

Академик Г. Г. УРАЗОВ и А. С. КАРНАУХОВ

К ВОПРОСУ О РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ИХ ХЛОРИДАХ

Для выяснения характера взаимодействия металлов с их хлористыми солями в расплавах нами были изучены методом термического анализа две системы: $PbCl_2 - Pb$ и $Cd - CdCl_2$. В качестве исходных материалов для получения сплавов были взяты $PbCl_2$, $CdCl_2$ и Cd «чистый для анализа Кальбаума» и рольный свинец с содержанием 99,9% Pb . Плавки вели в закрытых сосудах из прозрачного кварца, так как хлористые соли свинца и кадмия летучи в расплавленно-жидком состоянии. Запись кривых охлаждения сплавов производилась на регистрирующем пирометре Н. С. Курнакова с применением термопары $Pt-Pt/Rh$.

Система $PbCl_2$ изучена нами в связи с указанием, сделанным Лоренцом еще в 1893 г., что при электролизе этих расплавленных солей образуется металлический туман. Позднее Лоренц и Кауфлер ⁽¹⁾ снова наблюдали образование металлического тумана свинца в расплавах хлористого свинца, который находился в виде капелек. Для выяснения вопроса о взаимодействии свинца с хлористым свинцом в расплавах при высоких температурах эта система была исследована нами методом термического анализа. Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Сплавы системы $Pb - PbCl_2$ рас-
слаиваются: внизу находится метал-
лическая фаза свинца, сверху — со-
ляная фаза хлористого свинца. Как
видно из диаграммы состояния, си-
стема $Pb - PbCl_2$ представлена дву-
мя линиями AB и CD . Линия CD
отвечает выделению первых кристал-
лов металлического свинца. Она
идет параллельно оси абсцисс: тем-
пература застывания свинца во всех
сплавах остается постоянной, равной 327°.

Кристаллизации хлористого свинца соответствует линия AB . Эта ли-
ния вблизи чистого хлористого свинца обращена выпуклостью к оси
абсцисс. Это указывает на то, что при добавлении к хлористому свинцу
металлического свинца последний начинает частично растворяться. Так,
в сплавах с содержанием 6,89 мол.% Pb температура кристаллизации
 $PbCl_2$ равна 489°, а в сплавах с содержанием 12,96 мол.% $PbCl_2$ тем-
пература кристаллизации соляной фазы равна 486°. Дальнейшее увеличе-

Таблица 1

Состав, сплава				Первичн. кри- сталлизация в °C	
в вес. %		в мол. %			
Pb	PbCl ₂	Pb	PbCl ₂	Pb	PbCl ₂
—	100	—	100,00	—	497
5	95	6,89	93,11	327	489
10	90	12,96	87,04	327	486
20	80	25,17	74,83	327	486
25	75	30,89	69,11	327	486
40	60	46,81	53,19	327	486
50	50	57,26	42,74	327	486
60	40	66,81	33,19	327	486
75	25	80,10	19,90	327	486
80	20	84,46	15,54	327	486
100	—	100	—	327	—

ние металлического свинца в сплавах не оказывает влияния на температуру кристаллизации соляной фазы, которая во всех последующих сплавах остается постоянно равной 486° , т. е. на 11° ниже температуры плавления чистого хлористого свинца. Понижение температуры плавления хлористого свинца указывает на то, что металлический свинец частично растворяется в своих хлористых солях с образованием других соединений свинца, но наличие их на кривых охлаждения не отмечено. Растворение металлического свинца в хлористом свинце начинается выше температур плавления компонентов, входящих в данную систему. Смесь свинца и хлористого свинца мы помещали в пробирку из прозрачного кварца и нагревали до температуры плавления хлористого

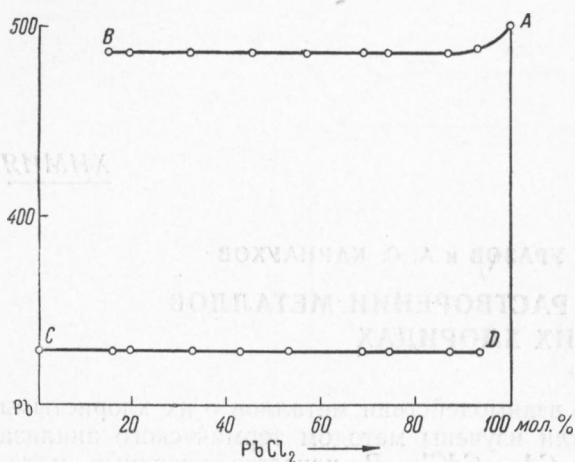


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{PbCl}_2 - \text{Pb}$

свинца, т. е. до 497° . Оба компонента переходили в жидкое состояние, разделившись на два прозрачных слоя: внизу металлическая фаза свинца, сверху соляная фаза хлористого свинца. При нагревании выше 500° из металлической фазы появлялись темные струи тумана, которые насыщали соляную фазу, и бесцветный слой хлористого свинца переходил в темносерый.

