

А. Г. БЕРГМАН, В. П. РАДИЩЕВ и Н. С. ДОМБРОВСКАЯ

ОБЪЕМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПЯТЕРНОЙ СЛОЖНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ, БРОМИДОВ И ИОДИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 10 II 1951)

Исследованная система $\text{NaK} \parallel \text{FCiBrJ}$ является первым опытом геометрической интерпретации взаимодействия восьми солей NaF , NaCl , NaBr , NaJ , KF , KCl , KBr и KJ в расплавах.

Диаграммой состава для системы $\text{NaK} \parallel \text{FCiBrJ}$ служит четырехмерная правильная „призмо-призма“⁽¹⁾ в виде ее трехмерной проекции (см. рис. 1, а).

Пространство призмо-призмы огранено четырьмя призмами четверных взаимных систем из 6 солей, а именно: 1) $\text{NaK} \parallel \text{CiBrJ}$, 2) $\text{NaK} \parallel \text{FCiBr}$, 3) $\text{NaK} \parallel \text{FBrJ}$ и 4) $\text{NaK} \parallel \text{FCiJ}$. „Сверху“ и „снизу“ призмо-призма огранена тетраэдрами простых четверных систем $\text{Na} \parallel \text{FCiBrJ}$ и $\text{K} \parallel \text{FCiBrJ}$.

Исследование призмо-призмы проведено трехмерными сечениями двух видов: 1) тетраэдрические сечения, параллельные тетраэдрическим основаниям призмо-призмы, в каждом из которых отношение Na/K равно 3:1, 1:1 и 1:3, при любых отношениях $\text{F}:\text{Cl}:\text{Br}:\text{J}$ (рис. 1, б). 2) Призматические сечения в виде пятигранных призм с переменным отношением Br'/J' , построенные в виде пучка трехмерных пространств в призмо-призме, пересекающиеся между собой по плоскости грани $\text{NaK} \parallel \text{FCi}$ (рис. 1, в).

В состав призмо-призмы входят:

1) 8 вершин — NaF , NaCl , NaBr , NaJ , KF , KCl , KBr , KJ . Все соли принадлежат к правильной системе; решетка кубическая гранецентрированная.

2) 16 ребер (двойные системы типа $A \parallel XY$); из них семь двойных систем образуют непрерывные твердые растворы: $\text{NaCl} - \text{NaBr}$, $\text{NaBr} - \text{NaJ}$, $\text{KCl} - \text{KBr}$, $\text{NaBr} - \text{KBr}$, $\text{NaJ} - \text{KJ}$, $\text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{KBr} - \text{KJ}$, которые при длительном хранении при комнатной температуре распадаются на ограниченные твердые растворы, за исключением $\text{NaCl} - \text{KCl}$, распад твердых растворов в которой наблюдается уже при 510° . Остальные девять систем образуют диаграммы эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами. Склонность к образованию твердых растворов у галогенидов калия и натрия возрастает с увеличением атомного номера катиона или аниона.

3) 8 треугольных плоских граней (тройные системы типа $A \parallel XYZ$). Из них две $\text{Na} \parallel \text{CiBrJ}$ и $\text{K} \parallel \text{CiBrJ}$ имеют по одному полю кристаллизации непрерывных твердых растворов, расщепленному короткой восходящей кривой от эвтектических точек — хлорид-иодидных систем. Системы $\text{Na} \parallel \text{FCiBr}$, $\text{Na} \parallel \text{FBrJ}$, $\text{K} \parallel \text{FCiBr}$ и $\text{K} \parallel \text{FBrJ}$ состоит каждая

из двух полей: фторидов и непрерывных твердых растворов остальных галогенидов. Системы $\text{Na} \parallel \text{FCI} \text{J}$ и $\text{K} \parallel \text{FCI} \text{J}$ являются тройными эвтектическими.

4) 6 квадратных граней тройных взаимных систем: две обратимо-взаимные системы $\text{NaK} \parallel \text{ClBr}$ и $\text{NaK} \parallel \text{BrJ}$ с одной поверхностью кристаллизации непрерывных твердых растворов с минимумом при 610 и

