

ХИМИЯ

Е. П. ДЕРГУНОВ и А. Г. БЕРГМАН

К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ МЕЖДУ ХЛОРИДАМИ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 5 X 1950)

Полученные нами новые экспериментальные результаты по двойным системам из хлоридов кальция, стронция и кадмия с хлоридами щелочных металлов позволяют сделать некоторые обобщения, несмотря на отсутствие полных данных по системам между одно- и двухвалентными металлами.

Вопрос этот, независимо от нас, частично рассматривался С. Д. Громаковым ⁽¹⁾.

Выясним, какие факторы благоприятствуют образованию комплексных соединений из расплавов двойных систем.

Рассмотрим двойные системы $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{RbCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{CsCl} - \text{CaCl}_2$.

Первые две системы не образуют соединений ⁽²⁾. Система $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ дает одно соединение KCaCl_3 , конгруэнтно плавящееся при 754° (рис. 1). В изученных нами впервые системах $\text{RbCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{CsCl} - \text{CaCl}_2$ также образуется по одному соединению, а именно RbCaCl_3 (т. пл. 930°) и CsCaCl_3 (т. пл. 1030°) (рис. 1).

Нужно отметить, что термическая стойкость соединений резко возрастает при переходе от калия к цезию. Соединение KCaCl_3 плавится несколько ниже температуры плавления составляющих компонентов, в то время как RbCaCl_3 и CsCaCl_3 плавятся при температуре, значительно превышающей температуру плавления составляющих компонентов, сами же хлориды рубидия и цезия имеют температуру плавления ниже температуры плавления хлорида калия.

У соединения CsCaCl_3 максимум на кривой плавкости является явно сингулярным и в ряду соединений солей одно- и двухвалентных металлов представляет пример очень резко выраженного химического соединения, до сих пор неизвестного. Соединение RbCaCl_3 приближается к сингулярному, хотя обе его ветви пересекаются под более тупым углом.

Такие явно сингулярные соединения нами были обнаружены в системах $\text{KF} - \text{ThF}_4$ и $\text{RbF} - \text{ThF}_4$ ⁽³⁾. Повидимому, среди многовалентных металлов образование резко сингулярных соединений (солевых комплексов) значительно более распространено, чем для двухвалентных металлов.

В ряду систем хлорида стронция с хлоридами щелочных металлов (рис. 2) наблюдается та же закономерность возрастания устойчивости комплексных соединений от калия к цезию, с тем, однако, отличием, что в системе $\text{KCl} - \text{SrCl}_2$ образуется два нестойких соединения (K_2SrCl_4 и KSr_2Cl_5), а в системах с RbCl и CsCl доминируют соединения типа M^1SrCl_3 , характерные для систем с CaCl_2 .

В системе $\text{RbCl} - \text{SrCl}_2$ образующееся соединение RbSrCl_3 плавится ниже температуры плавления составляющих компонентов, тогда как в системе $\text{CsCl} - \text{SrCl}_2$ соединение CsSrCl_3 проявляется более резко и температура плавления его (907°) лежит выше температуры плавления обоих исходных компонентов.

Таким образом, в ряду систем хлоридов щелочных металлов с SrCl_2 комплексообразование также возрастает от калия к цезию. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду систем хлористого кадмия с хлоридами щелочных металлов ⁽⁴⁾.

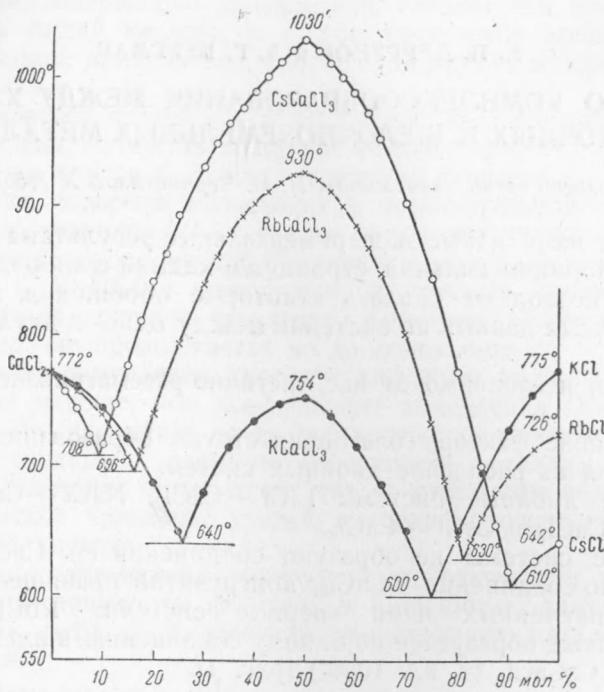


Рис. 1

Рассмотренными в этой статье системами установлено последовательное возрастание от калия к цезию тенденции к образованию комплексных соединений состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_3$ и увеличение термической стойкости этих соединений. Это явление может быть объяснено только влиянием ионных радиусов как щелочного, так и двухвалентного металлов.

Образование химических соединений типа $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_3$ из расплавов и их термическая прочность, несомненно, связаны с плотностью упаковки больших катионов (K^+ 1,33 Å, Rb^+ 1,49 Å, Cs^+ 1,69 Å) с анионом (Cl^- 1,81 Å).

Для того чтобы два разноименных иона образовали плотную упаковку, они должны иметь приблизительно одинаковые размеры, так как чем ближе по размеру ионы, тем плотнее дают они упаковку. Таким образом, в комплексах типа $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_3$ плотность упаковки должна возрастать от калия к цезию.

Возможность размещения иона двухвалентного металла в пустотах плотной упаковки крупных ионов щелочного металла и аниона определяет способность системы к комплексообразованию.

