

## МЕТОДЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ СИСТЕМ СО МНОГИМИ ПЕРЕМЕННЫМИ

*В. Я. Аносов*

Без графического изображения почти невозможно изучение сложных равновесий, имеющих значение в технологии, металлургии, силикатных производствах, решении многих вопросов химии, минералогии, петрографии и др. Вместе с тем до сих пор мы имеем мало способов изображения политерм даже четверных систем. К тому же имеющиеся способы содержат некоторые недостатки, не всегда удобны для применения и часто мало известны широкому кругу лиц, чувствующих потребность в таковом применении. Затем, в настоящее время поставлен вопрос об изображении не только многокомпонентных систем, но и свойств этих систем, т. е. поставлен вопрос об изображении систем со многими переменными.

Широко распространено изображение двухкомпонентных систем с тремя переменными, из коих третьей переменной является значение какого-либо свойства (например плавкость), и диаграммы трехкомпонентных систем с четырьмя переменными. Интересную попытку предпринял Енеке, дав изображение трехкомпонентных систем, составленных двумя солями с общим ионом и водой, аналогичное изображением диаграмм плавкости: на оси абсцисс Енеке откладывает состав соляной массы, а на оси ординат — соответствующее количество воды<sup>1</sup>. Здесь мы впервые встречаемся с диаграммой, в которой одна из концентраций как бы играет роль свойства. Аналогичный метод был далее использован им же для изображения диаграмм растворимости четверных систем, составленных из трех солей с общим ионом и водой, и диаграмм тройных взаимных систем<sup>2</sup>. Далее акад. Н. С. Курнаковым был широко развит взгляд о равнозначности свойств и концентраций компонентов в химических диаграммах<sup>3</sup>.

Таким образом, в настоящее время нет принципиального различия между изображением состава многокомпонентной системы или совместного изображения состава системы с числом компонентов на единицу меньше и одного свойства.

Поэтому решить вопрос об изображении систем со многими переменными все равно, что решить вопрос об изображении и состава, и свойства многокомпонентных систем.

Так как в области изображения систем с многими переменными уже сделано довольно много, но все же еще недостаточно для удобного изображения тех систем, которые изучаются в настоящее время, перед геометрической бригадой ИОНХ стояли две задачи:

- 1) внедрение в повседневную лабораторную практику того, что уже сделано в этой области,
- 2) разработка новых методов.

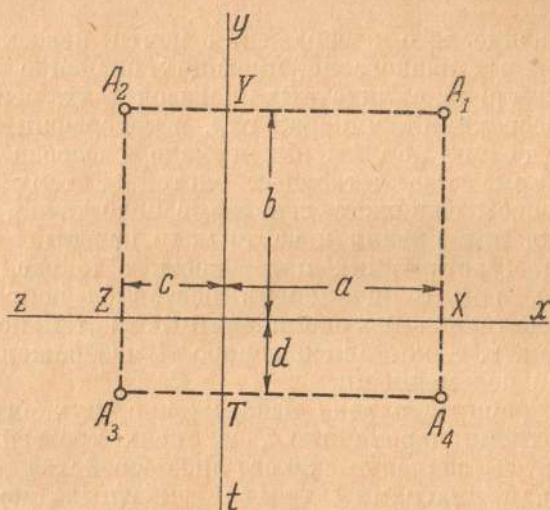


Рис. 1. Метод Скоуга-Букке

Во исполнение первой задачи геометрическая бригада обратила свое внимание прежде всего на метод изображения систем с четырьмя независимыми переменными, предложенный Скоугом<sup>4</sup> и примененный к изображению этих систем Букке<sup>5</sup>. Сущность этого метода состоит в том, что четыре переменные рассматриваются как координаты точки четырехмерного пространства. Не останавливаясь подробно на изложении этого способа, укажу, что соответствующая точка может быть изображена на плоскости так называемой тетрадой, которая строится следующим образом: берутся две взаимно-перпендикулярные линии (рис. 1), точка их пересечения принимается за начало координат, а исходящие из нее четыре луча —  $ox$ ,  $oy$ ,  $oz$ ,  $ot$  — за четыре координатные оси. На этих осях откладывают соответствующие значения переменных:  $x=a$ ,  $y=b$ ,  $z=c$ ,  $t=d$  и через

