**Доклады Академии Наук СССР**
**1938. Том XXI, № 8**

*ХИМИЯ*

**В. П. РАДИЩЕВ**

# О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ

*(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 23 X 1938)*

Диаграммы составов $n$ измерений $(n+1)$-компонентных взаимных систем («систем взаимного обмена») можно рассматривать, как сечения симплексов $n+1$ измерений, изображающих простые системы из $n+2$ компонентов, разделяющие вершины симплекса на две группы. В тех случаях, когда мы имеем «системы вытеснения», $n$-мерная диаграмма ее является частью $n$-мерного симплекса простой системы, в котором проведено сечение указанного вида. В обоих случаях мы имеем однако фигуры одного и того же типа, называемые simplex-polycoryphae, общую характеристику которых мы находим в работах геометров, посвященных многомерным полиэдрам ([1], [2]). В силу закона изоморфизма сечений (sectio) и усеченных тел (frustum) симплекса последовательный ряд фигур сечений исчерпывает все возможные типы диаграмм составов взаимных систем. Приложение указанных здесь геометрических соотношений к физико-химическим системам мы находим в работах Э. Иенеке ([3], [4]); Н. С. Курнакова ([5]); В. П. Радищева ([6], [7], [8], [9]) и А. Г. Бергмана ([10], [11]); последним была составлена таблица взаимных систем (до 10 независ. компонентов вкл.).

Сравнивая друг с другом диаграммы составов различных взаимных систем с точки зрения их геометрической структуры и общих физико-химических свойств, мы чувствуем потребность установить рациональный принцип для такого сопоставления, чтобы привести в ясность соотношения, кажущиеся на первый взгляд запутанными. Характерной особенностью диаграмм взаимных систем, как сечений симплексов, является то, что они образованы д в у м я группами компонентов симплекса, имеющими противоположный химический характер и расположенными по о б е стороны сечения. Соответственно этому все компоненты взаимной системы (соли) составлены из ионов двух родов ($A$ и $K$). Всякой комбинации любых целых и положительных чисел $A$ и $K$ отвечает однозначно одна из возможных взаимных систем, диаграмма составов которой будет иметь $A+K-2$ измерений.

Исходя отсюда, графическим изображением всевозможных взаимных систем можно считать с е т ь т о ч е к с ц е л о ч и с л е н н ы м и к о о р д и н а т а м и $x=K$ и $y=A$.

Поэтому для рассмотрения всякого интересующего нас свойства взаимных систем можно составить прямоугольную таблицу, каждая клетка которой будет отвечать одной точке упомянутой сети. В иных случаях целесообразно строить и пространственную диаграмму свойства, откладывая его величину по направлению третьей оси ($z$). Этот метод рассмотрения взаимных систем, как оказалось, позволяет составить наглядное представление об изменениях ряда их свойств и дает часто возможность делать вероятные прогнозы о значениях тех или иных характерных величин.

Мы приведем здесь таблицы некоторых геометрических свойств, имеющих физико-химическое значение. В основе этих таблиц лежит таблица диаграмм взаимных систем, как сечений симплексов (табл. 1). В каждой клетке этой таблицы стоит символ $A/K$*, указывающий числа катионов ($K$) и анионов ($A$), образующих данную систему. Сумма двух чисел символа ($A+K$) дает число вершин симплекса простой системы, сечением которого является диаграмма рассматриваемой взаимной (этот симплекс имеет $A+K-1$ измерений). В таблице следует различать ряд характерных прямолинейных направлений, а именно: 1) $A=\text{const}$, 2) $K=\text{const}$, 3) $A+K=\text{const}$, 4) $A-K=\text{const}$, 5) $\frac{A}{K}=\text{const}$. Если для первых двух направлений const$=1$, то мы имеем строку или столбец с простейшими сечениями, являющимися симплексами, и только, начиная с const$=2$, мы имеем строки и столбцы, уже содержащие взаимные системы**.

Таблица 1

Таблица сечений симплексов многокомпонентных систем, разделяющих вершины симплекса на две группы $A$ и $K$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 7/0 | 7/1 | 7/2 | 7/3 | 7/4 | 7/5 | 7/6 | **7/7** |
| 6 | 6/0 | 6/1 | 6/2 | 6/3 | 6/4 | 6/5 | **6/6** | 6/7 |
| 5 | 5/0 | 5/1 | 5/2 | 5/3 | 5/4 | **5/5** | 5/6 | 5/7 |
| 4 | 4/0 | 4/1 | 4/2 | 4/3 | **4/4** | 4/5 | 4/6 | 4/7 |
| 3 | 3/0 | 3/1 | 3/2 | **3/3** | 3/4 | 3/5 | 3/6 | 3/7 |
| 2 | 2/0 | 2/1 | **2/2** | 2/3 | 2/4 | 2/5 | 2/6 | 2/7 |
| 1 | 1/0 | **1/1** | 1/2 | 1/3 | 1/4 | 1/5 | 1/6 | **1/7** |
| 0 | **0/0** | 0/1 | 0/2 | 0/3 | 0/4 | 0/5 | 0/6 | 0/7 |
| $A$ / $K$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |

* Это обозначение взаимных систем встречается в химической литературе; в геометрических работах аналогичный символ имеет другой смысл ([2]).

