

Н. А. ВАСИНА, В. И. ПОСЫПАЙКО

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕЗИСА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ МАТРИЦ

(Представлено академиком И. В. Талановым 21 IV 1971)

Изучение четырех- и пятикомпонентных взаимных систем с помощью элементарных матриц показало, что они могут служить рабочим инструментом химика, позволяющим без применения многомерной геометрии и многочисленных расчетов изучать генезис и конструировать системы с заданными свойствами и направлением реакций взаимного обмена.

Нами выведены элементарные матрицы четырехкомпонентных взаимных систем рядов $2\|3$ и $3\|2$, т. е. $A, B\|X, Y, Z$ и $A, B, C\|X, Y$:

$$A \begin{array}{c|ccc} & X & Y & Z \\ \hline X & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ Y & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ Z & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \quad \text{или} \quad X \begin{array}{c|ccc} & A & B & C \\ \hline A & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ B & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ C & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array}$$

Здесь A, B, C, D — катионы, X, Y, Z, T — анионы; индексы a_{ij} могут принимать значения 0 или 1, причем нуль (0) обозначает отсутствие химического взаимодействия, 1 — стабильную пару солей в реакции взаимного обмена. Типы элементарных матриц таковы:

0 0 1	0 1 0	0 1 1	0 0 0	0 1 1	0 0 0
1 0 1	0 0 0	0 0 0	1 0 1	0 0 1	1 0 0
0 0 0	1 1 0	0 1 0	1 0 0	0 0 0	1 1 0
тип a	тип a_0	тип b	тип b_0	тип c	тип c_0

Одинаково обозначены взаимообратные матрицы, они переходят одна в другую при перестановке катионов $A \rightleftharpoons B$ (ряд $2\|3$) или анионов $X \rightleftharpoons Y$ (ряд $3\|2$).

Каждая выведенная матрица по существу отражает четырехкомпонентную взаимную систему, таблица индексов * которой может быть получена суммированием строк и столбцов матрицы:

Элементарная матрица	001	010	011	000	011	000
	101	000	000	101	001	100
	000	110	010	100	000	110
Таблица индексов	120	102	201	021	210	012
	102	120	021	201	012	210

Путем сложения выведенных элементарных матриц четырехкомпонентных взаимных систем могут быть получены таблицы индексов вершин пятикомпонентных взаимных систем из 8 солей ряда $2\|4$, т. е. $A, B\|X, Y, Z, T$, или ряда $4\|2$, т. е. $A, B, C, D\|X, Y$, а также из 9 солей

* Таблицы индексов вершин служат для разбиения многомерных фигур — диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем (*). Использование элементарных матриц позволяет расширить границы применимости таблиц индексов, найти связь между сочетаниями катионов и анионов и типами систем, их изменения при введении новых ионов и произвести оценку с точки зрения реакций взаимного обмена, протекающих в многокомпонентных системах.

ряда 3||3, т. е. A, B, C||X, Y, Z. Так, для взаимных систем из 8 солей, образуемых четырьмя взаимными системами из 6 солей и имеющих один термохимический тип разбиения ⁽¹⁾, таблицы индексов образуются сложением четырех элементарных матриц:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{B} \\ \hline \text{X} \quad \text{Y} \quad \text{Z} \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{c} \text{A} \left| \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \\ \text{Z} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{B} \\ \hline \text{X} \quad \text{Y} \quad \text{T} \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{c} \text{A} \left| \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \\ \text{T} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{B} \\ \hline \text{X} \quad \text{Z} \quad \text{T} \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{c} \text{A} \left| \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Z} \\ \text{T} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{B} \\ \hline \text{Y} \quad \text{Z} \quad \text{T} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{A} \left| \begin{array}{c} \text{Y} \\ \text{Z} \\ \text{T} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \end{array}$$

Отсюда последовательным суммированием строк и столбцов, относящихся к одной соли, получим индексы этой соли, отраженные в следующей таблице индексов (для пятикомпонентных взаимных систем из 8 солей) общего вида:

	X	Y	Z	T
A	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{14}
B	x_{21}	x_{22}	x_{23}	x_{24}

Например, индекс соли AX — x_{11} получим сложением индексов первых строк первой, второй и третьей элементарных матриц (сумма индексов делится пополам):

$$\frac{1}{2} \sum_{j=3} a_{1j}(\text{I}), a_{1j}(\text{II}), a_{1j}(\text{III}) \text{ и т. п.}$$

В результате получим сводную табл. 1, в которой указаны типы складываемых элементарных матриц, образующих 24 варианта таблиц индексов вершин пятикомпонентных взаимных систем из 8 солей.

