

И. Н. БЕЛЯЕВ

О РАССЛОЕНИИ В ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 13 I 1954)

Во многих исследованных тройных взаимных системах на стабильных диагональных сечениях имеет место полная или частичная взаимная нерастворимость солей стабильной пары в жидком состоянии. На квадрате составов таких взаимных систем два жидких слоя занимают большую или меньшую площадь, имеющую форму линзы и располагающуюся большой осью вдоль стабильной диагонали (¹⁻³).

До сих пор считается, что расслоение в подобного рода системах возникает исключительно за счет взаимодействия только солей, составляющих данную взаимную систему, и два жидких слоя состоят из солей стабильной пары. Такой общий подход к возникновению расслоения во всех без исключения тройных взаимных системах нельзя считать правильным, поскольку при этом не учитывается, что многие взаимные системы представляют собой элементы более сложных многокомпонентных систем.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал по изучению тройных систем с расслоением дает возможность подойти к более углубленному рассмотрению природы расслоения как на диагональных сечениях, так и на боковых сторонах квадратов составов тройных взаимных систем. Для правильного подхода к решению вопроса о природе возникновения расслоения в каждой отдельно взятой взаимной системе необходимо все тройные взаимные системы подразделить по характеру образующих их солей на простые (I тип) и сложные (II тип).

I тип — простые тройные взаимные системы — системы, образованные из простых соединений: галогенидов, сульфидов, окислов и т. п., которые при определенных условиях могут разлагаться только на элементы. Такие системы не являются триангулирующими секущими более сложных многокомпонентных систем. Они могут быть боковыми гранями трехгранных призм или более сложных геометрических фигур четырех- и более компонентных систем. К такому типу тройных взаимных систем относятся все системы галогенид-галогенидного, галогенид-кислородного, галогенид-сульфидного, кислород-сульфидного и т. д. обмена.

Сложные тройные взаимные системы II — это системы, которые образованы сложными солями — солями, способными распадаться на простые, самостоятельно существующие соединения (например, солями кислород-содержащих кислот типа $АЭО_3$, $АВО_4$ и т. п.), и поэтому такие взаимные системы являются триангулирующими секущими сложных трехмерных пространственных фигур: призм, тетраэдров и т. д., представляющих собою геометрическое пространственное изображение многокомпонентных систем. Сложные взаимные системы по характеру образующих их солей могут быть подразделены на два подтипа (II А и II В).

Тип II А — тройные взаимные системы, образованные парой простых и парой сложных соединений $А, В || X, ЭО_n$ (где X — ион галогена, кисло-

рода, серы и т. п.). Этот тип систем представляет собою триангулирующую секущую трехгранной призмы (см. рис. 1 а), графически изображающей четырехкомпонентную систему, из шести простых соединений $A, B, \Xi \parallel O, X$, связанных между собой реакциями взаимного обмена.

Тип II В — тройные взаимные системы, образованные четырьмя сложными солями $A, B \parallel \Xi'O, \Xi''O$; они представляют собой триангулирующие секущие тетраэдра, графически представляющего четырехкомпонентную систему из четырех

простых соединений, например окислов, из которых два окисла имеют кислотный, а два основной характер (см. рис. 1 в).

В зависимости от того, к какому типу из приведенных выше относится тройная взаимная система, природа расслоения может быть различной.

В первом типе систем, поскольку равновесие в реакции обмена $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ уже в расплавленном состоянии полностью смещено в сторону стабильной пары солей (⁴⁻⁶), расслоение определяется взаимодействием солей этой стабильной пары. Два жидких слоя состоят из солей этой же стабильной пары*. Иллюстрацией первого типа взаимных систем может