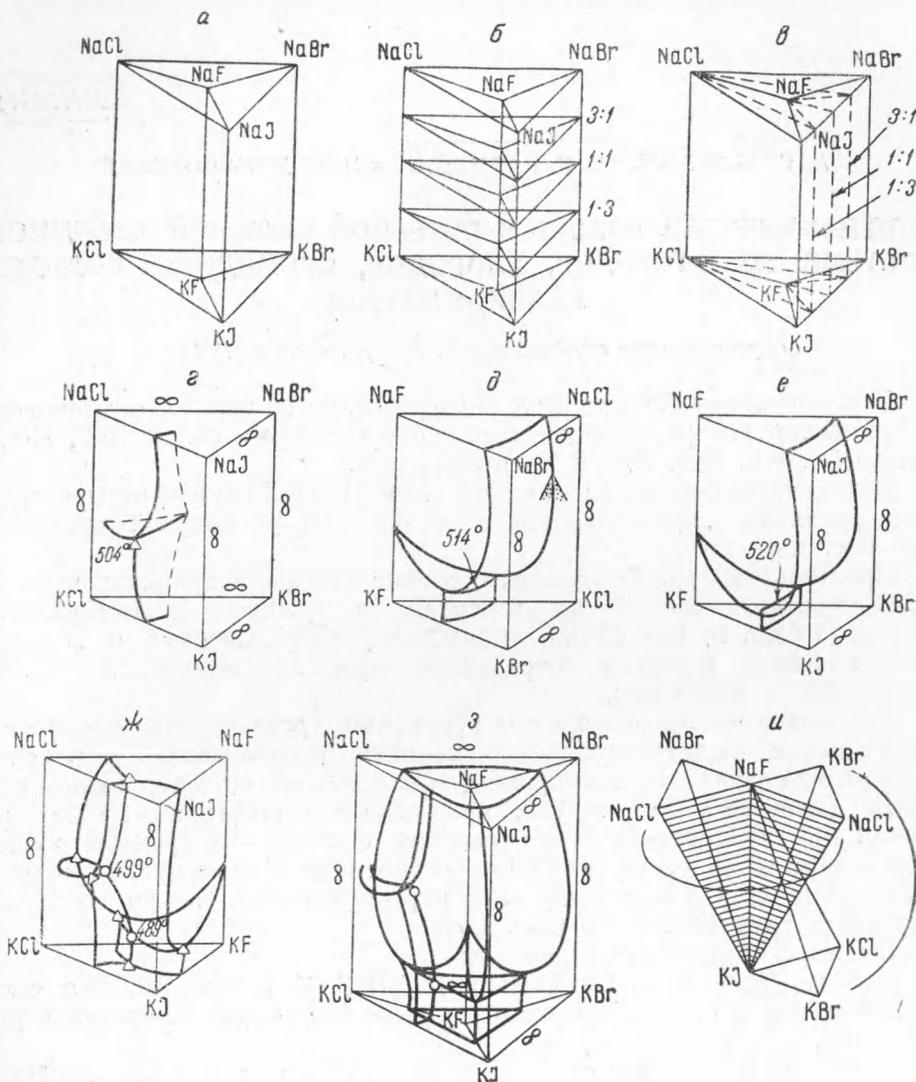


Рис. 1. *a* — призма-призма Н. Гулака, *б* — тетраэдрические сечения, *в* — призматические сечения, *г* — призма $\text{NaK} \parallel \text{ClBrJ}$, *д* — призма $\text{NaK} \parallel \text{FCI} \text{Br}$, *е* — призма $\text{NaK} \parallel \text{FBrJ}$, *ж* — призма $\text{NaK} \parallel \text{FCI} \text{J}$, *з* — призма-призма $\text{NaK} \parallel \text{FCI} \text{BrJ}$, *и* — сингулярная звезда (ось $\text{NaF} - \text{KJ}$)

548°. Остальные являются необратимо-взаимными системами, причем необратимость возрастает в ряду $\text{NaK} \parallel \text{ClJ}$, $\text{NaK} \parallel \text{FCI}$, $\text{NaK} \parallel \text{FBr}$, $\text{NaK} \parallel \text{FJ}$. Непрерывные твердые растворы $\text{NaCl} - \text{KCl}$ распадаются во взаимных системах при введении третьего компонента.

5) 2 трехмерные тетраэдрические грани четверных систем $\text{Na} \parallel \text{FCI} \text{BrJ}$ и $\text{K} \parallel \text{FCI} \text{BrJ}$; каждая из них обладает двумя объемами кристаллизации: 1) фториды и 2) непрерывные твердые растворы ($\text{Na} \parallel \text{ClBrJ}$ и $\text{K} \parallel \text{ClBrJ}$). Последние объемы расщепляются на два незамкнутых объема ограниченных твердых растворов вблизи грани $\text{F} - \text{Cl} - \text{J}$; в обоих

случаях появляется двухфазная поверхность, которая, пересекаясь с поверхностью кристаллизации фторида, дает линию совместной кристаллизации трех твердых фаз.

