

Р. Н. НЯНКОВСКАЯ

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ОБРАЩЕНИЕ В РЯДУ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ И КАРБОНАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 31 I 1952)

Систематические исследования полных рядов взаимных систем дают возможность выявить ряд закономерностей в зависимости от физико-химических констант компонентов и индивидуальностей катионов и анионов⁽¹⁾. Настоящая работа завершает исследование второго полного ряда систем из фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов натрия и калия с соответствующими карбонатами.

В первом исследованном ряду систем Na, K||F, NO₃⁽²⁾, Na, K||Cl, NO₃⁽³⁾, Na, K||Br, NO₃⁽⁴⁾, Na, K||I, NO₃⁽⁵⁾ имелся переход от сингулярной необратимо-взаимной системы к обратимо-взаимным системам. Во втором ряду с участием галогенидов и карбонатов все системы являются необратимо-взаимными.

На рис. 1 представлены кривые условных тепловых эффектов реакции обмена в зависимости от порядкового номера галогена в периодической системе Д. И. Менделеева. Они наглядно показывают отдаление точек кривых от нулевой линии. Чем больше величина эффекта, тем более приближается к сингулярности (или тем более сингулярна) соответствующая система.

Характер кривых для различных рядов галогенид-анионных систем одинаков, хотя в зависимости от удаления эффектов от нулевой горизонтали характер систем меняется, индивидуальность катионов и анионов оказывает свое влияние на внутреннее своеобразие системы (комплексобразование, твердые растворы, расслоение). Отметим вначале резкий подъем кривой от фтора к хлору и менее резкий от брома к иоду (термохимические эффекты рассчитаны по данным справочника⁽⁶⁾).

Представляет большой интерес изучение полных рядов натриево-калиевых систем с галогенидами в сочетании с другими кислородными анионами и в первую очередь карбонатных систем, которые имеют ряд особенностей по сравнению с другими натриево-калиевыми системами. Так, при обзоре⁽⁷⁾ известных в литературе натриево-калиевых взаимных систем с галогенами видно, что характерным их свойством является сдвиг реакции обмена в сторону NaF. Соответствующие системы с хлоридами представляют собой или обратимо-взаимные системы или необратимо-взаимные, но далеко не достигающие степени необратимости даже для полусингулярных систем. Направление реакции обмена во всех случаях сдвинуто в сторону NaCl и соответствующей калиевой соли, за исключением Na, K||Cl, CO₃, где реакция обмена направлена не в сторону тугоплавких компонентов. Эта особенность не случайна, а, повидимому, связана с особенностью углеродного атома. Рассчитанные нами условные термохимические эффекты для систем с ацетатами и оксалатами также указывают на направление реакций обмена в сторону легкоплавких компонентов; диаметриально

противоположное направление реакции мы имеем в системах с фторидами. Интересно, что у систем с кремнийсодержащими солями направление реакции нормально.

Первые две системы карбонатно-галогенидного ряда $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{CO}_3$ (рис. 2А) и $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{CO}_3$ (рис. 2Б) исследованы ранее (8). Системы с бромистыми и иодистыми солями исследованы впервые нами.

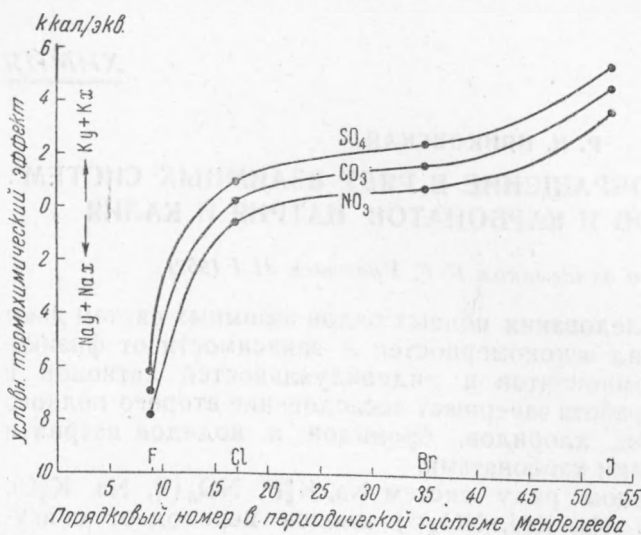
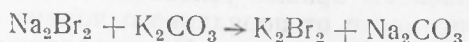


Рис. 1

Величина условного термохимического эффекта реакции обмена



равна 1,8 ккал/экв.; следовательно, диагональ $\text{K}_2\text{Br}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ является стабильной, и равновесие в системе смещено в сторону образо-

Система $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Br}, \text{CO}_3$. Исследование проводилось визуально - политермическим методом. Двойные системы $\text{NaBr} - \text{KBr}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ изучены ранее; они дают ряд непрерывных твердых растворов с минимумом. $\text{Na}_2\text{Br}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{K}_2\text{Br}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ исследованы нами; они представляют эвтектические системы.

