

В. И. ПОСПЫАЙКО, Н. А. ВАСИНА

КОНСТРУИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ С ЗАДААННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 7 I 1974)

Одной из важнейших задач химической технологии является получение материалов, обладающих нужными для новой техники свойствами. Некоторые из таких материалов, например монокристаллы полупроводников, неорганические стекла и др., могут быть получены выделением их из расплавленных солевых смесей, представляющих собой многокомпонентные системы. Поэтому очень важным является рациональный подбор состава солей для создания наилучших условий получения объекта с заданными параметрами. Для оптимизации предварительной теоретической работы по подбору солевых композиций необходима универсальная форма записи, которая позволила бы наиболее доступным и в то же время правильным способом выражать физико-химические закономерности в солевых системах и была бы пригодна для ручной и машинной обработки.

Нами предложены матрицы взаимных пар солей (элементарные матрицы) ⁽¹⁾, представляющие собой запись состава многокомпонентной солевой системы и тех или иных ее физико-химических свойств. Этими параметрами могут быть: направление реакций взаимного обмена, наличие эвтектик, твердых растворов, комплексных соединений, расслаивания и др. Наличие или отсутствие свойства кодируется индексами 1 и 0 соответственно. Каждая реальная взаимная солевая система может быть охарактеризована набором таких матриц. Например, четверная взаимная система Li, Cd||Cl, NO₃, SO₄ * характеризуется указанными ниже матрицами взаимных пар солей, где *a* — направление реакций взаимного обмена, *b* — эвтектические свойства, *в* — расслаивание.

Cd					Cd					Cd				
Li		Cl	NO ₃	SO ₄	Li		Cl	NO ₃	SO ₄	Li		Cl	NO ₃	SO ₄
	Cl	0	0	0		Cl	0	0	0		Cl	0	0	1
	NO ₃	1	0	1		NO ₃	1	1	1		NO ₃	0	0	1
	SO ₄	1	0	0		SO ₄	1	0	1		SO ₄	1	0	0
<i>a</i>					<i>б</i>					<i>в</i>				

При конструировании взаимной системы с большим числом компонентов необходимо иметь в распоряжении матрицы взаимных пар солей исходных составляющих систем меньшей размерности. Мы предлагаем принять за основу четверные взаимные системы и рассматривать их как строительные «блоки», из которых можно составлять системы с пятью и шестью компонентами, т. е. взаимные системы из 8, 9, 10 и 12 солей.

Возможность такого «блочного» конструирования заложена как в геометрическом строении диаграмм состава пяти- и шестикомпонентных взаимных систем, так и в их матричном изображении. Например, в матрице взаимных пар солей пятикомпонентной системы Li, Na||Cl, Br, NO₃, SO₄ (*a* и *б*) различными способами обведены составляющие матрицы ис-

* Частично изучена нами.

ходных четверных взаимных систем $\text{Li, Na||Cl, Br, NO}_3$; $\text{Li, Na||Cl, Br, SO}_4$; $\text{Li, Na||Cl, NO}_3, \text{SO}_4$; $\text{Li, Na||Br, NO}_3, \text{SO}_4$.

		Li			
		Br	Cl	SO ₄	NO ₃
Li	Br	0	0	0	0
	Cl	1	0	0	0
	SO ₄	1	1	0	1
	NO ₃	1	1	0	0
		a			

		Na			
		Cl	Br	NO ₃	SO ₄
Li	Cl	0	1	0	0
	Br	0	0	0	0
	NO ₃	1	1	0	0
	SO ₄	1	1	1	0
		б			

«Сборка» более сложных систем из исходных «блоков» осуществляется по определенным правилам (алгоритмам). Такие правила для конструирования пятикомпонентных взаимных систем из 8 и 9 солей с заданным направлением реакций обмена, т. е. систем заданного типа, были изложены ранее (², ³). В их основу положено заключение: однотипные матрицы характеризуют однотипность направления реакций взаимного обмена; взаимообратные матрицы соответствуют системам, в которых реакции обмена протекают в противоположных направлениях. Подбирая четверные взаимные системы по типу их элементарных матриц, можно создать солевую композицию с оптимальными условиями протекания в ней заданной реакции.

Существенную помощь в этом могут оказать выведенные нами ряды химического взаимодействия катионов в четверных взаимных системах для определенных типов реакций обмена. Нами были рассмотрены четверные взаимные системы с участием катионов первой и второй групп периодической системы в галогенидном, галогенид-нитратном, галогенид-сульфатном и галогенид-нитрат-сульфатном обмене. Ниже приводится ряд химического взаимодействия катионов для хлорид-бромид-йодидного обмена:



Матрицы взаимных пар солей всех четверных взаимных систем ряда 2||3 с участием указанных катионов и анионов являются однотипными (тип с (¹)). Для катионов начала ряда более стабильны хлориды, для катионов конца ряда — йодиды. Бромиды занимают промежуточное положение. Это значит, что в композиции из шести солей направление реакции обмена будет смещено в сторону сочетания хлорида катиона, стоящего левее в ряду, и йодида катиона, стоящего справа в ряду. Например, в системе Li, Cd||Cl, Br, J наиболее стабильной будет пара LiCl—CdJ_2 , в системе Na, Ag||Cl, Br, J — пара NaCl—AgJ и т. п.

В пятикомпонентной системе из 9 солей, составленной из солей перечисленных катионов и анионов, также наиболее стабильной будет пара: хлорид катиона наиболее левостоящего — йодид катиона наиболее правостоящего. Например, в системе $\text{Li, Na, Ag||Cl, Br, J}$ это будет пара LiCl—AgJ . Все пятикомпонентные взаимные системы с участием катионов и анионов этого вида реакций обмена будут относиться к типу с (³).

Если необходимо получить многокомпонентную систему с определенными свойствами, то следует исходить из матриц взаимных пар солей исходных систем, составленных с записью в них этого свойства. Например, для выявления возможности существования низкоплавких эвтектик в пятикомпонентной системе ряда 3||3 нужно составить эвтектические матрицы для трех исходных четверных взаимных систем и провести их обработку по определенному алгоритму.

Подбор солевого состава при конструировании многокомпонентных взаимных солевых систем с заданным направлением реакций обмена и с заданными свойствами дает существенную экономию времени. Примене-

ние для этих целей электронно-вычислительных машин (⁴) позволит проводить такую работу и при отсутствии полных исходных данных о свойствах составляющих систем более низкой размерности, что очень важно для практических целей.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Москва

Поступило
12 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Васина, В. И. Посыпайко, ДАН, т. 203, № 6, 1303 (1972). ² Н. А. Васина, В. И. Посыпайко, ЖНХ, т. 17, 1450, 1731 (1972). ³ Н. А. Васина, В. И. Посыпайко, ЖНХ, т. 17, 2780 (1972). ⁴ В. И. Посыпайко, Н. А. Васина, ДАН, т. 215, № 3 (1974).