

DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.1>**ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ (A^{A+} - B^{B+} - C^{C-}) И (Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}) 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

Впервые представлен способ расчета формул гомологических серий химических соединений трехкомпонентных систем ($A^{A+} - B^{B+} - C^{C-}$) и ($Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}$) в обобщенном виде. Расчет подтвержден литературными экспериментально полученными соединениями: тринадцатью соединениями системы ($Na^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), семью – системы ($Li^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), пятью – системы ($K^+ - V^{5+} - O^{2-}$), восемью – системы ($Ba^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}$). Формулы Гомологических серий в обобщенном виде для системы ($A^{A+} - B^{B+} - C^{C-}$) имеют следующий вид:

$A_{(t-k-r+(n-1)r)bc}B_{rac}C_{(t-k-r+r-n)ab}$ и $A_{tbc}B_{(r-k-t+(n-1)t)ac}C_{(r-k-t+t-n)ab}$. В системе ($Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}$) для m-группы формулы гомологических серий в обобщенном виде имеют следующий вид: $Zn_6Ge_{(6r-6kt+6n-6t)}P_{(8r-8kt+8n)}$ и для αm -гомологической серии, которая развивается в сторону Ge_3P_4 , имеет вид $Zn_6Ge_{3n}P_{4(n+1)}$. Вторым гомологом αm -гомологической серии является хорошо известное оптически анизотропное соединение $ZnGeP_2$. Способ расчета формул гомологических серий химических соединений в обобщенном виде может быть использован для любых трехкомпонентных систем ионов химических элементов.

Ключевые слова: гомологические серии, химические соединения, заряженные кластеры, способ расчета, трехкомпонентные системы.

HOMOLOGICAL SERIES OF CHEMICAL COMPOUNDS IN THREE-COMPONENT SYSTEMS ($A^{A+} - B^{B+} - C^{C-}$) AND ($Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}$) 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 method of calculation of formulae of homological series of chemical compounds of three-component systems ($A^{A+} - B^{B+} - C^{C-}$) and ($Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}$) in generalized form is presented for the first time. The calculation is confirmed by literature experimentally obtained compounds: thirteen compounds of the system ($Na^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), seven compounds of the system ($Li^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), five compounds of the system ($K^+ - V^{5+} - O^{2-}$), eight compounds of the system ($Ba^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}$). Homological series in generalized form for the system ($A^{A+} - B^{B+} - C^{C-}$) have the following form:

$A_{(t-k-r+(n-1)r)bc}B_{rac}C_{(t-k-r+r-n)ab}$ and $A_{tbc}B_{(r-k-t+(n-1)t)ac}C_{(r-k-t+t-n)ab}$. In the system ($Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}$) for the m-group, the formulae of the homological series in generalized form are as follows: $Zn_6Ge_{(6r-6kt+6n-6t)}P_{(8r-8kt+8n)}$ and for the αm -homology series, which evolves towards Ge_3P_4 , has the form $Zn_6Ge_{3n}P_{4(n+1)}$. The second homologue of the αm -homologous series is the well-known optically anisotropic compound $ZnGeP_2$. The method of calculation of formulae of homologous series of chemical compounds in generalized form can be used for any three-component systems of ions of chemical elements.

Keywords: homological series, chemical compounds, charged clusters, calculation method, three-component systems.

Введение

Поиск новых химических соединений (ХС) в многокомпонентных системах химических элементов (ХЭ) представляет трудно решаемую задачу. Большое разнообразие свойств множества трехкомпонентных химических соединений (ТХС) представляет большой интерес при решении ряда научных и прикладных исследований. В литературе известны работы, использующие математический аппарат для прогнозирования фаз в многокомпонентных системах. Так, для расчета формул гипотетических многокомпонентных ХС используют полуэмпирические квантово-химические методы, например, методы Хартри-Фока-Рутаана (Hartree-Fock-Rutaan) и Хартри-Фока-Слейтера (Hartree-Fock-Slater) [1], [2], [3]. При использовании этих методов для описания химической системы необходим учет множества физических и химических явлений. Точное решение основных законов приводит к слишком сложным расчетам. Поэтому для практически всех систем ХЭ решение соответствующих электронных уравнений, используемых в квантово-химических расчетах, возможно только приближенно. Известные квантово-химические методы расчета, позволяющие рассчитать формулу какого-либо ХС, достаточно сложны и требуют специальных знаний в области математического программирования. Согласно работам [4], [5], [6], [7] в процесс поиска новых ХС может быть включено знание законов формирования гомологических серий (ГС) химических соединений. В работах [4], [5], [6], [7] разработан способ расчета формул ГС химических соединений трехкомпонентных систем ионов ХЭ.

Известно [8], [9], что многокомпонентные системы ХЭ включают ХС, которые объединяются в различные ГС. По мере развития ГС фундаментальные свойства ее членов изменяются закономерно, что определяется закономерным изменением кристаллической структуры гомологов [8], [9]. В свою очередь, закономерное изменение кристаллической

структуры гомологов определяется закономерным изменением их состава, что способствует поиску новых ХС в [4], [5], [6], [7]. В работах [8], [9] подробно рассматривается структурная гомология неорганических ХС различных систем ХЭ.

До сих пор, судя по литературе, известны формулы ГС, которые получались *только эмпирическим путем*.

В литературе известны ГС систем с одним набором химических элементов: $Va_m Cu^{2+}_{m+n} O$ [10]; или $La_n Ni_n O_{3n-1}$ [11]; $La_{n+1} Ni_n O_{3n+1}$, $n = 1-5$ [12]; $La_{n+1} Ni_n O_{3n-1}$, $n = 7, 9, 13$ и 30 [13]; $La_{2n-4} Ni_2 O_{n-5}$, $n = 5-8$ [14]; или $Fe^{2+}_n Fe^{3+}_{2m} O_{n+3m}$ [15] или $Sr_{n+1} Ti_n O_{3n+1}$ [16]. Так, в системе $(Ba^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-})$ гомологическая серия ХС описывается формулой

$Va_m Cu_{m+n} O_{3n-1}$, где $2m = 2n - 1$ [10], а в работе [15] сообщается, что получили ряд ХС, принадлежащих ГС, которая авторами описывается формулой $nFe \cdot mFe_2 O_3 \equiv Fe^{2+}_n Fe^{3+}_{2m} O^{2-}_{n+3m}$.

Кроме этого, в литературе известны экспериментально полученные неорганические ХС, описываемые формулами, которым свойственно закономерное изменение состава. Однако, в случае «фаз Магнели» в системах $(M - O)$, где $M \equiv Mo, W, V, Ti$, [17], [18], [19] и в системе $(La - Ni - O)$ [11], [12], [13], [14] все эти формулы без учета существования в них разновалентного одноименного атома металла, на наш взгляд, не могут считаться правильными. Следуя электронейтральности формул ХС, во всех кристаллических решетках ХС, которые относятся к «фазам Магнели», описываемых формулами из [17], [18], [19], должны присутствовать два одноименных разновалентных иона металла: например, M^{5+} и M^{6+} в $Me_n O_{3n-1}$ или в $W_n O_{3n-2}$ ($M \equiv Mo, W$), или M^{3+} и M^{4+} в $M_n O_{2n-1}$ ($M \equiv Ti, V$), а в формулах, описываемых в [11], [12], [13], [14] должны присутствовать два разновалентных иона Ni^{2+} и Ni^{3+} как равноправные химические индивиды, которые определяют существование кристаллической решетки ХС. По этой причине формулы из [17], [18], [19], по нашему мнению, можно было бы записать так: $Me_n O_{3n-1} \equiv Me^{5+}_2 Me^{6+}_{n-2} O_{3n-1}$, где ($Me \equiv Mo, W$) и $n = 8-12, 14$ [17]; или $Me_n O_{2n-1} \equiv Me^{3+}_2 Me^{4+}_{n-2} O_{2n-1}$, где ($Me \equiv Ti, V$) и $n = 4-10$ [18], [19]; или $W_n O_{3n-2} \equiv$

$W^{5+}_4 W^{6+}_{n-4} O_{3n-2}$, где $n = 20, 38-40$ [19], а формулы из [11], [12], [13], [14] предлагается записывать так: $La_n Ni_n O_{3n-1}$ [11] $\equiv La_n Ni^{2+}_2 Ni^{3+}_{n-2} O_{3n-1}$, $La_{n+1} Ni_n O_{3n+1}$ [12] $\equiv La_{n+1} Ni^{2+} Ni^{3+}_{n-1} O_{3n+1}$, $La_{n+1} Ni_n O_{3n-1}$ [13] $\equiv La_{n+1} Ni^{2+} Ni^{3+}_{n-1} O_{3n-1}$ и $La_{2n-4} Ni_n O_{4n-5}$ [14] $\equiv La_{2n-4} Ni^{2+}_{n-2} Ni^{3+}_2 O_{4n-5}$.

В литературе для системы $(M^+ - Ti^{4+} - O^{2-})$, где $M^+ \equiv Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, известна серия формул экспериментально полученных ТХС, которые для $n = 1-9$ обобщены в виде формулы $M^+_4 Ti^{4+}_n O_{2(n+1)}$ [20].

Цель работы: используя геометрические особенности треугольника, представляющего систему ионов химических элементов, разработать способ расчета формул гомологических серий трехкомпонентных систем химических элементов в обобщенном виде.

Обоснование способа расчета гомологических серий химических соединений

Разработанный в работах [4], [5], [6], [7] способ расчета ГС трехкомпонентных систем позволяет, на наш взгляд, решить задачу определения формул ГС в обобщенном виде. Такое заключение следует из работ [6], [7] в которых приведены многочисленные подтверждения достоверности способа расчета ГС ряда трехкомпонентных систем экспериментальными результатами, взятыми из литературы. При этом следует заметить, что законы образования отдельно взятого ХС и законы формирования ГС различны. До появления работ [4], [5], [6], [7] в литературе отсутствовала какая-либо возможность предсказать схему формирования ГС. Правда, в работах [11], [12], [13], [20] *только экспериментально* для некоторых систем определены формулы ГС. На основании работ [4], [5], [6], [7] способ расчета ГС в обобщенном виде можно характеризовать следующим образом:

1) Правило (или схему) формирования ГС химических соединений, на наш взгляд, можно сформулировать, если рассмотреть все возможные направления химического взаимодействия компонент системы, какие позволяет сочетание количества валентных электронов ХЭ и состава сложных атомных кластеров системы. Реально в химическое взаимодействие вступают только ионы элементарных веществ, а также «некоторые промежуточные конфигурации» атомов, являющиеся «критическими для данной реакции» [22]. В нашем случае – это активированные ХС и заряженные кластеры (ЗК). Ясно, что определить формулу ГС представляется возможным, если среди множества предполагаемых направлений химического взаимодействия компонент системы ХЭ можно выбрать те, которые отвечают за формирование ГС. Следовательно, вначале для решения этой задачи систему ХЭ необходимо представить их ионами, т.к. только они могут химически взаимодействовать друг с другом производя промежуточные более сложные по составу ЗК и активированные многокомпонентные ХС. Для этого система представляется треугольником (рис. 1-3), в углах которого помещены ионы ХЭ.

