

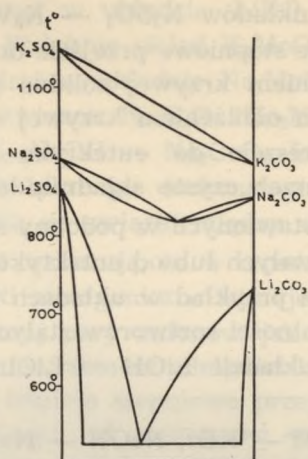
Ryc. 1. Zmniejszenie się zdolności diadocchii anionów F^- i OH^- spowodowane zmianą wielkości kationów towarzyszących tym anionom

W układzie $KOH - KF$ zachodzi doskonała diadocchia jonów OH^- i F^- (roztwór stały ciągły). W układzie $NaOH - NaF$, utworzonym przez substancje zawierające nieco mniejszy kation, diadocchia tej samej pary anionów (F^- i OH^-) jest mniej doskonała, gdyż powstaje układ z niewielką luką mieszalności. W układzie $LiOH - LiF$, utworzonym przez substancje zawierające najmniejszy kation w rozpatrywanej serii układów, istnieje bardzo duża luka mieszalności. W rozpatrywanej serii, złożonej z trzech układów, istnieje stopniowe przejście od roztworów stałych ciągłych do roztworów o coraz to szerszej luce mieszalności. Prawidłowość pogarszania zdolności diadocchii jest widoczna również w układach $KJ - KCl$ (tworzy roztwór stały ciągły) i $NaJ - NaCl$ (tworzy eutektyk czystego składnika $NaCl$ i roztworu stałego Na (Cl, J)).

Podobną zależność, polegającą na przejściu w serii układów dwuskładnikowych od roztworów stałych ciągłych do eutektyków w miarę zmniejszania się kationów towarzyszących tej samej parze anionów, można zaobserwować również w przypadku układów, w których skład nie wchodzi sole chlorowców. Na przykład składniki K_2SO_4 i K_2CO_3 tworzą roztwór stały ciągły bez maksimum i bez minimum krzywej solidus. W tym przypadku zachodzi doskonała diadocchia anionów SO_4^{2-} i CO_3^{2-} gdyż towarzyszące tym anionom jony potasu są duże (ryc. 2). Natomiast przy mniejszym kationie, towarzyszącym tej samej parze anionów w układzie $Na_2SO_4 - Na_2CO_3$, powstają roztwory stałe ciągłe, ale istnieje w tym przypadku punkt minimum krzywej solidus, co jak już wykazano w poprzedniej pracy (4), jest wyrazem pogorszenia się zdolności diadocchii anionów.

W trzecim układzie z tej serii, utworzonym przez $Li_2SO_4 - Li_2CO_3$, powstaje eutektyk niedoskonały (eutektyk roztworów stałych), gdyż kation litu jest mniejszy od kationu sodu. Podobnie w układach $CaSiO_3 - CaTiO_3$ i $MnSiO_3 - MnTiO_3$ obserwujemy przejście od roztworu stałego ciągłego do eutektyku niedoskonałego, gdyż kation Mn^{2+} (0,91Å) jest mniejszy od kationu wapnia (1,06Å).

Można przytoczyć liczne przykłady potwierdzające słuszność obser-



Ryc. 2. Przejście od układu z roztworem stałym bez minimum poprzez układ z minimum krzywej solidus do układu z luką mieszalności związane ze zmniejszeniem się wielkości kationów towarzyszących tej samej parze anionów

