

DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.3>ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ($A^{A+} - F^{F+} - [B_{RD}D_{WB}]^{(R+W)BD+} - C^{C-}$) И ($Bi^{3+} - Cu^{2+} - [SRCA]^{4+} - O^{2-}$) В ОБОБЩЕННОМ ВИДЕ

Научная статья

Ундалов Ю.К.^{1,*}¹ Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (undal[at]yandex.ru)

Аннотация

В работе представлен способ расчета формул гомологических серий химических соединений пятикомпонентных систем ($A^{A+} - B^{b+} - D^{d+} - F^{f+} - C^{c-}$) в обобщенном виде. Геометрические особенности треугольной пирамиды, представляющей эту систему, дают возможность определить изменения состава гомологов, что описывается формулами: $A_{((n-1-k)(r+w+v)+t)bdfc} B_{radfc} D_{wabfc} F_{vabdc} C_{((n-k)(r+w+v)+t)abdf}$,

$$A_{tbdfc} B_{((n-1-k)(t+w+v)+r)adfc} D_{wabfc} F_{vabdc} C_{((n-k)(t+w+v)+r)abdf},$$

$$A_{tbdfc} B_{radfc} D_{((n-1-k)(t+r+v)+w)abfc} F_{vabdc} C_{((n-k)(t+r+v)+w)abdf}$$

и $A_{tbdfc} B_{radfc} D_{wabfc} F_{((n-1-k)(t+r+w)+v)abdc} C_{((n-k)(t+r+w)+v)abdf}$. Результаты расчета гомологических серий системы ($A^{A+} - B^{b+} - D^{d+} - F^{f+} - C^{c-}$), дают возможность достаточно легко и быстро использовать их в случае конкретных пятикомпонентных систем химических элементов.

В качестве примера применения расчета в работе приведены расчеты гомологических серий системы ($Bi^{3+} - Sr^{2+} - Ca^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}$). Так, в подсистеме ($Bi^{3+} - Cu^{2+} - [SrCa]^{4+} - O^{2-}$) в гомологических сериях $Bi_{14n-8}Sr_6Ca_6Cu_9O_{(21n+9)}$ и $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{(7n-4)}O_{(7n+3)}$ известное соединение $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ оказалось первым членом.

Ключевые слова: пятикомпонентные системы, гомологические серии, химические соединения, обобщенный вариант расчета.

HOMOLOGICAL SERIES OF CHEMICAL COMPOUNDS IN THE SYSTEMS ($A^{A+} - F^{F+} - [B_{RD}D_{WB}]^{(R+W)BD+} - C^{C-}$) AND ($Bi^{3+} - Cu^{2+} - [SRCA]^{4+} - O^{2-}$) IN GENERALIZED FORM

Research article

Undalov Y.K.^{1,*}¹ Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation

* Corresponding author (undal[at]yandex.ru)

Abstract

The article presents a method of calculating formulas of homologous series of chemical compounds of five-component systems ($A^{A+} - B^{b+} - D^{d+} - F^{f+} - C^{c-}$) in generalized form. The geometrical characteristics of the triangular pyramid representing this system make it possible to determine the changes in the composition of the homologues, which is described by the formulas:

$$A_{((n-1-k)(r+w+v)+t)bdfc} B_{radfc} D_{wabfc} F_{vabdc} C_{((n-k)(r+w+v)+t)abdf},$$

$$A_{tbdfc} B_{((n-1-k)(t+w+v)+r)adfc} D_{wabfc} F_{vabdc} C_{((n-k)(t+w+v)+r)abdf},$$

$$A_{tbdfc} B_{radfc} D_{((n-1-k)(t+r+v)+w)abfc} F_{vabdc} C_{((n-k)(t+r+v)+w)abdf}$$

and $A_{tbdfc} B_{radfc} D_{wabfc} F_{((n-1-k)(t+r+w)+v)abdc} C_{((n-k)(t+r+w)+v)abdf}$. The results of calculation of homological series of the system ($A^{A+} - B^{b+} - D^{d+} - F^{f+} - C^{c-}$), make it possible to use them quite easily and quickly in the case of specific five-component systems of chemical elements.

As an example of the application of the calculation, the calculated homological series of the system ($Bi^{3+} - Sr^{2+} - Ca^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}$) are given in the work. Thus, in the subsystem ($Bi^{3+} - Cu^{2+} - [SrCa]^{4+} - O^{2-}$) in the homological series

$$Bi_{14n-8}Sr_6Ca_6Cu_9O_{(21n+9)}$$
 and $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{(7n-4)}O_{(7n+3)}$ the known compound $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ was the first member.

Keywords: five-component systems, homological series, chemical compounds, generalized version of calculation.

Введение

Вследствие сложности изучения пятикомпонентных систем химических элементов (**ХЭ**) в литературе практически невозможно отыскать достаточное количество конкретных пятикомпонентных систем с представленными для них формулами гомологических серий (**ГС**) пятикомпонентных химических соединений (**ПХС**), если сравнивать, например, с трехкомпонентными системами. Однако хорошо изученная (экспериментально) система (иттрий-барий-медь-кислород) в какой-то мере может помочь в этом. Для того чтобы понять проблемы определения формул ГС в пятикомпонентной системе, рассмотрим некоторые ее особенности.

Так, многочисленные исследования системы (иттрий-барий-медь-кислород), стимулированные открытием высокотемпературной сверхпроводимости (**ВТСП**) в керамике $YBa_2Cu_3O_7$, в частности, показали следующее:

1) один из основных механизмов, определяющих ВТСП, тесно связан с локальной структурой окружения ионов меди и кислорода [1];

2) ВТСП в $YBa_2Cu_3O_7$ объясняется частичным диспропорционированием ионов меди $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$ [2], [3].

Так, химические формулы ряда экспериментально полученных образцов, принадлежащих системе (иттрий-барий-медь-кислород), в работах [4], [5] объединены формулой $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$, где согласно авторам $n \geq 0$ и n – целые числа. Следует заметить, что в ГС, представленной в этом виде, не может быть ПХС-гомолога с электронейтральной

формулой при $n \geq 0$ в присутствии в формуле или только Cu^{2+} , или только Cu^{3+} . В соответствии с тем, что, согласно [2], [3], в образцах системы (иттрий-барий-медь-кислород) медь содержится в двух разных валентных состояниях, Cu^{2+} и Cu^{3+} , система является пятикомпонентной ($\text{Y}^{3+}\text{-Ba}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Cu}^{3+}\text{-O}^{2-}$) и формулу $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$ согласно [9], [10], [11], [12] с учетом электронейтральности следует представить так: $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}^{2+}_{4+n}\text{Cu}^{3+}_2\text{O}_{14+n}$. По тем же причинам формулы ХС из [2], [3], [6], [7] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_{4-\delta}$ в соответствии с [10], видимо, следует считать пятикомпонентными.

В этом случае эти формулы будут выглядеть так: $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2], [3], [6] $\equiv \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}^{2+}_4\text{Cu}^{3+}_2\text{O}_{14}$), $(\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ [2], [3], [6] $\equiv \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}^{2+}_5\text{Cu}^{3+}_2\text{O}_{15}$) и $(\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_{4-\delta}$ [7] $\equiv \text{Y}_6\text{Ba}_4\text{Cu}^{2+}_4\text{Cu}^{3+}_4\text{O}_{20}$). Кроме этого, о существовании гомологического ряда оксидов $\text{Y}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$, где $(m = 2, 3, 5; n = 1, 2)$ сообщается в работе [8]. Следует заметить, что при отсутствии знания законов формирования ГС в пятикомпонентных системах, среди множества формул ПХС можно найти немало таких, которые объединяются какой-либо формулой, не относящейся к ГС. Как показано в [10], к таким формулам, по нашему мнению, не относящихся к формулам ГС следует отнести те, которые опубликованы в работах [2], [3], [4] и [5], [6], [7], [8]. Однако, в работе [10] представлены результаты расчета формул четырех пятикомпонентных ГС: $\text{Y}_{22n-16}\text{Ba}_{12}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{Cu}^{3+}_6\text{O}_{33n+9}$, $\text{Y}_6\text{Ba}_{30n-18}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{Cu}^{3+}_6\text{O}_{30n+12}$, $\text{Y}_6\text{Ba}_{12}\text{Cu}^{2+}_{30n-18}\text{Cu}^{3+}_6\text{O}_{30n+9}$ и $\text{Y}_6\text{Ba}_{12}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{Cu}^{3+}_{22n-16}\text{O}_{33n+9}$, которые рассчитаны разработанным способом на основе связи геометрических особенностей треугольника и треугольной пирамиды с закономерностью формирования ГС.

Описание и обоснование способа расчета пятикомпонентных ГС

При представлении *одноанионных* трехкомпонентных систем треугольником и четырехкомпонентных систем треугольной пирамидой, в углах которых помещены ионы ХЭ, гомологические серии химических соединений (ХС) формируются при помощи цепи последовательно проходящих химических взаимодействий простых и более сложных химических компонент системы [9], [10], [11], [12]. Как показано в этих работах, геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды дают возможность из этих реакций выбрать те, которые ответственны за формирование ГС, т.е. выбрать те, которые подчиняются законам формирования ГС, а не законам образования отдельно взятых ХС. Расчет формул ГС основан на том, что ХС-гомологи и заряженные кластеры ЗК-гомологи располагаются в треугольнике или в треугольной пирамиде на пересечении отрезков, которые связывают различные пары химически взаимодействующих компонент системы, ионов, ХС и ЗК [9], [10], [11], [12].

В случае пятикомпонентных систем ХЭ, как показано в работе [10], рассчитать формулы ГС при представлении системы четырехугольной пирамидой невозможно, так как в этом случае не соблюдается основной принцип расположения ХС-гомологов и ЗК-гомологов в такой пирамиде: согласно работам [9], [10], [11], [12] ХС-гомологи и ЗК-гомологи в треугольнике или в треугольной пирамиде, т.е. в геометрической фигуре, представляющей систему ионов ХЭ, могут находиться только на пересечении отрезков, которые связывают различные пары взаимодействующих химических индивидов, ионов, ХС и ЗК.