Для пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей, образуемых четырехкомпонентными взаимными системами из 6 солей рядов 3||2 и 2||3, таблицы индексов могут быть представлены как сумма трех элементарных матриц четырехкомпонентных взаимных систем:

$$\begin{array}{c} \text{B} \\ \hline \text{X} \quad \text{Y} \quad \text{Z} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \hline \text{X} \quad \text{Y} \quad \text{Z} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \hline \text{X} \quad \text{Y} \quad \text{Z} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{A} \left| \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \\ \text{Z} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{A} \left| \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \\ \text{Z} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{B} \left| \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \\ \text{Z} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \end{array}$$

Правила сложения и обозначения одинаковы с приведенными выше для пятикомпонентных взаимных систем из 8 солей. В табл. 2 представлены суммируемые элементарные матрицы для пяти топологических типов A, B, C, D, E (³⁻⁶) пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей.

Выведенные элементарные матрицы представляют наглядную форму записи результатов определения термохимических соотношений в реакциях взаимного обмена. По их виду можно заключить о направлении реакции взаимного обмена в многокомпонентных системах, так как индексы элементарной матрицы, найденные путем расчета или из экспериментальных данных и объединенные в сводные таблицы, дают возможность их практического использования. В частности, позволяют производить оценку химической активности солей в реакциях взаимного обмена, взаимозамещать катионы и анионы (соли) при сохранении того же типа системы (что позволяет избежать в экспериментальных исследованиях стеклообразова-

Таблица 1

Вариант	Тип складываемых элементарных матриц	Таблица индексов	Вариант	Типы складываемых элементарных матриц	Таблица индексов
1	$c_0 + c_0 + c_0 + c_0$	0123 3210	13	$a + a + b + b$	2301 1032
2	$c_0 + c_0 + b_0 + b_0$	0132 3201	14	$a + a + c + c$	2310 1023
3	$b_0 + c_0 + c_0 + a_0$	0213 3120	15	$a_0 + c + a + a$	2130 1203
4	$b_0 + b_0 + c_0 + b$	0312 3021	16	$c + a_0 + a_0 + a_0$	2103 1230
5	$b_0 + b_0 + b_0 + c$	0321 3012	17	$a_0 + b + a + b_0$	2031 1302
6	$c_0 + b_0 + b_0 + a$	0231 3102	18	$b + a_0 + a_0 + c_0$	2043 1320
7	$a + c_0 + a_0 + a_0$	1203 2130	19	$b + b + c + b_0$	3021 0312
8	$c_0 + a + a + a$	1230 2103	20	$b + b + b + c_0$	3042 0321
9	$a + b_0 + a_0 + b$	1302 2031	21	$b + c + c + a$	3120 0243
10	$b_0 + a + a + c$	1320 2043	22	$c + b + b + a_0$	3102 0231
11	$a_0 + a_0 + b_0 + b_0$	1032 2301	23	$c + c + b + b$	3201 0132
12	$a_0 + a_0 + c_0 + c_0$	1023 2310	24	$c + c + c + c$	3210 0123

Таблица 2

Термохимические типы систем А, В, С || X, Y, Z

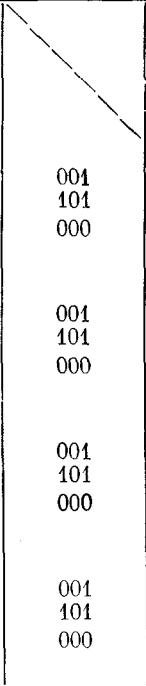
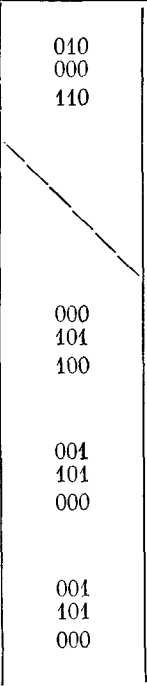
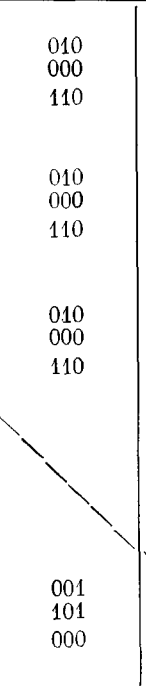
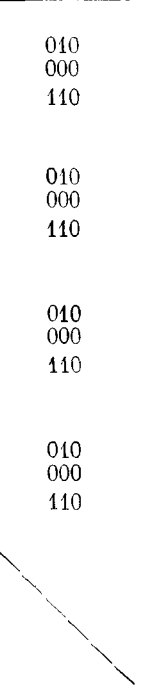
А	В	С	Д	Е
$a + a + b'$ $a_0 + a_0 + c'$ $b + b + c'$ $b_0 + b_0 + a'$ $c + c + b'$ $c_0 + c_0 + a'$ $a' + b + b$ $a' + c + c$ $b' + a_0 + a_0$ $b' + c_0 + c_0$ $c' + a + a$ $c' + b_0 + b_0$ $a_0 + b' + a$ $a + c' + a_0$ $b + a' + b_0$ $b_0 + c' + b$ $c + a' + c_0$ $c_0 + b' + c$	$a + a + c'$ $a_0 + a_0 + b'$ $b + b + a'$ $b_0 + b_0 + c'$ $c + c + a'$ $c_0 + c_0 + b'$ $a' + b_0 + b_0$ $a' + c_0 + c_0$ $b' + a + a$ $b' + c + c$ $c' + a_0 + a_0$ $c' + b + b$ $a + b' + a_0$ $a_0 + c' + a$ $b + c' + b_0$ $b_0 + a' + b$ $c + b' + c_0$ $c_0 + a' + c$	$a' + a + a'$ $a_0' + a_0 + a_0'$ $b' + b + b'$ $b_0' + b_0 + b_0'$ $c' + c + c'$ $c_0 + c_0 + c_0'$	$a + c + b$ $a_0 + b + c$ $b_0 + c_0 + a_0$ $c + a + b_0$ $b + a_0 + c_0$ $c_0 + b_0 + a$	$a_0 + c_0 + b_0$ $a + b_0 + c_0$ $b + c + a$ $c_0 + a_0 + b$ $b_0 + a + c$ $c + b + a_0$

