Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ХИМИЯ

М. Л. ШОЛОХОВИЧ, Д. С. ЛЕСНЫХ, Г. А. БУХАЛОВА и А. Г. БЕРГМАН

О РАССЛОЕНИИ В РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ СОЛЕЙ I И II ГРУПП

(Представлено академиком И. И. Черняевым 13 V 1955)

Многочисленными работами А. Г. Бергмана и его сотрудников была установлена зависимость между величиной условно вычисленного термического эффекта реакции обмена, сингулярностью систем и взаимной растворимостью компонентов стабильной пары ([1]). Было установлено, что с ростом термического эффекта реакции обмена взаимная растворимость компонентов стабильной пары уменьшается и при термическом эффекте 10—12 ккал на эквивалент наступает расслоение, представленное линзообразной областью, расположенной вдоль стабильной диагонали.

Чрезвычайно показательна в этом отношении серия галогенид-сульфатных систем таллия и серебра: в системе Tl, Ag || SO_4, Cl ([2]) (термический эффект 8,1 ккал на эквивалент) намечается тенденция к расслоению, в системе Ag, Tl || SO_4, Br ([3]) (термический эффект 9,1 ккал на эквивалент) тенденция к расслоению выражена более резко, а вместе с тем более проявляется резко выраженный хребет, а в системе Ag, Tl || SO_4, J ([4]) с термическим эффектом реакции обмена 11,8 ккал на эквивалент уже имеется область расслоения. К последнему типу относятся и взаимные системы из хлоридов и сульфатов натрия и серебра ([5]), лития и таллия, лития и серебра, изученные нами, с термическими эффектами, равными соответственно: 13,04; 10,82 и 17,80 ккал на эквивалент. Однако ряд работ последнего времени показал, что указанная закономерность справедлива лишь для систем с участием только катионов побочных подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева. Так, в системах K, Ca || F, Cl, Na, Ca || F, Cl ([6]) с термическими эффектами реакции обмена 19,46 и 12,18 ккал на эквивалент чрезвычайно резко выраженная сингулярность не сопровождается расслоением. На диаграмме стабильного сечения K_2Cl_2 — CaF_2 на кривой плавкости CaF_2 имеется пологий участок, что указывает на тенденцию к приближению к ограниченной взаимной растворимости. Поэтому казалось вероятным, что при подборе взаимных систем с участием металлов главных подгрупп с еще большими величинами условных тепловых эффектов реакций обмена можно будет ожидать расслоения. Исходя из этого, мы и исследовали в первую очередь системы из фторидов и других галогенидов Li, Na, K, Rb, Cs.

В исследованных нами стабильных диагональных сечениях

$$CsF + NaCl \rightarrow NaF + CsCl + 13{,}01 \text{ ккал на эквивалент} \quad (1)$$
$$CsF + NaBr \rightarrow NaF + CsBr + 16{,}2 \text{ ккал на эквивалент} \quad (2)$$

намечается тенденция к расслоению. Об этом свидетельствуют небольшие пологие участки на ветвях NaF, (см. рис. 1), причем в соответствии с величиной термического эффекта реакции обмена тенденция к расслоению более ярко выражена в сечении NaF — CsBr.

В системах же

$$CsF + LiCl \rightarrow LiF + CsCl + 23{,}68 \text{ ккал на эквивалент} \quad (3)$$
$$CsF + LiBr \rightarrow LiF + CsBr + 28{,}5 \text{ ккал на эквивалент} \quad (4)$$

на стабильных диагональных разрезах в интервале в первом случае от 10 до 70 мол.% CsCl, а во втором от 6 до 91 мол.% CsBr имеет место расслоение (см. рис. 2). С другой стороны, имеются необратимо-взаимные системы без ярко выраженной сингулярности, со сравнительно низкими термическими эффектами, но с расслоением в расплавленном состоянии. Сюда относятся взаимные системы: из сульфидов и хлоридов свинца и серебра ([7]), из бромидов и нитратов калия и таллия ([8]), из хлоридов и сульфатов лития и свинца, лития и кадмия, изученные нами.

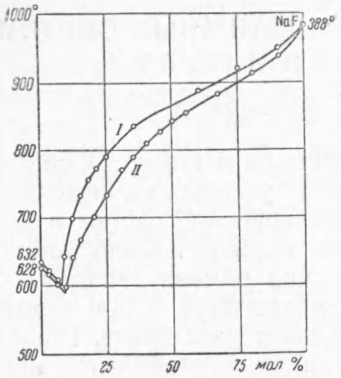


Рис. 1. *I* — NaF — CsBr; *II* — NaF — CsCl

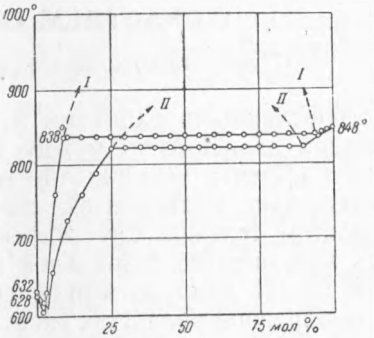


Рис. 2. *I* — CsBr — LiF; *II* — CsCl — LiF

По термическим эффектам реакций объема этих систем, равным, соответственно, 4,15; 5,57 и 7,99 ккал на эквивалент, можно предполагать, что компоненты стабильных пар или неограниченно взаимно растворимы в расплавленном состоянии или имеют тенденцию к расслоению. Экспериментально же установлено наличие в каждой из названных систем обширной области расслоения.