Для сохранения электрической нейтральности решетки соединения состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_3$ второй металл должен, конечно, входить в состав кристалла в виде двухвалентного иона. Кроме того, этот ион должен

быть достаточно мал, чтобы уместиться в пустотах плотной упаковки типа M^1Cl_3 .

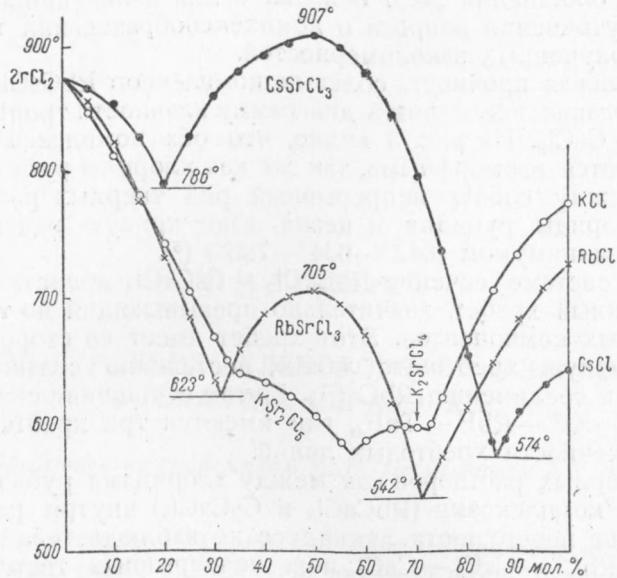


Рис. 2

Приведенные выше экспериментальные данные подтверждают, что чем меньше ионный радиус входящего в комплекс двухвалентного

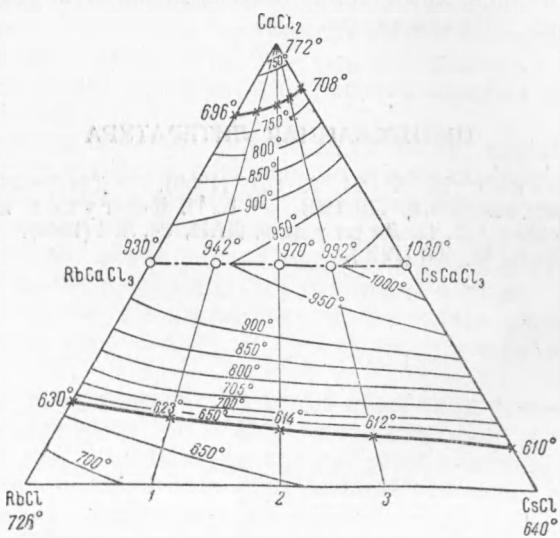


Рис. 3

металла и чем меньше разница в размере ионов M^{+I} и Cl^- , тем больше устойчивость комплексного соединения. Это наглядно иллюстрируется данными по ряду систем хлоридов кальция и стронция. Судя по температурам плавления комплексов, видно, что в системах со стронцием комплексообразование заметно меньше, чем с кальцием. Это хорошо согласуется с изложенным выше взглядом на устойчивость комплек-

ксов, так как ион стронция (Sr^{++} 1,27 Å) больше иона кальция (Ca^{++} 1,06 Å).

Сделанные обобщения дают основание для дальнейших исследований с целью уточнения вопроса о комплексообразовании в расплавах и проверки полученных закономерностей.

Исключительная прочность солевых комплексов $RbCaCl_3$ и $CsCaCl_3$ дала нам основание исследовать диаграмму плавкости тройной системы $RbCl$ — $CsCl$ — $CaCl_2$. На рис. 3 видно, что оба комплекса ($RbCaCl_3$ и $CsCaCl_3$) являются изоморфными, так же как хлориды рубидия и цезия, и образуют между собою непрерывный ряд твердых растворов без минимума. Хлориды рубидия и цезия дают кривую плавкости с не-значительным минимумом (642° — 634° — 726°) (5).

В тройной системе сечение $RbCaCl_3$ — $CsCaCl_3$ представляет собой резко выраженный хребет, значительно превышающий по температуре вершины чистых компонентов. Этот хребет имеет со стороны $CsCaCl_3$ резко сингулярную хребтовую линию, постепенно сглаживающуюся при переходе к соединению $RbCaCl_3$. В этом отношении система аналогична системе KF — RbF — ThF_4 , где имеются три хребта различной степени выраженности хребтовых линий.

Распад твердых растворов как между хлоридами рубидия и цезия, так и между комплексами ($RbCaCl_3$ и $CsCaCl_3$) внутри равновесного треугольника на поверхности ликвидуса не наблюдается.

В системе $RbCl$ — $CsCl$ — $CaCl_2$ поле непрерывных твердых растворов соединений $RbCaCl_3$ — $CsCaCl_3$ занимает 73,65% от всей площади треугольника состава.

При изучении систем мы пользовались визуально-полтермическим методом. Температура фиксировалась по появлению первых и исчезновению последних кристаллов. Обращалось внимание на полное совпадение температур появления и исчезновения кристаллов.

Соли применялись химически чистые, дважды перекристаллизованные и тщательно обезвоженные.

Поступило
3 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Д. Громаков, ЖФХ, 24, 6, 641 (1950). ² Техническая энциклопедия, Справочник физ.-хим. величин, 6, 179, 1931. ³ Е. П. Дергунов и А. Г. Бергман, ДАН, 60, № 3 (1948). ⁴ Е. П. Дергунов, ДАН, 64, № 4 (1949). ⁵ С. Жемчужный, Zs. anorg. Chem., 65, 403 (1910).