Задача по определению способа расчета формул ГС пятикомпонентных систем решается, если систему представить треугольной пирамидой, в двух углах основания которой располагаются только два положительно заряженных иона ХЭ, а в третьем углу – положительно заряженный двухкомпонентный ЗК (ДЗК), состоящий из двух недостающих до четырех катионов [10] (рис. 1). Так, если для основания четырехугольной пирамиды ($\text{A}^{a+}\text{-B}^{b+}\text{-D}^{d+}\text{-F}^{f+}$) рассмотреть взаимодействие ХЭ, то сказанное выше подтвердится следующим неравенством:

$$\left(t d \text{A}^{a+} + w a \text{D}^{d+} = [\text{A}_t \text{D}_w]^{(t+w)ad+} \right) \neq \left(r f \text{B}^{b+} + v b \text{F}^{f+} = [\text{B}_r \text{F}_v]^{(r+v)bf+} \right) \quad (1)$$

где $(0 < t, r, w, v)$. В случае представления пятикомпонентной системы ее подсистемой, например, $(\text{A}^{a+} - \text{F}^{f+} - [\text{B}_r \text{D}_w]^{(r+w)bd+} - \text{C}^{c-})$ указанное выше условие выполняется (см. основание пирамиды на рис. 1 и ниже уравнения (16) и (17)).

Для системы $(\text{A}^{a+}\text{-B}^{b+}\text{-D}^{d+}\text{-F}^{f+}\text{-C}^{c-})$ двухкомпонентными заряженными кластерами могут быть следующие: ДЗК $\equiv [\text{D}_w \text{F}_v]^{(w+v)df+}$, или $[\text{B}_r \text{F}_v]^{(r+v)bf+}$, или $[\text{B}_r \text{D}_w]^{(r+w)bd+}$, или $[\text{A}_t \text{F}_v]^{(t+v)af+}$, или $[\text{A}_t \text{D}_w]^{(t+w)ad+}$, или $[\text{A}_t \text{B}_r]^{(t+r)ab+}$.

Определение формулы ДЗК, который находится в одном из углов основания пирамиды, будет показано ниже. В этом случае, для расчета формул всех ГС одной и той же пятикомпонентной системы $(\text{A}^{a+}\text{-B}^{b+}\text{-D}^{d+}\text{-F}^{f+}\text{-C}^{c-})$ необходимо рассмотреть шесть подсистем [10]:

$$\begin{aligned} & \left(\text{A}^{a+} - \text{B}^{b+} - [\text{D}_w \text{F}_v]^{(w+v)df+} - \text{C}^{c-} \right), \left(\text{A}^{a+} - \text{D}^{d+} - [\text{B}_r \text{F}_v]^{(r+v)bf+} - \text{C}^{c-} \right), \\ & \left(\text{A}^{a+} - \text{F}^{f+} - [\text{B}_r \text{D}_w]^{(r+w)bd+} - \text{C}^{c-} \right), \left(\text{B}^{b+} - \text{D}^{d+} - [\text{A}_t \text{F}_v]^{(t+v)af+} - \text{C}^{c-} \right), \\ & \left(\text{B}^{b+} - \text{F}^{f+} - [\text{A}_t \text{D}_w]^{(t+w)ad+} - \text{C}^{c-} \right) \text{ и } \left(\text{D}^{d+} - \text{F}^{f+} - [\text{A}_t \text{B}_r]^{(t+r)ab+} - \text{C}^{c-} \right). \end{aligned}$$

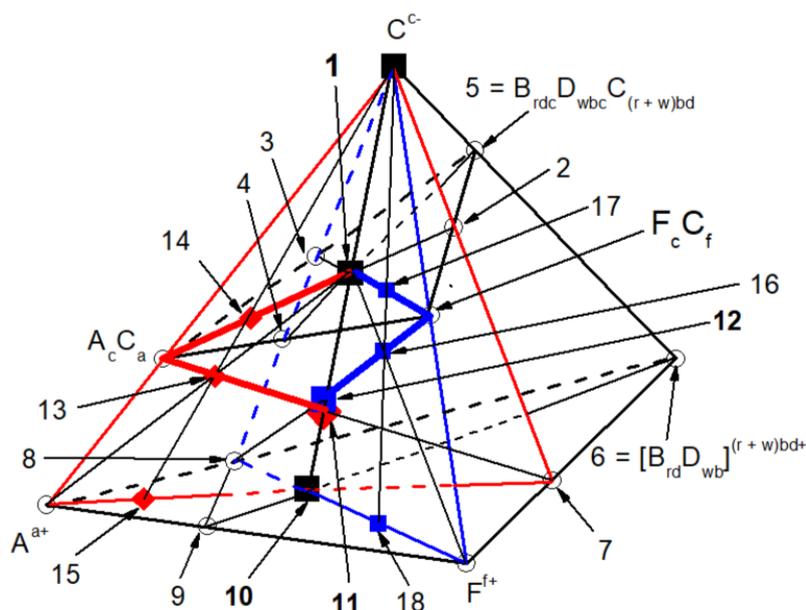


Рисунок 1 - Подсистема $(A^{a+}-F^{f+}-[B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+}-C^c)$ в системе $(A^{a+}-B^{b+}-D^{d+}-F^{f+}-C^c)$
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.3.1>

Примечание: ГС-1 (направление $A_c C_a$) – точки 1, 10, 11, 13, 14, 15. ГС-2 (направление $F_c C_f$) – точки 1, 10, 12, 16, 17, 18.

- 1 – $\Pi X C_n(bas) = A_t b d f c B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}$
- 2 – $B_{r d f c} D_{w b f c} F_{v b d c} C_{(r+w+v) b d f}$,
- 3 – $A_t b d c B_{r a d c} D_{w a b c} C_{(t+r+w) a b d}$
- 4 – $A_t c F_{r a c} C_{(t+v) a}$,
- 5 – $B_{r d c} D_{w b c} C_{(r+w) b}$
- 6 – $[B_{r d} D_{w b}]^{(r+w) b d +}$,
- 7 – $([B_{r d f} D_{w b f} F_{v b d}]^{(r+w+v) b d f +})$,
- 8 – $[A_t d d B_{r a d} D_{w a b}]^{(t+r+w) a b d +}$,
- 9 – $[A_t F_{v a}]^{(t+v) a f +}$,
- 10 – $(\check{C}3 K_n(bas) = [A_t b d f c B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d}]^{(t+r+w+v) a b d f +})$,
- 11 – $(\Pi 3 K_n(bas) = [A_t b d f c B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{t a b d f}]^{(r+w+v) a b d f c +}) - \text{ГС} - 1$,
- 12 – $(\Pi 3 K_n(bas) = [A_t b d f c B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{r a b d f}]^{(t+w+v) a b d f c +}) - \text{ГС} - 2$,
- 13 – $([A_{(t+r+w+v) b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}]^{(r+w+v) a b d f c +} = \Pi 3 K_n(bas)+1) - \text{ГС} - 1$,
- 14 – $(A_{(t+r+w+v) b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{\{t+2(r+w+v)\} a b d f} = \Pi X C_n(bas)+1) - \text{ГС} - 1$,
- 15 – $([A_{(t+r+w+v) b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c}]^{(r+w+v) a b d f c +} = \check{C}3 K_n(bas)+1) - \text{ГС} - 1$,
- 16 – $([A_t b d f c B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c +} = \Pi 3 K_n(bas)+1) - \text{ГС} - 2$,
- 17 – $(A_t b d f c B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c} C_{\{v+2(t+r+w)\} a b d f} = \Pi X C_n(bas)+1) - \text{ГС} - 2$,
- 18 – $([A_t b d f c B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c}]^{(t+r+w) a b d f c +} = \check{C}3 K_n(bas)+1) - \text{ГС} - 2$

В работах [9], [10], [11], [12] принято, что ГС развиваются в сторону двухкомпонентных ХС (ДХС), $A_c C_a$, $B_c C_b$, $D_c C_d$ и $F_c C_f$, т. е. по мере развития одной и той же ГС ее гомологи обогащаются одним из этих ДХС.

На основании разработанного в [13] способа расчета ГС при необходимости изменения свойств используемого, например, в каком-то приборе пятикомпонентного ХС (ПХС) известного (базового) состава ($\Pi X C_n(bas)$) можно рассчитать формулу ГС, которой принадлежит это ХС, и экспериментально подобрать подходящего для этого прибора

нового гомолога другого состава. В этом случае расчет ГС будет произведен на основе базового пятикомпонентного кластера ПХС_{n(bas)}.

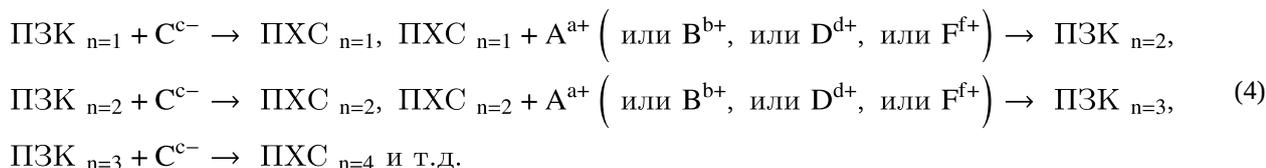
Здесь для расчета ГС в обобщенном виде базовый пятикомпонентный кластер ПХС_{n(bas)} будет представлен также в обобщенном виде (рис. 1):

$$\begin{aligned} & \text{t} \text{bdf} \text{A} \text{C}_c + \text{r} \text{ad} \text{f} \text{B}_c \text{C}_b + \text{w} \text{ab} \text{f} \text{D}_c \text{C}_d + \text{v} \text{ab} \text{d} \text{F}_c \text{C}_f = \\ & = (\text{A}_{\text{t} \text{bdf}} \text{B}_{\text{r} \text{ad} \text{f} \text{c}} \text{D}_{\text{w} \text{ab} \text{f} \text{c}} \text{F}_{\text{v} \text{ab} \text{d} \text{c}} \text{C}_{(t+r+w+v) \text{ab} \text{d} \text{f}} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = \text{т. 1}) \end{aligned} \quad (3)$$

где n – положение гомолога в ГС. Здесь значение $n(\text{bas})$ и значения концентрационных параметров t, r, w, v неизвестны и произвольны ($0 < t, r, w, v$) при условии, что формулы активированных ХС являются электронейтральными). Параметры t, r, w и v , как будет показано ниже, определяются достаточно легко.

В тексте определяемая формула продукта химического взаимодействия реагентов системы, а также определяемая формула неизвестного реагента, когда известен другой реагент и продукт взаимодействия этих реагентов, в уравнениях реакций выделяются жирным шрифтом.

