

М. С. ГОЛУБЕВА и А. Г. БЕРГМАН

АДИАГОНАЛЬНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ПОЯСНОГО ТИПА ИЗ СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И КОБАЛЬТА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 26 I 1953)

Изучение взаимных систем в расплавах с участием солей элементов 8-й группы периодической системы Д. И. Менделеева и, в частности, кобальта дает интересные данные о поведении солей этого элемента в отсутствие растворителя.

Ввиду большого теоретического интереса к вопросу комплексообразования внутри тройных взаимных систем и выявлению возможности образования двойных и тройных гетеросолей в расплавах солей элементов 8-й группы периодической системы элементов, нами была изучена визуально-политермическим методом поверхность кристаллизации системы $K, Co \parallel Cl, SO_4^*$.

Близость ионных радиусов двухвалентного кобальта (0,82 Å), магния (0,78 Å) и цинка (0,83 Å) позволяла ожидать появления кобальтового ангидрокаинита в системе $K, Co \parallel Cl, SO_4$, подобно найденным в системе $K, Mg \parallel Cl, SO_4$ (1) магниевому и в системе $K, Zn \parallel Cl, SO_4$ (2) цинковому ангидрокаинитам.

Экспериментальное исследование не подтвердило этого предположения, а, наоборот, показало отсутствие образования кобальтового ангидрокаинита при взаимодействии хлоридов и сульфатов калия и кобальта. В изученной ранее взаимной водной системе $K, Co \parallel Cl, SO_4 + H_2O$ в интервале $0-99,5^\circ$ (3) кобальтовый каинит также не был обнаружен.

На основании изученных нами и другими авторами (4, 5) двойных боковых систем, двух диагональных, одного стабильного адиагонального и 33 внутренних разрезов построена проекция поверхности кристаллизации взаимной системы $K, Co \parallel Cl, SO_4$ (см. рис. 1 и 2).

Сульфаты калия и кобальта образуют два соединения (4) $K_2SO_4 \cdot CoSO_4$ (плавится, по нашим данным, с разложением при 590°) и $K_2SO_4 \cdot 2CoSO_4$ (плавится без разложения при 739°) **.

Хлориды калия и кобальта дают три соединения: два конгруентных $CoCl_2 \cdot 2KCl$ (426°) $5 CoCl_2 \cdot 9KCl$ (436°) и одно инконгруентное $CoCl_2 \cdot KCl$ (разлагается при 380°).

Помимо перечисленных пяти соединений, на боковых сторонах внутри системы обнаружены еще два внутренних поля: тройной — гетеросоли, плавящейся с разложением, точно не установленного состава (фаза его обозначена нами X) и соединения, образующегося, как показал характер

* С целью устранения гидролиза, особенно усиливающегося при значительном содержании в расплавах хлорида кобальта, работа производилась в большинстве случаев в атмосфере сухого хлористого водорода.

** У соединения $K_2SO_4 \cdot CoSO_4$ нами установлено существование двух полиморфных разностей с точкой перехода при 440° .

триангуляции взаимной системы, в области твердого состояния двойной системы из сульфатов калия и кобальта. Поле указанного соединения (фаза Y) появляется внутри системы при 683° и выклинивается в проходной точке R_2 при 610° (рис. 1 и 2).

Характерной особенностью взаимной системы служит сильно развитое комплексобразование (как в двойных системах, ограничивающих квадрат ее состава, так и внутри ее), почти полностью подавляющее реакцию взаимного обмена между компонентами.

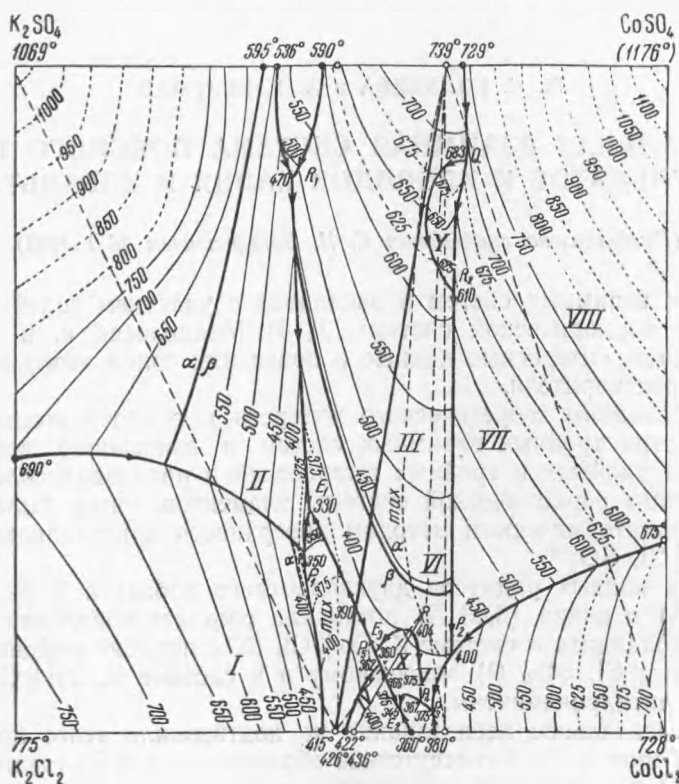
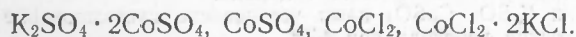
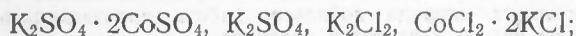


Рис. 1. Диаграмма ликвидуса тройной взаимной системы $K, CO \parallel Cl, SO_4$

Соответственно установленным неинвариантным точкам внутри системы, трем эвтектическим E_1, E_2, E_3 и пяти переходным P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 ; квадрат системы разбивается на восемь фазовых треугольников. Две проходные точки R_1, R_2 и точка равновесного существования трех твердых фаз боковой стороны Q по своему характеру не могут иметь отвечающих им фазовых треугольников, а потому не принимаются во внимание при триангуляции системы.