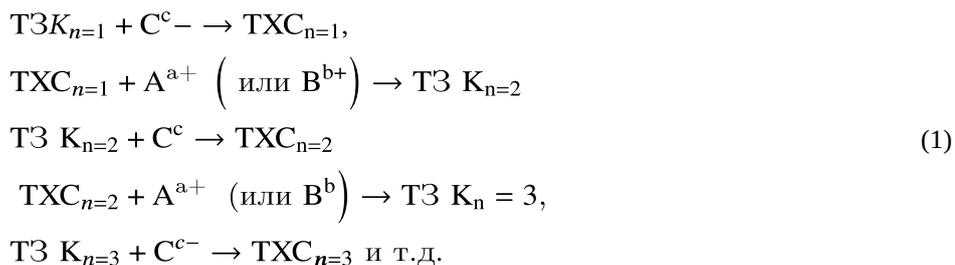
2) Как выяснилось, *геометрические особенности треугольника*, представляющего систему ионов ХЭ, заключаются в отображении реакции взаимодействия любой пары реагирующих компонент системы отрезком прямой, когда каждая пара реагентов и продукт их взаимодействия находятся на одном, принадлежащем только им, отрезке прямой. В том случае, когда отрезки прямых, связывающих различные пары химически взаимодействующих компонент системы, пересекаются в одной точке, то в этой точке должен находиться общий для всех этих пар продукт взаимодействия, ЗК или активированное ХС. Эта особенность объясняется различием законов взаимодействия различных пар реагентов, которые обусловлены разным сочетанием валентности ионов ХЭ и состава взаимодействующих пар реагентов, отображаемых разными отрезками: в точке пересечения этих отрезков не могут существовать одновременно разные законы химического взаимодействия разных пар химических индивидов.

Таким образом, расчет формул ГС, т.е. поиск новых ХС-гомологов основан на том, что гомологи располагаются в треугольнике на пересечении отрезков, которые связывают различные пары химически взаимодействующих компонент системы, ионов, ХС и ЗК.

3) Далее будем считать, что гомологи, которые по мере развития ГС обогащаются двухкомпонентным ХС (ДХС), например, кластером $A_c C_a$, ГС принадлежат p -группам, а гомологи, которые обогащаются кластером $B_c C_b$, относятся к m -группам ГС – рис. 1-3. Гомологические серии ХС формируются с помощью цепи последовательно протекающих взаимодействий TXC_n с катионом A^{+} – направление развития p -групп ГС – $A_c C_a$. При взаимодействии TXC_n с катионом

B^{b+} – формируются m -группы ГС, которые развиваются в сторону $V_c C_b$. В формировании ГС также принимают участие трехкомпонентных ЗК ($TЗK_n$) путем их взаимодействия с анионом C^{c-} (рис. 1-3).

Сказанное описывается следующей схемой формирования ГС:



Значение n определяется экспериментально, где n – положение гомолога в ГС, ($1 \leq n$). В тексте определяемые формулы ХС и ЗК как реагентов, так и продуктов их взаимодействия, выделяются жирным шрифтом.

4) Активированные $ТХС_n$ находятся на отрезках ($A_c C_a - V_c C_b$) – рис. 1-3. В работах [4], [5], [6], [7] описан характер связи любого одного и того же $ТХС_n$, который одновременно принадлежит как p -группе ГС, так и m -группе ГС. Следуя принятому в пункте 3 условию принадлежности $ТХС$ к p - и к m -группам ГС можно заключить, что в случае p -группы ГС ее первые гомологи $ТХС_{n-1}$ располагаются на отрезке (т. 2 – $V_c C_b$) исключая $V_c C_b$, а кластеры $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 2 – $A_c C_a$) исключая т. 2 и $A_c C_a$ – рис. 1, 2. В тексте и на рис. 1-3 принимаются следующие обозначения: т. 1 \equiv точка 1, т. 2 \equiv точка 2, т. 3 \equiv точка 3 и т.д.

В том случае, когда тот же кластер $ТХС_n$ принадлежит m -группе ГС, то ее первые гомологи $ТХС_{n-1}$ находятся на отрезке (т. 2 – $A_c C_a$) исключая $A_c C_a$, а кластеры $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 2 – $V_c C_b$) исключая т. 2 и $V_c C_b$ – рис. 1, 3.

5) Кластеры $TЗK_{n=1}$, принадлежащие p -группе ГС, располагаются на отрезке (т. 1 – B^{b+}), исключая B^{b+} , а кластеры $TЗK_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 1 – $A_c C_a$) исключая т. 1 и $A_c C_a$. В том случае, когда кластер $TЗK_n$ принадлежит m -группе ГС, то ее первые гомологи $TЗK_{n-1}$ находятся на отрезке, а кластеры $TЗK_{n>1}$ – на отрезке (т. 1 – A^{a+}) исключая A^{a+} , а кластеры $TЗK_{n>1}$ – на отрезке (т. 1 – $V_c C_b$) исключая т. 1 и $V_c C_b$ – рис. 1, 3.

6) $ТХС_n$ и $TЗK_n$, занимающие одно и то же положение в одной и той же ГС, связаны реакцией:



7) Любое известное $ТХС$ обязательно является членом каких-либо ГС.

8) Любая ГС состоит из ветви ХС и ветви ЗК, члены которых связаны реакцией (2). Каждая ветвь одной и той же ГС развивается в сторону обогащения только одним ДХС, или $A_c C_a$, или $V_c C_b$.

9) Геометрические особенности треугольника, если следовать схеме (1), обеспечивают закономерное и периодичное изменение состава гомологов в ГС.

10) Различие составов, $\Delta_{m(p)}$, любых ближайших гомологов одной и той же ГС неизменно:

$$\Delta_{m(p)} = ТХС_{n+1} - ТХС_n = TЗK_{n+1} - TЗK_n \quad (3)$$

11) Заряды всех $TЗK$ в одной и той же ГС одинаковы.

12) В том случае, когда определяются формулы ГС, которым принадлежит какое-либо известное (базовое) $ТХС_{n(bas)}$, расчет формул ГС производится так: сначала согласно зависимости (2) рассчитывается формула $TЗK_{n(bas)}$, затем определяются формулы $TЗK_{n(bas)+1}$, $ТХС_{n(bas)+1}$, $\Delta_{m(p)}$ и первых членов, $ТХС_{n-1}$ и $TЗK_{n-1}$, рассматриваемой ГС. Формулы $ТХС_{n-1}$ и $TЗK_{n-1}$ рассчитываются путем вычитания максимального количества раз формулы $\Delta_{m(p)}$ из формул базовых кластеров при сохранении в их составе минимального количества того катиона, который содержится в формуле $\Delta_{m(p)}$:

$$ТХС_n - k \cdot \Delta_{m(p)} = ТХС_{n=1} \quad (4)$$

$$TЗK_n - k \cdot \Delta_{m(p)} = TЗK_{n=1} = 1 \quad (5)$$

13) Формула любого гомолога включая $TЗK_{n(bas)+1}$ и $ТХС_{n(bas)+1}$ в одной и той же ГС определяются так: ветвь ХС:

$$ТХС_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta_{m(p)} = ТХС_n \quad (6)$$

ветвь ЗК:

$$TЗK_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta_{m(p)} = TЗK_n \quad (7)$$

где ($0 \leq k$). В случае, когда $k = 0$, то $n = 1$.

14) При расчете ГС следует учитывать вариант, когда один из ХЭ может обладать разной валентностью, являясь в кристаллической решетке $ТХС$ не легирующим компонентом, а одним из основных ХЭ кристаллической решетки. В основном, с целью определения формул новых неизвестных ХС-гомологов на практике исследователям требуется рассчитать формулы ГС, которым принадлежит какое-то уже известное (базовое) $ТХС_{n(bas)}$.

Расчет гомологических серий системы ($Aa^+ - Bb^+ - Cc^-$)

Рассмотрим химические реакции, последовательно протекающие в трехкомпонентной системе. Формирование ГС происходит по схеме (1). Система ($A^{a+} - B^{b+} - C^{c-}$) находится в таком исходном состоянии, когда сначала происходит взаимодействие положительно заряженного иона с анионом с образованием активированных ДХС, $A_c C_a$ и $V_c C_b$ – рис. 1:

$$cA^{a+} + aC^{c-} = A_cC_a \quad (8)$$

$$cB^{b+} + bC^{c-} = B_cC_b \quad (9)$$

Химическое взаимодействие простых и сложных химических компонент системы характеризуется пересечением отрезков, которые им соответствуют. Так, появление кластеров ТЗК_n характеризуется пересечением сегментов (A_cC_a – B^{b+}) и (B_cC_b – A^{a+}), а появление кластера ТХС_n характеризуется пересечением отрезков (ТЗК_n – C^{c-}) и (A_cC_a – B_cC_b) – рис. 1.

После образования ДХС в соответствии с (8) и (9) активированные ДХС, A_cC_a и B_cC_b, могут взаимодействовать друг с другом с образованием ТХС_n, состав которых определяется соотношением ионов A^{a+}, B^{b+} и C^{c-} в кластере ТЗК_n, связанного с ТХС_n реакцией (2):

$$t \cdot A_cC_a + r \cdot B_cC_b = (A_{tc}B_{rc}C_{(t+r)ab} = TCC_n) \quad (10)$$

где (0 < t, r).