Гомологические серии в системе ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{B}^{b+} \text{-} \text{D}^{d+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} \text{C}^{c-}$) формируются в зависимости от направления развития с помощью цепи последовательно протекающих взаимодействий кластеров ПХС_n с катионом A^{a+} направление развития ГС – $\text{A}_c \text{C}_a$, или с B^{b+} – направление $\text{B}_c \text{C}_b$, или с D^{d+} – направление $\text{D}_c \text{C}_d$, или с F^{f+} – направление $\text{F}_c \text{C}_f$, и пятикомпонентных ЗК (ПЗК_n) – с анионом. Формирование ГС происходит согласно схеме [9], [10], [11], [12]:



Различие составов ближайших гомологов в одной и той же ГС неизменно:

$$\Delta = \text{ХС}_{n+1} - \text{ХС}_n = 3 \text{К}_{n+1} - 3 \text{К}_n = \text{constant} \quad (5)$$

Формулы первых членов рассматриваемой ГС, $\text{ПХС}_{n=1}$ и $\text{ПЗК}_{n=1}$, рассчитываются путем вычитания **максимального** количества раз формулы Δ из формул исходных (базовых) кластеров ПХС_{n(bas)} и ПЗК_{n(bas)} при сохранении в их составе **минимального** количества того катиона, который содержится в формуле Δ [9], [10], [11], [12], т.е. при сохранении гомологов пятикомпонентными:

$$\text{ПХС}_{n(\text{bas})} - k \cdot \Delta = \text{ПХС}_{n=1} \quad (6)$$

$$\text{ПЗК}_{n(\text{bas})} - k \cdot \Delta = \text{ПЗК}_{n=1} \quad (7)$$

где k – целое число и $0 \leq k$. В случае, когда $k = 0$, то $n(\text{bas}) = 1$.

Формула любого гомолога в одной и той же ГС определяется согласно [9], [10], [11], [12]:

$$\text{ветвь ХС: } \text{ПХС}_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta = \text{ПХС}_n \quad (8)$$

$$\text{ветвь ЗК: } \text{ПЗК}_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta = \text{ПЗК}_n \quad (9)$$

Следует заметить, что все ЗК_n и ХС_n, занимающие одно и то же положение в одной и той же ГС, связаны следующей реакцией:

$$3\text{К}_n + \text{C}^{c-} = \text{ХС}_n \quad (11)$$

Цель работы: разработать способ расчета ГС системы ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{B}^{b+} \text{-} \text{D}^{d+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} \text{C}^{c-}$) в обобщенном виде на примере подсистемы ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} [\text{B}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wb}}]^{(r+w) \text{bd}+} \text{-} \text{C}^{c-}$), а также на примере подсистемы ($\text{Bi}^{3+} \text{-} \text{Cu}^{2+} \text{-} [\text{SrCa}]^{4+} \text{-} \text{O}^{2-}$).

2.1. Подсистема ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} [\text{B}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wb}}]^{(r+w) \text{bd}+} \text{-} \text{C}^{c-}$). $\text{ПХС}_{n(\text{bas})} = \text{A}_{\text{t} \text{bdf} \text{c}} \text{B}_{\text{r} \text{ad} \text{f} \text{c}} \text{D}_{\text{w} \text{ab} \text{f} \text{c}} \text{F}_{\text{v} \text{ab} \text{d} \text{c}} \text{C}_{(t+r+w+v) \text{ab} \text{d} \text{f}}$

Для того чтобы рассчитать формулу ГС пятикомпонентной системы ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{B}^{b+} \text{-} \text{D}^{d+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} \text{C}^{c-}$), необходимо рассмотреть все возможные химические взаимодействия ее простых и сложных компонент и выбрать из них те, которые отвечают за формирование ГС. Как выяснилось из работ [9], [10], [11], [12], решить эту задачу дают возможность геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды, если представить с их помощью рассматриваемую систему ХЭ. В случае пятикомпонентной системы ХЭ решение этой задачи возможно только при ее представлении треугольной пирамидой. В этом случае, расчет ГС производится при использовании шести подсистем [10]. В каждой из этих подсистем при расчете рассматриваются системы, которые представлены боковыми гранями пирамиды:

($\text{A}^{a+} \text{-} [\text{D}_{\text{wf}} \text{F}_{\text{vd}}]^{(w+v) \text{df}+} \text{-} \text{C}^{c-}$), ($\text{B}^{b+} \text{-} [\text{D}_{\text{wf}} \text{F}_{\text{vd}}]^{(w+v) \text{df}+} \text{-} \text{C}^{c-}$) и ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{B}^{b+} \text{-} \text{C}^{c-}$) в подсистеме ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{B}^{b+} \text{-} [\text{D}_{\text{wf}} \text{F}_{\text{vd}}]^{(w+v) \text{df}+} \text{-} \text{C}^{c-}$); или ($\text{A}^{a+} \text{-} [\text{B}_{\text{rf}} \text{F}_{\text{vb}}]^{(r+v) \text{bf}+} \text{-} \text{C}^{c-}$), ($\text{D}^{d+} \text{-} [\text{B}_{\text{rf}} \text{F}_{\text{vb}}]^{(r+v) \text{bf}+} \text{-} \text{C}^{c-}$) и ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{D}^{d+} \text{-} \text{C}^{c-}$) в подсистеме ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{D}^{d+} \text{-} [\text{B}_{\text{rf}} \text{F}_{\text{vb}}]^{(r+v) \text{bf}+} \text{-} \text{C}^{c-}$); или ($\text{A}^{a+} \text{-} [\text{B}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wb}}]^{(r+w) \text{bd}+} \text{-} \text{C}^{c-}$), ($\text{F}^{f+} \text{-} [\text{B}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wb}}]^{(r+w) \text{bd}+} \text{-} \text{C}^{c-}$) и ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} \text{C}^{c-}$) в подсистеме ($\text{A}^{a+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} [\text{B}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wb}}]^{(r+w) \text{bd}+} \text{-} \text{C}^{c-}$); или ($\text{B}^{b+} \text{-} [\text{A}_{\text{rf}} \text{F}_{\text{va}}]^{(r+v) \text{af}+} \text{-} \text{C}^{c-}$), ($\text{D}^{d+} \text{-} [\text{A}_{\text{rf}} \text{F}_{\text{va}}]^{(r+v) \text{af}+} \text{-} \text{C}^{c-}$) и ($\text{B}^{b+} \text{-} \text{D}^{d+} \text{-} \text{C}^{c-}$) в подсистеме ($\text{B}^{b+} \text{-} \text{D}^{d+} \text{-} [\text{A}_{\text{rf}} \text{F}_{\text{va}}]^{(r+v) \text{af}+} \text{-} \text{C}^{c-}$); или ($\text{B}^{b+} \text{-} [\text{A}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wa}}]^{(r+w) \text{ad}+} \text{-} \text{C}^{c-}$), ($\text{F}^{f+} \text{-} [\text{A}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wa}}]^{(r+w) \text{ad}+} \text{-} \text{C}^{c-}$) и ($\text{B}^{b+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} \text{C}^{c-}$) в подсистеме ($\text{B}^{b+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} [\text{A}_{\text{rd}} \text{D}_{\text{wa}}]^{(r+w) \text{ad}+} \text{-} \text{C}^{c-}$); или ($\text{D}^{d+} \text{-} [\text{A}_{\text{rb}} \text{B}_{\text{ra}}]^{(r+b) \text{ab}+} \text{-} \text{C}^{c-}$), ($\text{F}^{f+} \text{-} [\text{A}_{\text{rb}} \text{B}_{\text{ra}}]^{(r+b) \text{ab}+} \text{-} \text{C}^{c-}$) и ($\text{D}^{d+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} \text{C}^{c-}$) в подсистеме ($\text{D}^{d+} \text{-} \text{F}^{f+} \text{-} [\text{A}_{\text{rb}} \text{B}_{\text{ra}}]^{(r+b) \text{ab}+} \text{-} \text{C}^{c-}$).

С этой целью в треугольной пирамиде, представляющей пятикомпонентную подсистему, нужно выделить две подсистемы, в каждой из которых формируются ГС, развивающиеся в сторону только одного ДХС, или $\text{A}_c \text{C}_a$, или $\text{B}_c \text{C}_b$, или $\text{D}_c \text{C}_d$, или $\text{F}_c \text{C}_f$. Следовательно, в каждой из них должны находиться отрезки, содержащие кластеры ПХС_n-гомологи и ПЗК_n-гомологи, которые находясь **в одной и той же плоскости** связаны друг с другом реакцией (10) и принадлежат

одной и той же ГС. Следовательно, для того, чтобы выявить расположение в пирамиде ПЗК_n-гомологи и плоскость, в которой ГС развивается в сторону ДХС, необходимо плоскость в виде треугольника, которая содержит отрезок, содержащий ПХС_n-гомологи включая ПХС_{n(bas)}, ДХС и анион, продолжить до пересечения с основанием пирамиды (A^{at} – B^{bt} – D^{dt} – F^{ft}). В результате, в полученных таким образом плоскостях в виде треугольника будут находиться отрезки, содержащие ПХС_n-гомологи и ПЗК_n-гомологи, связанные друг с другом зависимостью (10) и принадлежащие одной ГС.

Например, для подсистемы (A^{at} – F^{ft} – [B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+} – C^c) такими плоскостями окажутся плоскости (т. 7 – A^{at} – C^c) – направление развития ГС – A_cC_a и (т. 8 – F^{ft} – C^c) – направление развития ГС – F_cC_f на рисунке 1.

Аналогичную операцию нужно провести и с треугольником (т. 4 – т. 5 – C^c). В полученной таким образом плоскости (т. 9 – т. 6 – C^c) формирование ГС не рассматривается в соответствии с принятым здесь и в работах [9], [10], [11], [12] условием, согласно которому ГС развивается только в сторону ДХС (рис. 1). Однако плоскость (т. 9 – т. 6 – C^c) дает возможность рассчитать формулу (ДЗК ≡ кластеру в виде т. 6), как одного из углов основания пирамиды.