полученные на осях точки  $X, Y, Z, T$  и проводят линии, параллельные осям  $A_1A_2, A_2A_3, A_3A_4, A_4A_1$ . Взаимное пересечение этих линий дает четыре точки  $A_1, A_2, A_3, A_4$ , которые и составляют тетраду, изображающую состав или состояние системы (Букке — Эйтель<sup>6</sup> и Лодочников<sup>7</sup>).

В работе Лодочникова имеется описание большого числа методов изображений, в том числе и оригинальные — самого автора. Необходимо заметить, что для полного изображения системы достаточны только две находящиеся в двух накрест лежащих квадрантах точки тетрады.

Е. С. Федоровым был предложен метод непараллельных векторов<sup>8</sup>, заключающийся в том, что оси Скоута — Букке, лежащие на одной прямой, направляют не в противоположных, а в совпадающих направлениях. Рис. 2 дает понятие об этом методе. Состояние системы изображается вектором  $A_1A_3$ , т. е. двумя точками  $A_1$  и  $A_3$ . Легко видеть, что диаграмма Федорова может быть получена из диаграммы Букке путем совмещения двух накрестлежащих квадрантов, и, таким образом, оба эти способа по существу совпадают.

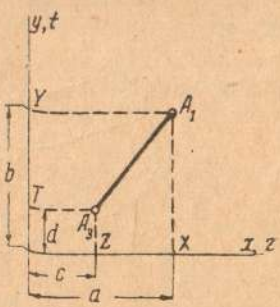


Рис. 2. Метод векторов Федорова

Применение способа Скоута — Букке требует знания четырехмерной начертательной геометрии. А так как доступной литературы по этому вопросу на русском языке нет, то по предложению акад. Н. С. Курнакова предпринят был перевод небольшой книги Эггарда „Пространство четырех измерений“<sup>9</sup>, посвященной изложению начертательной геометрии четырехмерного пространства. Работа эта была выполнена В. П. Радищевым. Однако в интересах химиков перевод этой книги дополнен примерами химических диаграмм, построенных по методу Скоута — Букке, и соответствующими объяснениями. Эта работа в настоящее время тоже выполнена частью акад. Н. С. Курнаковым, частью В. П. Радищевым. Точно так же переводится целый ряд статей: 1) Эйтеля<sup>10</sup> (В. П. Радищев), 2) Букке<sup>9</sup> (Н. С. Домбровская) и 3) Отдел, посвященный начертательной геометрии многомерного пространства из книги Скоута<sup>4</sup> (В. Я. Аносов).

По разделу разработки новых методов В. Я. Аносовым дан метод спиральных координат; В. П. Радищевым — способы изображения пятерных взаимных систем: безводных из 8 и 9 солей и водных с 6 солями.

Метод спиральных координат<sup>11</sup> дает возможность изображения систем с любым числом переменных, но слож-

ность чертежа возрастает при увеличении числа переменных. Этот метод пока применен для изображения четверных водных систем, простых и взаимных. Некоторая прямая  $ot$  (рис. 3) выбирается за ось температур. Через точки  $A'$ ,  $A''$  и  $A''' \dots$  этой прямой, отвечающие данным температурам  $t'$ ,  $t''$  и  $t''' \dots$ , проводят линии, параллельные некоторому направлению, выбранному для нанесения концентраций первого компонента (так называемое направление первого компонента), и откладывают на этих линиях отрезки, соответствующие этим концентрациям; полученные, таким образом, точки  $B'$ ,  $B''$ ,  $B''' \dots$  и соединяем так называемой