Кроме этого, в соответствии с исходным соотношением ионов в ТХС_n и ТЗК_n взаимодействие *положительно заряженных ионов ХЭ друг с другом* приводит к образованию двухкомпонентных заряженных кластеров (ДЗК_n), которые связаны с ТХС_n и ТЗК_n реакцией (2):

$$t \cdot A^{a+} + r \cdot B^{b+} = ([A_t B_r]^{(t+r)ab+} = ДЗ К_n) \quad (11)$$

Совокупное взаимодействие кластеров (ТЗК_{n=1} = т. 1) и ДЗК_{n=1} с анионом C^{c-} согласно (2), а также активированных A_cC_a и B_cC_b друг с другом приводит к образованию кластера

(ТХС_{n=1} = т. 2) – рис. 1. Таким образом, кластеры (ТЗК_{n=1} = т. 1), (ДЗК_{n=1} = т. 3) и (ТХС_{n=1} = т. 2) оказываются основателями двух групп ГС, αт-группы и αр-группы, так как (ТЗК_{n=1} = т. 1) и (ТХС_{n=1} = т. 2) могут взаимодействовать как с B^{b+}, так и с A^{a+}, соответственно – рис. 1:

$$bA_cC_a + acB^{b+} = aB_cC_b + bA^{a+} = ([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = ТЗК_{n=1} = Т. 1) \quad (12)$$

$$\begin{aligned} &([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]_{abc+} = ТЗ К_{n=1} = т. 1) + abC^{c-} = \\ &= \{bcA^{a+} + acB^{b+} = ([A_{bc}B_{ac}]^{2abc+} = ДЗ К_{n=1} = \\ &= т. 3) + 2abC^{c-} = bA_cC_a + aB_cC_b = \\ &= (Abc_{bc}C_{2ab} = ТХС_{n=1} = Т. 2) \end{aligned} \quad (13)$$

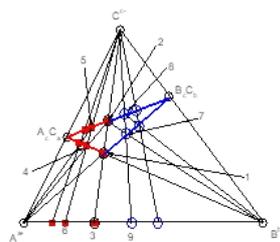


Рисунок 1 - Система (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}): αр-ГС (направление A_cC_a) и αт-ГС (направление B_cC_b)

DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.1.1>

Примечание: αр-ГС: (m. 1 = ТЗК_{n(bas)=1} = [A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+}), (m. 2 = ТХС_{n(bas)=1} = A_{bc}B_{ac}C_{2ab}), (m. 3 = ДЗК_{n(bas)=1} = [A_{bc}B_{ac}]^{2abc+}), (m. 4 = ТЗК_{n=2} = [A_{2bc}B_{ac}C_{2ab}]^{abc+}), (m. 5 = ТХС_{n=2} = A_{2bc}B_{ac}C_{3ab}), (m. 6 = ДЗК_{n=2} = [A_{2bc}B_{ac}]^{3abc+}).

αт-ГС: (m. 1 = ТЗК_{n(bas)=1} = [A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+}), (m. 2 = ТХС_{n(bas)=1} = A_{bc}B_{ac}C_{2ab}), (m. 3 = ДЗК_{n(bas)=1} = [A_{bc}B_{ac}]^{2abc+}), (m. 7 = ТЗК_{n=2} = [A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+}), (m. 8 = ТХС_{n=2} = A_{bc}B_{2ac}C_{3ab}), (m. 9 = ДЗК_{n=2} = [A_{bc}B_{2ac}]^{3abc+}).

3.1. Расчет формулы αр-ГС, которая развивается в сторону A_cC_a

Непрерывный характер химического взаимодействия компонент системы (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}) при формировании ГС подразумевает, что образование р-групп ГС описывается взаимодействием ТХС_n с A^{a+}, а также ТЗК_n и ДЗК_n с C^{c-} и характеризуется пересечением отрезков (ТХС_n – A^{a+}) и (B^{b+} – A_cC_a) в точке, соответствующей ТЗК_{n+1}, включая пересечение отрезков (ТЗК_{n+1} – C^{c-}) и (ДЗК_{n+1} – C^{c-}) с отрезком (A_cC_a – B_cC_b) в точке, соответствующей ТХС_{n+1} – рис. 1. Так, кластер (A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = ТХС_{n=1} = т. 2) может взаимодействовать с A^{a+} образуя кластер (ТЗК_{n+1} = т. 4), а кластеры (ДЗК_{n+1} = т. 6) и (ТЗК_{n+1} = т. 4) взаимодействуя с анионом образуют кластер (ТХС_{n+1} = т. 5) – рис. 1. Эти

взаимодействия начинают формировать αp -ГС, члены которой по мере развития этой ГС обогащаются компонентом $A_c C_a$, что для αp -ГС описывается уравнением реакций – рис. 1:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = T. 2) + bcA^{a+} = acB^{b+} + 2bA_cC_a = \left([A_{2bc}B_{ac}C_{2ab}]^{abc+} = T3K_{n=2} = T. 4 \right) \quad (14)$$

Пересечение отрезков $\{(T3K_{n=2} = T. 4) - C^c\}$, $\{(D3K_{n=2} = T. 6) - C^c\}$ и $(A_cC_a - B_cC_b)$ в $(T. 5 = TXC_{n=2})$ характеризует реакцию образования кластера $(TXC_{n=2} = T. 5)$ – рис. 1:

$$\begin{aligned} & \left([A_{2bc}B_{2ac}C_{2ab}]_m^{abc+} = T3 K_{n=2} = T.4 \right) + abC^{c-} = \\ & = 2bA_cC_a + aB_cC_b = \{2bcA^{a+} + acB^{b+} = \\ & = (D3K_{n=2} = [A_{2bc}B_{ac}]^{3abc+} = T.6)\} + 3abC^{c-} = \\ & = (A_{2bc}B_{ac}C_{3ab} = TXC_{n=2} = T. 5) \end{aligned} \quad (15)$$

В соответствии с (3), (6) и (7) формулы $\Delta_{\alpha p}$, TXC_n и $T3K_n$ для αp -ГС определяются так:

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha p} &= (A_{2bc}B_{ac}C_{3ab} = TXC_{n=2} = T.5) - \\ &- (A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = T. 2) = \\ &= \left([A_{2bc}B_{ac}C_{2ab}]_{abc+}^{abc} = T3 K_{n=2} = T. 4 \right) \\ &- \left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]_{man}^{abc+} = T^2 K_{n=1} = T. 1 \right) = A_{bc}C_{ab} \end{aligned} \quad (16)$$

ветвь ХС в αp -ГС:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = T.2) + (n-1)A_{bc}C_{ab} = A_{nbc}B_{ac}C_{(n+1)ab} \quad (17)$$

ветвь ЗК в αp -ГС:

$$\left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = T3K_{n=1} = T. 1 \right) + (n-1)A_{bc}C_{ab} = [A_{nbc}B_{ac}C_{nab}]^{abc+} \quad (18)$$

Формулы обеих ветвей ГС других p -групп ГС определяются в соответствии с зависимостями (4)-(7).

3.2. Расчет формулы αm -ГС, которая развивается в сторону $B_c C_b$

В то же время, кластер $(TXC_{n=1} = T. 2)$ может взаимодействовать с катионом B^{b+} с образованием кластера $(T3K_{n=2} = T. 7)$ начиная таким образом формировать αm -группу ГС, что характеризуется пересечением отрезков $\{(TXC_{n=1} = T. 2) - B^{b+}\}$ и $(A^{a+} - B_cC_b)$ в точке $(T3K_{n=2} = T. 7)$ – рис. 1:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = T. 2) + acB^{b+} = bcA^{a+} + 2aB_cC_b = \left([A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+} = T3K_{n=2} = T.7 \right) \quad (19)$$

Пересечение отрезков $\{(T3K_{n=2} = T. 7) - C^c\}$, $\{(D3K_{n=2} = T. 9) - C^c\}$ и $(A_cC_a - B_cC_b)$ в $(T. 8 = TXC_{n=2})$ описывает реакцию образования кластера $(TXC_{n=2} = T. 8)$ – рис. 1:

$$\begin{aligned} & \left([A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+} = T3 K_{n=2} = T.7 \right) + abC^{c-} = \\ & = bA_cC_a + 2aB_cC_b = \{bcA^{a+} + 2acB^{b+} = \\ & = (D3 K_{n=2} = [A_{bc}B_{2ac}]^{3abc+} = T. 9)\} + 3abC^{c-} = \\ & = (A_{bc}B_{2ac}C_{3ab} = TXC_{n=2} = T. 8) \end{aligned} \quad (20)$$

В соответствии с (3), (6) и (7) формулы $\Delta_{\alpha m}$, TXC_n и $T3K_n$ для αm -ГС определяются так:

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha m} &= (A_{bc}B_{2ac}C_{3ab} = TXC_{n=2} = T. 8) - \\ &- (A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = T.2) = \\ &= \left([A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+} = T3 K_{n=2} = T.7 \right) \\ &\left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = T3 K_{n=1} = T.1 \right) = B_{ac}C_{ab} \end{aligned} \quad (21)$$

ветвь ХС в αm -ГС:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = T.2) + (n-1)B_{ac}C_{ab} = A_{bc}B_{nac}C_{(n+1)ab} \quad (22)$$

ветвь ЗК в αm -ГС:

$$\left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = T3 K_{n=1} = T.1 \right) + (n-1)B_{ac}C_{ab} = [A_{bc}B_{nac}C_{nab}]^{abc+} \quad (23)$$

3.3. Расчет в обобщенном виде формулы гомологических серий, которой принадлежит известное (базовое) $TXC_{n(bas)}$

В том случае, когда состав ТХС, используемого в каком-либо приборе известен, перед исследователем нередко встает задача определить формулу другого ТХС, который бы обладал более подходящими свойствами по сравнению с используемым. В ситуации, когда состав ТХС, используемого в каком-либо приборе известен, будем его считать базовым, ТХС_{n(bas)}. Из работ [8], [9] известно, что в ГС фундаментальные свойства гомологов изменяются периодически и закономерно. Следовательно, проблему поиска новых ТХС $n \neq n(bas)$ можно решить, если определить формулы ГС, которым принадлежит базовый кластер ТХС_{n(bas)}. Для того, чтобы определить закономерность формирования ГС в обобщенном виде, необходимо формулу ТХС_{n(bas)} также представить в обобщенном виде согласно (10).

3.3.1. Расчет в обобщенном виде формулы p -группы ГС, которой принадлежит известное (базовое) (ТХС_{n(bas)}) = $A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$

В соответствии с пунктами 3-5 базовый кластер, формула которого в обобщенном виде представлена в виде ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)}$), взаимодействуя с A^{+} участвует в формировании p -группы ГС. При этом, формула ТЗК_{n(bas)}, связанного с ТХС_{n(bas)} реакцией (2), определяются пересечением отрезков $\{(ДЗК_{n(bas)} = \text{т. 12}) - C^{+}\}$, $\{(\text{ТХС}_{n(bas)} = \text{т. 10}) - A^{+}\}$ и $(B^{+} - A_cC_a)$, что описывается уравнением реакции (рис. 2):

$$\begin{aligned} & (tbcA^{+} + racB^{+} = [A_{tbc}B_{rac}]^{(t+r)abc^{+}} = \\ & = ДЗ К_{n(bas)} = \text{т. 12}) + (t+r)abC^{+} = (racBB^{+} + tbA_cC_a = \\ & = [A_{tbc}B_{rac}C_{tab}]^{rabct^{+}} = ТЗ К_{n(bas)} = \text{Т. 11}) + rabC^{+} = \\ & = (A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)} = \text{Т. 10}) \end{aligned} \quad (24)$$

Начало формирования p -группы ГС на базе ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)} = \text{т. 10}$) также характеризуется пересечением отрезков $\{(\text{ТХС}_{n(bas)} = \text{т. 10}) - A^{+}\}$ и $(B^{+} - A_cC_a)$ в точке, соответствующей $(ТЗК_{n(bas)+1} = \text{т. 13})$, а также пересечением отрезков $\{(ТЗК_{n(bas)+1} = \text{т. 13}) - C^{+}\}$ и $\{(ДЗК_{n(bas)+1} = \text{т. 12}) - C^{+}\}$ с отрезком $(A_cC_a - B_cC_b)$ в точке, соответствующей $(\text{ТХС}_{n(bas)+1} = \text{т. 14})$, что описывается уравнениями реакций – рис. 2.