Расчет пятикомпонентных ГС-1, ГС-2, которые формируются в подсистеме (A^{at} – F^{ft} – [B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+} – C^c) и содержат кластер (A_{tdfc}B_{radfc}D_{wabfc}F_{vabdc}C_{(t+r+w+v)abdf} = ПХС_{n(bas)}) = т. 1), будет произведен при участии гомологов трех других подсистем: (F^{ft} – [B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+} – C^c), (A^{at} – [B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+} – C^c) и (A^{at} – B^{bt} – C^c). Последние являются боковыми гранями треугольной пирамиды (A^{at} – F^{ft} – [B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+} – C^c) на рисунке 1.

Исходный (базовый) кластер (A_{tdfc}B_{radfc}D_{wabfc}F_{vabdc}C_{(t+r+w+v)abdf} = ПХС_{n(bas)}) = т. 1) находится в пирамиде на пересечении отрезков (т. 2 – A_cC_a), (т. 3 – F_cC_f) и (т. 4 – т. 5), что определит формулы кластеров в виде т. 2, т. 3, т. 4 и т. 5 с помощью следующих уравнений (рис. 1):

$$\begin{aligned} \{vabdf_c C_f + af(B_{rdc}D_{wbc}C_{(r+w)bd} = \text{т. 5}) = a(B_{rdfc}D_{wbfc}F_{vabdc}C_{(r+w+v)abdf} = \text{ЧХС}_n = \text{т. 2})\} + t b d f A_c C_a = \\ = \{t b d f A_c C_a + af(B_{rdc}D_{wbc}C_{(r+w)bd} = \text{т. 5}) = f(A_{t b d c} B_{r a d c} D_{w a b c} C_{(t+r+w)abd} = n = \text{т. 3})\} + v a b d f_c C_f = \\ = b d \{t f A_c C_a + v a f_c C_f = A_{t f c} F_{v a c} C_{(t+v)af} = \text{ТХС}_n = \text{т. 4})\} + af(B_{rdc}D_{wbc}C_{(r+w)bd} = \text{т. 5}) = \\ = (A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(bas)} = \text{т. 1}) \end{aligned} \quad (11)$$

В свою очередь, формула кластера (ДЗК = т. 6), связанного с кластером в виде т. 5 зависимостью (10), определится так (рис. 1):

$$(B_{rdc}D_{wbc}C_{(r+w)bd} = \text{т. 5}) = (c [B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+} = \text{т. 6}) + (r+w)bdC^{-} \quad (12)$$

Формулы кластеров в виде т. 7, т. 8 и т. 9, которые состоят только из катионов и связаны соответственно с кластерами в виде т. 2, т. 3 и т. 4 реакцией (10), определятся с следующими уравнениями (рис. 1):

$$\begin{aligned} \{v b d c F^{f+} + (f c [B_{r d} D_{w b}]^{(r+w)bd+} = \text{т. 6}) = (c [B_{r d f} D_{w b f} F_{v b d}]^{(r+w+v)bd+} = \text{Т. 7})\} + \\ + (r+w+v)bd f C^{-} = (B_{rdfc}D_{wbfc}F_{vabdc}C_{(r+w+v)abdf} = \text{т. 2}) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \{t b d c A^{a+} + (a c [B_{r d} D_{w b}]^{(r+w)bd+} = \text{т. 6}) = c [A_{t b d} B_{r a d} D_{w a a b}]^{(t+r+w)abd+} = \text{Т. 8})\} + \\ + (t+r+w)abd C^{-} = (A_{t b d c} B_{r a d c} D_{w a b c} C_{(t+r+w)abd} = \text{т. 3}) \end{aligned} \quad (14)$$

$$c (t f A^{a+} + v a f^{f+} = [A_{t f} F_{v a}]^{(t+v)af+} = \text{т. 9}) + (t+v)af C^{-} = (A_{t f c} F_{v a c} C_{(t+v)af} = \text{т. 4}) \quad (15)$$

Пересечение отрезков (т. 7 – A^{at}), (т. 8 – F^{ft}) и (т. 9 – [B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+}) в одной точке в основании пирамиды определит формулу четырех компонентного заряженного кластера (ЧЗК_{n(bas)}) в виде т. 10, состоящего только из катионов и связанного с базовым кластером в виде т. 1 реакцией (10) на рисунке 1:

$$\begin{aligned} (a [B_{r d f} D_{v b f f} F_{v b d}]^{(r+w+v)bd+} = \text{т. 7}) + t b d f A^{a+} = (b d [A_{t f} F_{v a}]^{(t+v)af+} = \text{т. 9}) + \\ + (a f [B_{r d} D_{w b}]^{(r+w)bd+} = \text{т. 6}) = (f [A_{t b d} B_{r a d} D_{w a b}]^{(t+r+w)abd+} = \text{т. 8}) + v a b d f^{f+} = \\ = ([A_{t b d f} B_{r a d f} D_{w a b f} F_{v a b d}]^{(t+r+w+v)abdf+} = \text{ЧЗК}_{n(bas)} = \text{т. 10}) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} (c [A_{t b d f} B_{r a d f} D_{w a b f} F_{v a b d}]^{(t+r+w+v)abdf+} = \text{ЧЗК}_{n(bas)} = \text{т. 10}) + (t+r+w+v)abdf C^{-} = \\ = (A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(bas)=1} = \text{т. 1}) \end{aligned} \quad (17)$$

Как выше сказано, в исходном состоянии расположение базового кластера (ПХС_{n(bas)} = т. 1) в треугольнике {A_cC_a – F_cC_f – (B_{rd}D_{wbc}C_{(r+w)bd} = т. 5)} отображается пересекающимися в точке т. 1 отрезками {(т. 2 – A_cC_a), (т. 3 – F_cC_f) и {т. 4 – (B_{rd}D_{wbc}C_{(r+w)bd} = т. 5)} на рисунке 1. Следовательно, учитывая то, что ГС развиваются в сторону ДХС, все ПХС-гомологи, которые принадлежат ГС-1 и ГС-2, включая (ПХС_{n(bas)} = т. 1), расположены на отрезке (т. 2 – A_cC_a) в ГС-1 и на отрезке (т. 3 – F_cC_f) в ГС-2 на рисунке 1.

В соответствии с зависимостью (10) отрезки, содержащие все ПХС и ПЗК одной и той же ГС, и анион **должны находиться в одной плоскости пирамиды**, где формируется эта ГС. Так как ПХС_n и ПЗК_n связаны с анионом реакцией (10), то в результате продолжения плоскостей (т. 2 – A_cC_a – C^c) и {т. 3 – F_cC_f – C^c} до пересечения с основанием пирамиды получаются плоскости (т. 7 – A^{at} – C^c), (т. 8 – F^{ft} – C^c), которые будут содержать все ПХС и

ПЗК, принадлежащие ГС-1 и ГС-2, соответственно (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что в каждой из плоскостей (т. 7 – $A^{a+} - C^{c-}$) и (т. 8 – $F^{f+} - C^{c-}$) присутствуют отрезки, связывающие кластеры ТЗК в виде т. 7 и т. 8 с кластерами ДХС, $A_c C_a$ и $F_c C_f$, в сторону которых развиваются соответствующие им ГС-1 и ГС-2. Это дает основание считать, что ПЗК-гомологи, которые принадлежат ГС-1, включая (ПЗК_{n(bas)} = т. 11) и ГС-2 включая (ПЗК_{n(bas)} = т. 12), расположены на отрезке (т. 7 – $A_c C_a$) в ГС-1, а также на отрезке (т. 8 – $F_c C_f$) в ГС-2 (рис. 1, рис. 2, рис. 3). Действительно, это подтверждается графически (рис. 1) и, как будет показано ниже, – аналитически.

2.2.1. Подсистема ($A^{a+} - F^{f+} - [B_{rd}D_{wb}F_{vbd}]^{(r+w)bd+} - C^{c-}$). Расчет гомологической серии ГС-1 в подсистеме $\{([B_{rd}D_{wb}F_{vbd}]^{(r+w+v)bd+} = \text{т. 7}) - A^{a+} - C^{c-}\}$. Направление развития ГС-1 – $A_c C_a$

Пересечение отрезков (т. 7 – $A_c C_a$) и (т. 10 – C^{c-}) в точке (т. 11 = ПЗК_{n(bas)}) в подсистеме $\{([B_{rd}D_{wb}F_{vbd}]^{(r+w+v)bd+} = \text{т. 7}) - A^{a+} - C^{c-}\}$ определит формулу кластера (ПЗК_{n(bas)} = т. 11), который принадлежит ГС-1 (рис. 1, рис. 2):

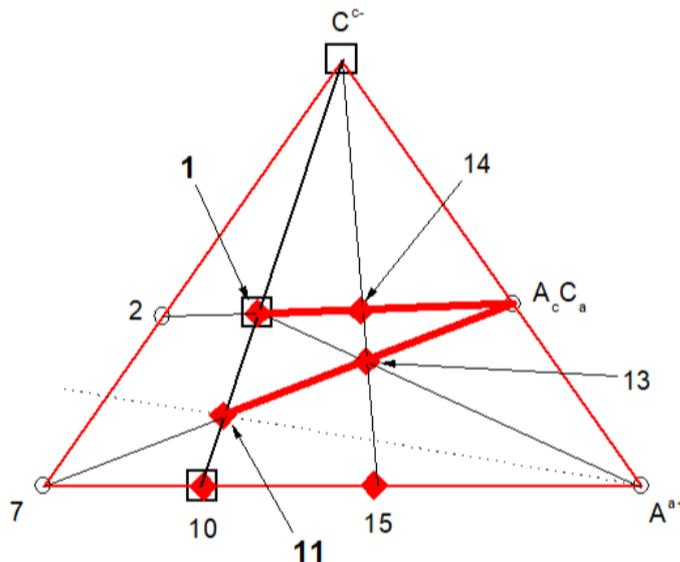


Рисунок 2 - ГС-1 (направление $A_c C_a$) в подсистеме (т. 7 – $A^{a+} - C^{c-}$)
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.3.2>

Примечание: 1 – ПХС_{n(bas)} = $A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}$,

2 – $B_{r d f c} D_{w b f c} F_{v b d c} C_{(r+w+v) b d f}$,

7 – $([B_{r d f} D_{w b f} F_{v b d}]^{(r+w+v) b d f+}$,

10 – (ЧЗК_{n(bas)} = $[A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d}]^{(t+r+w+v) a b d f+}$),

11 – (ПЗК_{n(bas)} = $[A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{t a b d f}]^{(r+w+v) a b d f c+}$),

13 – $([A_{(t+r+w+v) b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}]^{(r+w+v) a b d f c+} = \text{ПЗК}_{n(bas)+1})$,

