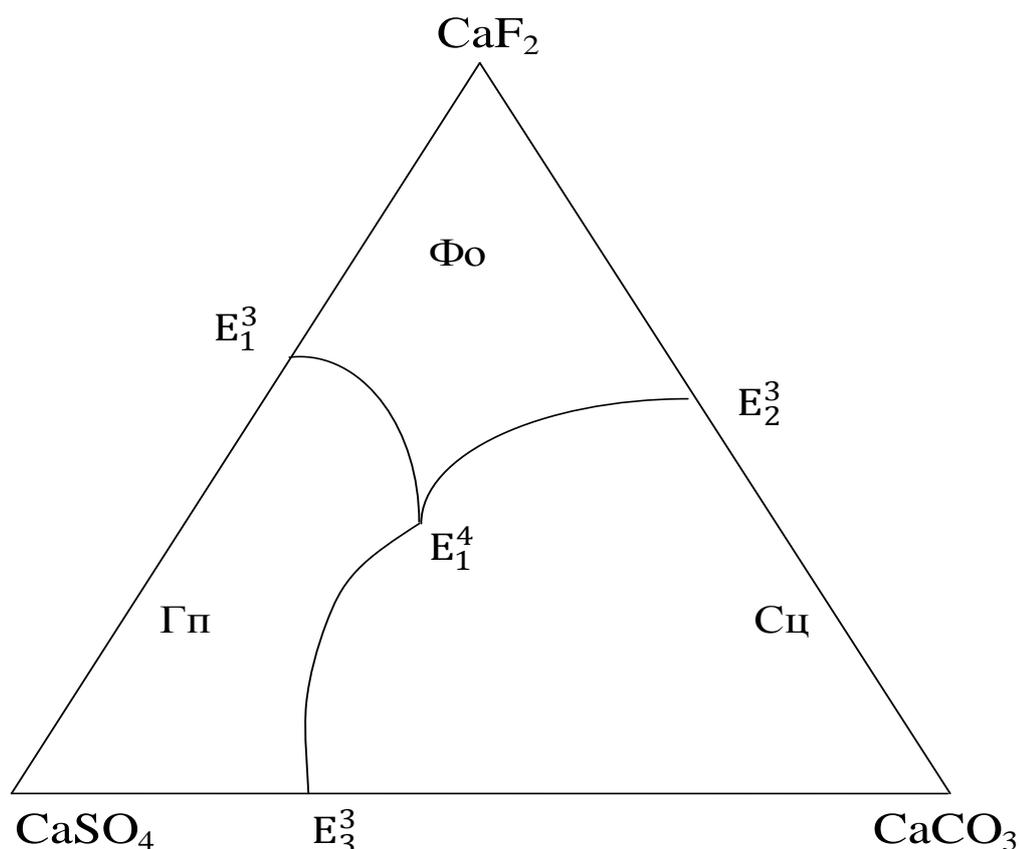


Рис.7. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и $25\text{ }^\circ\text{C}$ методом трансляции.
2. Установлены все возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем. Определено, что для исследуемой пятикомпонентной системы характерно существование следующего количества геометрических образов, соответственно для 0 и $25\text{ }^\circ\text{C}$: дивариантные поля - семнадцать и двадцать два; моновариантные кривые - восемнадцать и двадцать одно; невариантные точки - семь и семь.
3. По полученным методом трансляции данным впервые построены замкнутые фазовые диаграммы пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырехкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и $25\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Установленные методом трансляции фазовые диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных твёрдых фаз для уровня четырехкомпонентного состава и совместной кристаллизации двух фаз для уровня пятикомпонентного состава.
5. Впервые изучена растворимость четырёхкомпонентных систем $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С, $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С и на основании полученных данных построены их диаграммы.
6. Повышение температуры с 0 до 25 °С сопровождается усложнением строения диаграммы растворимости системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-F-H}_2\text{O}$, связанное с образованием новых равновесных твёрдых фаз шейрерита ($\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$) и глауберита ($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4$), что вполне согласуется с основными принципами физико – химического анализа.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // Известия Таджикского отделения международной академии наук высшей школы (ТО МАН ВШ). -2010. № 1. С. 77-81.
2. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-F-H}_2\text{O}$ при 25°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // ДАН Республики Таджикистан. -2010. -Т. 53. № 8. С. 612-616.
3. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // Вестник Таджикского педагогического университета, серия естественные науки. -2010. № 2(36). С. 64-69.
4. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-CO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 25°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // Журн. неорган. химии. -2012. -Т. 57. № 3. С. 510-515.
5. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//CO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 25°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // ДАН Республики Таджикистан. -2011. -Т 54. № 3. С.205-209.
6. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // ДАН Республики Таджикистан. -2011. -Т. 54. № 9. С.754-758.
7. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // Известия Таджикского отделения международной академии наук высшей школы (ТО МАН ВШ). -2012. № 1. С. 86-91.
8. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-CO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0°С / Л. Солиев, **М. Усмонов** // Журн. неорган. химии. -2013. -Т. 58. № 4. С.530-534.
9. **Усмонов, М.** Растворимость в системе $\text{Na,Ca//SO}_4\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0°С / **М. Усмонов**, Л. Солиев, В. Нури // Журн. неорган. химии. -2013. -Т. 58. № 12. С.1677-1680.