Начало формирования p -группы ГС на базе ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)} = \text{т. 10}$) также характеризуется пересечением отрезков $\{(\text{ТХС}_{n(bas)} = \text{т. 10}) - A^{+}\}$ и $(B^{+} - A_cC_a)$ в точке, соответствующей $(ТЗК_{n(bas)+1} = \text{т. 13})$, а также пересечением отрезков $\{(ТЗК_{n(bas)+1} = \text{т. 13}) - C^{+}\}$ и $\{(ДЗК_{n(bas)+1} = \text{т. 12}) - C^{+}\}$ с отрезком $(A_cC_a - B_cC_b)$ в точке, соответствующей $(\text{ТХС}_{n(bas)+1} = \text{т. 14})$, что описывается уравнениями реакций – рис. 2:

$$\begin{aligned} & (A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)} = \text{Т. 10}) + rbcA^{+} = \\ & = racB^{+} + (t+r)bA_cC_a \\ & = \left([A_{(t+r)bc}B_{rac}C_{(t+r)ab}]^{rabc^{+}} = \text{ТЗК}_{n(bas)+1} = \text{Т. 13} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} & \left([A_{(t+r)bc}B_{rac}C_{(t+r)ab}]^{rabc^{+}} = \text{ТЗК}_{n(bas)+1} = \text{Т. 13} \right) + rabC^{+} = \\ & = (t+r)bA_cC_a + raB_cC_b = (t+r)bcA^{+} + racB^{+} = \\ & = \left([A_{(t+r)bc}B_{rac}]^{(t+2r)abc^{+}} = ДЗ К_{n(bas)+1} = \text{Т. 15} \right) + (t+2r)abC^{+} = \\ & = (A_{(t+r)bc}B_{rac}C_{(t+2r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)+1} = \text{Т. 14}) \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \Delta_p & = (A_{(t+r)bc}B_{rac}C_{(t+2r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)+1} = \\ & = \text{Т. 14}) - (A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \\ & = \text{ТХС}_{n(bas)} = \text{Т. 10}) = (A_{(t+r)bc}B_{rac}C_{(t+r)ab}]^{rabc^{+}} \\ & = \text{ТЗК}_{n(bas)+1} = \text{Т. 13}) - \left([A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc^{+}} = \right. \\ & \left. = \text{ТЗК}_{n(bas)} = \text{Т. 11}) = A_{rbc}C_{rab} \end{aligned} \quad (27)$$

Формулы Δ_p , ТХС_{n=1} и ТЗК_{n=1} для p -группы ГС определяются согласно (3), (4), (5), (24), (25) и (26):

$$\text{ТХС}_{n=1} = (A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)} = \text{Т. 10}) - k \cdot A_{rbc}C_{rab} = A_{(t-k)r}bcB_{rac}C_{(t+r-k)r)ab} \quad (28)$$

$$\text{ТЗК}_{n=1} = \left([A_{tbc} B_{rac} C_{tab}]^{rabc^{+}} = \text{ТЗК}_{n(bas)} = \text{Т. 11} \right) - k \cdot A_{rbc}C_{rab} = [A_{(t-k)r}bcB_{rac}C_{(t-k)r)ab}]^{rabc^{+}} \quad (29)$$

где $(0 \leq k)$ и k характеризует расположение ТХС_{n(bas)} в ГС. Для ap -ГС $\{n(bas) = 1\}$ и $(k = 0)$.

Как видно, согласно выражениям (27), (28), (29) определение состава первых гомологов и формул обеих ветвей искомой p -группы ГС зависит от соотношения величин t и $k \cdot r$. При этом возможны два варианта:

1) неравенство $(t \leq k \cdot r)$ при $(t, r, k > 0)$ не позволяет согласно (28) и (29) получить формулы ТХС_{n=1} и ТЗК_{n=1} путем вычитания произведения $(k \cdot \Delta_p \equiv k \cdot A_{rbc}C_{rab})$ из формул $(A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(bas)} = \text{т. 10})$ и $([A_{tbc}B_{rac}C_{tab}]^{rabc^{+}} = \text{ТЗК}_{n(bas)} = \text{т. 11})$. Из этого следует, что $(k = 0)$ и $n(bas) = 1$. Следовательно, любой гомолог или обе ветви искомой p -группы ГС определяются согласно (6), (7) и (27):

ветвь ХС p -группы ГС –

$$(A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(\text{bas})=1} = \text{т. 10}) (n-1) A_{rbc} C_{rab} = A_{\{t+r(n-1)\}bc} B_{rac} C_{\{t+rn\}ab} \quad (30)$$

ветвь ЗК p -группы ГС –

$$([A_{tbc} B_{rac} C_{tab}]^{rabc+} = \text{ТЗ } K_{n(\text{bas})=1} = \text{Т.11}) + (n-1) A_{rbc} C_{rab} = [A_{\{t+r(n-1)\}bc} B_{rac} C_{(t-k*r+(n-1)*r)ab}]^{rabc+} \quad (31)$$

2) в случае, когда имеет место неравенство ($k \cdot r < t$), для определения состава первых гомологов *вычитать* произведение ($k \cdot \Delta_p \equiv k \cdot A_{rbc} C_{rab}$) из формул базовых кластеров ($A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{т. 10}$) и ($[A_{tbc} B_{rac} C_{tab}]^{rabc+} = \text{ТЗ } K_{n(\text{bas})} = \text{т. 11}$) *можно*, т.е. ($0 < k$). Тогда первые члены $\text{ТХС}_{n=1}$ и $\text{ТЗ } K_{n=1}$ искомой p -группы ГС определяются выражениями (28) и (29). Любой гомолог или обе ветви искомой p -группы ГС в *обобщенном* виде определяются согласно (6), (7), (27), (28) и (29):

ветвь ХС p -группы ГС –

$$\begin{aligned} (A(t-k \cdot r)bc B_{rac} C_{(t+r-k \cdot r)ab} = & \\ = \text{ТХС}_{n=1} + & \\ + (n-1) A_{rbc} C_{rab} = & \\ = A_{\{t-k \cdot r + (n-1)r\}} bc B_{rac} C_{\{t-k \cdot r + nr\}} ab & \end{aligned} \quad (32)$$

ветвь ЗК p -группы ГС –

$$\begin{aligned} ([A_{(t-kr)bc} B_{rac} C_{(t-k \cdot r)ab}]^{rabc+} = & \\ = \text{ТЗ } K_{n=1} + (n-1) A_{rbc} C_{rab} = & \\ = [A_{\{t-k \cdot r + (n-1)r\}} bc B_{rac} C_{\{t-k \cdot r + (n-1)r\}} ab]^{rabc+} & \end{aligned} \quad (33)$$

Следует иметь в виду, что согласно пункту 4 для p -групп ГС, при ($t \leq k \cdot r$) кластер $\text{ТХС}_{n=1}$ должен находиться в т. 2, а при ($k \cdot r < t$) кластер $\text{ТХС}_{n=1}$ должен находиться на отрезке (т. 2 – $V_c C_b$) исключая т. 2 и $V_c C_b$.

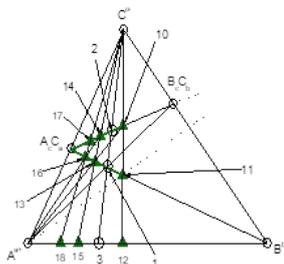


Рисунок 2 - Система ($A^{a+} - B^{b+} - C^{c-}$): p -группа ГС (направление $A_c C_a$)

DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.1.2>

Примечание: (т. 10 = $\text{ТХС}_{n(\text{bas})=1} = A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab}$), (т. 11 = $\text{ТЗ } K_{n(\text{bas})=1} = [A_{tbc} B_{rac} C_{tab}]^{rabc+}$), (т. 12 = $\text{ДЗ } K_{n(\text{bas})=1} = [A_{tbc} B_{rac}]^{(t+r)abc+}$), (т. 13 = $\text{ТЗ } K_{n=2} = [A_{(t+r)bc} B_{rac} C_{(t+r)ab}]^{rabc+}$), (т. 14 = $\text{ТХС}_{n=2} = A_{(t+r)bc} B_{rac} C_{(t+2r)ab}$), (т. 15 = $\text{ДЗ } K_{n=2} = [A_{(t+r)bc} B_{rac}]^{(t+2r)abc+}$), (т. 16 = $\text{ТЗ } K_{n=3} = [A_{(t+2r)bc} B_{rac} C_{(t+2r)ab}]^{rabc+}$), (т. 17 = $\text{ТХС}_{n=3} = A_{(t+2r)bc} B_{rac} C_{(t+3r)ab}$), (т. 18 = $\text{ДЗ } K_{n=3} = [A_{(t+2r)bc} B_{rac}]^{(t+3r)abc+}$)

Сравнивая концентрационные коэффициенты при A^{a+} в формуле базового кластера ($A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{т.10}$) и в формуле гомолога в p -групп ГС в обобщенном виде $A_{\{t-k \cdot r + (n-1)r\}bc} B_{rac} C_{\{t-k \cdot r + nr\}ab}$ из (33), можно заметить, что имеет место равенство $\{r \cdot n(\text{bas}) - r - k \cdot r\} = 0$. Тогда при ($r \neq 0$) получим:

$$k = \{n(\text{bas}) - 1\} \quad (34)$$

Значение k определяется в процессе расчета p -группы ГС в соответствии с возможностью вычитания произведения ($k \cdot \Delta_p \equiv k \cdot A_{rbc} C_{rab}$) из формулы ($A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(\text{bas})}$): сравниваются $k \cdot t$ и r . Величины t, r определяются формулой $\text{ТХС}_{n(\text{bas})}$. Задав величину n можно в соответствии с формулами ($A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{т.10}$), (32) и (34) рассчитать формулу любого гомолога ТХС_n , принадлежащего p -группе ГС.