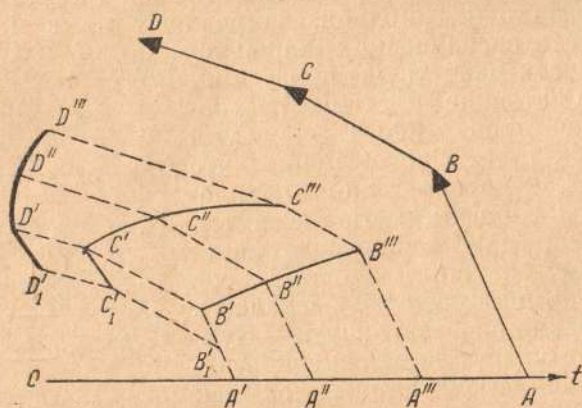


Рис. 3. Метод спиральных координат

первой промежуточной линией, затем из точек  $B'$ ,  $B''$ ,  $B''' \dots$  проводим прямые, параллельные направлению, выбранному для второго компонента, и откладываем на них отрезки  $B'C'$ ,  $B''C''$ ,  $B'''C''' \dots$ , соответствующие его концентрациям; соединив концы этих отрезков, получаем вторую промежуточную линию. Поступаем дальше таким же образом, пока, наконец, не дойдем до отрезков, отвечающих концентрациям последнего компонента; соединив концы этих отрезков, получаем окончательную линию.

Окончательная линия вместе со всеми промежуточными дает изображение политермы данной системы. Для удобства ориентировки в полученной диаграмме, сбоку (на рис. 3 справа) изображены эти направления в виде следующих друг за другом векторов ( $ABCD$ ); соединив последнюю точку с началом координат, получим замкнутый векторный многоугольник, откуда и следует название этого метода: метод векториального многоугольника. Другое назва-

ние — метод спиральных координат — предложено потому, что векторы, изображающие температуру и концентрации, дают при очень большом числе компонентов как бы спираль, составленную из отрезков прямых.

Описанным способом можно получить на том же чертеже и изотермы; для этого нужно только из точки, соответствующей данной температуре, отложить на прямой, отвечающей направлению первого компонента, все значения, которые принимает его концентрация при данной температуре; из полученных точек надо провести прямые под углом, соответствующим направлению второго компонента, и на этих прямых отложить отрезки, изображающие его концентрации, и соединить концы этих отрезков линией (промежуточная линия); затем, через эти концы провести прямые под углом, соответствующим направлению третьего компонента, отложить на них значения его концентраций и т. д. На рис. 3, таким образом, построена изотерма при  $t'$ , ее промежуточные линии  $B_1', B', C_1', C'$ , а окончательная  $D_1'D'$ . Полученная диаграмма допускает гораздо более точную интерполляцию, чем обычные методы.

Пусть имеем на диаграмме значение концентраций всех компонентов для смесей, отвечающих температурам  $t', t'' \dots$ , и надо определить концентрацию всех компонентов для температуры  $t''$ . Поступаем так: на оси температур находим соответствующую температуре  $t''$  точку  $A''$  и проводим через нее прямую по направлению первого компонента до пересечения ее с первой промежуточной линией  $B'B''$ ; получаем точку  $B''$ , отрезок  $A''B''$  дает концентрацию первого компонента в данной смеси. Дальнейшее построение не может представить затруднений.

Совершенно аналогичным образом решаются интерполляционные задачи и для изотермических частей диаграммы: например по концентрации одного компонента определить концентрации остальных. Для решения этой задачи надо вставить отрезок, отвечающий данной концентрации, между соответствующими промежуточными линиями и по соответствующему направлению, а затем проделать построения, аналогичные указанным выше.

На рис. 4 дана политермическая диаграмма четверной взаимной системы  $KCl, Na_2CO_3, H_2O$ , построенная по данным, заимствованным из книги Типля<sup>12</sup>.