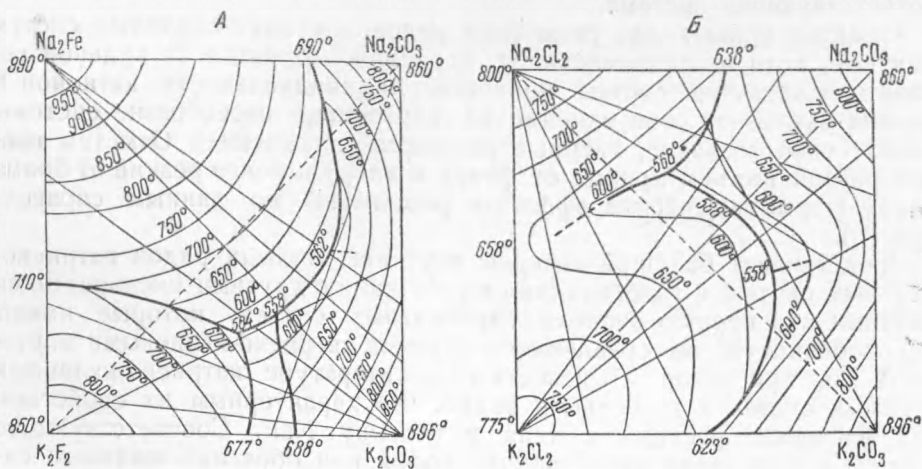


Рис. 2

вания этой пары солей. Характер изученной взаимной системы подтверждает стабильность этого сечения (рис. 3).

Поверхность кристаллизации взаимной системы распадается в основном на два поля твердых растворов карбонатов и бромидов. Последнее поле расщепляется в низкотемпературной области на два участка, вследствие чего образуется тройная эвтектическая точка: 575° и 32 мол. % Na_2CO_3 , 32 мол. % K_2Br_2 и 36 мол. % Na_2Br_2 . Твердые рас-

творы карбонатов практически не распадаются на поверхности ликвидуса, хотя тенденция к распаду проявляется ниже 590° .

Значительная часть линии совместной кристаллизации твердых растворов бромидов и карбонатов совпадает с плоскостью нестабильной диагонали, причем может быть отмечена тенденция к образованию типа систем, в которой нестабильная диагональ пересекает поля обоих компонентов стабильной пары.

Система $\text{Na, K} \parallel \text{J, CO}_3$. Изучена также впервые. Из четырех двойных систем, окаймляющих «квадрат» системы, $\text{NaJ} - \text{KJ}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ исследованы ранее. Они дают ряд непрерывных твердых растворов. $\text{Na}_2\text{J}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{K}_2\text{J}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ изучены нами; они являются эвтектическими системами.

Диагональный разрез $\text{K}_2\text{J}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ состоит из двух пересекающихся ветвей и является стабильным. Он указывает на смещение равновесия в сторону образования этой пары солей (рис. 4), что согласуется с условным термохимическим эффектом, равным $4,90 \text{ ккал/экв.}$

Поверхность ликвидуса системы состоит из двух полей твердых растворов иодидов и карбонатов. Твердые растворы иодидов устойчивы и не распадаются на поверхности ликвидуса. Поле же карбонатов расщепляется ниже 650° .

При сравнении взаимных систем всего ряда $\text{Na, K} \parallel \text{CO}_3, \text{F} (\text{Cl, Br, J})$ обращает на себя внимание ряд особенностей карбонатно-галогенидных систем. Как указывалось выше, направление реакции обмена во всех случаях натриево-калиевых взаимных систем сдвинуто в сторону NaCl и соответствующей калиевой соли. Карбонатно-галогенидный ряд является исключением. Реакция обмена во всех системах $\text{Na, K} \parallel \text{Cl, CO}_3, \text{Na, K} \parallel \text{Br, CO}_3$ и $\text{Na, K} \parallel \text{J, CO}_3$ направлена в сторону наименее тугоплавких

компонентов, так как стабильной парой является $\text{Na}_2\text{CO}_3 (860^\circ)$ — галогенид калия ($\text{KCl} - 772^\circ, \text{KBr} - 740^\circ, \text{KJ} - 678^\circ$), тогда как во фторидной системе обратная пара $\text{Na}_2\text{F}_2 (990^\circ) - \text{K}_2\text{CO}_3 (896^\circ)$; KF плавится при 850° . Правило Г. Г. Густавсона и Н. Н. Бекетова, по которому реакция обмена направляется в сторону сочетания элементов больших атомных весов между собой и меньших атомных весов с меньшими, не соблюдается во всех системах, кроме фторидной.

Другая особенность, вытекающая из изучения систем с хлористыми, бромистыми и иодистыми солями с карбонатами, заключается в изменении количественных соотношений размеров полей компонентов стабильной пары и растворимости их на обратное.