3.3.2. Расчет в обобщенном виде формулы m -группы ГС, которой принадлежит известное (базовое) ($\text{ТХС}_{n(\text{bas})} = A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab}$)

Пусть кластер $\text{ТХС}_{n(\text{bas})}$, формула которого в обобщенном виде представлена в виде ($A_{tbc} B_{rac} C_{(t+r)ab} = \text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{т. 19}$), взаимодействуя с B^{b+} начинает формировать ГС, которая в этом случае будет принадлежать m -группе ГС. При этом, формулы ($\text{ТЗ } K_{n(\text{bas})} = \text{т. 20}$) и ($\text{ДЗ } K_{n(\text{bas})} = \text{т. 21}$), связанные с $\text{ТХС}_{n(\text{bas})}$ реакцией (2), определяются составом базового кластера $\text{ТХС}_{n(\text{bas})}$, что описывается следующим уравнением реакции – рис. 3:

$$\begin{aligned}
 & \{tbcA^{a+} + racB^{b+} = \\
 & = ([AtbcB_{rac}]^{(t+r)abc+} = \\
 & = ДЗК K_n(bas) = Т. 21) \} + \\
 & + (t+r)abC^{c-} = \\
 & = \{tbcA^{a+} + raB_cC_b = \\
 & = ([A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc+} = \\
 & = TK_{n(bas)} = T \cdot 20) \} + tabC^{c-} = \\
 & = (A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \\
 & = ТХС_{n(bas)} = Т. 19)
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

Начало формирования m -группы ГС на базе $(A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = ТХС_{n(bas)} = Т. 19)$ характеризуется пересечением отрезков $(ТХС_{n(bas)} - B^{b+})$ и $(A^{a+} - B_cC_b)$ в точке, соответствующей $(ТЗК_{n(bas)+1} = Т. 22)$, а также пересечением отрезков $\{(ТЗК_{n(bas)+1} = Т. 22) - C^{c-}\}$ и $\{(ДЗК_{n(bas)+1} = Т. 24) - C^{c-}\}$ с отрезком $(A_cC_a - B_cC_b)$ в точке, соответствующей $(ТХС_{n(bas)+1} = Т. 23)$ – рис.3, что описывается уравнениями реакций – рис. 3:

$$\begin{aligned}
 & (A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = ТХС_{n(bas)=1} = \\
 & = Т. 19) + tacB^{b+} = \\
 & = tbcA^{a+} + (t+r)aB_cC_b = \\
 & = ([AtbcB_{(t+r)ac}C_{(t+r)ab}]^{tabc+} = \\
 & = ТЗК_{n(bas)+1} = 2 = Т. 22)
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

$$\begin{aligned}
 & ([A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(t+r)ab}]^{tabc+} = \\
 & = ТЗ K_{n(bas)+1} = 2 = Т.22) + tabC^{c-} = \\
 & = tbA_cC_a + (t+r)aB_cC_b = \\
 & = \{tbcA^{a+} + (t+r)acB^{b+} = \\
 & = (ДЗК n(bas)+1 = 2 = \\
 & = [A_{tbc}B_{(t+r)ac}]^{(2t+r)abc+} = \\
 & = Т. 24) \} + (t+r)abC^c = \\
 & = (A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(2t+r)ab} = \\
 & = ТХС_{n(bas)+1} = 2 = Т. 23).
 \end{aligned}
 \tag{37}$$

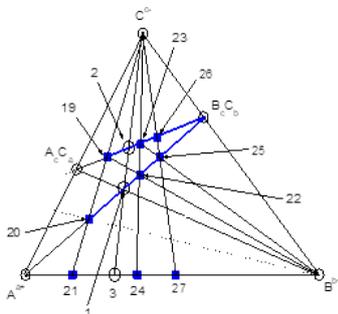


Рисунок 3 - Система $(A^{a+} - B^{b+} - C^{c-})$: m -группа ГС (направление B_cC_b)
 DOI: <https://doi.org/10.18454/СHEM.2024.1.1.3>

Примечание: $(m. 19 = ТХС_{n(bas)=1} = A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab})$, $(m. 20 = ТЗК_{n(bas)=1} = [A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc+})$, $(m. 21 = ДЗК_{n(bas)=1} = [AtbcB_{rac}]^{(t+r)abc+})$, $(m. 22 = ТЗК_{n=2} = [A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(t+r)ab}]^{tabc+})$, $(m. 23 = ТХС_{n=2} = A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(2t+r)ab})$, $(m. 24 = ДЗК_{n=2} = [A_{tbc}B_{(t+r)ac}]^{(2t+r)abc+})$

$r)abc^+$), ($m. 25 = TЗK_{n=3} = [A_{tbc}B_{(2t+r)ac}C_{(2t+r)ab}]^{tabc^+}$), ($m. 26 = TХC_{n=3} = A_{tbc}B_{(2t+r)ac}C_{(3t+r)ab}$), ($m. 27 = ДЗK_{n=3} = [A_{tbc}B_{(2t+r)ac}]^{(3t+r)abc^+}$)

Формулы Δ_m , $TХC_{n=1}$ и $TЗK_{n=1}$ для m -группы ГС определяются согласно (3), (4), (5), (35), (36) и (37):

$$\begin{aligned} \Delta_m &= (A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(2t+r)ab}) = \\ &= TХC_{n(bas)+1} = \\ &= \text{т. 23) - } (A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}) = \\ &= TХC_{n(bas)} = \text{т. 19) =} \\ &= \left([A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(t+r)ab}]^{tabc^+} \right) = \\ &= TЗK_{n(bas)+1} = \text{т. 22) -} \\ &- ([A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]_{tabc^+}) = \\ &= T K_n(bas) = \text{т. 20) = } B_{tac}C_{tab}. \end{aligned} \quad (38)$$

$$TХC_{n=1} = (A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}) = TХC_{n(bas)} = \text{т. 19) - } k \cdot B_{tac}C_{tab} = A_{tbc}B_{(r-k)t}acC_{(t+r-k)t}ab \quad (39)$$

$$TЗK_{n=1} = \left([A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc^+} = TЗK_{n(bas)} \right) = \text{т. 20) - } k \cdot B_{tac}C_{tab} = [A_{tbc}B_{(r-k)t}acC_{(r-k)t}ab]^{tabc^+} \quad (40)$$

Как видно из выражений (39), (40), (6) и (7) определение состава первых гомологов и формул обеих ветвей искомой m -группы ГС зависит от соотношения величин r и $k \cdot t$. При этом возможны два варианта:

1) неравенство ($r \leq k \cdot t$) при $\{0 < t, r, k\}$ не позволяет согласно (4) и (5) получить составы $TХC_{n=1}$ и $TЗK_{n=1}$ путем вычитания формулы ($\Delta_m \equiv B_{tac}C_{tab}$) из формул ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = TХC_{n(bas)} = \text{т. 19)$ и ($[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc^+} = TЗK_{n(bas)} = \text{т. 20)$). Это обстоятельство говорит о том, что ($k = 0$) и ($n(bas) = 1$).

Следовательно, обе ветви m -группы ГС определяются согласно (6), (7) и (39): *ветвь ХС m -группы ГС* –

$$(A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}) = TХC_{n(bas)=1} = \text{т. 19) + } (n-1)B_{tac}C_{tab} = A_{tbc}B_{\{r+t(n-1)\}ac}C_{\{r+t(n-1)\}ab} \quad (41)$$

ветвь ЗК m -группы ГС –

$$\left([A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc^+} = TЗK_{n(bas)=1} = \text{т. 20) + } (n-1)B_{tac}C_{tab} = [A_{tbc}B_{\{r+t(n-1)\}ac}C_{\{r+t(n-1)\}ab}]^{tabc^+} \right) \quad (42)$$

2) в случае, когда имеет место неравенство ($k \cdot t < r$), для определения формул первых гомологов вычитать произведение ($k \cdot \Delta_m \equiv k \cdot B_{tac}C_{tab}$) из состава базовых кластеров ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = TХC_{n(bas)} = \text{т. 19)$ и ($[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc^+} = TЗK_{n(bas)=1} = \text{т. 20)$ можно, т.е. ($0 < k$). Тогда первые члены искомой m -группы ГС, определяются выражениями (40) и (41). Обе ветви m -группы ГС определяются согласно (6), (7), (39), (40) и (41):

ветвь ХС m -группы ГС –

$$(A_{tbc}B_{\{r-k \cdot t\}ac}C_{\{t+r-k \cdot t\}ab}) = TХC_{n=1} + (n-1)B_{tac}C_{tab} = A_{tbc}B_{\{r-kt+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k \cdot t+nt\}ab} \quad (43)$$

ветвь ЗК m -группы ГС –

$$\left([A_{tbc}B_{(r-k \cdot t)ac}C_{(r-k \cdot t)ab}]^{tabc^+} = TЗK_{n=1} \right) + (n-1)B_{tac}C_{tab} = [A_{tbc}B_{\{r-k \cdot t+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k \cdot t+(n-1)t\}ab}]^{tabc^+} \quad (44)$$

В соответствии с пунктом 4 для m -групп ГС, при ($r \leq k \cdot t$) кластер $TХC_{n=1}$, принадлежащий am -ГС, должен находиться в т. 2, а при ($k \cdot t < r$) кластер $TХC_{n=1}$ должен находиться на отрезке (т. 2 – A_cC_a) исключая т. 2 и A_cC_a .

Сравнивая концентрационные коэффициенты при B^{b+} в ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = TХC_{n(bas)}$) и в $A_{tbc}B_{\{r-kt+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k \cdot t+nt\}ab}$ из (43) можно заметить, что имеет место равенство $\{t \cdot n(bas) - t - k \cdot t\} = 0$. Тогда при ($t \neq 0$) получим

$$k = \{n(bas) - 1\} \quad (45)$$

Значение k определяется в процессе расчета ГС в соответствии с возможностью вычитания произведения ($k \cdot \Delta_m \equiv k \cdot B_{tac}C_{tab}$) из формулы ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = TХC_{n(bas)}$): сравниваются $k \cdot t$ и r . Величины t, r определяются формулой $TХC_{n(bas)}$. Задав величину n можно в соответствии с формулами ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = TХC_{n(bas)} = \text{т. 10)$, (44) и (46) рассчитать формулу любого гомолога $TХC_n$, принадлежащего m -группе ГС.

Расчет m -группы ГС системы ($Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}$) на базе $ZnGeP_2$

В качестве примера применения на практике полученных выше формул ГС в обобщенном виде рассчитаем формулу m -группы ГС, которой принадлежит известное (базовое) ($TХC_{n(bas)} = ZnGeP_2 \equiv A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$). Внимание к системе ($Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}$) и, в частности, к $ZnGeP_2$ вызвано тем, что соединение $ZnGeP_2$ обладая кристаллической структурой халькопирита имеет высокоэффективные нелинейно-оптические характеристики, которые используются для параметрического преобразования излучения среднего и дальнего ИК-диапазона, а также для терагерцового излучения [22], [23]. Рассчитанная формула ГС на базе ($TХC_{n(bas)} = ZnGeP_2$) позволит определить формулы других неизвестных ТХТ-гомологов, которые могут быть потенциальными заместителями соединения $ZnGeP_2$.

