

В. П. РАДИЩЕВ

**О ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ СТАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ И О КЛАССИФИКАЦИИ ИХ ДИАГРАММ***(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 23 X 1938)*

В первом сообщении (см. выше) указывалось, что основная таблица диаграмм составов взаимных систем делится по главной диагонали ( $A=K$ ) на две тождественные половины. Поэтому в одной из половин (например в правой нижней) представлены все возможные общие типы диаграмм. Эта половина распадается на горизонтальные ряды, начинающиеся с системы главной диагонали; нумерация ряда определяется числом ионов одного знака, остающегося постоянным в пределах ряда. Первый ряд включает симплексы, не являющиеся взаимными системами; последние начинаются со второго ряда. Такое разделение систем на ряды оправдывается многими общими признаками у систем каждого ряда\*. Так, те характерные для систем величины, которые изображаются над плоскостью  $[AK]$  поверхностями гиперболических параболоидов, в пределах одного ряда изменяются линейно (числа солей, числа независимых диагоналей, отношение общего числа диагоналей к числу независимых, «полнота взаимодействия»). Структура диаграмм составов и стабильных комплексов для систем одного ряда обнаруживает много сходства (так например, все диаграммы систем 2-го ряда являются простыми призмами 1-го рода) с двумя симплексами в основаниях и призмами же в качестве боковых граней. Комплексы секущих  $(n-1)$ -мерных симплексов в этих фигурах построены наиболее просто и не имеют «добавочных» симплексов низших порядков (не содержащихся в боковых гранях диаграммы)\*\*. Число секущих симплексов здесь всегда на единицу меньше числа стабильных ячеек.

Диаграммы последующих рядов представляют собою многомерные многовершинники (не являющиеся призмами). В них число секущих симплексов превышает число ячеек (за одним исключением, где эти числа равны). В стабильных комплексах здесь появляются «добавочные» симплексы низших порядков, построенные главным образом из стабильных диагоналей (и отчасти ребер многовершинника). Эти симплексы содержат все виды ионов системы, а потому являются внутренними фигурами, не принадлежащими внешним граням многовершинника; они образуются

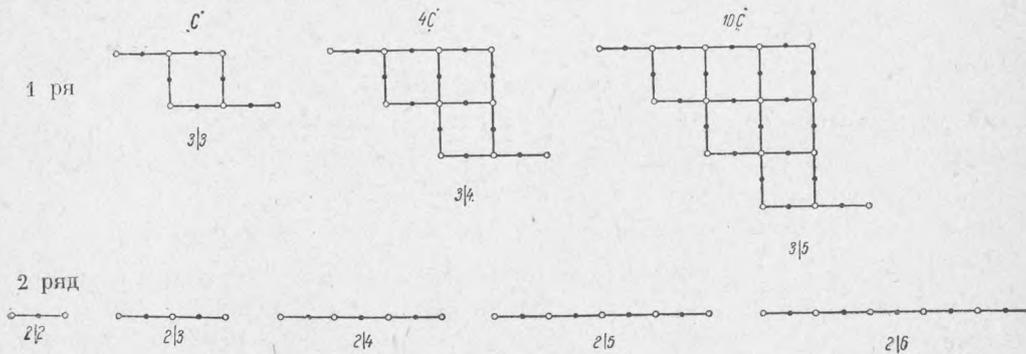
\* Наоборот, рассматривая диаграммы систем одного и того же числа измерений, мы наблюдаем серию фигур, существенно отличающихся друг от друга.

\*\* Описание структуры диаграмм систем различных рядов будет сделано в специальной статье; см. также (1 и 2).

одновременно с  $(n-1)$ -мерными секущими симплексами и тесно связаны с последними. Связь эта выражается в том, что они являются носителями («осями») пучков и связок секущих симплексов\*.

В системах 3-го ряда появляются только  $(n-2)$ -мерные «добавочные» симплексы, являющиеся «осями» пучков пространств  $(n-1)$ -мерных секущих симплексов. Так, в системе 3/3 возникает один «добавочный» треугольник\*\*; в системе 3/4 возникают три «добавочных» тетраэдра; в системе 3/5—шесть «добавочных» пентатопов и т. д.

В системах 4-го ряда, как можно судить по исследованию диаграммы системы 4/4, наряду с  $(n-2)$ -мерными «добавочными» симплексами обра-

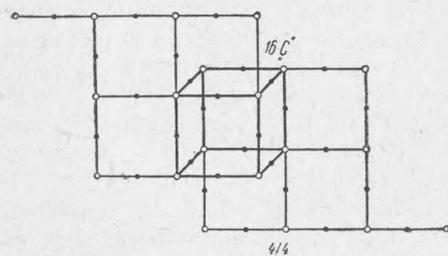


Фиг. 1.