Система $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ была предметом изучения нескольких исследователей. Морзе и Ионес ⁽²⁾ указывают на образование субоксида кадмия Cd_2O , а также на существование субхлоридов кадмия, которые, вследствие сильной гигроскопичности, распадаются, образуя HCl и CdOH . Исходя из положения кадмия в периодической системе Д. И. Менделеева авторы проводят для него аналогию со ртутью и поэтому допускают существование одновалентных соединений кадмия. Однако аналогия кадмия и ртути, как указывает Атен ⁽³⁾, далеко не полная, а именно: соли одновалентной ртути являются более устойчивыми соединениями, чем двухвалентной, в то время как соли двухвалентного кадмия, наоборот, более устойчивы, чем одновалентного. Атен дает диаграмму плавкости системы $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$. Для сплавов он брал металлический кадмий и хлористый кадмий. Смесь нагревалась до температуры выше точек плавления указанных компонентов и тщательно перемешивалась. Состав сплавов Атена и температуры первичных выделений приведены на рис. 2. Представляя на графике ветвь BC , отвечающую кристаллизации субхлорида кадмия, автор оставляет открытым вопрос о его существовании.

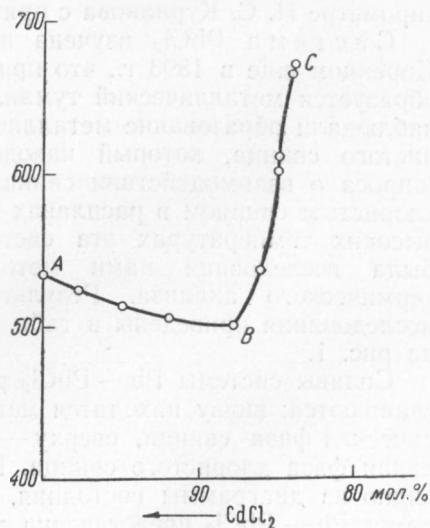


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ ⁽³⁾

являются более устойчивыми соединениями, чем двухвалентной, в то время как соли двухвалентного кадмия, наоборот, более устойчивы, чем одновалентного. Атен дает диаграмму плавкости системы $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$. Для сплавов он брал металлический кадмий и хлористый кадмий. Смесь нагревалась до температуры выше точек плавления указанных компонентов и тщательно перемешивалась. Состав сплавов Атена и температуры первичных выделений приведены на рис. 2. Представляя на графике ветвь BC , отвечающую кристаллизации субхлорида кадмия, автор оставляет открытым вопрос о его существовании.

Для выяснения вопроса о существовании субхлоридов кадмия система $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ была исследована нами методом термического анализа (см. табл. 2 и рис. 3).