При решении поставленной задачи условимся, что гомологи, которые по мере развития m -ГС, обогащаются кластером ($Ge_3P_4 \equiv B_cC_b$).

Итак, для $(\text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{ZnGeP}_2 \equiv \text{A}_{tbc}\text{B}_{rac}\text{C}_{(t+r)ab})$ получим: $\text{A}^{a+} \equiv \text{Zn}^{2+}$, $\text{B}^{b+} \equiv \text{Ge}^{4+}$, $\text{C}^{c-} \equiv \text{P}^{3-}$, $bc = 12$, $ac = 6$, $ab = 8$, $abc = 24$, $tbc = 1$, $t = 1/12$, $rac = 1$, $r = 1/6$, $(t+r)ab = 2$, $(t+r) = 2/8$. Тогда справедливо следующее:

$$(\text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{A}_{tbc}\text{B}_{rac}\text{C}_{(t+r)ab} \equiv \text{ZnGeP}_2 \equiv \text{Zn}_{12/12}\text{Ge}_{6/6}\text{P}_{16/8}) \quad (46)$$

Для того чтобы определить положение базового кластера в m -группе ГС, необходимо в соответствии с (38) определить формулу Δ_m (направление Ge_3P_4):

$$\Delta_m = \text{V}_{tac}\text{C}_{tab} = \text{Ge}_6\text{tP}_{8t} \equiv \text{Ge}_{6/12}\text{P}_{8/12} \quad (47)$$

Для определения значения k необходимо сравнить формулу ($\Delta_m = \text{Ge}_{6/12}\text{P}_{8/12}$) с формулой кластера $(\text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{Zn}_{12/12}\text{Ge}_{6/6}\text{P}_{16/8})$ из (46): при сравнении можно увидеть, что $(r = 1/6) > (t = 1/12)$. Следовательно, формулу $\{\Delta_m = \text{Ge}_{6/12}\text{P}_{8/12}\}$ из формулы $(\text{ТХС}_{n(\text{bas})} = \text{Zn}_{12/12}\text{Ge}_{6/6}\text{P}_{16/8})$ вычитать можно только один раз. В этом случае ($k = 1$) и $\{n(\text{bas}) = 2\}$. Тогда формулу $\text{ТХС}_{n=1}$ получим согласно (39):

$$(\text{ТХС}_{n=1} = \text{A}_{tbc}\text{B}_{(r-k\cdot t)ac}\text{C}_{(t+r-k\cdot t)ab} = \text{Zn}_{12/12}\text{Ge}_{6/12}\text{P}_{16/12} \equiv \text{Zn}_6\text{Ge}_3\text{P}_8) \quad (48)$$

Ветвь ХС m -группы ГС, которой принадлежит ZnGeP_2 , можно представить так:
ветвь ХС m -группы ГС –

$$\begin{aligned} & \text{A}_{tbc}\text{B}_{\{r-kt+(n-1)t\}ac}\text{C}_{\{r-k\cdot t+nt\}ab} \equiv \\ & \equiv \text{Zn}_{12t}\text{Ge}_{3(nt-t+r-t\cdot k)}\text{P}_8\{(nt+r-t\cdot k) \equiv \\ & \equiv \text{Zn}_{12/12}\text{Ge}_{(3n+3-3k)/12}\text{P}_{(8n+16-8k)/12} \equiv \\ & \equiv \text{Zn}_6\text{Ge}_{3n}\text{P}_{(n+1)}. \end{aligned} \quad (49)$$

Так как экспериментально полученное в [22] и [23] соединение ($\text{ТХС}_{n=2} = \text{ZnGeP}_2$) в искомой m -группе ГС оказалось вторым членом, то учитывая непрерывность ГС кластер $(\text{Zn}_6\text{Ge}_3\text{P}_8 = \text{ТХС}_{n=1})$ должен существовать. Как видно, в кластере ($\text{ТХС}_{n=1} = \text{Zn}_6\text{Ge}_3\text{P}_8$) относительное содержание германия меньше, чем в кластере ($\text{ТХС}_{n=2} = \text{ZnGeP}_2$), что при синтезе $\text{Zn}_6\text{Ge}_3\text{P}_8$ может дать некоторые преимущества по сравнению с ZnGeP_2 сохраняя основные нелинейные оптические характеристики материала. Согласно (19) формула первого гомолога ($\text{ТХС}_{n=1} = \text{т. 2} = \text{A}_{bc}\text{B}_{ac}\text{C}_{2ab} = \text{Zn}_{12}\text{Ge}_6\text{P}_{16}$) в αm -ГС и формула ($\text{ТХС}_{n=1} = \text{A}_{tbc}\text{B}_{(r-k\cdot t)ac}\text{C}_{(t+r-k\cdot t)ab} = \text{Zn}_{12/12}\text{Ge}_{6/12}\text{P}_{16/12} \equiv \text{Zn}_{12}\text{Ge}_6\text{P}_{16} \equiv \text{Zn}_6\text{Ge}_3\text{P}_8$) совпадают, что говорит о принадлежности формулы (50) к ветви ХС αm -ГС, а базового кластера ($\text{ZnGeP}_2 = \text{ТХС}_{n(\text{bas})} = 2$) – к αm -ГС.

Сравнение экспериментов (известных из литературы) с результатами расчета ГС

Работоспособность представленного здесь и в [4], [5], [6], [7] способа расчета ГС химических соединений подтверждено многочисленными экспериментами, взятыми из литературы [10]: так, если в формуле (24), $\text{A}_{bc}\text{B}_{nac}\text{C}_{(n+1)ab}$, произвести замену $\text{A}^{a+} \equiv \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ и т.д., $\text{B}^{b+} \equiv \text{Ti}^{4+}$, $\text{C}^{c-} \equiv \text{O}^{2-}$, то для систем $(\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$ и $(\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$ можно получить следующее:

1) *тринадцать* экспериментально полученных соединений системы $(\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$: $n = 1-5$ [19], [20], $n = 6$ [19], $n = 7, 9$ [25], $n = 8, 12, 14, 16$ [26], $n = 18$ [27].

2) *семь* соединений системы $(\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$ подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития ГС – TiO_2) – $\text{Li}_4\text{Ti}^{4+}_n\text{O}_{2(n+1)}$: $n = 1, 3, 5, 6, 8, 12$ [29], $n = 2$ [28], $n = 4, 7$ [30].

На основе расчетов систем $(\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$ и $(\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$ можно записать формулу (22) применительно для системы $(\text{M}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$, где $\text{M}^+ \equiv \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , так: $\text{M}^+_4\text{Ti}^{4+}_n\text{O}_{2(n+1)}$ (50)

Полученная здесь формула (50) полностью совпадает с формулой, полученной в работе [20] только на основе эксперимента.

3) при замене $\text{A}^{a+} \equiv \text{K}^+$, $\text{B}^{b+} \equiv \text{V}^{5+}$ и $\text{C}^{c-} \equiv \text{O}^{2-}$ *пять* соединений системы $(\text{K}^+ - \text{V}^{5+} - \text{O}^{2-})$ подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития ГС – V_2O_5): $\text{K}_{10}\text{V}^{5+}_{2n}\text{O}_{5(n+1)}$: $n = 3, 5, 15, 20, 25$ [31], [32], [33];

4) при замене $\text{A}^{a+} \equiv \text{Ba}^{2+}$, $\text{B}^{b+} \equiv \text{Cu}^{2+}$ и $\text{C}^{c-} \equiv \text{O}^{2-}$ *пять* соединений системы $(\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-})$ подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития ГС – CuO) – $\text{BaCu}^{2+}_n\text{O}_{n+1}$: $n = 1$ [10], [34], [35], [36], $n = 2$ [36]; $n = 3, 7$ [37]; $n = 4$ [10];

5) при замене $\text{A}^{a+} \equiv \text{Ba}^{2+}$, $\text{B}^{b+} \equiv \text{Cu}^{2+}$ и $\text{C}^{c-} \equiv \text{O}^{2-}$ *три* соединения системы $(\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-})$ подчиняются рассчитанной формуле (17) (направление развития ГС – BaO) – $\text{Ba}_n\text{Cu}^{2+}_n\text{O}_{n+1}$: $n = 1$ [10], [34], [36], 2 [14], [37], 3 [36].

6) при замене $\text{A}^{a+} \equiv \text{Fe}^{2+}$, $\text{B}^{b+} \equiv \text{Fe}^{3+}$ и $\text{C}^{c-} \equiv \text{O}^{2-}$ *пять* соединений системы $(\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-})$ подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития – Fe_2O_3) – $\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_{2n}\text{O}_{3(n+1)}$: $n = 1-4, 6$ [15].

Закключение

До появления работ [4], [5], [6], [7] схемы формирования ГС, которая позволяла бы определять формулы гомологов не проводя экспериментов, не существовало. В настоящей работе на примере системы $(\text{A}^{a+} - \text{B}^{b+} - \text{C}^{c-})$ впервые в обобщенном виде показано, что формирование ГС происходит за счет протекания цепи чередующихся химических взаимодействий ХС с положительно заряженными ионами и ЗК с анионом. Как выяснилось, геометрические особенности треугольника, представляющего систему ионов ХЭ, отражают периодическое и закономерное изменение состава ХС и ЗК, что описывается формулой ГС. В основе способа расчета лежит следующее: гомологи, ХС и ЗК, в таком треугольнике находятся на пересечении отрезков, которые связывают различные пары химически взаимодействующих компонент системы, ионов, ХС и ЗК.

Впервые разработанный здесь способ расчета в обобщенном виде упрощает процесс получения формул ГС, членом которых является известное (базовое) $\text{ТХС}_{n(\text{bas})}$. Это продемонстрировано на примере известного кластера ZnGeP_2 , который применяется в нелинейной оптике.

Для реально существующих химических соединений $\text{TXC}_{n(\text{bas})}$ при замене ионов A^{a+} , B^{b+} и C^{c-} в формулах $\{\Delta_{m(p)} = (\text{TXC}_{n+1} - \text{TXC}_n) = (\text{TЗK}_{n+1} - \text{TЗK}_n)\}$, а также в формулах ветвей ХС и ЗК, которым принадлежит это $\text{TXC}_{n(\text{bas})}$, можно определить формулы до этого неизвестных

ТХС-гомологов с целью получения более подходящих свойств материала по сравнению с $\text{TXC}_{n(\text{bas})}$.

Способ расчета ГС подтвержден многочисленными экспериментально полученными формулами ТХС систем $(\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$, $(\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-})$, $(\text{K}^+ - \text{V}^{5+} - \text{O}^{2-})$ и $(\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-})$.

