

В. М. КРАВЧЕНКО

ИДЕАЛЬНЫЙ ТИП ДИАГРАММЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПЕРИТЕКТИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 28 XI 1951)

§ 1. В физической химии применяются понятия: идеальный газ, идеальная жидкость, идеальный кристалл. Естественным продолжением этого ряда является представление об идеальном твердом растворе. Но любой твердый раствор есть часть равновесной системы, в простейшем случае двухкомпонентной А — В. Система же характеризуется диаграммой равновесия фаз T, X (температура, состав), следовательно, возникает представление об идеальном типе диаграммы T, X системы твердых растворов.

С идеальным типом диаграммы T, X можно сопоставлять экспериментальные диаграммы, в таком сопоставлении — практическое, прикладное значение идеального типа (аналогия с эталоном для сравнения). В физико-химическом анализе идеальный тип диаграммы T, X используется как эталон для двойных и многокомпонентных эвтектических систем (1). Идеальный тип диаграммы T, X для двойных систем простых непрерывных твердых растворов также недавно предложен — прямолинейная диаграмма (2). Логично продолжить обсуждение вероятных идеальных типов диаграмм T, X (которые иногда целесообразнее называть предельно-возможными типами) и для других случаев фазовых равновесий, в частности, для случая простейшего — α - и β -модификации — перитектического равновесия в двойной системе А — В.

Мы исходим из представления, согласно которому перитектическое равновесие фаз является частным видом более общего типа равновесия кристаллов твердых растворов с жидкой фазой. Системы твердых растворов с полиморфным перитектическим превращением фаз в простейшей (не осложненной другими явлениями) форме встречаются, по справедливому указанию Н. Н. Ефремова (3), не часто. Таковы, например, немногие системы: металлов Ag — Pt, Au — Cr, Cd — Hg (4); солей AgCl — LiCl (3); силикатов MnSiO₃ — MgSiO₃ (5); органических веществ фенантрен — карбазол (6), флуорен — антрацен (7), *n*-дихлорбензол — *n*-хлоридбензол (8), *n*-бромнитробензол — *n*-хлорнитробензол (3).

Перитектическое превращение $\alpha_{\text{крист}} + \text{жидкость} = \beta_{\text{крист}}$ происходит при постоянной температуре и изображается на диаграмме T, X перитектической горизонтальной изотермой. Перитектическая изотерма начинается (рис. 1, 1 и 2) в точке $П'$, где соединяются линии начала кристаллизации α - и β -фаз, проходит через перитектическую точку $П''$ и заканчивается в точке $П'''$ — пересечение с линией завершения

кристаллизации твердого раствора. На перитектической изотерме один участок $\Pi' - \Pi''$ отвечает области концентраций сплошного непрерывного перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$, второй участок $\Pi'' - \Pi''$ характеризует интервал концентраций разрыва непрерывности перехода между этими модификациями.

§ 2. Рассмотрим вопрос о топологической зависимости формы перитектической диаграммы T, X от структуры и свойств компонентов системы. На рис. 1 изображено несколько экспериментально изу-

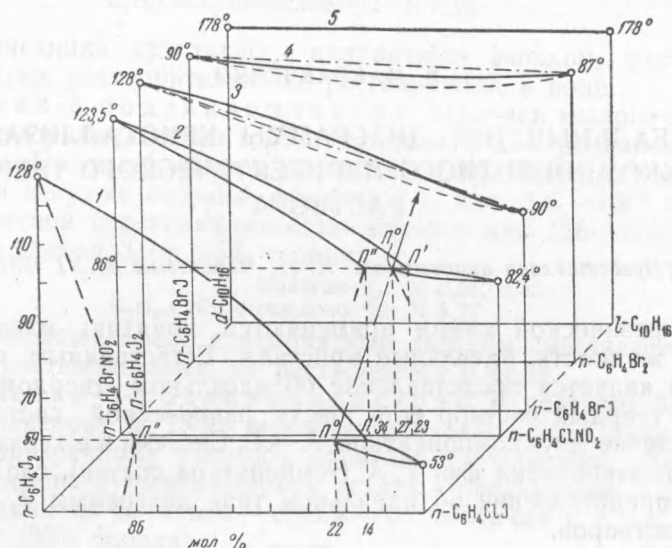


Рис. 1. Изменение формы диаграммы T, X в связи с уменьшением различия компонентов системы. 1 — *n*-дихлорбензол — *n*-хлоридбензол, 2 — *n*-бромнитробензол — *n*-хлорнитробензол, 3 — *n*-дихлорбензол — *n*-бромидбензол, 4 — *n*-бромидбензол — *n*-дибромбензол, 5 — правая камфора — левая камфора

ченных диаграмм T, X двойных органических систем, среди которых первые две (1 и 2) являются диаграммами явно перитектического типа. Они позволяют сопоставить длину перитектических изотерм $\Pi' - \Pi''$ со свойствами, размерами и формой молекул компонентов систем. Компонентами здесь являются двузамещенные в пара-положении производные бензола. Молекулы этих веществ обладают плоскостным строением, определяемым положением центров всех атомов приближенно в одной плоскости.