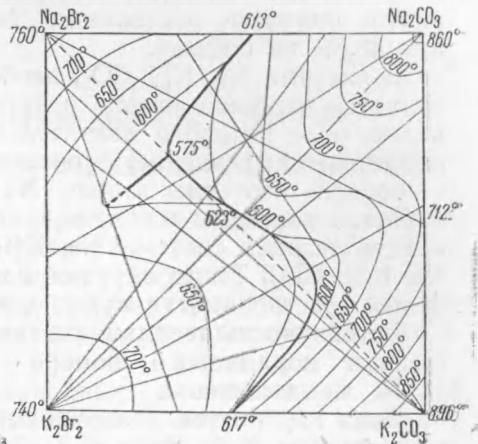


Рис. 3

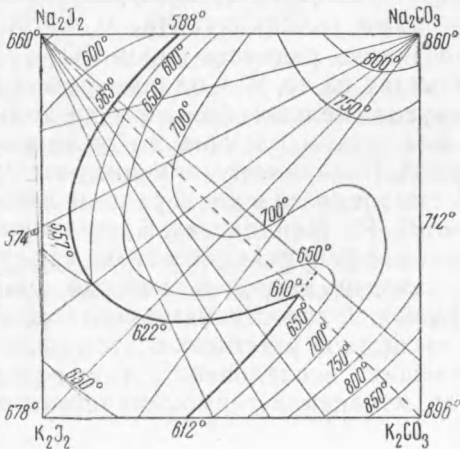


Рис. 4

В системе $\text{Na, K}\|\text{Cl, CO}_3$ изотермы в поле K_2Cl_2 имеют значительно большую кривизну (выпуклость), чем в поле Na_2CO_3 . Величина поля K_2Cl_2 больше поля Na_2CO_3 . Это указывает на меньшую растворимость хлорида калия по сравнению с Na_2CO_3 .

В системе $\text{Na, K}\|\text{Br, CO}_3$ растворимость солей стабильных компонентов примерно одинакова. Эвтектика стабильного разреза лежит при 48,8% по составу.

В системе $\text{Na, K}\|\text{J, CO}_3$, наоборот, менее растворимым компонентом является карбонат натрия и оттесняет на стабильной диагонали иодид калия, поле которого значительно уменьшается и характер изотерм меняется по сравнению с системой $\text{Na, K}\|\text{Cl, CO}_3$. Более выпуклыми становятся изотермы в поле Na_2CO_3 , величина поля резко увеличивается, а изотермы в поле K_2J_2 сглаживаются. Повернув на 180° «дерево» кристаллизации системы $\text{Na, K}\|\text{Cl, CO}_3$, мы получим «дерево» системы $\text{Na, K}\|\text{J, CO}_3$. Таким образом, здесь наблюдается своеобразное «обращение» растворимости компонентов стабильной пары.

Устойчивость твердых растворов галогенидов возрастает с повышением порядкового номера галогена в периодической системе Д. И. Менделеева.

Поля карбонатов планомерно увеличиваются от фторидной системы к иодидной: 25,3—38,8—47,7—74,8%, соответственно уменьшая поля твердых растворов галогенидов: карбонаты вытесняют галогениды.

Комплексообразования не наблюдается во всех системах, кроме фторидной, где имеется поле соединения $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ в противоположность нитратно-галогенидному ряду, в котором имелись комплексные соединения калиевых солей во всех системах, кроме фторидной.

Исследованный карбонатно-галогенидный ряд вместе с ранее исследованным рядом из нитратно-галогенидных систем четко иллюстрирует влияние замены одного галогена другим на характер пространственной диаграммы. Однако он отличается теми особенностями, о которых сказано выше, несмотря на то, что величина радиусов ионов CO_3^{2-} и NO_3^- одинакова и равна 2,57 Å. Это указывает на то, что одними размерно-геометрическими отношениями радиусов нельзя объяснить не только характер пространственной диаграммы систем в целом, но даже изменение устойчивости твердых растворов. Повидимому, причина различия лежит в закономерном изменении места элемента в кислородном анионе в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Единственный критерий — условный термохимический эффект реакции обмена как суммирующий фактор; тем не менее, каждый катион и каждый анион вносит свою индивидуальность, нарушая количественные соотношения различных факторов. Изучение полных рядов взаимных систем должно явиться предметом наших дальнейших исследований и в первую очередь галогенид-сульфатного ряда, изменения термохимических эффектов которого приведены на рис. 1.

Ярославский государственный педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
23 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бергман и Г. А. Бухалова, Изв. СФХА, 19 (1949). ² Р. Н. Нянкoвская, там же, 21 (1951). ³ А. Г. Бергман, Техн. энциклопед., Справ. физ. хим. величин, 7, 200 (1931). ⁴ Р. Н. Нянкoвская, Изв. СФХА, 21 (1951). ⁵ Ф. И. Васенин и А. Г. Бергман, там же, 11 (1938). ⁶ Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, 1949. ⁷ Р. Н. Нянкoвская, Кандид. диссертация, ИОНХ АН СССР, 1945. ⁸ Н. Н. Волков и А. Г. Бергман, ДАН, 35, № 2 (1942).