

А. Г. БЕРГМАН и М. С. ГОЛУБЕВА

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ ТИПА ДВОЙНЫХ  
ГЕТЕРОСОЛЕЙ (АНГИДРОКАИННИТОВ) В ТРОЙНЫХ  
ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ

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

Выявление факторов, влияющих на образование или распад тех или иных комплексов, является одной из важнейших задач химии солевых равновесий. В этой области мало изучен вопрос образования гетеро-ионных соединений, в частности двойных гетеросолей типа каинита  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$  и ангидрокаинита  $KCl \cdot MgSO_4$  (1).

Работы (2, 3) показали, что образование ангидрокаинитов наблюдается при замене магния — цинком, калия — таллием, рубидием, цезием и хлора — бромом и иодом.

Н. П. Лужной (4) было сделано предположение, что образование ангидрокаинитов определяется величиной отношения обобщенных моментов двухзарядного и однозарядного катионов, входящих в состав ангидрокаинита.

Задачей настоящего исследования было выявление влияния как величин радиусов ионов, так и их поляризационных свойств и особенностей строения наружных электронных слоев при образовании ангидрокаинитов.

Нами визуально-политермическим методом плавкости изучен ряд диагональных сечений взаимных систем галогенид-сульфатного ряда из сульфатов Mg, Ca, Co и галогенидов (в основном хлоридов Na, K, Rb) и две взаимные системы K, Ca || Cl, SO<sub>4</sub> и K, Co || Cl, SO<sub>4</sub>.

Диагональные сечения с участием MgSO<sub>4</sub> (рис. 1). Изучены сечения K<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> — MgSO<sub>4</sub> и Rb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — MgSO<sub>4</sub>. В обеих системах установлено образование ангидрокаинитов MgSO<sub>4</sub> · KBr (872°) и MgSO<sub>4</sub> · RbCl (840°) на рис. 1 помещены дополнительно сечения K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — MgSO<sub>4</sub> (1) и Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — MgSO<sub>4</sub> (5). Из сопоставления всех этих систем следует, что замена Cl' на Br', а K' на Rb' не препятствует образованию ангидрокаинита. Замена же K' на Na' приводит к исчезновению комплекса.

Диагональные сечения с участием CaSO<sub>4</sub> (рис. 2). Изучены K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — CaSO<sub>4</sub>; ранее исследовались Rb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — CaSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> —

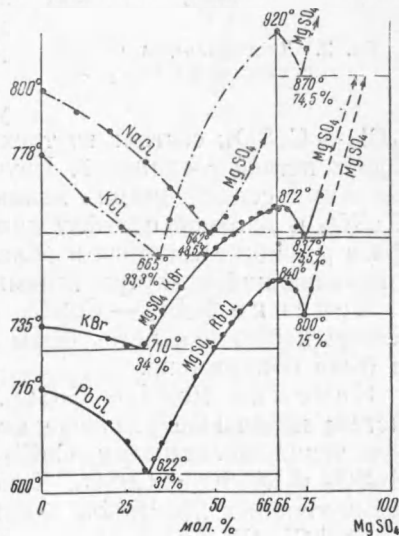
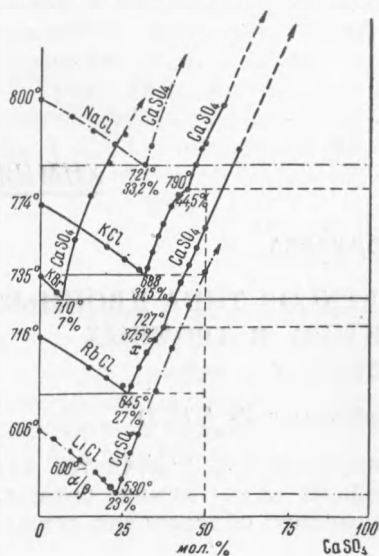


Рис. 1. Диагональные сечения с участием MgSO<sub>4</sub>

$\text{CaSO}_4$  (6, 7). В системах с участием  $\text{KCl}$  и  $\text{RbCl}$  четко выявились три ветви кристаллизации — двух компонентов и соединения; фаза последнего обозначена  $x$ . Исследование системы  $\text{K, Ca} \parallel \text{Cl, SO}_4$  показало, что фаза  $x$  принадлежит двойной гетеросоли с инконгруэнтным плавлением предпологаемого состава  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{KCl}$ .