Диаграмма приведена не полностью, так как при выполнении всей диаграммы для ясности чертежа пришлось бы взять слишком большой масштаб. Справа даны направления и масштабы температуры и концентраций компонентов. На чертеже имеются две изотермы: для 35 и 50° и построенная по ним политерма, состоящая из окончательных и промежуточных линий. Значок<sup>1</sup> внизу относится к темпера-

туре  $35^\circ$ , а 2 внизу — к  $50^\circ$ . Значки вверх указывают на промежуточные линии и точки. Если какой-либо компонент в данном растворе отсутствует, то отрезок, отвечающий его концентрации, равен нулю, и две промежуточные точки сливаются (пример: точки  $D_1'$ ,  $D_2''$ ,  $D_3'''$ ). Промежуточные точки  $B'$  и  $B''$  совпадают с точками  $O$ . Точки  $A$  изображают раствор, находящийся в равновесии с  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $C$  — с  $\text{NaCl}$ ,  $E$  — с  $\text{KCl}$ ,  $B$  — с  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ ,  $D$  — с  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  и, наконец,  $F$  — с  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На диаграмме изображено полностью поле  $\text{NaCl}$ : на изотермах ему соответствуют площади  $BCDF$ . Выше его располагаются: слева поле  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а справа —  $\text{KCl}$ , которые изображены

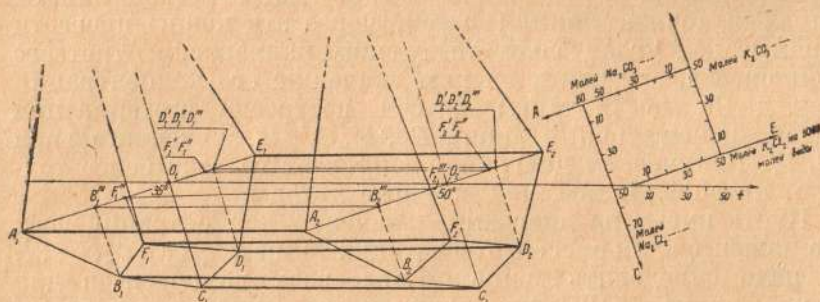


Рис. 4. Политермическая диаграмма четверной взаимной системы  $\text{KCl}$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — в системе спиральных координат

не полностью. Поля  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$  не изображены совсем.

Очень интересно отметить то обстоятельство, что хотя при разработке этого метода он мыслился как чисто плоскостной и не связывался на диаграммах ни с какими пространственными образами, тем не менее, эти фигуры могут быть получены путем проектирования соответствующих образов многомерного пространства.

В. П. Радищев при разработке своих методов сознательно применяет пространство многих измерений, строя сначала в нем соответствующую сверхпространственную диаграмму, а затем понижая число измерений соответствующим проектированием, пока, наконец, не доходит до плоскостного изображения. Конечно, все это нужно только для разработки методики измерений, когда же методика будет выработана, станет возможным непосредственное построение диаграмм на плоскости.

Здесь мы ограничимся лишь указанием на общие принципы и изложим конечные результаты его исследований, дающие возможность построения плоских диаграмм, исходя

из экспериментальных данных, отсылая интересующихся подробностями к его оригинальным работам <sup>13</sup>.

Пятерная взаимная система из восьми солей состоит из солей, образованных попарными комбинациями двух ионов одного знака с четырьмя ионами другого. Примером такой системы может служить система, составленная из всех галлоидных солей натрия и калия ( $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ).

Диаграмма такой системы строится следующим образом: берется правильная четырехмерная призма с правильным тетраэдром в основании. Ее трехмерными гранями, т. е. ограничивающими его трехмерными телами, служат: два правильных тетраэдра и четыре трехгранных призмы (Енеке). Можно провести некоторую аналогию этой четырехмерной призмы с призмой Енеке,

причем тетраэдры аналогичны треугольникам оснований, а ограничивающие призмы аналогичны квадратам боковых граней. Вершины этой сверхпризмы отвечают чистым солям; ребра — двойным системам; плоские грани: равносторонние треугольники — простым тройным системам, составленным тремя солями с общим ионом, а квадраты — тройным взаимным системам; трехмерные грани: тетраэдры — четверным системам из четырех солей с общим ионом, а призмы Енеке — четверным взаимным системам из шести солей каждая; наконец, „внутреннее“ четырехмерное пространство этой сверхпризмы отвечает пятерной системе.

