

Г. М. УНЖАКОВ

К ВОПРОСУ О ЩЕЛОЧНО-ГАЛОГЕНИДНОМ ОБМЕНЕ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 22 XII 1952)

Вопрос о щелочно-солевом обмене в расплавах освещен в литературе недостаточно.

Нами визуально-политермическим методом проведено исследование четырех взаимных систем: K, Li || OH, Cl; K, Rb || OH, Cl; K, Li || OH, Br; K, Na || OH, Br.

Изучение двойных галогенидных и щелочно-галогенидных систем показало, что галогенидные системы образуют, как правило, эвтектики и твердые растворы, а щелочно-галогенидные — инконгруэнтно плавящиеся соединения.

Результаты наших исследований вместе с данными литературы сведены в табл. 1 (1).

Таблица 1

Превращения в бинарных щелочно-галогенидных системах. (△ — образование эвтектики, □ — образование твердых растворов, ○ — образование химических соединений)

	LiF	LiCl	LiBr	LiJ	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KF	KCl	KBr	KJ	RbF	RbCl	RbBr	RbJ	LiOH	NaOH	KOH	RbOH
LiOH	○				△	△				△	△									
NaOH	○	○	○	○	△	△	○			○	○	○						○	○	○
KOH	○	○	○	○	△	△	○			○	○	○						○	○	○
RbOH	○	○	○	○	△	△	○			○	○	○						○	○	○
LiF	△		△	△	△	△			△	△	△		■							
LiCl	△	△	△	△	△	△	□		△	△	△		■	△			○	○	○	△
LiBr	△	△	△	△	△	△	□		△	△	△		■				○	○	○	△
LiJ	△	△	△	△	△	△	□		△	△	△		■				○	○	○	△
NaF	△				△	△			△	△	△									
NaCl	△	○			△	△	□		△	△	△			△						
NaBr					△	△	□		△	△	△									
NaJ					△	△	□		△	△	△									
KF	△				△	△			△	△	△									
KCl		△			△	△	□		△	△	△			△						
KBr			△		△	△	□		△	△	△									
KJ					△	△	□		△	△	△									
RbF					△	△			△	△	△									
RbCl					△	△	□		△	△	△			△						
RbBr					△	△	□		△	△	△									
RbJ					△	△	□		△	△	△									
LiOH																	○	○	○	○
NaOH																	○	○	○	○
KOH																	○	○	○	○
RbOH																	○	○	○	○

Таблица 2

Физико-химические константы гидроокисей и галогенидов щелочных металлов. ( $M$  — молекулярный вес;  $r_k$  — радиус катиона;  $r_a$  — радиус аниона;  $U$  — энергия решетки в ккал/г-мол по уравнению Капустинского;  $Q$  — условный тепловой эффект в ккал/г-мол;  $T$  — температура плавления)

Вещество	$M$	$r_k/r_a$	$r_k+r_a$	$U$	$Q$	$T$
LiOH	23,95	0,537	2,23	229,5	116	477
NaOH	40,01	0,675	2,43	209,0	102,2	320
KOH	56,10	0,900	2,78	184,0	101,98	404
RbOH	102,48	1,02	2,94	174,1	101,17	302
CsOH	149,91	1,13	3,10	165,1	100,2	275
LiF	25,94	0,586	2,11	242,00	145,5	870
LiCl	42,40	0,430	2,59	197,6	97,65	606
LiBr	86,86	0,397	2,74	186,8	83,76	547
LiJ	139,86	0,354	2,98	171,4	65,08	446
NaF	42,00	0,736	2,31	221,6	135,95	995
NaCl	58,45	0,541	2,79	183,5	98,33	800
NaBr	102,91	0,500	2,94	174,3	86,73	740
NaJ	149,92	0,445	3,18	161,00	69,28	661
KF	58,09	1,00	2,66	192,4	134,5	880
KCl	74,55	0,734	3,14	163,0	104,17	770
KBr	119,01	0,678	3,29	155,6	94,07	730
KJ	166,02	0,604	3,53	145,0	79,67	686
RbF	104,48	1,12	2,82	181,5	133,24	760
RbCl	120,93	0,823	3,30	155,1	105,08	715
RbBr	165,39	0,760	3,45	148,1	95,83	682
RbJ	212,40	0,677	3,69	138,7	80,70	642
CsF	151,91	1,24	2,98	171,8	131,68	684
CsCl	168,36	0,911	3,46	148,0	106,32	626
CsBr	212,82	0,841	3,61	141,8	97,6	627
CsJ	259,83	0,750	3,85	133,0	83,90	621

В табл. 2 приведены основные физико-химические величины для щелочей и галогенидов щелочных металлов (2).

Расчет энергии кристаллических решеток произведен по формуле А. Ф. Капустинского (3, 4):

$$U = \frac{256,1 \sum n \eta_1 \cdot \eta_2}{r_k + r_a}$$

Расчет по этому уравнению проще, чем по предложенному тем же автором позже (5), а разница в результатах незначительна (6).