В системе Cs_2Cl_2 — CaF_2, вследствие большого условного теплового эффекта реакции, равного 23,4 ккал на эквивалент кривая растворимости CaF_2 от эвтектической точки, почти непосредственно расположенной около ординаты CsCl, крайне круто и почти вертикально поднимается вверх и уже при 2% достигает 1100°. Весьма малая растворимость CaF_2 в CsCl, несомненно, указывает на наличие расслоения в этой системе.

Полученный экспериментальный материал показывает, что в системах с участием щелочноземельных металлов сингулярный характер проявляется при условном термическом эффекте реакции обмена выше 18—20 ккал на эквивалент, а при эффекте выше 23 ккал на эквивалент имеет место расслоение; в системах же с участием солей металлов побочных подгрупп расслоение наступает при условном термохимическом эффекте 7—10 ккал на эквивалент и даже ниже (Li, Pb $\|$ SO_4, Cl 5,57 ккал на эквивалент).

Указанная закономерность появления во взаимных системах расслоения для систем с участием металлов главных и побочных подгрупп I и II групп периодической системы, очевидно, должна быть приложена к основным элементам этих подгрупп:

K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ra

и

Cu, Ag, Au Zn, Cd, Hg

Что же касается элементов 3-го горизонтального ряда, то они заметно отличаются от свойств обеих лежащих ниже подгрупп (главной и побочной). Так например, хорошо известно, что Mg почти в равной степени может быть причислен как к подгруппе Ca, так и Zn, являясь по

своим свойствам переходным между ними. И в первой группе 3-го ряда Na также имеет ряд общих свойств с подгруппой Cu.

Кристаллические структуры одновалентных соединений Na, Cu и Ag одинаковы, что и приводит к образованию непрерывных рядов твердых растворов, например NaCl — AgCl (9), тогда как KCl — AgCl (9) дает эвтектическую систему совершенно без твердых растворов.

В системе $Na_2SO_4 — Ag_2SO_4$ (10) образуются даже непрерывные твердые растворы между α- и β-модификациями этих сульфатов. Исходя из того, что натрий является переходным элементом между подгруппами калия и меди, мы высказываем предположение, что расслоение с его участием, как следствие сдвига обменного разложения, должно наступить между пределами для побочных и главных подгрупп. В связи с этим подчеркнем, что на стабильной диагонали $Na_2F_2 — CaF_2$ (6) при эффекте 12,18 ккал на эквивалент имеется весьма значительный и несомненно более пологий участок, чем в системе $K_2Cl_2 — CaF_2$ при термическом эффекте реакции обмена 19,46 ккал на эквивалент.

В последнее время нами высказано предположение, что одним из условий расслоения в системе является большая разность поляризуемостей катионов и анионов компонентов системы.

Рассматривая с этой точки зрения исследованные нами системы, отметим, что в системах Na, Cs || F, Cl и Na, Cs || F, Br при разности ионных радиусов катионов 1,65 (Cs^+) — 0,98 (Na^+) = 0,67, разности поляризуемостей тех же катионов 2,65 (Cs^+) — 0,19 (Na^+) = 2,46, разности ионных радусов анионов 1,81 (Cl^-) — 1,33 (F^-) = 0,48, 1,96 (Br^-) — — 1,33 (F^-) = 0,63 и разности поляризуемостей тех же анионов 3,6 (Cl^-) — 0,96 (F^-) = 2,64 и 5,00 (Br^-) — 0,96 (F^-) = 4,04 имеется тенденция к расслоению; последняя в системе с бромидами выражена более ярко в соответствии с большей разностью поляризуемости ионов и ионных радиусов. В системах же Li, Cs || F, Cl и Li, Cs || F, Br при той же разности поляризуемостей анионов и ионных радиусов анионов и при больших, чем в предыдущих системах, разности поляризуемостей катионов 2,65 (Cs^+) — 0,03 (Li^+) = 2,62 и разности радиусов катионов 1,65 (Cs^+) — 0,78 (Li^+) = 0,87 уже имеет место расслоение, причем в системе LiF — CsCl в пределах от 10 до 70 мол. % CsCl, а в системе LiF — CsBr уже от 6 до 91 мол. % CsBr.

Так как наиболее резко различаются между собой по поляризуемости ионы с 8- или 2-электронным внешним слоем и ионы с внешней электронной структурой из 18 или 18 + 2 электронов, то и расслоение в расплавленном состоянии имеет место преимущественно в системах, содержащих одновременно ионы указанных типов. Необходимо расширить под этим углом зрения исследования в области расплавленных взаимных систем с элементами различных групп периодической системы и с использованием разнообразных анионов.

Пользуемся случаем отметить, что полученные нами примеры расслоения в сплавах хлоридов и фторидов щелочных металлов опровергают сложившееся в химии и технологии мнение, что введение фторидов всегда устраняет расслоение в жидких фазах.

Ростовский на Дону
государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
16 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Бергман, Н. С. Домбровская, ЖРХО, **61**, 14511—14782 (1929). [2] С. И. Соколов, ЖРХО, **62**, 2319—2335 (1930). [3] Н. С. Домбровская, ЖОХ, **3**, 291—300 (1933). [4] Ф. П. Платонов, Тр. Москов. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, в. 36 (1946). [5] Справочн. Техн. энциклопедии, **7**, 1931. [6] И. Э. Краузе, А. Г. Бергман, ДАН, **35**, 21 (1942). [7] Г. Г. Уразов, М. А. Соколова, Изв. СФХА АН СССР, **14**, 317 (1941). [8] А. П. Ростковский, ЖРХО, **61**, 89—107 (1929). [9] Справочн. Техн. энциклопедии, **7**, 1931. [10] Справочн. Техн. энциклопедии, **6**, 1931.