Проектируя нормально эту сверхпризму в одну из призм Енеке, ее ограничивающую, получаем трехмерную диаграмму, изображенную на рис. 5. Здесь плоские фигуры  $AE-BE-CE-DE$  и  $AF-BF-CF-DF$  — проекции двух тетраэдров; призма  $AE-BE-CE-AF-BF-CF-DF$  та из ограничивающих призм Енеке, в которую мы производим проектирование. Наконец, три остальных ограничивающих призмы дадут в проекции призмы:

- 1)  $AE-BE-DE-AF-BF-DF$ ,
  - 2)  $BE-CE-DE-BF-CF-DF$
- и
- 3)  $AE-DE-CE-AF-DF-CF$ .

Проектируя же ортогонально нашу четырехмерную призму на четыре взаимно-перпендикулярные координатные плос-

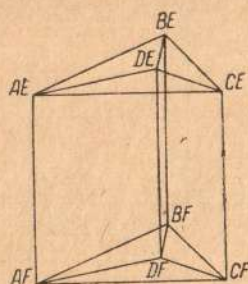


Рис. 5. Трехмерная нормальная проекция правильной четырехмерной призмы для диаграммы пятерной взаимной системы из восьми солей.

кости прямоугольной системы координат, из которых одна совпадает с одной из граней тетраэдра основания, а другая — с одним из квадратов ограничивающих призм и начало которой совпадает с одной из вершин указанной грани тетраэдра, и, строя плоское изображение по методу Скоута, получаем диаграмму, изображенную на рис. 6. Однако необходимо указать, что при таком методе изображения на диаграмме получаются совпадающие точки (например в квадрате  $xy$  точки  $AE$ ,  $BE$ ,  $CE$ ,  $DE$  совпадают соответственно с точками  $AF$ ,  $BF$ ,  $CF$ ,  $DF$ , поэтому точки эти на диаграмме обозначены буквами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ); благодаря этому

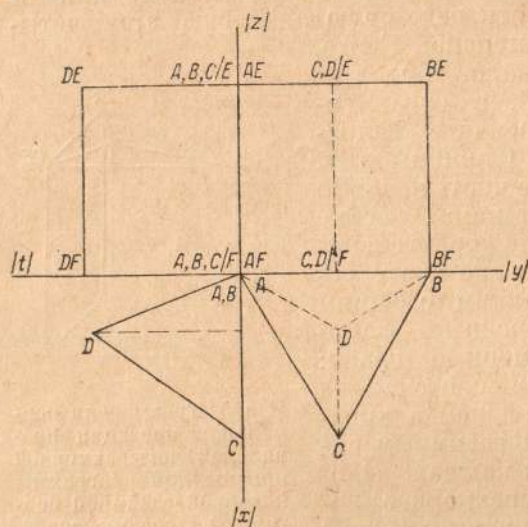


Рис. 6. Изображение четырехмерной призмы пятерной взаимной системы из восьми солей на плоскости в ортогональных проекциях

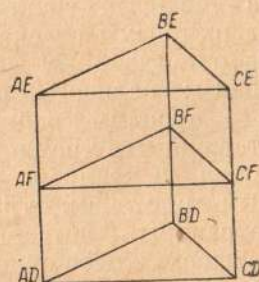


Рис. 7. Трехмерная нормальная проекция четырехмерной фигуры (девятивершинника) для диаграммы пятерной взаимной системы из девяти солей

для полного изображения системы нельзя обойтись одной такой проекцией.

Пятерная взаимная система из девяти солей состоит из солей, образованных попарной комбинацией трех ионов одного знака с тремя ионами другого ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\parallel D$ ,  $E$ ,  $F$ ). Четырехмерная диаграмма такой системы строится в четырехмерном теле, носящем название правильного девятивершинника; это сверхтело ограничено шестью призмами Енеке. Девять его вершин отвечают чистым солям, 18 ребер — двойным системам; 6 треугольников — простым тройным, 9 квадратов — тройным взаимным системам; 6 призм Енеке — четверным взаимным системам из шести солей каждая. Наконец, пространство четвертого измерения внутри



этого девятивершинника отвечает пятерной системе. Проектируя это сверхтело нормально в одну из ограничивающих его призм, получаем трехмерную диаграмму, изображенную на рис. 7. На этой диаграмме мы видим проекции трех ограничивающих призм