14 – $(A_{(t+r+w+v) b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+2(r+w+v)) a b d f} = \text{ПХС}_{n(bas)+1})$,

15 – $([A_{(t+r+w+v) b d f} B_{r a d f} D_{w a b f} F_{v a b d}]^{(t+(r+w+v) a b d f)+} = \text{ЧЗК}_{n(bas)+1})$

$$\begin{aligned}
 & a [B_{r d f} D_{w b f} F_{v b d}]^{(r+w+v) b d f+} = \text{т. 7}) + t b d f A_c C_a = c [A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d}]^{(t+r+w+v) a b d f+} = \\
 & = \text{ЧЗК}_{n(bas)} = \text{т. 10}) + t a b d f C^{c-} = \\
 & = \left([A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{t a b d f}]^{(r+w+v) a b d f c+} = \text{ПЗК}_{n(bas)} = \text{т. 11} \right)
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

В подсистеме $\{(B_{rdf}D_{wbf}F_{vbd})^{(r+w+v)bd} = T.7) - A^{+} - C^{-}\}$ базовый кластер $(\text{ПХС}_{n(\text{bas})} = T.1)$ взаимодействуя с A^{+} начинает формировать ГС-1. Формула $\text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1}$ – продукта этого взаимодействия определится пересечением отрезков $(T.1 - A^{+})$ и $(T.7 - A_c C_a)$ в точке $(T.13 = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1})$ на рисунке 1 и рисунке 2:

$$\begin{aligned} & (A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = T.1) + (r+w+v)bd A^{+} = \\ & = \left(ac [B_{rdf} D_{wbf} F_{vbd}]^{(r+w+v)bd} = T.7 \right) + (t+r+w+v)bd A_c C_a = \\ & = \left([A_{(t+r+w+v)bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = T.13 \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Продуктом взаимодействия кластера $(\text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = T.13)$ с анионом является кластер $(\text{ПХС}_{n(\text{bas})+1} = T.14)$, формула которого определится пересечением отрезков $(T.13 - C^{-})$ и $(T.2 - A_c C_a)$ в Т.14 (рис. 1, рис. 2):

$$\begin{aligned} & \left([A_{(t+r+w+v)bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf}]^{(r+w+v)bd} = T.13 \right) + \\ & + (r+w+v)bd C^{-} = a (B_{rdf} D_{wbf} F_{vbd} C_{(r+w+v)bd} = T.2) + (t+r+w+v) A_c C_a = \\ & = \left([A_{(t+r+w+v)bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = T.15 \right) + \\ & \quad + \{t+2(r+w+v)bd\} C^{-} = \\ & = (A_{(t+r+w+v)bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{\{t+2(r+w+v)\}abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})+1} = T.14) \end{aligned} \quad (20)$$

В соответствии с (5) для ГС-1 определится формула Δ :

$$\begin{aligned} \Delta & = (A_{(t+r+w+v)bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{\{t+2(r+w+v)\}abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})+1} = T.14) - \\ & \quad - (A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf} = n(\text{bas}) = T.1) = \\ & = \left([A_{(t+r+w+v)bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = T.13 \right) - \\ & \quad - \left([A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{tabdf}]^{(r+w+v)bd} = n(\text{bas}) = T.11 \right) = \\ & \quad = A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf} \end{aligned} \quad (21)$$

Для определения формул ветвей ХС и ЗК в ГС-1 в соответствии с (6) и (7) можно рассчитать формулу первого гомолога ГС-1. При этом необходимо в формуле первого гомолога сохранить пять компонентов при минимальном содержании в ней иона A^{+} . При сравнении концентрационных коэффициентов при A^{+} в формулах $(A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = T.1)$, $([A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{tabdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = T.11)$

и $(\Delta = A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf})$ определяется, что возможны два варианта соотношения параметра t и произведения $\{k \cdot (r+w+v)\}$: $t \leq k \cdot (r+w+v)$ или $k \cdot (r+w+v) < t$.

1) Когда $t \leq k \cdot (r+w+v)$, в соответствии с (6) и (7), учитывая выше перечисленные условия, вычитать формулу $(\Delta = A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf})$ из формул $(A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = T.1)$

и $([A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{tabdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = T.11)$ нельзя. Следовательно, кластеры $(\text{ПХС}_{n(\text{bas})} = T.1)$ и $(\text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = T.11)$ в ГС-1 будут в этом случае первыми гомологами, т.е. $n(\text{bas}) = 1$ и $k = 0$. Тогда в соответствии с (8) и (9) формулы обеих ветвей ГС-1 определяются так:

$$\begin{aligned} \text{ветвь ХС в ГС-1} & : (A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})=1} = T.1) + \\ & + (n-1) \cdot A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf} = A_{\{(n-1)(r+w+v)+t\}bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{\{(n-1)(r+w+v)+t\}abdf} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \text{ветвь ЗК в ГС-1} & : \left([A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{tabdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{П}_{n(\text{bas})=1} = T.11 \right) + \\ & + (n-1) \cdot A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf} = \\ & = [A_{\{(n-1)(r+w+v)+t\}bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{\{(n-1)(r+w+v)+t\}abdf}]^{(r+w+v)bd} \end{aligned} \quad (23)$$

2) В случае, когда $\{k \cdot (r+w+v) < t\}$, вычитать формулу $(\Delta = A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf})$ из формул $(A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = T.1)$ и $([A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{tabdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = T.11)$ можно. При этом, $\{1 < n(\text{bas})\}$ и $\{1 \leq k\}$. Тогда, согласно (6) и (7), после подбора значения k определяются формулы первых гомологов в ГС-1.

$$\begin{aligned} (A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{(t+r+w+v)abdf} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = T.1) - k \cdot A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf} = \\ = (A_{\{t-k(r+w+v)\}bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{\{t+(1-k)(r+w+v)\}abdf} = \text{ПЗК}_{n=1}) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \left([A_{tbd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{tabdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = T.11 \right) - k \cdot A_{(r+w+v)bd} C_{(r+w+v)abdf} = \\ = \left([A_{\{t-k(r+w+v)\}bd} B_{rad} D_{wab} F_{vab} C_{\{t-k(r+w+v)\}abdf}]^{(r+w+v)bd} = \text{ПЗК}_{n=1} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

В соответствии с (8), (9), (21), (24) и (25) формулы обеих ветвей ГС-1 определяются так:

$$18 - ([A_{t b d f} B_{r a d f} D_{w a b f} F_{(t+r+w+v) a b d f}]^{(t+r+w) a b d f^+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1})$$

В подсистеме $\{([A_{t b d} B_{r a d} D_{w a b}]^{(t+r+w) a b d^+} = \text{Т. 8}) - F^{f^+} - C^c\}$ базовый кластер (ПХС_{n(bas)} = т. 1) взаимодействуя с F^{f+} начинает формировать ГС-2. Формула ПЗК_{n(bas)+1}, продукта этого взаимодействия, определится пересечением отрезков (т. 1 - F^{f+}) и (т. 8 - F_cC_f) в точке (т. 16 = ПЗК_{n(bas)+1}) на рисунке 1 и на рисунке 3:

$$\begin{aligned} & (A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})=1} = \text{Т.1}) + (t+r+w) a b d c F^+ = \\ & = (f c [A_{t b d} B_{r a d} D_{w a b}]^{(t+r+w) a b d^+} = \text{Т.8}) + (t+r+w+v) a b d F_c C_f = \quad (29) \\ & = ([A_{t b b d f} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = \text{Т.16} \end{aligned}$$

Продуктом взаимодействия кластера (ПЗК_{n(bas)+1} = т. 16) с анионом является кластер (ПХС_{n(bas)+1} = т. 17), формула которого определится пересечением отрезков (т. 16 - C^c) и (т. 3 - F_cC_f) в т. 17 (рис. 1, рис. 3):

$$\begin{aligned} & ([A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = \text{Т.16}) + \\ & + (t+r+w) a b d f C^{c-} = f (A_{t b d c} B_{r a d c} D_{w a b c} C_{(t+r+w) a b d} = \text{Т. 3}) + (t+r+w+v) F_c C_f = \\ & = ([A_{t b d f} B_{r a d f} D_{w a b} F_{(t+r+w+v) a b d}]^{t+2(t+r+w) a b d f^+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = \text{Т.18}) + \quad (30) \\ & + \{v+2(t+r+w) a b d f C^{c-} = \\ & = (A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c} C_{\{v+2(t+r+w)\} a b d f} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})+1} = \text{Т.17}) \end{aligned}$$

В соответствии с (5) для ГС-2 определится формула Δ:

$$\begin{aligned} \Delta & = (A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c} C_{\{v+2(t+r+w)\} a b d f} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})+1} = \text{Т.17}) - \\ & - (A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = \text{Т.1}) + (t+r+w) a b d f C^{c-} = \\ & = ([A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{(t+r+w+v) a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})+1} = \text{Т.16}) - \quad (31) \\ & - ([A_{t b d f} B_{r a d f} D_{w a b} F_{v a b d} C_{v a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})}) = F_{(t+r+w) a b d c} C_{(t+r+w) a b d f} \end{aligned}$$

Для определения формул ветвей ХС и ЗК в ГС-2 в соответствии с (6) и (7) можно рассчитать формулу первого гомолога этой ГС-2. При этом необходимо в формуле первого гомолога сохранить пять компонентов при минимальном содержании в ней иона F^{f+}. При сравнении концентрационных коэффициентов при F^{f+} в формулах (A_{t b d f c}B_{r a d f c}D_{w a b f c}F_{v a b d c}C_{(t+r+w+v) a b d f} = ПХС_{n(bas)} = т. 1), ([A_{t b d f c}B_{r a d f c}D_{w a b f c}F_{v a b d c}C_{v a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = ПЗК_{n(bas)} = т. 12)}}

и (Δ = F_{(t+r+w) a b d c} C_{(t+r+w) a b d f}}) определяется, что возможны два варианта соотношения параметра t и произведения {k·(r+w+v)}:}

В этом случае, возможны два варианта соотношения параметра v и произведения k·(t+r+w): v ≤ k·(t+r+w) или k·(t+r+w) < v.