Ри. 2. Диагональные сечения с участием  $\text{CaSO}_4$

Ввиду большого сходства между указанными системами можно высказать предположение, что фаза  $x$  в сечении  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2 - \text{CaSO}_4$  отвечает аналогичной двойной гетеросоли  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{RbCl}$ .

Вследствие большой летучести  $\text{KBr}$  свыше  $900^\circ$  сечение  $\text{K}_2\text{Br}_2 - \text{CaSO}_4$  удалось изучить до 25 мол. %.

Сечение имеет ветвь  $\text{KBr}$  и второй фазы, природа которой не была установлена.

На рис. 2 помещены также сечения  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CaSO}_4$  (8) и  $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{CaSO}_4$  \*. Сопоставление этих систем показывает, что замена  $\text{Mg}$  на  $\text{Ca}$  приводит к значительному ослаблению комплексобразования; аналогичным образом сказывается и замена  $\text{K}$  на  $\text{Na}$  и  $\text{Li}$ . При замещении же  $\text{K}$  на  $\text{Rb}$  сечения имеют весьма сходный характер.

Диагональные сечения с участием  $\text{CoSO}_4$  (рис. 3). Сечение

$\text{K}_2\text{Cl}_2 - \text{CoSO}_4$ , состоит из трех ветвей компонентов  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  и двух ветвей соединений. Изучение системы  $\text{K, Co} \parallel \text{Cl, SO}_4$  показало, что этими соединениями являются кобальтовый лангбейнит  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4$  и двойной сульфат калия и кобальта неустановленного состава (фаза  $y$ ), образующийся в области твердого состояния двойной системы и появляющийся внутри взаимной системы при снижении температуры.

Сечение  $\text{K}_2\text{Br}_2 - \text{CoSO}_4$ . Очень сходно с сечением  $\text{K}_2\text{Cl}_2 - \text{CoSO}_4$ . Весьма небольшая ветвь фазы  $y$  на кривой плавкости данного сечения не была обнаружена.

Сечение  $\text{Rb}_2\text{Cl}_2 - \text{CoSO}_4$ . Повторяет характер двух предыдущих систем; небольшое различие имеется в появлении незначительной ветви соединения, повидимому,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$  (фаза  $c$ ), расположенной между  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4$ . Кристаллы этого соединения в виде крупных прямоугольных пластинок идентичны кристаллам  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$  в системе  $\text{K, Co} \parallel \text{Cl, SO}_4$ , только там поле кристаллизации этого комплекса заканчивается раньше и не достигает диагонального сечения.

Сечение  $\text{K}_2\text{J}_2 - \text{CoSO}_4$  могло быть изучено вследствие разложения расплава только до 50 мол. %  $\text{CoSO}_4$ . Состоит из ветви  $\text{KJ}$  и второй фазы, природа которой не была установлена.

Сечение  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CoSO}_4$  состоит из трех ветвей; на ветви  $\text{CoSO}_4$  намечается явно выраженный перегиб, выяснение причины которого требует более глубокого изучения.

Исследование показало, что при замене  $\text{Mg}^{++}$  в ангидрокаините на кальций с большим радиусом ( $\text{Mg}^{++}$  0,78 Å,  $\text{Ca}$  1,06 Å) наблюдается тенденция к ослаблению образования гетеросоли, в результате чего конгруэнтно-плавящийся ангидрокаинит заменяется малоустойчивой инконгруэнтной двойной гетеросолью состава  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{KCl}$ . Это может быть объяснено уменьшением поляризующей способности  $u$  иона  $\text{Ca}^{++}$  как

\* Изучено Д. С. Лесных.