Анализ данных табл. 2 позволяет установить, что между всеми физико-химическими величинами существует определенная взаимосвязь. Температура плавления  $T$ , условный тепловой эффект  $Q$ , энергия решетки  $U$  выше у гидроокиси лития, имеющего наименьший молекулярный вес  $M$  и наименьшую сумму ионных радиусов  $r_k + r_a$ , по сравнению с остальными щелочными металлами.

Для галогенидов щелочных металлов лития, натрия, калия, рубидия, цезия значения  $T$ ,  $Q$  и  $U$  выше для фторидов и уменьшаются с увеличением молекулярного веса и суммы ионных радиусов.

Существует непрерывный переход свойств между одноименными галогенидами ряда щелочных металлов. Так, от фторида лития к фториду цезия, от хлорида лития к хлориду цезия величины  $M$ ,  $(r_k + r_a)$ ,  $U$ ,  $Q$ ,  $T$  изменяются монотонно, причем  $M$ ,  $(r_k + r_a)$  увеличиваются, а  $U$ ,  $Q$ ,  $T$  уменьшаются.

Между разноименными галогенидами ряда щелочных металлов при переходе от иодида лития к фториду натрия, от иодида натрия к

фториду калия и т. д. существует периодический переход свойств (см. рис. 1).

Изложенные положения дают ключ к объяснению явлений в расплавленных галогенидах щелочных металлов.

Образование эвтектики имеет место тогда, когда взаимодействуют вещества с наибольшей разницей в энергиях решеток, температурах плавления и значительной разницей в суммах ионных радиусов.

Образование твердых растворов галогенидами щелочных металлов имеет место при взаимодействии веществ с незначительной разницей в температурах плавления, энергиях решеток и суммах ионных радиусов.

Разумеется, этот вывод требует изучения целого ряда свойств не только щелочных металлов, но и элементов других групп.

Фториды лития, натрия, калия со всеми галогенидами образуют только эвтектику, лишь фторид калия и фторид рубидия образуют непрерывный ряд твердых растворов. Так, LiCl и KCl образуют эвтектику, так как имеется существенная разница в энергиях решеток (197,6 и 163,0 ккал/г-мол), в температурах плавления (606 и 770°) и значительная разница в суммах ионных радиусов (2,59 и 3,14 Å).

Хлорид лития и бромид лития образуют непрерывный ряд твердых растворов, так как их константы близки друг к другу (энергия решеток 197,6 и 186,8 ккал/г-мол, т. пл. 606 и 547°, суммы ионных радиусов — 2,59 и 2,74 Å).

Энергия решеток веществ и ионные радиусы, наряду с тепловым эффектом, дают возможность предопределять степень сдвига равновесия во взаимных системах.

Равновесие в щелочно-галогенидном обмене сдвигается в сторону пары, имеющей наибольший тепловой эффект, наибольшую сумму энергии решеток, или в сторону компонента, имеющего наименьшую сумму ионных радиусов (7).

Выясненная взаимосвязь основных физико-химических величин и характер превращений в щелочно-галогенидном обмене позволяет подойти к получению сплавов, обладающих нужными физико-химическими свойствами.

В заключение автор выражает глубокую благодарность проф. В. Г. Бергману за ценные консультации и Н. А. Решетникову за помощь в работе.

Физико-химический научно-исследовательский институт  
при Иркутском государственном университете  
им. А. А. Жданова

Поступило  
7 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Бергман, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 14, 102 (1941). <sup>2</sup> Техническая энциклопедия, 6, 7, 1931. <sup>3</sup> А. Ф. Капустинский, ЖФХ, 5, в. 1 (1934). <sup>4</sup> А. Ф. Капустинский, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та минеральн. сырья, в. 109 (1936). <sup>5</sup> А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, в. 7—8 (1943). <sup>6</sup> С. А. Барков, ЖОХ, 19, в. 6 (1949). <sup>7</sup> Б. В. Некрасов, Д. А. Бочвар, ЖОХ, 10, в. 13 (1940).

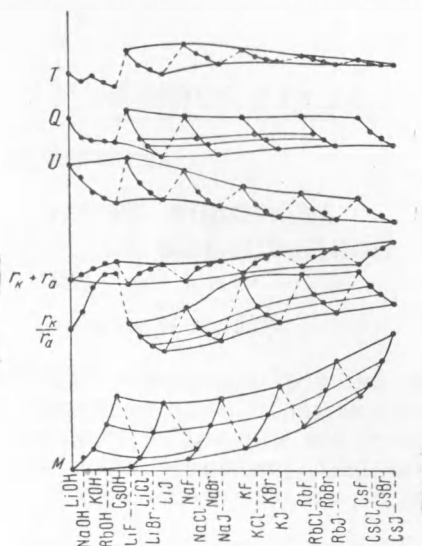


Рис. 1. Кривые  $T$ ,  $Q$ ,  $U$ ,  $r_k + r_a$ ,  $r_k / r_a$  и  $M$  гидроокисей и галогенидов щелочных металлов