Когда v ≤ k·(t+r+w), согласно (6) и (7) вычитать формулу (Δ = F_{(t+r+w) a b d c} C_{(t+r+w) a b d f}}) из формул (A_{t b d f c}B_{r a d f c}D_{w a b f c}F_{v a b d c}C_{(t+r+w+v) a b d f} = ПХС_{n(bas)} = т. 1) и ([A_{t b d f c}B_{r a d f c}D_{w a b f c}F_{v a b d c}C_{v a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = ПЗК_{n(bas)} = т. 12) нельзя. Следовательно, кластеры (ПХС_{n(bas)} = т. 1) и (ПЗК_{n(bas)} = т. 12) в ГС-2 будут первыми гомологами, т.е. n(bas) = 1) и k = 0. Тогда в соответствии с (8), (9), (31), (24) и (25) формулы обеих ветвей ГС-2 определятся так:}}}

$$\begin{aligned} & \text{ветвь ХС в ГС-2: } (A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})=1} = \text{Т.1}) + \\ & + (n-1) \cdot F_{(t+r+w) a b d c} C_{(t+r+w) a b d f} = \quad (32) \\ & = A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{\{(n-1)(t+r+w)+v\} a b d c} C_{\{n(t+r+w)+v\} a b d f} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ветвь ЗКГС - 2: } ([A_{t b d f} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{v a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})=1} = \text{Т.12}) + \\ & + (n-1) \cdot F_{(t+r+w) a b d c} C_{(t+r+w) a b d f} = \quad (33) \\ & = [A_{t b d f c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{\{(n-1)(t+r+w)+v\} a b d c} C_{\{(n-1)(t+r+w)+v\} a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} \end{aligned}$$

Если k·(t+r+w) < v, вычитать формулу (Δ = F_{(t+r+w) a b d c} C_{(t+r+w) a b d f}}) из формул (A_{t b d f c}B_{r a d f c}D_{w a b f c}F_{v a b d c}C_{(t+r+w+v) a b d f} = ПХС_{n(bas)} = т. 1) и ([A_{t b d f c}B_{r a d f c}D_{w a b f c}F_{v a b d c}C_{v a b d f}]^{(t+r+w) a b d f c^+} = ПЗК_{n(bas)} = т. 12) можно. При этом, {1 < n(bas)} и (1 ≤ k). Тогда после определения значения k формулы первых гомологов ГС-2 определятся согласно (6) и (7) так:}}}

$$\begin{aligned} & (A_{t b d d c} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{v a b d c} C_{(t+r+w+v) a b d f} = \text{ПХС}_{n(\text{bas})} = \text{Т.1}) - k \cdot F_{(t+r+w) a b d c} C_{(t+r+w) a b d f} = \\ & = (A_{t b b d f} B_{r a d f c} D_{w a b f c} F_{\{v-k(t+r+w)\} a b d c} C_{\{v+(1-k)(t+r+w)\} a b d f} = \text{ПХС}_{n=1}) \quad (34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left([A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\text{vabdf}}]^{(t+r+w)\text{abdfc}+} = \text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т.12}) - \\ & -k \cdot F_{(t+r+w)\text{abdc}}C_{(t+r+w)\text{abdf}} = \\ & = \left[(A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{v-k(t+r+w)\}\text{abdc}}C_{\{v-k(t+r+w)\}\text{abdf}}) \right]^{(t+r+w)\text{abdfc}+} = \text{ПЗК}_{n=1} \end{aligned} \quad (35)$$

В соответствии с (8), (9), (31), (34) и (35) формулы обеих ветвей ГС-1 определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{ВЕТВЬ XC : } & A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{v-k(t+r+w)\}\text{abdc}}C_{\{v+(1-k)(t+r+w)\}\text{abdf}} = \text{ПXC}_{n=1} + \\ & + (n-1) \cdot F_{(t+r+w)\text{abdc}}C_{(t+r+w)\text{abdf}} = \\ & = A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{(n-1-k)(t+r+w)+v\}\text{abdc}}C_{\{(n-k)(t+r+w)+v\}\text{abdf}} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \text{ВЕТВЬ 3K : } & \left[(A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{v-k(t+r+w)\}\text{abdc}}C_{\{v-k(t+r+w)\}\text{abdf}}) \right]^{(t+r+w)\text{abdfc}+} = \\ & = \text{ПЗК}_{n=1} + (n-1) \cdot F_{(t+r+w)\text{abdc}}C_{(t+r+w)\text{abdf}} = \\ & = [A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{(n-1-k)(t+r+w)+v\}\text{abdc}}C_{\{(n-1-k)(t+r+w)+v\}\text{abdf}}]^{(t+r+w)\text{abdfc}+} \end{aligned} \quad (37)$$

Сравнивая формулы ($\text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т. 11} = [A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\text{tabdf}}]^{(r+w+v)\text{abdfc}+}$), полученную по реакции (18) для ГС-1, и ($\text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т. 12} = [A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\text{vabdf}}]^{(t+r+w)\text{abdfc}+}$), полученную по реакции (28) для ГС-2, можно увидеть, что ($\text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т. 11}$) = ($\text{ПЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т. 12}$) при $t = v$.

В Таблице 1 представлены результаты расчета формул ГС в обобщенном виде для шести подсистем системы (A^{a+} - B^{b+} - D^{d+} - F^{f+} - C^{c-}).

Таблица 1 - Формулы ГС шести подсистем системы (A^{a+} - B^{b+} - D^{d+} - F^{f+} - C^{c-})

DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.3.4>

Подсистема	Формула ветви XC в ГС
$\text{ПXC}_{n(\text{bas})} \equiv A_{t\text{bdac}}B_{\text{radac}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{(t+r+w+v)\text{abdf}}$	
$A^{a+} - B^{b+} - [D_{\text{wf}}F_{\text{vd}}]^{(w+v)\text{df}+} - C^{c-}$	$A_{\{(n-1-k)(r+w+v)+t\}\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(r+w+v)+t\}\text{abdf}}$
	$A_{t\text{bdfc}}B_{\{(n-1-k)(t+w+v)+r\}\text{adfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(t+w+v)+r\}\text{abdf}}$
$A^{a+} - D^{d+} - [B_{\text{rf}}F_{\text{vb}}]^{(r+v)\text{bf}+} - C^{c-}$	$A_{\{(n-1-k)(r+w+v)+t\}\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(r+w+v)+t\}\text{abdf}}$
	$A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\{(n-1-k)(t+r+v)+w\}\text{abfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(t+r+v)+w\}\text{abdf}}$
$A^{a+} - F^{f+} - [B_{\text{rd}}D_{\text{wb}}]^{(r+w)\text{bd}+} - C^{c-}$	$A_{\{(n-1-k)(r+w+v)+t\}\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(r+w+v)+t\}\text{abdf}}$
	$A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{(n-1-k)(t+r+w)+v\}\text{abdc}}C_{\{(n-k)(t+r+w)+v\}\text{abdf}}$
$B^{b+} - D^{d+} - [A_{\text{rf}}F_{\text{va}}]^{(t+v)\text{af}+} - C^{c-}$	$A_{t\text{bdfc}}B_{\{(n-1-k)(t+w+v)+r\}\text{adfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(t+w+v)+r\}\text{abdf}}$
	$A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\{(n-1-k)(t+r+v)+w\}\text{abfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(t+r+v)+w\}\text{abdf}}$
$B^{b+} - F^{f+} - [A_{\text{td}}D_{\text{wa}}]^{(t+w)\text{ad}+} - C^{c-}$	$A_{t\text{bdfc}}B_{\{(n-1-k)(t+w+v)+r\}\text{adfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(t+w+v)+r\}\text{abdf}}$
	$A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{(n-1-k)(t+r+w)+v\}\text{abdc}}C_{\{(n-k)(t+r+w)+v\}\text{abdf}}$
$D^{d+} - F^{f+} - [A_{\text{tb}}B_{\text{ra}}]^{(t+r)\text{abf}+} - C^{c-}$	$A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\{(n-1-k)(t+r+v)+w\}\text{abfc}}F_{\text{vabdc}}C_{\{(n-k)(t+r+v)+w\}\text{abdf}}$
	$A_{t\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\{(n-1-k)(t+r+w)+v\}\text{abdc}}C_{\{(n-k)(t+r+w)+v\}\text{abdf}}$

2.3. Система (Bi^{3+} - Sr^{2+} - Ca^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}). $\text{ПXC}_{n(\text{bas})} \equiv \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

В качестве примера применения разработанного здесь обобщенного способа расчета используем систему (Bi^{3+} - Sr^{2+} - Ca^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}) и ее подсистему ($\text{Bi}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - [\text{SrCa}]^{4+} - \text{O}^{2-}$) в которой находится известное соединение $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ обладающее сверхпроводимостью при $T_c \approx 107 \text{ K}$ [14]. Согласно авторам [13], [14], формула этого соединения подчиняется формуле ГС $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ при $n = 3$.

Для системы $(\text{Bi}^{3+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-})$ будем иметь: $A^{a+} \equiv \text{Bi}^{3+}$, $B^{b+} \equiv \text{Sr}^{2+}$, $D^{d+} \equiv \text{Ca}^{2+}$, $F^{f+} \equiv \text{Cu}^{2+}$, $C^c \equiv \text{O}^{2-}$, $a = 3$, $b = 2$, $d = 2$, $f = 2$, $c = 2$, $ab = 6$, $ad = 6$, $af = 6$, $ac = 6$, $bd = 4$, $bf = 4$, $bc = 4$, $dc = 4$, $df = 4$, $fc = 4$, $abd = 12$, $abf = 12$, $adf = 12$, $bdf = 8$, $bdc = 8$, $bfc = 8$, $dfc = 24$, $abdf = 24$, $abfc = 24$, $abdc = 24$, $adfc = 24$, $bdfc = 16$, $abdfc = 48$.

Для подсистемы $(\text{Bi}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - [\text{SrCa}]^{4+} - \text{O}^{2-})$, когда базовым кластером является $(\text{ПХС}_{n(\text{bas})}) =$

$A_{\text{bdfc}}B_{\text{radfc}}D_{\text{wabfc}}F_{\text{vabdc}}C_{(t+r+w+v)\text{abdf}} \equiv \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10} \equiv \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{SrO} + 2\text{CaO} + 3\text{CuO}$ можно записать следующее: $t\text{bdfc} = 2$, $t = 2/16$, $\text{radfc} = 2$, $r = 2/24$, $\text{rabdf} = 2$, $r = 2/24$, $\text{wabfc} = 2$, $w = 2/24$, $\text{vabdc} = 3$, $v = 3/24$, $\text{rd} = 8/48$, $\text{rdc} = 16/48$, $\text{wb} = 8/48$, $\text{wbc} = 16/48$, $(r+w)\text{bd} = 32/48$, $(t+r+w) = 14/48$, $(t+r+w)\text{abdc} = 224/48$, $(t+r+w)\text{abdf} = 224/48$, $(r+w+v) = 14/48$, $(r+w+v)\text{bdfc} = 224/48$, $(r+w+v)\text{abdf} = 336/48$, $(r+w+v)\text{abdc} = 336/48$.

