

Е. И. БАНАШЕК и А. Г. БЕРГМАН

ТРОЙНАЯ АДИАГОНАЛЬНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ ФТОРИДОВ И ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И БАРИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 X 1946)

Система изучалась для выяснения влияния образования соединений на обменное равновесие в расплавах. Исследование производилось визуально-политермическим методом. Фториды натрия и бария готовились растворением химически чистых углекислых солей в плавиковой кислоте, перегнанной из платинового перегонного аппарата, и после высушивания прокаливались. Хлориды марки х. ч. дважды перекристаллизовывались из воды.

Диаграммы плавкости бинарных систем, ограничивающих квадрат состава, были ранее исследованы разными авторами. Три пары солей этих бинарных систем образуют простые эвтектические системы. Система из фторидов и хлоридов натрия изучена Плато (1), система из фторидов натрия и бария — Грубэ (2), система из фторидов натрия и бария — Гемским (3). Четвертая система из фторидов и хлоридов бария была исследована Плато (4). В системе образуется соединение состава 1 : 1, плавящееся конгруэнтно при 1008°.

Для изучения ликвидуса взаимной системы исследовано

22 внутренних сечения и 2 диагональных сечения. На основе полученных кривых построена диаграмма ликвидуса взаимной системы (рис. 1). Поверхность ликвидуса системы разделяется на 5 полей кристаллизации. Наибольшую часть (около 51%) площади квадрата занимает поле соединения $BaF_2 \cdot BaCl_2$. Сделана попытка охарактеризовать изученную систему по классификации, предложенной А. Г. Бергманом и Н. С. Домбровской (5), согласно которой главным фактором, определяющим характер системы и степень обменного разложения, является величина условного термического эффекта реакции обмена. В нашей системе теплота реакции обмена между фторидом бария и хлоридом натрия равняется 4,3 кал. (по расчету (10)); согласно упомянутой классификации, эта диагональ должна была бы быть стабильной и равновесие в системе должно было бы быть смещено в сторону

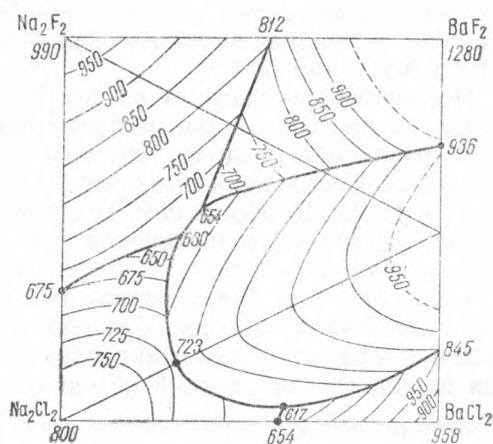


Рис. 1

образования именно этой пары солей. Однако, как показало исследование, обе диагонали оказались метастабильными. Собственно стабильным сечением следует считать лишь сечение, проходящее через точку состава соединения $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$, лежащего на боковой стороне, и вершину хлорида натрия. На стабильность его указывает характер изотерм, совпадение хребта поля с этим сечением и строение поля⁽⁶⁾. В фазовом треугольнике I (рис. 2), отсекаемом этим стабильным сечением, кривые совместной кристаллизации каждой пары солей сходятся в тройной эвтектической точке состава 59% BaCl_2 , 36% NaCl и 5% NaF при 617°. Часть системы, оставшаяся после отсечения фазового треугольника I, может рассматриваться как взаимная система (диаграмма которой несколько деформирована), если считать четвертой вершиной соединение. В этой системе триангулирующим сечением является сечение, проходящее через точку состава соединения $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ и вершину фторида натрия и служащее общей стороной фазовых треугольников II и III (рис. 2). В фазовом треугольнике II находятся две тройные точки: тройная переходная точка состава 37% BaF_2 , 43,5% NaCl и 19,5% NaF при 654° и тройная эвтектическая точка состава 49% NaF , 32% BaCl_2 и 19% NaCl при 630°.

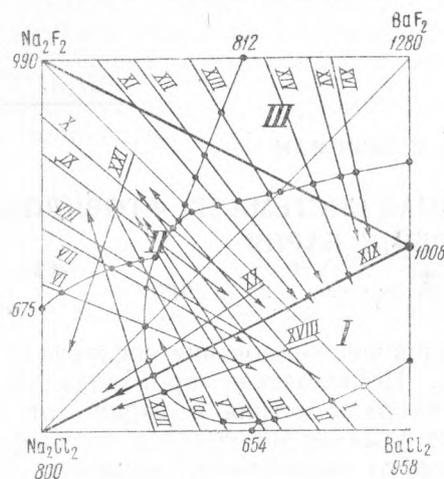


Рис. 2

Исследованная система из фторидов и хлоридов натрия и бария оказалась первым реальным примером системы, для которой характерно разбиение квадрата состава, исходя из вершины конгруэнтно плавящегося соединения, не предусмотренное классификацией А. Г. Бергмана и Н. С. Домбровской. В системах этого типа стабильная диагональ, найденная теоретически (на основании условного теплового эффекта), не определяет триангуляции системы.

Такие системы будут наблюдаться, повидимому, во всех случаях, когда свободная энергия образования соединения (или, приближенно, тепловой эффект образования соединения) больше, чем соответствующая величина для реакций обменного разложения.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
25 X 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Plato, Z. phys. Chem., **58**, 350 (1907).
- ² G. Grubbe, Z. Elektrochem., **33**, 11, 481 (1927).
- ³ H. Gemsky, Neues Jahrb. für Miner. Geolog. und Paleont., **36**, 513 (1913).
- ⁴ W. Plato, Z. phys. Chem., **58**, 360 (1907).
- ⁵ А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская, ЖРФХО, **61**, 1451 (1929).
- ⁶ М. И. Равич, Изв. АН СССР, сер. хим., **1**, 137 (1928).
- ⁷ М. И. Равич, Изв. АН СССР, ОХН, **1**, 167 (1938).
- ⁸ Н. С. Курнаков и М. И. Равич, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, **6**, 169 (1933).
- ⁹ М. И. Равич и Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ, 1941, 430.
- ¹⁰ Справочник Техн. энциклопедии, **7**, стр. 419 и 424 (1931).