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. Фок В.А. Начала квантовой механики / В.А. Фок. — М.: Наука, 1976
2. Roothaan C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory / C.C.J. Roothaan // Rev. Mod. Phys. — 1951. — V. 23. — N. 2. — P. 69-89. — DOI: 10.1103/RevModPhys.23.69.
3. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J.C. Slater // Phys. Rev. — 1951. — V. 81. — N. 3. — P. 385-390. — DOI: 10.1103/PhysRev81.385
4. Ундалов Ю. К. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, формирование гомологических серий соединений / Ю. К. Ундалов // ЖНХ. — 1998. — Т. 43. — № 9. — С. 1561-1564.
5. Ундалов Ю. К. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, расчет формул гомологических серий / Ю. К. Ундалов // ЖНХ. — 1999. — Т. 44. — № 8. — С. 1389-1392.
6. Ундалов Ю. К. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, сравнение расчета с экспериментом / Ю. К. Ундалов // ЖНХ. — 1999. — Т. 44. — № 9. — С. 1557-1560.
7. 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, Д.В. Агафонов, А. В. Бобыль // Известия СПбГТИ (ТУ). — 2021. — № 59(85). — С. 26-36. — DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36
8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики / Е.Н. Еремин. — М.: Высшая школа, 1976.
9. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. — М.: МГУ, 1987.
10. Ковба Л.М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология / Л.М. Ковба. — М.: Знание, 1988.
11. Butlerov A. On the Chemical Structure of Substances / A. Butlerov // Scientific Notes of Kazan University (Dep.: Physical, Mathematical and Medical Sciences). — 1862. — Iss. 1. Depart. 1. — P. 1.
12. Goodman C.H.L. A New Group of Compounds with Diamond Type (Chalcopyrite) Structure / C.H.L. Goodman // Nature. — 1957. — V. 179. — N. 16. — P. 828. — DOI: 10.1038/179828b0
13. Полупроводники A11 B1VCV2 / Под общей редакцией Горюновой Н.А. и Валова Ю.А. — М.: Советское Радио, 1974. — 376 с.
14. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н.А. Горюнова. — 1968. — М.: Советское Радио, 1968.
15. Klinkova L.A. On the Existence of a Homologous Series of BaCu_nO_2 Oxides with the Cubic Structure of the BaCuO_2 Oxide / L.A. Klinkova, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2010. — V. 470. — P. 206. — DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013
16. Gay P.L. Vacancy Ordering in Anion Deficient LaNiO_3 / P.L. Gay, C.N.R. Rao // Z. Naturforsch. A. — 1975. — V. B30. — N.18. — P. 1092-1093.
17. Li Z. Epitaxial Growth and Electronic Structure of Rudlesden-Popper Nickelates $(\text{La}_n + 1\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1})$, $n = 1-5$ / Z. Li, W. Guo, N.N. Zhang [et al.] // APL Mater. — 2020. — V. 8. — P. 091112. — DOI: 10.1063/5.0018934
18. Drennan J. An Electron Microscope Investigation of Phases in the System Ln-Ni-O / J. Drennan, C.P. Tavares, B.C.H. Steele // Mater. Res. Bull. — 1982. — V. 17. — N. 5. — P. 621. — DOI: 10.1016/0025-5408(82)90044-7
19. Савченко В.Ф. Синтез и электрические свойства двойного оксида лантана и никеля / В.Ф. Савченко, И.Я. Любкина // Неорг. матер. — 1986. — Т. 22. — № 9. — С. 1483-1486.
20. Bykova T. Structural Complexity of Simple Fe_2O_3 at High Pressures and Temperatures / T. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaja [et al.] // Nature Communication. — 2016. — V. 7. — P. 10661. — DOI: 10.1038/neomms10661
21. Ruddesden S.N. The Compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Its Structure / S.N. Ruddesden, P. Popper // Acta Crystallogr. — 1958. — V. 11. — N. 1. — P. 54-55. — DOI: 10.1107/S0365110X58000128
22. Magneli A. Studies on Molybdenum and Molybdenum Wolfram Oxides of the Homologous Series MenO_{3n-1} / A. Magneli, B. Blomberg, H.L. Kihlberg [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1955. — V.9. — N. 8. — P.1382-1390. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1382
23. Andersson S. Phase Analysis Studies on the Titanium-oxygen System / S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1957. — V.11. — N. 10. — P. 1641-1652. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1641

24. Andersson S. Studies on Vanadium Oxides / S. Andersson // *Acta Chem. Scand.* — 1954. — V. 8. — N. 9. — P. 1599-1606. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1599
25. Gado P. Wolfram Tantalum and Wolfram Niobium Oxides of the $MnO_3n - 2$ (ReO_3) Series / P. Gado, B. Holmberg, A. Magneli // *Acta Chem. Scand.* — 1965. — V. 19. — N. 8. — P. 2010-2011. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-2010
26. Du M.-H. Zero-dimensional Metal Oxide Li_4TiO_4 / M.-H. Du // *J. Materials Chemistry C.* — 2019. — V. 7. — N. 19. — P. 5710-5715. — DOI: 10.1039/C9TC00197B
27. Beznosikov V.V. Crystal Chemistry and Prediction of New Compounds ABX_6 / V.V. Beznosikov // *J. Structural Chem.* — 1991. — V. 32. — P. 3.
28. West R. Solid State Chemistry and Its Application / R. West. — 2nd ed. — New York.
29. Rao R.P. Preparation, Temperature Depend on Structural, Molecular Dynamics Simulations Studies and Electrochemical Properties of $LiFePO_4$ / R.P. Rao, M.V. Reddy, S. Adams [et al.] // *Mater. Res. Bulletin.* — 2015. — V. 66. — P. 71 – 75. — DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2015.02.019
30. El-Naggar I.M. Synthesis and Sorption Behavior of Some Radioactive Nuclides on Sodium Titanate as Cation Exchanger / I.M. El-Naggar, E. Mowafy // *Adsorption.* — 2002. — V. 87. — N. 3. — P. 225-234. — DOI: 10.1023/A:1021212617839
31. Clearfield A. Preparation, Structure, and Ion-exchange Properties of $Na_4Ti_9O_{20}$ / A. Clearfield, J. Lehto // *J. Solid State Chem.* — 1988. — V. 73. — P. 98-106.
32. Dion M. The Tetratitanates $M_2Ti_4O_9$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$) / M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux // *J. Inorg. Nucl.Chem.* — 1978. — V. 140. — P. 917-918.
33. Wadsley A.D. The Crystal Structure of $Na_2Ti_7O_{15}$ an Ordered Intergrowth of $Na_2Ti_6O_{13}$ and ' $Na_2Ti_8O_{17}$ ' / A.D. Wadsley, W.G. Mumme // *Acta. Cryst.* — 1968. — V. B24. — P. 392-396. — DOI: 10.1107/S0567740868002426
34. Bando Y. Combination of Convergent-beam Electron Diffraction and 1 MeV Structure Imaging in a Structure Determination of $Na_2Ti_9O_{19}$ / Y. Bando // *Acta. Cryst.* — 1982. — V. A38. — P. 211-214.
35. Kataoka K. Crystal Growth and Structure Refinement of Monoclinic Li_2TiO_3 / K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima [et al.] // *Mater. Res. Bull.* — 2009. — V. 44. — N. 1. — P. 168-172. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.03.015
36. Лучинский Г.П. Химия титана / Г.П. Лучинский. — М.: Химия, 1971. — 472 с.
37. Ting-Feng Yi. Recent Advances of $Li_4Ti_5O_{12}$ as Promising Next Generation Anode Material for High Power Lithium-ion Batteries / Ting-Feng Yi, Zhuang-Yuan Yang and Ying Xie // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — V. 3. — P. 5750-5777. — DOI: 10.1039/c4ta06882c.
38. Фотиев А.А. Ванадаты / А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. — М.: Наука, 1988. — 267 с.
39. An J.N. Surfactant-free Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-crystal $K_2V_8O_{21}$ Nanobelts / J.N. An, Y. Xu, L. Zhen [et al.] // *Ceram. International.* — 2010. — V. 36. — N. 6. — P.1825-1829.
40. Hawthorne F.C. The Crystal Chemistry of the $M+VO_3$ ($M+ = Li, Na, K, NH_4, Tl, Rb$ and Cs) Pyroxenes / F.C. Hawthorne, C. Calvo // *J. Solid State Chem.* — 1977. — V. 22. — N. 1. — P. 157-170.
41. Poulus E.F. The Crystal Structure of $BaCuO_2$ / E.F. Poulus, G. Miehe, H. Fuess [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 1991. — V. 90. — N. 1. — P. 17-26. — DOI: 10.1016/0022-4596(91)90166-F
42. Jiang X.P. The Crystal Growth of $Y - Ba - Cu - O$ by Laser Floating Zone Melting / X.P. Jiang, J.G. Huang, Y. Yu [et al.] // *Supercond. Sci. Technol.* — 1988. — V. 1. — N. 2. — P. 102-106. — DOI: 10.1088/0953-2048/1/2/012
43. Maeda M. The Phase Diagram of the $YO_{1.5} - BaO - CuO$ Ternary System and Growth of $YBa_2Cu_3O_7$ Single Crystals / M. Maeda, M. Kadoi, T. Ikeda // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1989. — V. 28. — N. 8. — P. 1417-1420. — DOI: 10.1143/JJAP.28.1417
44. Shun-Ru Zhang. Electronic Structure, Chemical Bonding and Optical Properties of the Nonlinear Optical Crystal $ZnGeP_2$ by First-principles Calculations / Shun-Ru Zhang, L.H. Xie, S.D. Ouyang [et al.] // *Phys. Scr.* — 2016. — V. 91. — P. 015801 (6pp). — DOI: 10.1088/0031-8949/91/1/015801
45. Zandbergen H.W. The Structure of $BaCu_3O_4$ Particles Occurring on Thin $HoBa_2Cu_3O_7$ Films Prepared by MOCVD / H.W. Zandbergen, J. Jansen, V.L. Svetchnikov [et al.] // *Physica C: Superconductivity and Its Applications.* — 1999. — V. 328. — N. 3-4. — P. 211. — DOI: 10.1016/S021-4534(99)00537-7

Список литературы на английском языке / References in English

1. Fok V.A. Nachala kvantovoj mekhaniki [The Beginnings of Quantum Mechanics] / V.A. Fok. — М.: Nauka, 1976 [in Russian]
2. Roothaan C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory / C.C.J. Roothaan // *Rev. Mod. Phys.* — 1951. — V. 23. — N. 2. — P. 69-89. — DOI: 10.1103/RevModPhys.23.69.
3. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J.C. Slater // *Phys. Rev.* — 1951. — V. 81. — N. 3. — P. 385-390. — DOI: 10.1103/PhysRev.81.385
4. Undalov YU. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskikh soedinenij: trekhkomponentnye sistemy, formirovanie gomologicheskikh serij soedinenij [Prediction of Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Formation of Homologous Series of Compounds] / YU. K. Undalov // *ZHNSH.* — 1998. — V. 43. — № 9. — P. 1561-1564 [in Russian].
5. Undalov YU. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskikh soedinenij: trekhkomponentnye sistemy, raschet formul gomologicheskikh serij [Prediction of Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Calculation of Formulas of Homologous Series] / YU. K. Undalov // *ZHNSH.* — 1999. — V. 44. — № 8. — P. 1389-1392 [in Russian].
6. Undalov YU. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskikh soedinenij: trekhkomponentnye sistemy, sravnenie rascheta s eksperimentom [Prediction of Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component

Systems, Experimental Calculation Comparisons] / YU. K. Undalov // ZHNNH. — 1999. — V. 44. — № 9. — P. 1557-1560 [in Russian].

