

В. Г. КУЗНЕЦОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ С ХЛОРИДАМИ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 19 IV 1937)

Твердые фазы, образующиеся в водных растворах хлористого аммония с хлоридами марганца, кобальта и никеля, являются интересным примером фаз с непрерывным переходом от грубодисперсного смешения до истинных твердых растворов. Рентгенографическое изучение твердых фаз по методу Дебая-Шерера и Страуманиса ⁽⁶⁾, проведенное автором, параллельно с исследованиями растворимости, удельного веса и кристаллооптическими наблюдениями [акад. Н. С. Курнаков ⁽¹⁾, Н. К. Воскресенская, Н. П. Лужная, В. С. Егоров ⁽¹⁾ и Г. Б. Бокий] подтверждают это.

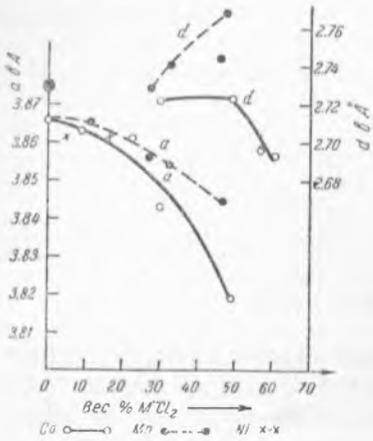
Совокупность данных, полученных разными методами, позволяет утверждать, что по мере увеличения в жидкой и твердой фазах хлорида двухвалентного металла (Mn, Co) увеличивается количество образующейся двойной соли состава $2\text{NH}_4\text{ClM}^{**}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}^{**} = \text{Mn, Co}$), распределяющейся в виде мелкодисперсных включений в кристаллах хлористого аммония. Это в конце концов приводит к преобладанию двойной соли над хлористым аммонием вплоть до исчезновения последнего в твердой фазе.

На рентгенограммах, полученных железным излучением, это можно было наблюдать сначала по уменьшению интенсивности колец Дебая, отвечающих хлористому аммонiu. Начиная с твердых фаз, содержащих около 25—30% хлорида двухвалентного металла, отчетливо выявляется наложение линий решетки двойной соли на рентгенограмму хлористого аммония. При дальнейшем увеличении хлорида двухвалентного металла часть слабых линий совершенно исчезает. Для твердых фаз с хлоридом марганца и кобальта наиболее интенсивные линии NH_4Cl видны до 48—49% M^{**}Cl_2 в твердой фазе. При 57% CoCl_2 и выше линий хлористого аммония с достоверностью не удалось обнаружить. На рентгенограмме твердой фазы с 61.1% CoCl_2 появляется ряд новых слабых линий, относящихся по-видимому к двухводному гидрату хлористого кобальта, наличие которого в виде включений устанавливалось микроскопически.

Линий аналогичного гидрата $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в твердых фазах, содержащих хлорид марганца, не удалось выявить ни на одном

снимке. Чистые же гидраты дали вполне отчетливые, хотя и сложные рентгенограммы.

Расчет прецизионных рентгенограмм по Страуманису (6) для задней линии с индексом (213) показал уменьшение постоянной решетки хлористого аммония по мере увеличения в твердой фазе хлорида марганца, кобальта и никеля. Это указывает на образование твердых растворов хлористого аммония с вышеуказанными хлоридами двухвалентных металлов.



Изменение постоянной решетки NH_4Cl и d двойных солей с составом

Закономерное изменение с составом интенсивностей, $\sin \vartheta$ и соответственно межплоскостных расстояний ($d = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}$) для колец Дебая, отвечающих двойным солям, также указывает на наличие твердых растворов в двойных солях.

Полученные результаты представлены в таблице и на фигуре. Они указывают на то, что выводы Нейгауза (2), а затем Грунера и Сига (5) об отсутствии заметных изменений размеров постоянной решетки

хлористого аммония в указанных системах не соответствуют действительности.

Изменение параметра a хлористого аммония и межплоскостного расстояния d двойной соли $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{M}^{**}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}^{**} = \text{Mn, Co}$) с составом твердой фазы

Весов. % MnCl_2 в твердой фазе	a в Å	d в Å для различных углов отражения		Весов. % CoCl_2 в твердой фазе	a в Å	d в Å для углов отражения $\vartheta \sim 20^\circ.5$
		$\vartheta \sim 20^\circ.5$	$\vartheta \sim 67^\circ$			
NH_4Cl	3.8656	—	—	8.80	3.8627	—
11.6	3.8652	—	—	22.7	3.8606	—
27.6	3.8556	2.7294	1.0504	30.0	3.8426	2.7209
32.8	3.8541	2.7400	1.0579	49.4	3.8187	2.7232
47.0	3.8447	2.7442	1.0638	57.0	—	2.6959
47.6	—	2.7695	—	61.1	—	2.6936
Вес. % NiCl_2						
4.9	3.8610	—	—	—	—	—
18.0	3.8603	—	—	—	—	—

Таким образом твердые фазы систем, образующиеся в водных растворах хлористого аммония с хлоридами марганца, кобальта и повидимому никеля вплоть до состава отвечающей двойной соли (33.3 мол. % $\text{M}^{**}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), представляют собой своеобразную мелкодисперсную смесь двух фаз. Одной фазой являются твердые растворы в хлористом аммонии, а второй—твердые растворы в двойной соли.

При этом с изменением состава жидкой и твердой фаз концентрации растворенных компонентов в твердых растворах также меняются, несмотря на совместное существование обоих твердых растворов. На это

указывают изменения постоянных решеток в двухфазных областях (см. выше таблицу).

Полученные твердые растворы хлористого аммония и двойных солей по видимому образуются по типу твердых растворов $\text{CaF}_2\text{—JF}_3$ (²), $\text{PbF}_2\text{—BiF}_3$ (³), которые по Гольдшмидту характеризуются изоморфией с заполнением пустых мест решетки.

Факт совместного существования обоих твердых растворов переменной концентрации можно объяснять, либо исходя из тройной системы, либо отсутствием равновесных состояний в системе.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
19 IV 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков и В. С. Егоров, ИМЕН, Серия химическая, **3**, 507 (1936). ² A. Neuhau s, Chemie der Erde, **5**, 554 (1930). ³ Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze, **7**, 89 (1926) и О. Гассель, Кристаллохимия, **30** (1936). ⁴ O. Hassel u. S. Wilssen, ZS. anorg. u. allg. Chem., **181**, 172 (1929). ⁵ E. Gruner u. L. Sieg, ZS. anorg. u. allg. Chem., **229**, 2, 175 (1936).
• M. Straumanis u. A. Jevins, ZS. f. Phys., **98**, 7 u. 8, 461 (1936).