На диаграмме рис. 1, 1 (система *n*-дихлорбензол (т. пл. 128°) — *n*-хлоридбензол (т. пл. 53°)) перитектическая изотерма (при 59°) приподнята на 6° над точкой плавления низкоплавкого компонента и охватывает интервал концентраций $\Pi'' - \Pi' = 86 - 14 = 72$ мол. %; точке Π'' отвечает $\sim 22\%$ $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\Delta T_1 = \Pi'' - \Pi' = 8^\circ$, $\Delta T_2 = \Pi'' - \Pi'' = 64^\circ$, разница температур плавления компонентов $\Delta T_1 = 128^\circ - 53^\circ = 75^\circ$.

На диаграмме рис. 1, 2 (система *n*-бромнитробензол (т. пл. $123,5^\circ$) — *n*-хлорнитробензол (т. пл. $82,4^\circ$)) перитектическая изотерма расположена на $\sim 3^\circ$ выше точки плавления ниже плавящегося компонента и охватывает значительно более узкий участок концентрации, чем в первой системе, $\Pi'' - \Pi' = 34 - 23 = 11$ мол. %, точке Π'' отвечает $\sim 29\%$ $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$, $\Delta T_2 = 123,5^\circ - 82,4^\circ = 41,1^\circ$.

В каждой из этих систем компоненты сходны благодаря наличию двух одинаковых заместителей в бензольном кольце: в первой системе J, J, во второй NO_2 , NO_2 . Одновременно компоненты разнятся

вторыми заместителями, соответственно Cl, J и Cl, Br, что влечет отличие размеров и силовых полей молекул. Понятно, что силовые поля молекул будут различаться больше при первом сочетании радикалов (Cl, J), чем при втором (Cl, Br), Эта качественная сравнительная оценка силовых полей компонентов находится в согласии с различными формами диаграмм T, X на рис. 1, 1 и 2.

Можно ближе оценить структуру молекул обсуждаемых четырех веществ, если сопоставить их объемы или, проще, вместо объемов сравнить разрезы (форма и площадь) моделей молекул*. Последний способ сопоставления мы применяем для систем ароматических углеводородов (в частности, в работе (1)).

Близкое сходство формы разрезов моделей рассматриваемых молекул показано на рис. 2. Они построены по известным рентгено- и электронографическим данным, относящимся к межатомным расстояниям и углам валентных связей; внешние контуры моделей вычерчены с использованием следующих межмолекулярных радиусов сближения (8): $R_C = 1,72 \text{ \AA}$, $R_H = 1,17 \text{ \AA}$, $R_O = 1,38 \text{ \AA}$, $R_N = 1,57 \text{ \AA}$, $R_{Cl} = 1,80 \text{ \AA}$, $R_{Br} = 1,95 \text{ \AA}$, $R_I = 2,10 \text{ \AA}$.

Обозначая через S_1, \dots, S_6 площади больших разрезов моделей молекул рис. 2 и через S'_1, \dots, S'_6 соответствующие площади меньших разрезов, получим следующие отношения: $S_1/S_2 \approx 10\%$, $S'_1/S'_2 \approx 11\%$, среднее (рис. 1, 1) $\approx 10,5\%$; $S_3/S_4 \approx 6\%$, $S'_3/S'_4 \approx 10\%$, среднее (рис. 1, 2) $\approx 8\%$.

Эти цифры количественно (приближенно) характеризуют различие площадей разрезов молекул и хорошо увязываются с отличием соответствующих перитектических диаграмм (рис. 1, 1 и 2). Меньшая длина перитектической изотермы на рис. 1, 2 связана с меньшим средним отношением компонентов системы, равным 8%, и, наоборот, большей перитектической изотерме на рис. 1, 1 отвечает и большая величина среднего отношения, равная 10,5%. Приведенное сопоставление позволяет заключить, что с ростом сходства компонентов перитектических систем перитектическая изотерма уменьшается, разрыв непрерывности сокращается, а также сокращается и участок концентраций сплошного перехода $\alpha_{\text{крист}} \rightleftharpoons \beta_{\text{крист}}$. Дальнейшее упрощение формы диаграммы T, X можно показать на следующих системах твердых растворов пара-дигалоидных производных бензола: *n*-дидиодбензол — *n*-бромидбензол (8) (рис. 1, 3) и *n*-бромидбензол — *n*-дидибромбензол (8) (рис. 1, 4). Эти системы были проверены нами.

Отношения площадей разрезов моделей молекул (рис. 2) компонентов этих двух систем таковы: $S_1/S_5 \approx 5\%$, $S'_1/S'_5 \approx 9\%$, среднее (рис. 1, 3) $\approx 7\%$, $S_6/S_5 \approx 5\%$, $S'_6/S'_5 \approx 3\%$, среднее (рис. 1, 4) $\approx 4\%$.