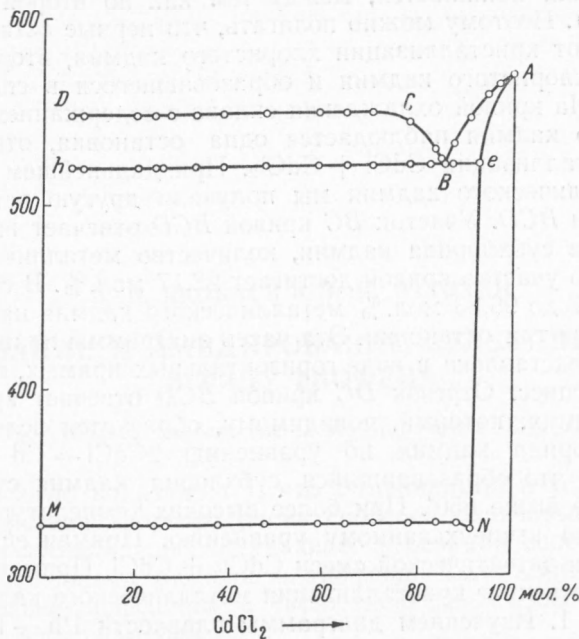


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$

Таблица 2

Состав сплава в вес. %		Состав сплава в мол. %		Т-ра выделения первых кристаллов в °C		Т-ра кристаллизации в °C		
Cd	CdCl ₂	Cd	CdCl ₂	CdCl	CdCl ₂	кадмия	эвтект. CdCl + CdCl ₂	тврд. растворов
—	100	—	100,00	—	563	—	—	—
1,49	98,51	2,49	97,51	—	—	—	—	564
2,17	97,83	3,45	96,55	—	—	—	—	556
4,99	95,01	7,81	92,19	—	543	—	520	—
8,05	91,95	12,54	87,46	—	540	—	520	—
9,08	90,92	14,04	85,96	—	—	—	520	—
9,9	90,1	15,06	84,94	523	—	—	520	—
10,59	89,41	16,04	83,96	529	—	326	520	—
15,0	85,0	22,17	77,83	545	—	326	520	—
20,0	80,0	28,74	71,26	—	550	326	520	—
25,0	75,0	34,97	65,03	—	549	326	520	—
30,0	70,0	40,88	59,12	—	549	325	521	—
40,0	60,0	51,81	48,19	—	549	326	519	—
50,0	50,0	61,73	38,27	—	549	326	518	—
55,0	45,0	66,43	33,52	—	550	326	518	—
60,0	40,0	72,22	27,78	—	549	326	518	—
65,0	35,0	74,97	25,03	—	547	326	518	—
70,0	30,0	79,03	20,97	—	549	326	521	—
85,0	15,0	90,15	9,85	—	549	326	521	—
90,0	10,0	93,64	6,36	—	549	326	521	—
95,0	5,0	96,83	3,17	—	—	326	520	—
100	0	100	—	—	—	326	—	—

Диаграмма плавкости системы $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ имеет четыре ветви AB , BCD , eh и MN . В первых трех сплавах, содержащих от 0 до 3,45 мол. % металлического кадмия, на кривых охлаждения наблюдается по одной остановке, что указывает на образование твердых растворов в этой части

диаграммы плавкости. В серии сплавов, содержащих от 3,45 до 12,54 мол. % металлического кадмия, на кривых охлаждения наблюдается по две остановки; температура первой с увеличением в сплавах металлического кадмия понижается, между тем как во второй остается постоянной (520°). Поэтому можно полагать, что первые остановки на этих кривых отвечают кристаллизации хлористого кадмия, вторые — эвтектической смеси хлористого кадмия и образовавшегося в сплавах субхлорида кадмия. На кривой охлаждения сплава с содержанием 14,04 мол. % металлического кадмия наблюдается одна остановка, отвечающая совместной кристаллизации $\text{CdCl} + \text{CdCl}_2$. При дальнейшем увеличении в сплавах металлического кадмия мы получили другую ветвь первичной кристаллизации BCD . Участок BC кривой BCD отвечает выделению первых кристаллов субхлорида кадмия, количество металлического кадмия в сплавах этого участка кривой достигает 22,17 мол. %. В сплавах, содержащих от 22,17 до 96,83 мол. % металлического кадмия на кривых охлаждения имеются три остановки. Эта часть диаграммы плавкости системы $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ представлена в виде горизонтальных прямых, идущих параллельно оси абсцисс. Отрезок DC кривой BCD отвечает кристаллизации хлористого кадмия, который, повидимому, образуется вследствие диссоциации субхлорида кадмия по уравнению $2\text{CdCl} \rightarrow \text{Cd} - \text{CdCl}_2 + \text{Cd}$. Отсюда видно, что образовавшийся субхлорид кадмия существует при температуре не выше 550°. При более высоких температурах происходит диссоциация по вышеуказанному уравнению. Прямая eh соответствует кристаллизации эвтектической смеси $\text{CdCl}_2 + \text{CdCl}$. Прямая MN при температуре 326° отвечает кристаллизации металлического кадмия.

В ы в о д ы. 1. Изучением диаграммы плавкости $\text{Pb} - \text{PbCl}_2$ установлено, что металлический свинец выше температуры плавления обоих компонентов растворяется в своих хлористых солях, при этом насыщение достигается при 12,96 мол. %.

2. В системе $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ в расплавленно-жидком состоянии образуется новое соединение — субхлорид кадмия, который может существовать в расплавленно-жидком состоянии в интервале от 520 до 550°; выше этих температур происходит диссоциация по уравнению $2\text{CdCl} \rightarrow \text{Cd} - \text{CdCl}_2$.

Поступило
4 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Lorenz, G. Kaufler, *Bredings Handb. angew. phys. Chem.*, 5, 26, 1909.
² H. N. Morse, H. C. Jones, *Am. Chem. J.*, 12, 488 (1890). ³ A. H. Aten, *Zs. phys. Chem.*, 73, 592 (1910).