Тогда формулы кластеров системы $(\text{Bi}^{3+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-})$, соответствующих кластерам в виде т. 5 и т. 6 системы $(A^{a+}-B^{b+}-D^{d+}-F^{f+}-C^c)$ – рис. 1, определяются уравнениями (11) и (12):

$$\begin{aligned} (B_{r\text{dc}}D_{w\text{bc}}C_{(r+w)\text{bd}} = \text{т. 5}) &\equiv \text{Sr}_{16/48}\text{Ca}_{16/48}\text{O}_{32/48} \equiv \text{SrCaO}_2 \text{ и} \\ [B_r D_w C_{(r+w)\text{bd}^+}]^{(r+w)\text{bd}^+} = \text{т. 6} &\equiv [\text{Sr}_{8/48}\text{Ca}_{8/48}]^{32/48^+} \equiv [\text{SrCa}]^{4+} \end{aligned} \quad (38)$$

Следовательно, расчет ГС системы $(\text{Bi}^{3+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-})$ будет произведен для ее подсистемы $(\text{Bi}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - [\text{SrCa}]^{4+} - \text{O}^{2-})$.

2.3.1. Подсистема $(\text{Bi}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - [\text{SrCa}]^{4+} - \text{O}^{2-})$. Направление развития ГС-3 – $(A_c C_a \equiv \text{Bi}_2\text{O}_3)$

Согласно (21) при $(r+w+v)\text{abdc} = 576/48$ и $(r+w+v)\text{abdf} = 336/48$ определится значение Δ :

$$(\Delta = A_{(r+w+v)\text{bdfc}}C_{(r+w+v)\text{abdf}}) \equiv \text{Bi}_{224/48}\text{O}_{336/48} = \text{Bi}_2\text{O}_3 \quad (39)$$

Так как $\{(t = 6/48) < (r+w+v = 14/48)\}$, то $n(\text{bas}) = 1$ и $k = 0$. Следовательно, в соответствии с (23) определится формула ГС-3:

$$\begin{aligned} \text{ветвь XC в ГС-3} &- A_{\{(n-1)(r+w+v)+t\}\text{bdfc}} B_r \text{ adfc} D_{\text{wabfc}} F_{\text{vabdc}} C_{\{n(r+w+v)+t\}\text{abdf}} \equiv \\ &\equiv \text{Bi}_{\{(n-1)(r+w+v)+t\}\text{bdfc}} \text{Sr}_r \text{ adfc} \text{Ca}_{\text{wabfc}} \text{Cu}_{\text{vabdc}} \text{O}_{\{n(r+w+v)+t\}\text{abdf}} \equiv \\ &\equiv \text{Bi}_{(224n-128)/48} \text{Sr}_{96/48} \text{Ca}_{96/48} \text{Cu}_{144/48} \text{O}_{(336n+144)/48} \equiv \text{Bi}_{14n-8} \text{Sr}_6 \text{Ca}_6 \text{Cu}_9 \text{O}_{(21n+9)} \end{aligned} \quad (40)$$

2.3.2. Направление развития ГС-4 – $(F_c C_f \equiv \text{CuO})$

Согласно (31) при $(t+r+w)\text{abdc} = 224/48$ и $(t+r+w)\text{abdf} = 224/48$ определится значение Δ :

$$(\Delta = F_{(t+r+w)\text{abdc}} C_{(t+r+w)\text{abdf}}) \equiv \text{Cu}_{224/48}\text{O}_{224/48} = \text{CuO} \quad (41)$$

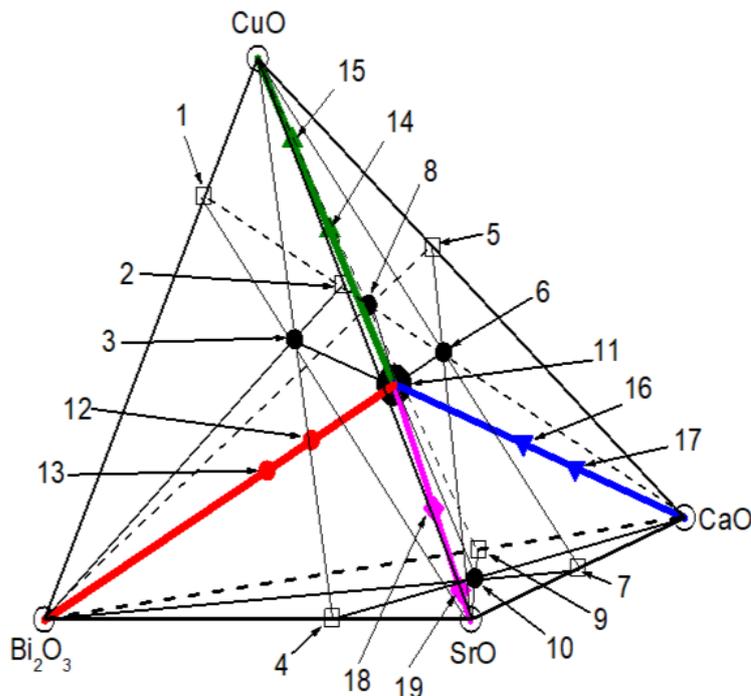


Рисунок 4 - Система $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO})$
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.3.5>

Примечание: 1 – $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$,

- 2 – $Sr_2Cu_3O_5$,
 3 – $Bi_2Sr_2Cu_3O_8$,
 4 – $Bi_2Sr_2O_5$,
 5 – $Ca_2Cu_3O_5$,
 6 – $Sr_2Ca_2Cu_3O_7$,
 7 – $SrCaO_2$,
 8 – $Bi_2Ca_2Cu_3O_8$,
 9 – $Bi_2Ca_2O_5$,
 10 – $Bi_2Sr_2Ca_2O_7$,
 11 – $PXC_{n(bas)=1} = Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$,
 12 – $PXC_{n=2} = Bi_{20}Sr_2Ca_2Cu_3O_{51}$,
 13 – $PXC_{n=3} = Bi_{34}Sr_2Ca_2Cu_3O_{72}$,
 14 – $PXC_{n=2} = Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{10}O_{17}$,
 15 – $PXC_{n=3} = Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{17}O_{24}$,
 16 – $PXC_{n=2} = Bi_2Sr_2Ca_{10}Cu_3O_{18}$,
 17 – $PXC_{n=3} = Bi_2Sr_2Ca_{18}Cu_3O_{26}$,
 18 – $PXC_{n=2} = Bi_2Sr_{10}Ca_2Cu_3O_{18}$,
 19 – $PXC_{n=3} = Bi_2Sr_{18}Ca_2Cu_3O_{26}$

Так как $\{(v = 6/48) < (t + r + w = 14/48)\}$, то $n(bas) = 1$ и $k = 0$. Следовательно, в соответствии с (32) определится формула ГС-4:

$$\begin{aligned} & \text{ветвь}XCГC - 4 - A_{t b d f c} B_r a d f c D_{w a b f c} F_{\{(n-1)(t+r+w)+v\} a b d c} C_{\{n(t+r+w)+v\} a b d f} \equiv \\ & \equiv Bi_{t b d f c} Sr_{r a d f c} Ca_{w a b f c} Cu^{4+}_{\{(n-1)(t+r+w)+v\} a b d c} O_{\{n(t+r+w)+v\} a b d f} \equiv \\ & \equiv Bi_{96/48} Sr_{96/48} Ca_{96/48} Cu_{(336n-192)/48} O_{(336n+144)/48} \equiv \\ & \equiv Bi_2 Sr_2 Ca_2 Cu_{(7n-4)} O_{(7n+3)} \end{aligned} \quad (42)$$

В Таблице 2 представлены результаты расчета формул ГС в обобщенном виде для шести подсистем системы (Bi^{3+} - Sr^{2+} - Ca^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}), а на рисунке 4 в системе ($Bi_2O_3 - SrO - CaO - CuO$) показано расположение всех четырех ГС, рассчитанных на базе $PXC_{n(bas)} = Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$.

Таблица 2 - Формулы ГС шести подсистем системы (Bi^{3+} - Sr^{2+} - Ca^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-})

DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.3.6>

Подсистема	Формула ветви ХС в ГС
$PXC_{n(bas)} \equiv Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	
$Bi^{3+} - Sr^{2+} - [Ca_2Cu_3]^{10+} - O^{2-}$	$Bi_{14n-8}Sr_6Ca_6Cu_9O_{21n+9}$
	$Bi_2Sr_{8n-6}Ca_2Cu_3O_{8n+2}$
$Bi^{3+} - Ca^{2+} - [Sr_2Cu_3]^{10+} - O^{2-}$	$Bi_{14n-8}Sr_6Ca_6Cu_9O_{21n+9}$
	$Bi_2Sr_2Ca_{8n-6}Cu_3O_{8n+2}$
$Bi^{3+} - Cu^{2+} - [SrCa]^{4+} - O^{2-}$	$Bi_{14n-8}Sr_6Ca_6Cu_9O_{21n+9}$
	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{(7n-4)}O_{7n+3}$
$Sr^{2+} - Ca^{2+} - [Bi_2Cu_3]^{12+} - O^{2-}$	$Bi_2Sr_{8n-6}Ca_2Cu_3O_{8n+2}$

	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{8n-6}\text{Cu}_3\text{O}_{8n+2}$
$\text{Sr}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - [\text{Bi}_2\text{Ca}_2]^{10+} - \text{O}^{2-}$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{8n-6}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8n+2}$
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{(7n-4)}\text{O}_{7n+3}$
$\text{Ca}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - [\text{Bi}_2\text{Sr}_2]^{10+} - \text{O}^{2-}$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{8n-6}\text{Cu}_3\text{O}_{8n+2}$
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{(7n-4)}\text{O}_{7n+3}$

Заклучение

В настоящей работе представлен способ расчета формул ГС пятикомпонентной системы ($\text{A}^+ - \text{B}^{b+} - \text{D}^{d+} - \text{F}^{f+} - \text{C}^{c-}$) в обобщенном виде. Пятикомпонентную систему ионов ХЭ для расчета формул ГС потребовалось представлять треугольной пирамидой. Это, в свою очередь, для расчета ГС потребовало использовать шесть одноанионных подсистем, представляемых пирамидой, в углах основания которой помещены два положительно заряженных иона ХЭ и один двухкомпонентный ЗК, состоящий из двух недостающих до четырех ХЭ. В каждой из этих подсистем при расчете рассматривалось по ГС, которые развиваются в сторону двух ДХС.