б) 4 трехмерные призматические внешние грани — четверные взаимные системы $\text{NaK} \parallel \text{ClBrJ}$, $\text{NaK} \parallel \text{FBrJ}$, $\text{NaK} \parallel \text{FCIJ}$ и $\text{NaK} \parallel \text{FCIBr}$.

а) В системе $\text{NaK} \parallel \text{ClBrJ}$ (2) объем призмы занят шестерным непрерывным твердым раствором ($\text{NaK} \mid \text{ClBrJ}$), который расщепляется вблизи грани $\text{NaK} \parallel \text{CIJ}$. От тройной эвтектики 504° вглубь идет восходящая кривая совместной кристаллизации трех ограниченных твердых растворов $[\text{NaCl}]$, $[\text{KCl}]$ и $[(\text{NaK} \mid \text{J})]$ (рис. 1, 2).

б) и в) Две призмы $\text{NaK} \parallel \text{FCIBr}$ (3) и $\text{NaK} \parallel \text{FBrJ}$ (4) имеют по 3 объема: 1) NaF , 2) KF и 3) четверных твердых растворов ($\text{NaK} \mid \text{ClBr}$) для первой системы и ($\text{NaK} \mid \text{BrJ}$) для второй. Четверные точки отсутствуют. В обеих призмах имеются линии совместной кристаллизации трех твердых фаз с минимумами (514 и 520°) (рис. 1, д, е).

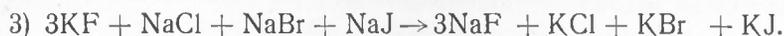
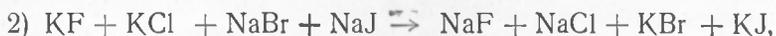
г) Призма $\text{NaK} \parallel \text{FCrJ}$ (5) имеет наиболее дифференцированную структуру со следующими объемами: 1) NaF , 2) KF , 3) твердые растворы ($\text{NaK} \mid \text{Cl}$), распадающиеся вблизи ребра $\text{NaCl} - \text{KCl}$, и 4) непрерывные твердые растворы ($\text{NaK} \mid \text{J}$). Система обладает двумя четверными точками при 499 и 489° (рис. 1, ж).

Призмо-призма системы $\text{NaK} \parallel \text{FCIBrJ}$ в целом, как это отражено на перспективном изображении проекции ее (призмо-призма Н. Гулака), содержит всего три основных сверхобъема кристаллизации: 1) NaF , 2) KF и 3) шестерные непрерывные твердые растворы, расщепляющиеся, однако, на ряд вторичных незамкнутых объемов ограниченных твердых растворов: 4) $[\text{NaCl}]$, 5) $[\text{KCl}]$ и 6) $[(\text{NaK} \parallel \text{J})]$ (рис. 1, з).

Чтобы оценить взаимодействие компонентов в пятерной системе из восьми солей, необходимо выделить сингулярную звезду (стабильный комплекс) (6).

Сингулярная звезда образована тремя стабильными диагональными тетраэдрами, имеющими общее ребро $\text{NaF} - \text{KJ}$ (пучок трехмерных пространств в четырехмерном пространстве призмы) (рис. 1, и). Стабильные диагональные тетраэдры следующие: 1) $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaF} - \text{KJ}$, 2) $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{NaF} - \text{KJ}$ и 3) $\text{NaCl} - \text{KBr} - \text{NaF} - \text{KJ}$. Сверхобъем призм-призмы разделяется тремя стабильными диагональными тетраэдрами на четыре пентагона: 1) $\text{NaF} - \text{KCl} - \text{KBr} - \text{KJ} - \text{KF}$, 2) $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaF} - \text{KJ} - \text{NaJ}$, 3) $\text{NaCl} - \text{KBr} - \text{KJ} - \text{NaF} - \text{NaBr}$ и 4) $\text{NaCl} - \text{KBr} - \text{KJ} - \text{NaF} - \text{KCl}$.

Взаимодействие восьми солей может быть описано тремя уравнениями:



Исследование внутренних сечений подтвердило прогноз, сделанный при выявлении сингулярной звезды.

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

Поступило
8 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Гулак, Опыт геометрии о четырех измерениях. Геометрия синтетическая, Тифлис, 1877. ² В. П. Радищев, ЖОХ, 5, 4, 455 (1935). ³ В. Д. Поляков, Изв. СФХА, 13, 299 (1940). ⁴ Н. С. Домбровская, там же, 20, 124 (1950). ⁵ Г. И. Нагорный, там же, 11, 291 (1938). ⁶ В. П. Радищев, там же, 9, 203 (1936).