зуются и  $(n-3)$ -мерные. Так, в системе 4/4 (16 «С»—см. ниже) мы имеем 12 «добавочных» пентатопов и один «добавочный» тетраэдр. Первые являются «осями» пучков из  $(n-1)$ -мерных секущих симплексов; второй же обуславливает появление простран-

ственных связок из различных стабильных симплексов (с числами измерений  $n-2$ ,  $n-1$  и  $n$ ), в состав которых он входит.

Можно предполагать, что в системах последующих рядов будут возникать наряду с высшими «добавочные» симплексы с числом измерений  $n-4$ ,  $n-5$  и т. д., и мы будем иметь дело со связками большого числа измерений.



Фиг. 2.

Описанные соотношения могут быть наглядно представлены, если мы построим схематические диаграммы связей  $n$ -мерных ячеек посредством  $(n-1)$ -мерных секущих симплексов, исходя из анализа диаграмм соответствующих систем. Такие комплексы стабильных ячеек для 2-го 3-го рядов изображены на фиг. 1, а для системы 4/4 (4-й ряд)—на фиг. 2\*\*\*.

\* Кроме секущих симплексов, связанных в пучки, в многовершинниках могут быть секущие симплексы, не связанные в таковые. Эти симплексы всегда отделяют «свободные» вершины, т. е. вершины, не имеющие диагоналей.

\*\* Например в системе Na, Tl, Ca/Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> таким треугольником следует считать (исходя из термодинамических данных) треугольник CaCl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—Tl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2).

\*\*\* Комплексы стабильных ячеек являются основой «древ» кристаллизации диаграмм плавкости соответствующих систем, так как каждой  $n$ -мерной ячейке (при отсутствии непрерывных твердых растворов) отвечает  $(n+1)$ -кратная неинвариантная точка ( $p = \text{const}$ ). Впервые построения «древ» кристаллизации для некоторых многокомпонентных взаимных систем (методом комбинаторики) были сделаны А. Г. Бергманом (отчасти совместно с Н. С. Домбровской) (3, 4).

На этих фигурах представлены для 3-го и 4-го рядов простейшие (наиболее правильные) стабильные комплексы, которые получаются, если взять 4-мерные 9-вершинники, входящие в состав диаграммы системы, принадлежат по своей структуре одному и тому же типу «С»<sup>(2)</sup>. На всех фигурах белые кружки изображают  $n$ -мерные стабильные ячейки, а черные —  $(n-1)$ -мерные секущие симплексы. Мы видим, что для систем 2-го ряда комплексы ячеек представляют собою простые деревья, которые можно рассматривать как одномерные фигуры (принадлежащие одной прямой). Для систем 3-го ряда является характерным появление плоских циклов, и весь комплекс изображается плоской фигурой. Здесь каждый цикл образуется вокруг отдельного пучка  $(n-1)$ -мерных секущих симплексов. Число циклов отвечает числу «добавочных» симплексов  $n-2$  измерений. Боковые отростки комплекса образованы крайними ячейками в диаграмме; секущие симплексы, их отделяющие, не связаны в пучки (число отростков отвечает числу «свободных» вершин диаграммы).

Для системы 4/4 (4-й ряд) комплекс изображается фигурой трех измерений, так как здесь появляется пространственная клетка (фиг. 2). В этой фигуре имеется 12 плоских циклов, в основе которых лежат 12 пучков  $(n-1)$ -мерных секущих симплексов [в данном случае гексагонов 5 измерений, имеющих «осями» 12 «добавочных» пентагонов  $(n-2)$  измерений].

Шесть из упомянутых циклов складываются в пространственную клетку. Причиной возникновения клетки является «добавочный» симплекс  $n-3$  измерений (тетраэдр), так как последний служит носителем пространственных связей из элементов, ее образующих. Можно предполагать, что для других систем 4-го ряда число пространственных клеток будет возрастать параллельно с возрастанием числа добавочных симплексов  $n-3$  измерений.

В следующем ряду (т. е. в пятом) мы очевидно вправе ожидать появления уже 4-мерных клеток, в шестом ряду 5-мерных и т. д. (в связи с появлением «добавочных» симплексов  $n-4$ ,  $n-5$  и т. д. измерений).

Вопросу и з о м е р и и комплексов ячеек будет посвящено особое сообщение.

Институт общей и неорганической химии.  
Академия Наук СССР.

Поступило  
29 X 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Радищев, Изв. Сект. Физ.-Хим. АН, **9**, 203 (1936). <sup>2</sup> В. П. Радищев, Изв. Ак. Наук СССР, сер. хим., № 1, 153 (1936). <sup>3</sup> А. Г. Бергман, ЖОХ, **5**, вып. 3 (1935). <sup>4</sup> А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская, Изв. Ак. Наук СССР, сер. хим., № 1, 133 (1936).