Построенная таким образом подсистема обладает геометрическими особенностями, которые дают возможность на базе известного $\text{ПХС}_{n(\text{bas})}$ рассчитать формулу ГС в обобщенном виде. В качестве примера применения полученных результатов расчета использована система ($\text{Bi}^{3+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$) и ее шесть подсистем. На базе известного $\text{ПХС}_{n(\text{bas})} = \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ получены четыре обобщенные формулы ГС этой системы. Результаты расчета могут быть использованы при поиске новых сверхпроводящих пятикомпонентных соединений системы ($\text{Bi}^{3+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$).

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Yao Y. D. Charges in Physical Properties of the High-Tc superconductor Y – Ba – Cu – O due to Cu deficiency / Y. D. Yao, Y. H. Kao et al. // *Morden Phys. Lett.* — 1989. — V. B3. — P. 499–503. DOI: 10.1142/S0217984989000790
2. Raveau B. Oxygen Nonstoichiometry and Superconductivity Mixed Valence Copper Oxides in Mixed Valence Copper Oxides / B. Raveau, C. Michel, M. Hervien // *Solid State Ionics.* — 1989. — V. 32/33. — P. 1035–1042. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90395-0
3. Harris D. C. Determination of $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ Ratio in the Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ / D. C. Harris, N. A. Hewston // *Solid State Chem.* — 1987. — V. 69. — N. 1. — P. 182–185. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90025-9
4. Kaldis E. Superconductors in the $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6 + n\text{O}_{14} + n$ Family Thermodynamics, Structure and Physical Characterization / E. Kaldis, J. Karpinski // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* — 1990. — V. 27. — N. ½. — P. 143–190.
5. Senaris-Rodrigues M. A. A novel “126” Phase of the Family of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6 + n\text{O}_{14} + n$ High – Temperature Superconducting Materials / M. A. Senaris-Rodrigues, A. M. Chippindale et al. // *Physica C.* — 1991. — V. 172. — N. 5 and 6. — P. 477–480. DOI: 10.1016/0921-4534(91)90216-L
6. Akhtar S. F. Excess Conductivity Analysis of Y-Ba-Cu-O / S. F. Akhtar, N. A. Khan, S. H. Safeer // *J. Low Temperature Phys.* — 2022. — V. 206. — P. 106–119. DOI: 10.1007/s10909-021-02629
7. Hor P. H. Switching Phenomena in a New 90-K Superconductor / P. H. Hor, R. L. Meng, C. W. Chu et al. // *Nature.* — 1987. — V. 326. — N. 6114. — P. 669–672.
8. Климова Л. А. О существовании гомологического ряда оксидов $\text{YnBamCum} + n\text{O}_y$ ($m = 2, 3, 5; n = 1, 2$) с тетрагональной и ромбической структурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 + \delta$ / Л. А. Климова, В. И. Николайчик, Н. В. Барковский и др. // *ЖНХ.* — 2012. — Т. 57. — № 9. — С. 1278–1291.
9. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений системы ($\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - \text{P}^{5+} - \text{O}^{2-}$) / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, А. В. Бобыль // *Известия СПбГТИ (ТУ).* — 2017. — № 39(65). — С. 32–38.
10. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений в системе ($\text{Y}^{3+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+} - \text{O}^{2-}$) / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, А. В. Бобыль // *Известия СПбГТИ (ТУ).* — 2019. — № 49(75). — С. 9–17.
11. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений: трех компонентные системы ($\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$), ($\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$), ($\text{K}^+ - \text{V}^{5+} - \text{O}^{2-}$), ($\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$) и четырех компонентная система $\{\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - (\text{PO}_4)^{3-}\}$ / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков и др. // *Известия СПбГТИ (ТУ).* — 2021. — № 59(84). — С. 26–36. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36
12. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений системы ($\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+} - \text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-}$) / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков и др. // *Известия СПбГТИ (ТУ).* — 2022. — № 60(86). — С. 11–17. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-60-86-11-17
13. Strobel P. A Thermal Analysis Study of the System Bi-Sr-Ca-Cu-O at Variable Oxygen Pressure / P. Strobel, W. Korczak, Th. Fournier [et al.] // *Physica C.* — 1989. — V. 161. — N. 2. — P. 167–174. DOI: 10.1016/0921-4534(89)90126-3

14. Kajitani T. Structural Study on High-Tc Superconductor $\text{Bi}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_{2+x}\text{O}_{9-y}$ / T. Kajitani, M. Hirabayashi, M. Kikuchi et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* — 1988. — V. 27. — N. 8. — P. L1453–L1456.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Yao Y. D. Charges in Physical Properties of the High-Tc superconductor $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ due to Cu deficiency / Y. D. Yao, Y. H. Kao et al. // *Morden Phys. Lett.* — 1989. — V. B3. — P. 499–503. DOI: 10.1142/S0217984989000790
2. Raveau B. Oxygen Nonstoichiometry and Superconductivity Mixed Valence Copper Oxides in Mixed Valence Copper Oxides / B. Raveau, C. Michel, M. Hervien // *Solid State Ionics.* — 1989. — V. 32/33. — P. 1035–1042. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90395-0
3. Harris D. C. Determination of $\text{Cu}_3 + \text{Cu}_2^+$ Ratio in the Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ / D. C. Harris, N. A. Hewston // *Solid State Chem.* — 1987. — V. 69. — N. 1. — P. 182–185. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90025-9
4. Kaldis E. Superconductors in the $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6 + n\text{O}_{14} + n$ Family Thermodynamics, Structure and Physical Characterization / E. Kaldis, J. Karpinski // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* — 1990. — V. 27. — N. ½. — P. 143–190.
5. Senaris-Rodrigues M. A. A novel “126” Phase of the Family of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6 + n\text{O}_{14} + n$ High – Temperature Superconducting Materials / M. A. Senaris-Rodrigues, A. M. Chippindale et al. // *Physica C.* — 1991. — V. 172. — N. 5 and 6. — P. 477–480. DOI: 10.1016/0921-4534(91)90216-L
6. Akhtar S. F. Excess Conductivity Analysis of Y-Ba-Cu-O / S. F. Akhtar, N. A. Khan, S. H. Safeer // *J. Low Temperature Phys.* — 2022. — V. 206. — P. 106–119. DOI: 10.1007/s10909-021-02629
7. Hor P. H. Switching Phenomena in a New 90-K Superconductor / P. H. Hor, R. L. Meng, C. W. Chu et al. // *Nature.* — 1987. — V. 326. — N. 6114. — P. 669–672.
8. Klinkova L. A. O sushhestvovanii gomologicheskogo rjada oksidov $\text{YnBa}_m\text{Cu}_n + n\text{O}_y$ ($m = 2, 3, 5; n = 1, 2$) s tetragonal'noj i rombicheskoy strukturaj $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 + \delta$ [On the Existence of a Homological Series of $\text{YnBa}_m\text{Cu}_n + n\text{O}_y$ oxides ($m = 2, 3, 5; n = 1, 2$) with a Tetragonal and Rhombic Structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 + \delta$] / L. A. Klinkova, V. I. Nikolaichyk, N. V. Barkovsky et al. // *ZHMKH.* — 2012. — Vol. 57. — No. 9. — P. 1278–1291. [in Russian]
9. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskikh soedinenij sistemy ($\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - \text{P}^{5+} - \text{O}_2^-$) [Homologous Series of Chemical Compounds of the System ($\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - \text{P}^{5+} - \text{O}_2^-$)] / Yu. K. Undalov, E. I. Terukov, A.V. Bobyl // *Izvestiya SPbGTI (TU)* [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2017. — № 39(65). — P. 32–38. [in Russian]
10. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskikh soedinenij v sisteme ($\text{Y}^{3+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+} - \text{O}_2^-$) [Homologous Series of Chemical Compounds in the System ($\text{Y}^{3+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+} - \text{O}_2^-$)] / Yu. K. Undalov, E. I. Terukov, A.V. Bobyl // *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2019. — № 49(75). — P. 9–17. [in Russian]
11. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskikh soedinenij: treh komponentnye sistemy ($\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}_2^-$), ($\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}_2^-$), ($\text{K}^+ - \text{V}^{5+} - \text{O}_2^-$), ($\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}_2^-$) i chetyreh komponentnaja sistema $\{\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - (\text{PO}_4)_3^-\}$ [Homological Series of Chemical Compounds: Three-component Systems ($\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}_2^-$), ($\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}_2^-$), ($\text{K}^+ - \text{V}^{5+} - \text{O}_2^-$), ($\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}_2^-$) and a Four-component System $\{\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - (\text{PO}_4)_3^-\}$] / Y. K. Undalov, E. I. Terukov et al. // *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2021. — № 59(84). — P. 26–36. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36 [in Russian]
12. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskikh soedinenij sistemy ($\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+} - \text{Mn}^{3+} - \text{O}_2^-$) [Homologous Series of Chemical Compounds of the System ($\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+} - \text{Mn}^{3+} - \text{O}_2^-$)] / Yu. K. Undalov, E. I. Terukov et al. // *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2022. — № 60(86). — P. 11–17. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-60-86-11-17 [in Russian]
13. Strobel P. A Thermal Analysis Study of the System Bi-Sr-Ca-Cu-O at Variable Oxygen Pressure / P. Strobel, W. Korczak, Th. Fournier [et al.] // *Physica C.* — 1989. — V. 161. — N. 2. — P. 167–174. DOI: 10.1016/0921-4534(89)90126-3
14. Kajitani T. Structural Study on High-Tc Superconductor $\text{Bi}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_{2+x}\text{O}_{9-y}$ / T. Kajitani, M. Hirabayashi, M. Kikuchi et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* — 1988. — V. 27. — N. 8. — P. L1453–L1456.