Примечание. Матрицы, отмеченные штрихом, можно заменять на взаимнообратные без изменения типа системы.

ния, гигроскопичности и пр.), рационально выбирать соли, изменяющиеся в нужном направлении реакции обмена. Выбор солей для замены основан на том, что катионы и анионы, имеющие одинаковые элементарные матрицы, дают реакции обмена, протекающие в одном направлении. А замена на ион, имеющий обратную элементарную матрицу, приводит к изменению типа системы на взаимнообратный.

В качестве примера приведена сводная таблица элементарных матриц для хлорид-бромид-нитратного обмена щелочных металлов и серебра (табл. 3). Щелочные металлы, имеющие элементарные матрицы одного

Таблица 3

		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Ag ⁺
		Cl-Br-NO ₃ ⁻	Cl-Br-NO ₃ ⁻	Cl-Br-NO ₃ ⁻	Cl-Br-NO ₃ ⁻	Cl-Br-NO ₃ ⁻
Li ⁺	Cl ⁻		010	010	010	010
	Br ⁻		000	000	000	000
	NO ₃ ⁻		110	110	110	110
Na ⁺	Cl ⁻	001		011	010	010
	Br ⁻	101		000	000	000
	NO ₃ ⁻	000		010	110	110
K ⁺	Cl ⁻	001	000		010	010
	Br ⁻	101	101		000	000
	NO ₃ ⁻	000	100		110	110
Rb ⁺	Cl ⁻	001	001	001		010
	Br ⁻	101	101	101		000
	NO ₃ ⁻	000	000	000		110
Ag ⁺	Cl ⁻	001	001	001	001	
	Br ⁻	101	101	101	101	
	NO ₃ ⁻	000	000	000	000	

типа (табл. 3), в хлорид-бромид-нитратном обмене образуют последовательные ряды: Li⁺, Na⁺, Rb⁺ и Li⁺, K⁺, Rb⁺, позволяющие судить о взаимозаменяемости ионов. Например, при замене иона Na⁺ в системе Li, Na, Rb||Cl, Br, NO₃ на ион K⁺ тип системы не изменяется. Ион Na⁺ в сочетании с ионом K⁺ в хлоридбромид-нитратном обмене имеет элементарную матрицу типа *в* поэтому системы, включающие эти катионы, относятся к типам А и В. Ион Ag⁺ имеет элементарные матрицы, обратные иону Li⁺, и образует системы, взаимнообратные системам с участием ионов Li⁺.

Аналогичные сводные таблицы могут быть составлены для различных групп катионов и анионов, что позволяет делать выводы о взаимозаменяемости ионов и конструировать системы с заданным направлением реакций обмена. Таким образом, элементарные матрицы могут служить основой для изучения генезиса многокомпонентных взаимных систем. Они легко программируются для электронно-вычислительной машины, что особенно важно при серийных исследованиях многокомпонентных систем с целью рационального подбора технологических схем.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Москва

Поступило
31 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Радищев, Многокомпонентные системы. Монография, ИОНХ АН СССР, М., 1964. ² Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, ЖНХ, 5, 2612 (1960); 6, 702 (1961). ³ В. И. Посыпайко, Н. С. Домбровская, ДАН, 138, № 1, 127 (1961). ⁴ В. И. Посыпайко, Н. В. Хахлова и др., ЖНХ, 6, 1401 (1961). ⁵ В. И. Посыпайко, Н. С. Домбровская, ЖНХ, 8, 407 (1963). ⁶ В. И. Посыпайко, ЖНХ, 9, 1707 (1964).