** Особое положение в таблице занимают «нулевая» строка и «нулевой» столбец, заключающие мнимые сечения симплексов; здесь «секущая» гиперплоскость проходит вне симплекса.

Диагональные направления, пересекающие обе оси координат ($A+K=$ $=\mathrm{const}$), являются линиями одинакового числа измерений диаграмм ($\mathrm{const}=n+2$). Из противоположных диагоналей ($A—K=\mathrm{const}$) особое положение занимает главная диагональ ($A=K$). Последняя делит таблицу на две половины, тождественные с точки зрения структуры заключенных в них диаграмм: одна половина может быть названа «основной» (с преобладанием катионов), другая — «кислой» (с преобладанием анионов); каждой клетке «основной» половины с символом $p/q$ отвечает одна клетка «кислой» половины с символом $q/p$, диаграммы обеих систем $p/q$ и $q/p$ являются тождественными. Табл. 1 является не только таблицей диаграмм взаимных систем, но и таблицей их ($n—1$)-мерных граней. Нетрудно показать, что диаграмма любой системы имеет только два рода ($n—1$)-мерных граней, числа которых оказываются равны обоим числам символа $p/q$, характеризующим систему. Здесь мы имеем наглядную картину коррелятивного соответствия между числами вершин симплекса, находящихся по разные стороны сечения, и числами обоих родов граней этого сечения. Следует отметить, что для главной диагонали таблицы ($A=K$) оба рода граней сечения становятся тождественными. Особый интерес представляют клетки, расположенные по соседству с какой-либо данной и содержащие фигуры $n—1$ и $n+1$ измерений, так как две первые дают ($n—1$)-мерные грани сечения данной клетки, а две вторые—фигуры, на которые разделяется ($n+1$)-мерный симплекс этим сечением*.

Из таблиц свойств рассмотрим прежде всего таблицу стабильных ячеек (вторичных симплексов), на которые разделяются диаграммы взаимных систем секущим комплексом, состоящим из стабильных ($n—1$)-мерных симплексов (в основе секущего комплекса лежат стабильные диагонали квадратов взаимных пар)**.

Автором статьи были исследованы с геометрической и физико-химической стороны стабильные комплексы взаимных систем с диаграммами 4, 5 и 6 измерений (5, 6 и 7 независ. компонентов).

Данные для пятерных систем были опубликованы ([8], [9]), а для более сложных—подготовляются к печати. Если взять из этих данных числа стабильных ячеек для диаграмм различных систем и построить таблицу указанным выше методом, то обнаруживается, что числа ячеек образуют треугольник Паскаля (табл. 2). Геометрический смысл этого факта требует специального рассмотрения; здесь мы пока указываем на чисто эмпирическую закономерность***. Закономерность эта однако проявляется вполне четко, что дает нам повидимому право продолжить построение таблицы по закону треугольника Паскаля до любого числа компонентов и предсказать число ячеек для любой системы. Следствием указанной закономерности является то, что число ячеек какой-либо диаграммы оказывается равным сумме чисел ячеек для каждого рода ее ($n—1$)-мерных граней. С другой стороны, табл. 2 дает нам и числа ячеек обеих половин симплекса, если в нем проведено сечение данной взаимной системы. (Все эти данные мы получаем из «окружения» рассматриваемой клетки.)

---

* В символах первой строки ($A=1$) и первого столбца ($K=1$), характеризующих сечения-симплексы, формально учитываются и мнимые грани, принадлежащие нулевой строке или нулевому столбцу.

** Все эти стабильные элементы определяют общую структуру диаграммы состояния системы, отсюда понятно их практическое значение.

*** Напомним здесь, что треугольником Паскаля выражается ряд числовых закономерностей, относящихся к простым многокомпонентным системам; эти факты были отмечены Н. С. Курнаковым ([5]).

Таблица 2

Числа стабильных ячеек в сечениях симплексов многокомпонентных систем

| A \ K | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 1 | 7 | 28 | 84 | 210 | 462 | **924** |
| 6 | 1 | 6 | 21 | 56 | 126 | **252** | 462 |
| 5 | 1 | 5 | 15 | 35 | **70** | 126 | 210 |
| 4 | 1 | 4 | 10 | **20** | 35 | 56 | 84 |
| 3 | 1 | 3 | **6** | 10 | 15 | 21 | 28 |
| 2 | 1 | **2** | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | **1** | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Перейдем далее к вопросу о числе секущих стабильных симплексов $n-1$ измерений («стабильные перегородки диаграммы»). Это число ($P$) для какой-либо диаграммы мы можем найти, составив уравнение:

$$S=\frac{\alpha_{n-1}+2P}{n+1},$$

где $\alpha_{n-1}$ — общее число ячеек $(n-1)$-мерных граней диаграммы, $S$ — число $n$-мерных ячеек диаграммы, а $(n+1)$ — число $(n-1)$-мерных граней $n$-мерной ячейки.