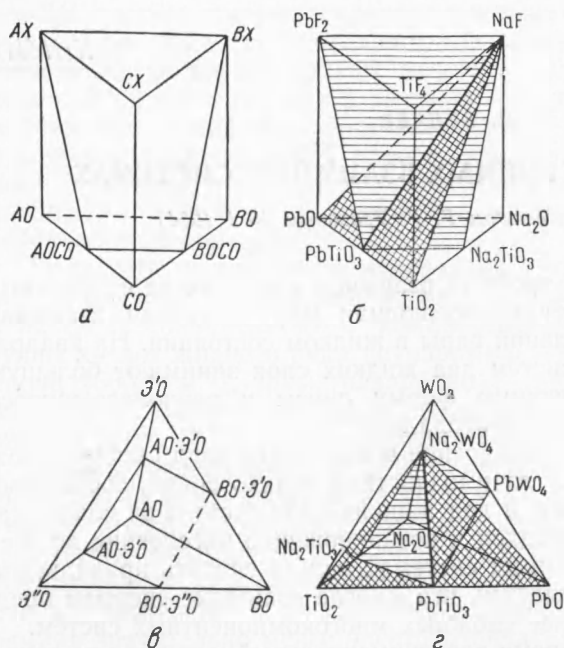


Рис. 1

быть система $Na, Pb \parallel F, O$, а также система $Li, Ag \parallel Cl, J$ (⁷).

В сложных системах (II тип) природа расслоения на стабильных диагональных сечениях зависит от того, является ли данная взаимная система стабильным или нестабильным триангулирующим сечением более сложной пространственной геометрической фигуры**. В случае, когда тройная взаимная система — стабильное триангулирующее сечение более сложной пространственной фигуры, природа расслоения на стабильной диагонали будет та же, что и для систем первого типа, два жидких слоя будут содержать только соли стабильной пары. Если же взаимная система является нестабильным сечением, то расслоение на стабильной диагонали будет иметь другую природу, оно возникает в результате более сложного взаимодействия — взаимодействия четырех солей, составляющих данную взаимную систему, и компонентов, составляющих более сложную многокомпонентную систему.

Примером взаимной системы типа II А может служить система $Na, Pb \parallel F, TiO_3$, на стабильной диагонали которой ($NaF - PbTiO_3$) имеет место небольшой участок расслоения, примыкающий к эвтектической точке (см. рис. 2 а). Эта система представляет собою триангулирующую секущую трехгранной призмы, графически представ-

* Взаимные системы, образованные триангуляцией простых тройных систем из простых соединений, относятся нами к первому типу.

** К стабильным триангулирующим секущим сложным фигур мы относим системы с расслоением, когда два жидких слоя состоят из солей стабильной пары взаимной системы, к нестабильным, когда два жидких слоя имеют другой состав.

ляющей четырехкомпонентную взаимную систему из шести простых соединений Na , Pb , $\text{Ti} \parallel \text{F}$, O (см. рис. 1 б). Боковая грань призмы $\text{PbO} - \text{NaF} - \text{PbF}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ представляет тройную необратимовзаимную систему с очень большим расслоением на сечении $\text{NaF} - \text{PbO}$ (см. рис. 2 б). Это расслоение, занимающее почти всю ветвь кристаллизации NaF , по плоскости изученной нами тройной системы $\text{NaF} - \text{PbO} - \text{TiO}_2$ представляющей диагональное сечение призмы, простирается внутрь призмы, захватывая и сечение $\text{NaF} - \text{PbTiO}_3$ (см. рис. 3). Таким образом, расслоение на стабильном диагональном сечении $\text{NaF} - \text{PbTiO}_3$ взаимной системы Na , $\text{Pb} \parallel \text{F}$, TiO_2 возникает в результате внедрения двух жидких фаз с боковой грани призмы. В жидких слоях, повидимому, PbTiO_3 не содержится, так как под влиянием NaF распадается на TiO_2 и PbO при более низкой температуре, чем в отсутствие NaF . Исходя из данных для системы Na , $\text{Pb} \parallel \text{F}$, TiO_3 , можно с уверенностью утверждать, что расслоение во многих изученных тройных взаимных системах типа Me , $\text{Pb} \parallel \text{Г}$, SO_4 (Me — щелочной металл, Г — галоген) имеет ту же природу, что и в системе Na , $\text{Pb} \parallel \text{TiO}_3$, F . В этом нетрудно убедиться, исследовав плавкость тройных систем $\text{MeГ} - \text{PbO} - \text{PbSO}_4$. Здесь расслоение на боковых сторонах треугольника $\text{MeГ} - \text{PbO}$ и $\text{MeГ} - \text{PbSO}_4$ должно образовать одну сплошную область.