7. Undalov YU. K. Gomologicheskie serii himicheskikh soedinenij: trekh 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 chetyrekh komponentnaya sistema $\{\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - (\text{PO}_4)_3^-\}$ [Homologous 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 $\{\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - (\text{PO}_4)_3^-\}$] / YU. K. Undalov, E. I. Terukov, D.V. Agafonov, A. V. Bobyl // Izvestiya SPbGTI (TU) [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2021. — № 59(85). — P. 26-36. — DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36 [in Russian]

8. Eremin E.N. Osnovy himicheskoy kinetiki [Fundamentals of Chemical Kinetics] / E.N. Eremin. — M.: Higher education, 1976 [in Russian].

9. Urusov V.S. Teoreticheskaya kristallohimiya [Theoretical Crystal Chemistry] / V.S. Urusov. — M.: MSU, 1987 [in Russian].

10. Kovba L.M. Stekhiometriya, defekty v kristallah i strukturnaya gomologiya [Stoichiometry, Defects in Crystals and Structural Homology] / L.M. Kovba. — M.: Znanie, 1988 [in Russian].

11. Butlerov A. On the Chemical Structure of Substances / A. Butlerov // Scientific Notes of Kazan University (Dep.: Physical, Mathematical and Medical Sciences). — 1862. — Iss. 1. Depart. 1. — P. 1.

12. Goodman C.H.L. A New Group of Compounds with Diamond Type (Chalcopyrite) Structure / C.H.L. Goodman // Nature. — 1957. — V. 179. — N. 16. — P. 828. — DOI: 10.1038/179828b0

13. Poluprovodniki [Semiconductors] A11 B1VCV2 / ed. by Goryunova N.A. and Valov YU.A. — M.: Sovetskoe Radio, 1974. — 376 p. [in Russian]

14. Goryunova N.A. Slozhnyealmazopodobnye poluprovodniki [Complex Diamond-like Semiconductors] / N.A. Goryunova. — 1968. — M.: Sovetskoe Radio, 1968 [in Russian].

15. Klinkova L.A. On the Existence of a Homologous Series of $\text{BaCu}_n\text{O}_{2n+1}$ Oxides with the Cubic Structure of the BaCuO_2 Oxide / L.A. Klinkova, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2010. — V. 470. — P. 206. — DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013

16. Gay P.L. Vacancy Ordering in Anion Deficient LaNiO_3 / P.L. Gay, C.N.R. Rao // Z. Naturforsch. A. — 1975. — V. B30. — N. 18. — P. 1092-1093.

17. Li Z. Epitaxial Growth and Electronic Structure of Ruddlesden-Popper Nickelates ($\text{La}_n\text{NiO}_{3n+1}$, $n = 1-5$) / Z. Li, W. Guo, N.N. Zhang [et al.] // APL Mater. — 2020. — V. 8. — P. 091112. — DOI: 10.1063/5.0018934

18. Drennan J. An Electron Microscope Investigation of Phases in the System Ln-Ni-O / J. Drennan, C.P. Tavares, B.C.H. Steele // Mater. Res. Bull. — 1982. — V. 17. — N. 5. — P. 621. — DOI: 10.1016/0025-5408(82)90044-7

19. Savchenko V.F. Sintez i elektricheskie svoystva dvojnogo oksida lantana i nikelya [Synthesis and Electrical Properties of Double Lanthanum and Nickel Oxide] / V.F. Savchenko, I.YA. Lyubkina // Neorg. mater. [Non-organic Materials] — 1986. — V. 22. — № 9. — P. 1483-1486 [in Russian].

20. Bykova T. Structural Complexity of Simple Fe_2O_3 at High Pressures and Temperatures / T. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaya [et al.] // Nature Communication. — 2016. — V. 7. — P. 10661. — DOI: 10.1038/ncomms10661

21. Ruddesden S.N. The Compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Its Structure / S.N. Ruddesden, P. Popper // Acta Crystallogr. — 1958. — V. 11. — N. 1. — P. 54-55. — DOI: 10.1107/S0365110X58000128

22. Magneli A. Studies on Molybdenum and Molybdenum Wolfram Oxides of the Homologous Series MenO_{3n-1} / A. Magneli, B. Blomberg, H.L. Kihlberg [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1955. — V. 9. — N. 8. — P. 1382-1390. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1382

23. Andersson S. Phase Analysis Studies on the Titanium-oxygen System / S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1957. — V. 11. — N. 10. — P. 1641-1652. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1641

24. Andersson S. Studies on Vanadium Oxides / S. Andersson // Acta Chem. Scand. — 1954. — V. 8. — N. 9. — P. 1599-1606. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1599

25. Gado P. Wolfram Tantalum and Wolfram Niobium Oxides of the MnO_{3n-2} (ReO_3) Series / P. Gado, B. Holmberg, A. Magneli // Acta Chem. Scand. — 1965. — V. 19. — N. 8. — P. 2010-2011. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-2010

26. Du M.-H. Zero-dimensional Metal Oxide Li_4TiO_4 / M.-H. Du // J. Materials Chemistry C. — 2019. — V. 7. — N. 19. — P. 5710-5715. — DOI: 10.1039/C9TC00197B

27. Beznosikov V.V. Crystal Chemistry and Prediction of New Compounds ABX_6 / V.V. Beznosikov // J. Structural Chem. — 1991. — V. 32. — P. 3.

28. West R. Solid State Chemistry and Its Application / R. West. — 2nd ed. — New York.

29. Rao R.P. Preparation, Temperature Depend on Structural, Molecular Dynamics Simulations Studies and Electrochemical Properties of LiFePO_4 / R.P. Rao, M.V. Reddy, S. Adams [et al.] // Mater. Res. Bulletin. — 2015. — V. 66. — P. 71-75. — DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2015.02.019

30. El-Naggar I.M. Synthesis and Sorption Behavior of Some Radioactive Nuclides on Sodium Titanate as Cation Exchanger / I.M. El-Naggar, E. Mowafy // Adsorption. — 2002. — V. 87. — N. 3. — P. 225-234. — DOI: 10.1023/A:1021212617839

31. Clearfield A. Preparation, Structure, and Ion-exchange Properties of $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ / A. Clearfield, J. Lehto // J. Solid State Chem. — 1988. — V. 73. — P. 98-106.

32. Dion M. The Tetratitanates $\text{M}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{Ag}$) / M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1978. — V. 140. — P. 917-918.

33. Wadsley A.D. The Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ an Ordered Intergrowth of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and ' $\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ' / A.D. Wadsley, W.G. Mumme // Acta. Cryst. — 1968. — V. B24. — P. 392-396. — DOI: 10.1107/S0567740868002426

34. Bando Y. Combination of Convergent-beam Electron Diffraction and 1 MeV Structure Imaging in a Structure Determination of Na₂Ti₉O₁₉ / Y. Bando // *Acta. Cryst.* — 1982. — V. A38. — P. 211-214.
35. Kataoka K. Crystal Growth and Structure Refinement of Monoclinic Li₂TiO₃ / K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima [et al.] // *Mater. Res. Bull.* — 2009. — V. 44. — N. 1. — P. 168-172. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.03.015
36. Luchinskij G.P. Himiya titana [Chemistry of Titanium] / G.P. Luchinskij. — M.: Himiya, 1971. — 472 p. [in Russian]
37. Ting-Feng Yi. Recent Advances of Li₄Ti₅O₁₂ as Promising Next Generation Anode Material for High Power Lithium-ion Batteries / Ting-Feng Yi, Zhuang-Yuan Yang and Ying Xie // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — V. 3. — P. 5750-5777. — DOI: 10.1039/c4ta06882c.
38. Fotiev A.A. Vanadaty [Vanadates] / A.A. Fotiev, B.V. Slobodin, M.YA. Hodos. — M.: Nauka, 1988. — 267 p. [in Russian]
39. An J.N. Surfactant-free Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-crystal K₂V₈O₂₁ Nanobelts / J.N. An, Y. Xu, L. Zhen [et al.] // *Ceram. International.* — 2010. — V. 36. — N. 6. — P.1825-1829.
40. Hawthorne F.C. The Crystal Chemistry of the M⁺VO₃ (M⁺ = Li, Na, K, NH₄, Tl, Rb and Cs) Pyroxenes / F.C. Hawthorne, C. Calvo // *J. Solid State Chem.* — 1977. — V. 22. — N. 1. — P. 157-170.
41. Poulus E.F. The Crystal Structure of BaCuO₂ / E.F. Poulus, G. Miehe, H. Fuess [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 1991. — V. 90. — N. 1. — P. 17-26. — DOI: 10.1016/0022-4596(91)90166-F
42. Jiang X.P. The Crystal Growth of Y – Ba – Cu – O by Laser Floating Zone Melting / X.P. Jiang, J.G. Huang, Y. Yu [et al.] // *Supercond. Sci. Technol.* — 1988. — V. 1. — N. 2. — P. 102-106. — DOI: 10.1088/0953-2048/1/2/012
43. Maeda M. The Phase Diagram of the YO_{1.5} – BaO – CuO Ternary System and Growth of YBa₂Cu₃O₇ Single Crystals / M. Maeda, M. Kadoi, T. Ikeda // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1989. — V. 28. — N. 8. — P. 1417-1420. — DOI: 10.1143/JJAP.28.1417
44. Shun-Ru Zhang. Electronic Structure, Chemical Bonding and Optical Properties of the Nonlinear Optical Crystal ZnGeP₂ by First-principles Calculations / Shun-Ru Zhang, L.H. Xie, S.D. Ouyang [et al.] // *Phys. Scr.* — 2016. — V. 91. — P. 015801 (6pp). — DOI: 10.1088/0031-8949/91/1/015801
45. Zandbergen H.W. The Structure of BaCu₃O₄ Particles Occurring on Thin HoBa₂Cu₃O₇ Films Prepared by MOCVD / H.W. Zandbergen, J. Jansen, V.L. Svetchnikov [et al.] // *Physica C: Superconductivity and Its Applications.* — 1999. — V. 328. — N. 3-4. — P. 211. — DOI: 10.1016/S021-4534(99)00537-7