Ввиду значительного количества неинвариантных точек, расположенных на сравнительно небольшом участке внизу квадрата, и малых площадей полей кристаллизации, этот участок квадрата представлен в увеличенном виде на рис. 2.

Первоначально квадрат состава разбивается стабильным диагональным поясным сечением (6) на два неравных тетрагона:



Затем первый из полученных таким образом тетрагонов подвергается дальнейшей триангуляции нестабильным адигональным сечением $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$ на два фазовых треугольника, обозначенных I и II.

Второй тетрагон ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, CoCl_2 , CoSO_4) в свою очередь разбивается адигональными сечениями, исходящими из пяти полюсов химических соединений: двойного сульфата $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4$, трех двойных хлоридов $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, $5\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{KCl}$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl}$ и условного полюса тройной гетеросоли x (наиболее вероятного состава $2\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{K}_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{CoCl}_2$) на шесть фазовых треугольников, обозначенных III, IV, V, VI, VII, VIII.

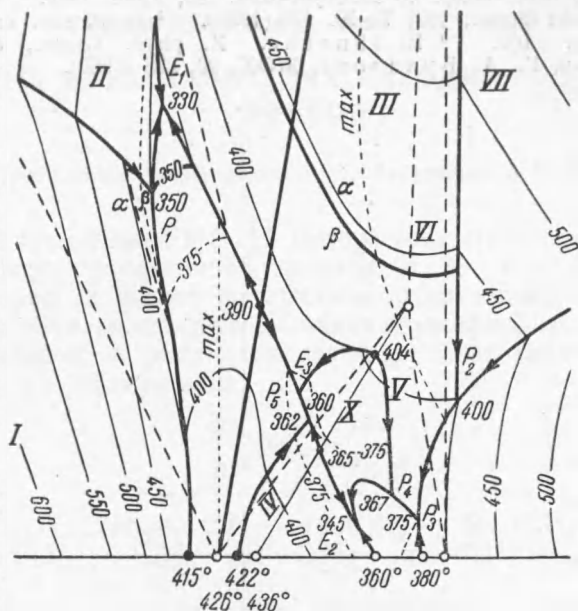
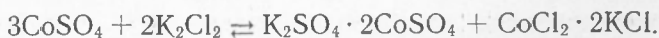


Рис. 2. Нижняя часть диаграммы ликвидуса тройной взаимной системы $\text{K, Co} \parallel \text{Cl, SO}_4$ в увеличенном виде

Из четырех триангулирующих секущих, исходящих из условного полюса тройного соединения X , сечение $X - 5\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{KCl}$ является стабильным — точка пересечения этого сечения с линией совместной кристаллизации фаз X и $5\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{KCl}$ при 366° служит перевальной точкой на этой кривой.

Из характера триангуляции взаимной системы $\text{K, Co} \parallel \text{Cl, SO}_4$ следует, что основное направление химизма в ней определяется стабильным адигональным поясным сечением $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl} - 2\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Поэтому при взаимодействии компонентов диагоналей, например $\text{K}_2\text{Cl}_2 - \text{CoSO}_4$, реакция протекает не в сторону обмена или образования двойной гетеросоли типа $x\text{K}_2\text{Cl}_2 \cdot y\text{CoSO}_4$, а сдвигается в направлении образования двух комплексов боковых сторон: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4$.

Для точки пересечения стабильного адигонального сечения с диагональным сечением $\text{K}_2\text{Cl}_2 - \text{CoSO}_4$ (60 мол. % CoSO_4 и 40 мол. % K_2Cl_2) эта реакция представляется уравнением:



Очевидно, что в данном случае при взаимодействии сульфатов и хлоридов калия и кобальта более устойчивыми являются комплексы катионного, а не гетероионного типа, в отличие от аналогичных систем с участием солей магния и цинка.

Необходимо, однако, отметить, что в расплаве и у солей кобальта наблюдается склонность к образованию более сложных тройных гетеросолей, доказательством чего служит появление небольшого внутреннего поля кристаллизации тройного соединения с фазой X.

Поступило
22 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Япеске, Z. phys. Chem., 80, 5 (1912). ² Н. П. Лужная, Н. П. Верещетина, Тр. 2-й Всес. конф. по электрохимии, 280, Киев, 1949. ³ А. Benrath, Z. prakt. Chem., 152, 7—10, 179 (1939). ⁴ Техн. энц. справ. физ. хим. величин, 6, стр. 166. ⁵ Е. Япеске, Z. phys. Chem., 64, 305 (1908). ⁶ А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова, ЖОХ, 20, 235 (1950).