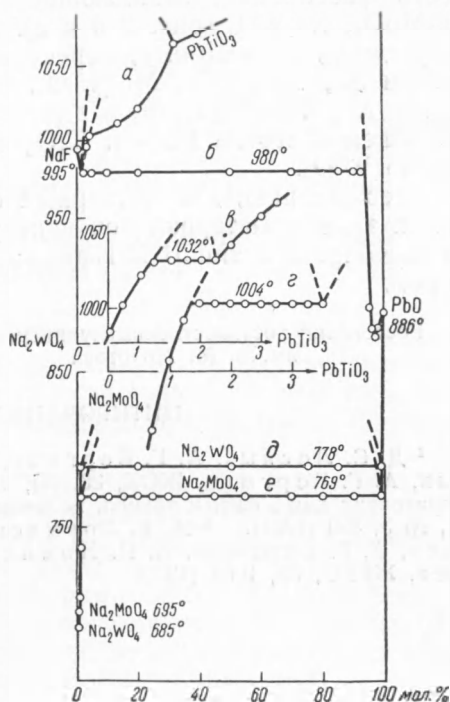


Рис. 2. Диаграммы плавкости: а — $\text{NaF} - \text{PbTiO}_3$; б — $\text{NaF} - \text{PbO}$; в — $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{PbTiO}_3$; г — $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{PbTiO}_3$; д — $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{PbO}$; е — $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{PbO}$

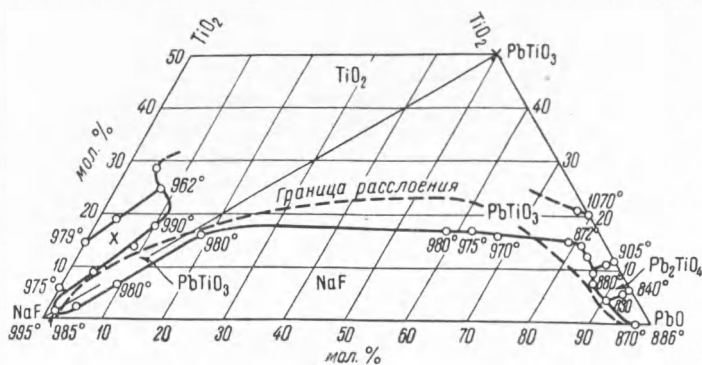


Рис. 3. Проекция линий кристаллизации системы $\text{NaF} - \text{PbO} - \text{TiO}_2$ на треугольник составов

Тип тройных взаимных систем II В можно иллюстрировать системами Na , $\text{Pb} \parallel \text{TiO}_3$, MoO_4 и Na , $\text{Pb} \parallel \text{TiO}_3$, WO_4 , являющихся триангулирующими секущими тетраэдров из четырех окислов $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{Mo}(\text{W})\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ (рис. 1 г). На стабильных диагональных сечениях этих систем

$\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—PbTiO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—PbTiO}_3$ имеет место небольшое расслоение (рис. 2 в и г).

В двойных системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—PbO}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—PbO}$, представляющих собой секущие боковых граней упомянутых тетраэдров, имеет место расслоение, занимающее почти всю ветвь кристаллизации Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 (рис. 2 д и е). Это расслоение, внедряясь внутрь тетраэдров, повидимому, пересекает и диагональные сечения взаимных систем Na , $\text{Pb} \parallel \text{TiO}_3$, Mo(W)O_4 . В жидкой фазе, так же как и в системе Na , $\text{Pb} \parallel \text{TiO}_3$, F , и здесь PbTiO_3 не содержится вследствие разложения его на PbO и TiO_2 под влиянием третьего компонента $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$.

К сожалению, для четверных систем типа A , B , Э' , $\text{Э''} \parallel \text{O}$ экспериментальный материал почти отсутствует, и поэтому мы не можем иллюстрировать тип II В взаимных систем более убедительным примером.

Ростовский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
13 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Лесных, А. Г. Бергман, ЖОХ, 23, (3), 373 (1953). ² Д. С. Лесных, А. Г. Бергман, ЖОХ, 23, (4), 573 (1953). ³ Техническая энциклопедия, Справочник хим., физ. и технол. величин, 7, 1931. ⁴ И. К. Товмасьян, ДАН, 77, № 3, 429 (1951). ⁵ И. К. Товмасьян, ЖФХ, 24 (2), 180 (1952). ⁶ И. Н. Беляев, А. Г. Бергман, Л. И. Номикос, ДАН, 91, № 5 (1953). ⁷ В. П. Радищев, ЖРХО, 62, 1063 (1930).