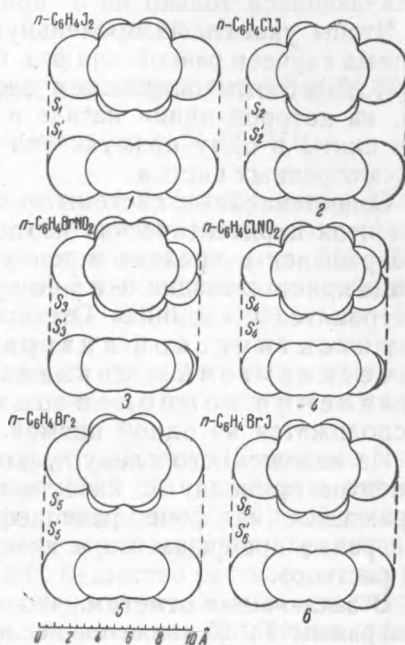


Рис. 2. Разрезы схематических моделей молекул. 1 — *n*-дидиодбензол, 2 — *n*-хлоридбензол, 3 — *n*-бромнитробензол, 4 — *n*-хлорнитробензол, 5 — *n*-бромидбензол, 6 — *n*-дибромбензол

* Без учета незначительной деформации от взаимной поляризации молекул в системах.

На диаграмме системы $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2 - n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ (рис. 1, 3) признак перитектического типа едва улавливается по перегибу кривой начала кристаллизации, где, возможно, лежит перитектическая точка P' ; среднее отношение $\approx 7\%$; разница точек плавления компонентов $\Delta T_3 = 128^\circ - 90^\circ = 38^\circ$. В системе $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ} - n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ (рис. 1, 4) нет никаких проявлений перитектического превращения, образуется простой непрерывный ряд твердых растворов, линия начала кристаллизации почти прямолинейно соединяет точки плавления компонентов, отличающиеся только на 3° при среднем отношении $\approx 4\%$.

Чтобы указать на предельную форму диаграммы T, X для обсуждаемых случаев равновесия фаз, на заднем плане рис. 1 нанесена диаграмма T, X системы оптических изомеров камфоры, $d\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} - l\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (¹⁰), на которой линии начала и конца кристаллизации твердых растворов слиты в одну прямую. Эта диаграмма естественно завершает ряд рассмотренных систем.

Сопоставленные системы показывают, что с ростом сходства компонентов перитектическая изотерма на диаграммах T, X сокращается, превращаясь в пределе в точку; интервалы между линиями начала и конца кристаллизации α - и β -фаз уменьшаются, а эти линии спрямляются и стремятся к слиянию. Отсюда можно получить идеальный тип перитектической диаграммы T, X , в котором перитектическая точка связана прямыми линиями с точками плавления компонентов системы. В пределе эти три точки расположатся на одной прямой.

Из изложенного следует, что изменения структуры и состава компонентов приводят к качественному изменению типа системы, что отражается на фоне равновесных диаграмм T, X : перитектическая диаграмма превращается в диаграмму простого непрерывного твердого раствора.

В заключение отметим, что изложенный вывод идеального типа диаграммы T, X является исследованием применимости для данного случая системы с перитектикой одного из общих положений основоположника физико-химического анализа Н. С. Курнакова. Н. С. Курнаков в 1925 г. в докладе «Соединение и пространство» (¹¹) высказал следующее положение: «Тесная связь между превращениями вещества и преобразованиями пространства равновесной диаграммы дает нам чувствительное геометрическое средство для открытия... ступеней химического взаимодействия компонентов друг с другом. В предельном случае отсутствие такого взаимодействия выражается в виде сложения (аддитивности) свойств по правилу смешения... может быть изложено прямыми линиями и плоскостями...».

Донецкий индустриальный институт
им. Н. С. Хрущева

Поступило
27 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Кравченко, ЖФХ, 24, № 9, 1033 (1950). ² В. М. Кравченко, ДАН, 79, № 3 (1951). ³ Н. Н. Ефремов и А. Д. Виноградов, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 14, 211 (1941). ⁴ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1, 1941. ⁵ П. И. Лебедев, Zs. anorg. Chem., 70, 311 (1911). ⁶ Паскаль, Уорд, см. Справ. физ.-хим. и техн. величин, 6, 1931, стр. 285. ⁷ В. М. Кравченко и А. И. Еременко, ЖПХ, 25, № 2 (1952). ⁸ Нагорнов, цит. по Справ. физ.-хим. и техн. величин, 6, 1931. ⁹ А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, 1950. ¹⁰ Н. Н. Ефремов, Изв. Петрогр. политехн. ин-та, 23, 677 (1915). ¹¹ Н. С. Курнаков, Введение в физико-химич. анализ, 3 изд., 1936, стр. 77.