

УДК 541.123.7

ХИМИЯ

В. И. ПОСЫПАЙКО, Н. А. ВАСИНА

## КОНСТРУИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ С ЗАДАННЫМИ 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) <sup>(1)</sup>, 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, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> \* характеризуется указанными ниже матрицами взаимных пар солей, где а — направление реакций взаимного обмена, б — эвтектические свойства, в — расслаивание.

Cd				Cd				Cd						
	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>		Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>		Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>			
Li	Cl	0	0	0	Li	Cl	0	0	0	Li	Cl	0	0	1
	NO <sub>3</sub>	1	0	1		NO <sub>3</sub>	1	1	1		NO <sub>3</sub>	0	0	1
	SO <sub>4</sub>	1	0	0		SO <sub>4</sub>	1	0	1		SO <sub>4</sub>	1	0	0
	а				б				в					

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, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> (а и б) различными способами обведены составляющие матрицы ис-

\* Частично изучена нами.

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

		Li			
		Br	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>
Li	Br	0	0	0	0
	Cl	1	0	0	0
	SO <sub>4</sub>	1	1	0	1
	NO <sub>3</sub>	1	1	0	0

a
  

		Na			
		Cl	Br	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
Na	Cl	0	1	0	0
	Br	0	0	0	1
	NO <sub>3</sub>	1	1	0	0
	SO <sub>4</sub>	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 (<sup>2, 3</sup>). 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-иодидного обмена:



Матрицы взаимных пар солей всех четверных взаимных систем ряда 2||3 с участием указанных катионов и анионов являются однотипными (тип с (<sup>1</sup>)). Для катионов начала ряда более стабильны хлориды, для катионов конца ряда — иодиды. Бромиды занимают промежуточное положение. Это значит, что в композиции из шести солей направление реакции обмена будет сдвинуто в сторону сочетания хлорида катиона, стоящего левее в ряду, и иодида катиона, стоящего справа в ряду. Например, в системе  $\text{Li}, \text{Cd} \parallel \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$  наиболее стабильной будет пара  $\text{LiCl}-\text{CdJ}_2$ , в системе  $\text{Na}, \text{Ag} \parallel \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$  — пара  $\text{NaCl}-\text{AgJ}$  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 — иодид катиона наиболее правостоящего. Например, в системе  $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag} \parallel \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$  это будет пара  $\text{LiCl}-\text{AgJ}$ . Все пятикомпонентные взаимные системы с участием катионов и анионов этого вида реакций обмена будут относиться к типу с (<sup>3</sup>).

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 низкотепловых 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 (<sup>4</sup>) 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

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