1)  $AE-BE-CE-AD-BD-CD$ , 2)  $AD-BD-CD-AF-BF-CF$ , 3)  $AE-BE-CE-AF-BF-CF$ , остальные три ограничивающие призмы:

4)  $AD-AE-AF-BD-BE-BF$ , 5)  $AD-AE-AF-CD-CE-CF$  и 6)  $BD-BE-BF-CD-CE-CF$  проектируются на нашу призму в виде плоских граней 4)  $AD-AE-BE-BD$ , 5)  $AD-AE-CD-CE$  и 6)  $BD-BE-CD-CE$ .

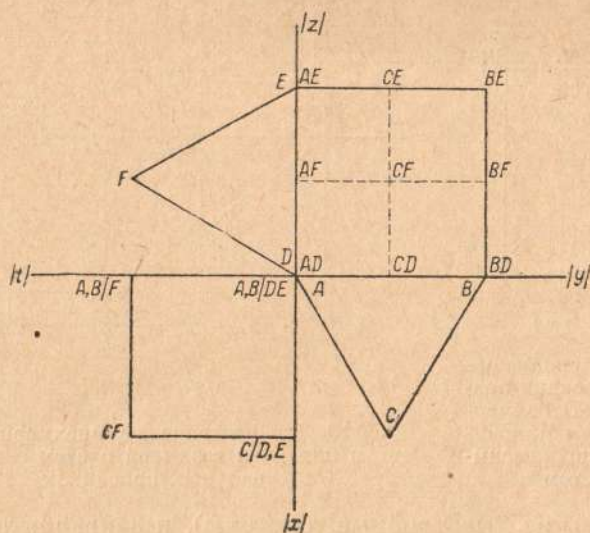


Рис. 8. Изображение правильного четырехмерного девятивершинника пятерной взаимной системы из девяти солей на плоскости в ортогональных проекциях

Проектируя девятивершинник ортогонально на четыре взаимно-перпендикулярные координатные плоскости прямоугольной системы координат (при этом трехмерное пространство одной из трехгранных призм совмещается с координатным пространством  $x, y, z$  системы координат) и строя плоское изображение по методу Скоута, получаем диаграмму, изображенную на рис. 8. Как и в предыдущем случае, на ней имеются совпадающие точки.

Пятерная водная взаимная система состоит из воды и шести солей, образованных попарной комбинацией двух ионов одного знака с тремя ионами другого (например  $A, B, C/M, N + H_2O$ ).

Четырехмерная диаграмма этой системы представляет собой правильную четырехмерную пирамиду с призмой Енеке в основании и, кроме того, с пятью другими четырехмерными гранями:

- 1) три пирамиды Левенгерца (полуоктаэдра) и
- 2) два правильных тетраэдра.

Это сверхтело имеет 7 вершин, отвечающих: одна—воде, остальные чистым солям, 15 ребер, отвечающих двойным системам (вода—соль, соль—соль); 11 равносторонних треугольников.

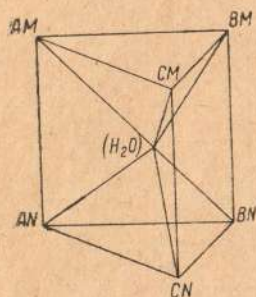


Рис. 9. Трехмерная нормальная проекция правильной четырехмерной пирамиды для пятерной водной взаимной системы

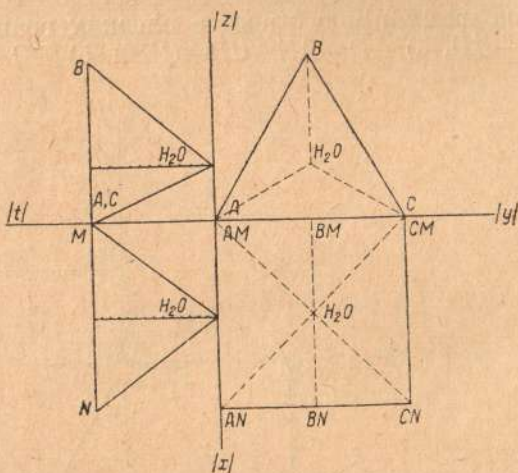


Рис. 10. Изображение четырехмерной пирамиды пятерной взаимной системы в ортогональных проекциях