Не приводя таблицы чисел секущих симплексов, укажем, что отношения этих чисел к числам ячеек в каждой диаграмме подчиняются наглядной закономерности. Составив таблицу таких отношений ($z$) для ряда систем (табл. 3)*, мы находим, что зависимость от $A$ и $K$ может быть выражена уравнением 2-й степени: $z=\frac{AK-K-A+1}{A+K-2}$ **. Это уравнение, как показывает его исследование, изображает круговой конус с вершиной, отвечающей координатам: $A=1$, $K=1$, $z=0$ ***. Понятно, что из точек этой поверхности действительными оказываются лишь те, которые отвечают целым и положительным значениям $A$ и $K$.

* В табл. 3 эти отношения представлены в виде дробей, приведенных к одному знаменателю в каждой диагональной ($A+K=\text{const}$) строке.

** Пользуясь этим уравнением, легко вычислить число секущих симплексов $P$ для любой диаграммы, так как $P=z\cdot S$, где $S$—число стабильных ячеек.

*** Каноническое уравнение конуса для другой системы координат будет:

$$\frac{X^2}{2}+\frac{Y^2}{2}-Z^2=0;$$

конус имеет тупой угол при вершине, равный 109°28′2″.7.

Таблица 3

**Таблица отношений числа секущих симплексов к числу стабильных ячеек**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 0 | $\frac{6}{7}$ | $\frac{12}{8}$ | $\frac{18}{9}$ | $\frac{24}{10}$ | $\frac{30}{11}$ | $\frac{36}{12}$ |
| 6 | 0 | $\frac{5}{6}$ | $\frac{10}{7}$ | $\frac{15}{8}$ | $\frac{20}{9}$ | $\frac{25}{10}$ | $\frac{30}{11}$ |
| 5 | 0 | $\frac{4}{5}$ | $\frac{8}{6}$ | $\frac{12}{7}$ | $\frac{16}{8}$ | $\frac{20}{9}$ | $\frac{24}{10}$ |
| 4 | 0 | $\frac{3}{4}$ | $\frac{6}{5}$ | $\frac{9}{6}$ | $\frac{12}{7}$ | $\frac{15}{8}$ | $\frac{18}{9}$ |
| 3 | 0 | $\frac{2}{3}$ | $\frac{4}{4}$ | $\frac{6}{5}$ | $\frac{8}{6}$ | $\frac{10}{7}$ | $\frac{12}{8}$ |
| 2 | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{4}{5}$ | $\frac{5}{6}$ | $\frac{6}{7}$ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $A$ \ $K$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |

Прямолинейные образующие конуса (в его «реализованной» части) располагаются над исходящими из вершины конуса лучами плоскости $[AK]$ с постоянными отношениями $\frac{A-1}{K-1}$. Особенно простой ряд значений $z$ мы имеем для главной диагонали таблицы ($A=K$): 0; 0.5; 1; 1.5; 2 и т. д. Сечения конуса ($\|$ оси $z$) по направлениям одинаковых измерений ($A+K=$ $=\mathrm{const}$) являются параболами с вершинами, расположенными над главной диагональю, и показывают, что отношение $z$ имеет здесь максимальную величину у фигуры главной диагонали. Следует отметить, что отношение $z$ равно единице для единственной фигуры, именно для 4-мерного 9-вершинника ($A=3$, $K=3$).

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
29 X 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. H. Schoute, Mehrdimensionale Geometrie, II, Leipzig (1905). [2] D. M. Y. Sommerville, An Introduction to the Geometrie of N Dimensions, London (1929). [3] E. Jänecke, Heidelberg. Akad. Sitz., Jahrg. 1930, 15 Abh. (1931). [4] E. Jänecke, Z. anorg. u. allg. Chem., **196**, 337 (1931). [5] Н. С. Курнаков, Топология химической равновесной диаграммы, Изв. Сект. Физ.-Хим. АН, VIII (1936). [6] В. П. Радищев, ЖОХ, **5**, 455 (1935). [7] В. П. Радищев. Изв. Сект. Физ.-Хим. АН, IX, 219 (1936). [8] В. П. Радищев, Изв. Сект. Физ.-Хим. АН, IX, 203 (1936). [9] В. П. Радищев, Изв. Ак. Наук СССР, сер. хим., № 1,153 (1936). [10] А. Г. Бергман, ЖОХ, **5**, вып. 3 (1935). [11] А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская, Изв. Ак. Наук СССР, сер. хим., № 1, 133 (1936).