10. **Усмонов, М.** Растворимость в системе $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C / **М. Усмонов, Л. Солиев, И. Низомов** // ДАН Республики Таджикистан. - 2012. -Т.55. № 10. С. 811-816.
11. **Усмонов, М.** Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C / **М. Усмонов, Л. Солиев** // Известия Таджикского отделения международной академии наук высшей школы (ТО МАН ВШ). -2013. № 1. С. 62-66.
12. **Усмонов, М.** Растворимость в системе $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 25°C / **М. Усмонов, Л. Солиев** // Журн. неорган. химии. -2014. -Т. 59. № 12. С. 1759-1763.
13. Солиев, Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ (изотерма 25°C) / Л. Солиев, **М. Усмонов, М. Джумаев, Н. Валентино, И. Гулом** // Вестник Таджикского национального университета. -2014. № 1/4(153). С.195-199.

Тезисы докладов конференции:

1. **Усмонов, М.** Определение фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C / **М. Усмонов, Л. Солиев** // Материалы республиканской науч. конф. «Химия: исследования, преподавание, технология», посвящ. «Году образования и технических знаний». -Душанбе. 2010. С.13-14.
- 2 **Усмонов, М.** Определение фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 25°C / **М. Усмонов, Л. Солиев** // Матер. Республ. конф. «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». -Душанбе. 2010. С. 97-99.
3. **Усмонов, М.** Определение фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C / **М. Усмонов, Л. Солиев** // Матер. Республ. науч.-практич. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе. 2011. С.67-69.
4. **Усмонов, М.** Определение фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C / **М. Усмонов, Л. Солиев** // Матер. Республ. науч.- практич. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». Душанбе. 2011. С. 108-110.
5. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий в системе $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 25°C / Л. Солиев, **М. Усмонов** // Матер. II Междун. конф. «Химическая термодинамика и кинетика». Донецк. 2012. С. 122-124.
6. **Усмонов, М.** Определение фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при температуре 25°C / **М. Усмонов, Л. Солиев** // Матер. Республ. конф. «Комплексное приготовление в растворах». -Душанбе. 2012. С. 45.
7. Солиев, Л. Изотерма 0°C фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ / Л. Солиев, **М. Усмонов** // III Междун. науч. конф. «Химическая термодинамика и кинетика». -Великий Новгород. 2013. С. 163-165.
8. Солиев, Л. Фазовые равновесия в невариантных точках системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава / Л. Солиев, **М. Усмонов, М. Джумаев, Н. Валентино, И. Гулом** // Матер. III Междунар. конф. «Современные проблемы физической химии». -Донецк. 2013. С. 199-200.

9. **Усмонов, М.** Определение фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ при температуре 0°C / **М. Усмонов, Л. Солиев, С. Холмуродов** // Матер. Республ. науч. конф. «Химия, технология и экология воды», посвящ. году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия». -Душанбе. 2013. С. 20-22.
10. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий в системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C / Л. Солиев, **М. Усмонов, В. Нури** // Матер. Междунар. конф. «Экологбезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». -Улан-Уде. 2014. С. 229-231.
11. Солиев, Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем с общим ионом, составляющих шестикомпонентную систему $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ (изотерма 25°C) / Л. Солиев, **М. Усмонов, М. Джумаев, Н. Валентино, И. Гулом** // Матер. Междунар. конф. «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». -Душанбе. 2014. С.390-393.

Поступило в печать 21.01.2015. Подписано в печать
19.02.2015. Формат 60x84 1 /16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 30

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.
E-mail: andaleb.r@mail.ru