следствием значительно большей величины его радиуса в сравнении с  $Mg^{++}$ .

При замещении же  $Mg^{++}$  на  $Co^{++}$  с весьма близкой величиной радиуса ( $Co^{++}$  0,82 Å), но с различным строением наружных электронных оболочек ( $Mg^{++}$  8 электронов и  $Co^{++}$  15 электронов) и обладающим поэтому иными поляризационными свойствами, характер взаимодействия совершенно меняется, в результате чего при сочетании  $CoSO_4$  с  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $RbCl$  не образуются комплексы гетероинонного типа. Замена  $K$  на  $Na$  или  $Li$  при одном и том же сульфате двухвалентного металла приводит к ослаблению комплексообразования. Указанная закономерность может быть объяснена тем, что с увеличением радиусов ионов от  $Li \rightarrow K$  и одновременным ослаблением поляризующей способности создаются благоприятные условия для перетягивания связанных с ними анионов во внутреннюю сферу комплексного иона с более энергетически сильным двузрядным комплексообразователем.

Наглядными примерами, подтверждающими эту закономерность, могут служить следующие ряды изученных систем:  $Na, Mg \parallel Cl, SO_4$  (5);  $Na, Ca \parallel Cl, SO_4$  (8);  $Na, Pb \parallel Cl, SO_4$  (10);  $Li, Zn \parallel Cl, SO_4$  (3);  $K, Mg \parallel Cl, SO_4$  (1);  $K, Ca \parallel Cl, SO_4$  (6);  $K, Pb \parallel Cl, SO_4$  (9);  $Na, Zn \parallel Cl, SO_4$  (2);  $K, Zn \parallel Cl, SO_4$  (2).

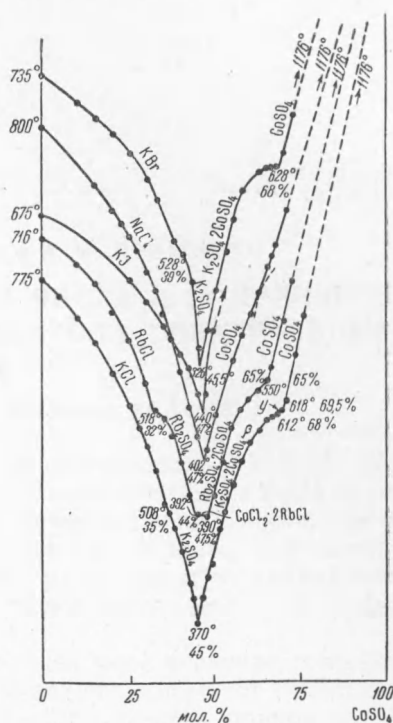


Рис. 3. Диагональные сечения с участием  $CoSO_4$

Поступило  
23 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Янпеске, Z. phys. Chem., 80, 6 (1912). <sup>2</sup> Н. П. Лужная, Н. П. Вешетина, Тр. 2-й Всесоюз. конфер. по электрохим., 1949, стр. 280. <sup>3</sup> Н. Н. Евсеева, А. Г. Бергман, ЖОХ, 21, 1763 (1951). <sup>4</sup> Н. П. Лужная, ДАН, 69, 809 (1949). <sup>5</sup> Е. И. Сперанская, Изв. АН СССР, ОХН, 47, 463 (1938). <sup>6</sup> Е. Янпеске, Z. anorg. allg. Chem., 228, 241 (1936). <sup>7</sup> Техн. энци., справ., 7, 1931. <sup>8</sup> А. П. Палкин, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 17, 226 (1949). <sup>9</sup> О. С. Домбровская, там же, 11, 135 (1938). <sup>10</sup> Техн. энци., справ., 6, 1931.