гольников (простые тройные системы), и 3 квадрата (тройные взаимные безводные системы); 2 тетраэдра (четверные системы: вода + 3 соли с общим ионом), 3 пирамиды Левенгерца (четверные взаимные водные системы, например  $AM, CN, H_2O$ ) и 1 призма Енеке (четверная взаимная безводная система из шести солей).

На рис. 9 изображена нормальная проекция сверхпирамиды в призму, лежащую в его основании: помимо самой призмы, ясно видны: 2 тетраэдра  $(H_2O) - AM - BM - CM$  и  $(H_2O) - AN - BN - CN$ ; 3 полуоктаэдра:

- 1)  $(H_2O) - AM - BM - BN - AN$ , 2)  $H_2O - BM - CM - CN - BN$
- и 3)  $(H_2O) - AM - CM - CN - AN$ ; и т. д.

Для получения плоской диаграммы (рис. 10) поступаем, как и прежде, т. е. проектируем четырехмерную пирамиду ортогонально на четыре координатные плоскости системы координат Скоута (при этом пространство основания сверхпирамиды, т. е. трехгранная призма, совмещается с коор-

динатным пространством  $x, y, z$  системы Скоута), и получаем диаграмму, изображенную на рис. 10. На этой диаграмме также имеются совпадающие точки. В дальнейшем предполагается по возможности расширять старые методы и выработать новые, так как разнообразие методов изображения даже одной и той же системы очень полезно: то, что не совсем отчетливо в диаграммах, полученных по одному методу, может быть будет яснее и отчетливее в диаграммах, полученных по другому.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. См., например, E. Jänecke, *Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre*, Halle (1908), 60. 2. E. Jänecke, там же, стр. 121 и 134. 3. См. во многочисленных работах акад. Н. С. Курнакова, например, статью „Растворы и сплавы“, напечатанную в дополнениях к Основам химии Менделеева, т. II, изд. девятое, 1928. 4. P. H. Scoute, *Mehrdimensionale Geometrie Erster Teil, Die linearen Räume*, Leipzig 1902. 5. H. E. Bocke, *N. Jahrb. f. Miner. etc.* II, 1916, 109. 6. H. E. Bocke—W. Eitel, *Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie*, Berlin, 1923, 157 и след. В этой книге читатель найдет еще описание многих других методов изображения разных систем. 7. В. Н. Лодочников, *Изв. Ин-та физ.-хим. анализа*, II, вып. 2 (1924), 255. 8. Е. С. Федоров, Простое и тройное изображение точек пространства 4 измерений на плоскости посредством векторов. *Записки Горного ин-та СПб*, т. II, вып. 3 (1909), 213; он же—Графические операции с четырьмя переменными, *Изв. Рос. Ак. наук* (1918), 615. 9. L. Eckhart, *Der vierdimensionale Raum*, Leipzig und Berlin 1929. 10. W. Eitel, *Über Vierstoffsysteme Z. anorg. ch.* 28 (1917), 95. 11. В. Я. Аносов, *Изв. Сектора физ.-хим. анализа*, IX (1936). 12. J. E. Teeple, *The industrial development of Searles, Lake brines (with equilibrium data)* New-York (1929), 85 и след. 13. В. П. Радищев, 1) О методах изображения пятерных взаимных систем. *Изв. Сектора физ.-хим. анализа*, IX, 1936 и 2) О стабильном комплексе пятерных взаимных систем из девяти солей, *Изв. ОМАН Академии наук СССР*, часть химическая, вып. 1, 1936 (в этой работе имеется „Прибавление“, в котором дано изложение метода изображения системы из девяти солей при помощи ортогональных проекций на плоскости. 3) Изображение пятерных водных взаимных систем из 6 солей в проекциях 4-мерной пирамиды (готовится к печати).