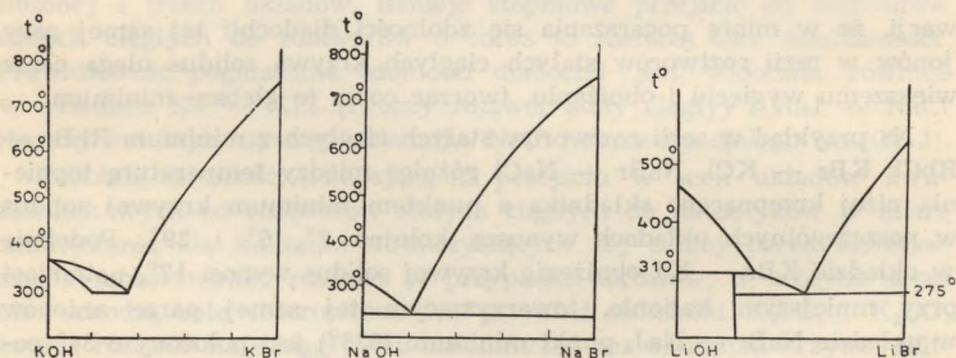
wacji, że w miarę pogarszania się zdolności diadocpii tej samej pary jonów w serii roztworów stałych ciągłych krzywa solidus ulega coraz większemu wygięciu i obniżaniu, tworząc coraz to głębsze minimum.

Na przykład w serii roztworów stałych ciągłych z minimum RbBr — RbCl, KBr — KCl, NaBr — NaCl różnice między temperaturą topnienia niżej krzepnącego składnika a punktem minimum krzywej solidus w poszczególnych układach wynoszą kolejno 2° , 6° i 29° . Podobnie w układzie KBr — KJ obniżenie krzywej solidus wynosi 17° , natomiast przy mniejszym kationie, towarzyszącym tej samej parze anionów w układzie NaBr — NaJ, punkt minimum (636°) jest położony o 34° poniżej punktu określającego temperaturę topnienia niżej krzepnącego składnika (NaJ — 670°). Również w układach BaBr₂ — BaCl₂ i CaBr₂ — CaCl₂ obniżenie krzywej solidus zwiększa się przy mniejszym kationie wapnia, towarzyszącym tej samej parze anionów, gdyż w pierwszym z tych układów obniżenie to wynosi 10° , a w drugim 22° . Podobną zależność obniżania się krzywej solidus w stosunku do punktu określającego temperaturę topnienia niżej krzepnącego składnika, tworzącego z drugim składnikiem roztwór stały ciągły, można również zaobserwować w seriach układów, w których skład nie wchodzi sole chlorowców. Na przykład w układzie K₂SO₄ — K₂MoO₄ punkt minimum (920°) krzywej solidus jest obniżony tylko o 6° w stosunku do punktu topnienia niżej krzepnącego składnika (K₂MoO₄ — 926°), w układzie Na₂SO₄ — Na₂MoO₄ obniżenie to wynosi 18° . Natomiast w układzie Li₂MoO₄ powstaje eutektyk doskonały, czyli eutektyk czystych składni-

ków. Podobnie w serii układów $K_2SO_4 - K_2WO_4$, $Na_2SO_4 - Na_2WO_4$, $Li_2SO_4 - Li_2WO_4$ istnieje stopniowe przejście do roztworu stałego ciąglego z niewielkim obniżeniem krzywej solidus (o 10°), poprzez roztwór stały ciągły ze znacznym obniżeniem krzywej solidus o 36° w układzie $Na_2SO_4 - Na_2WO_4$, wreszcie do eutektyku doskonałego ($Li_2SO_4 - Li_2WO_4$), utworzonego przez czyste składniki o najmniejszym kationie.

W innych seriach, zestawionych w podobny sposób, daje się zauważyć przejście od roztworów stałych lub od eutektyków do związków utworzonych przez składniki. Na przykład w układach $KOH - KCl$ i $NaOH - NaCl$ istnieją luki mieszalności roztworów stałych; natomiast przy mniejszym kationie (Li^+) w układzie $LiOH - LiCl$ powstaje związek $2LiCl \cdot 3LiOH$.

W serii układów $KOH - KBr$, $NaOH - NaBr$, $LiOH - LiBr$ istnieje stopniowe przejście od eutektyku niedoskonałego poprzez eutektyki doskonały ($NaOH - NaBr$) do układu o najmniejszym kationie, w którym powstaje związek $LiBr \cdot 3LiOH$ utworzony przez składniki (ryc. 3).



Ryc. 3. Przejście od układu eutektycznego niedoskonałego poprzez eutektyki doskonały do układu ze związkiem utworzonym przez składniki, związane ze zmniejszeniem się wielkości kationów towarzyszących tej samej parze anionów

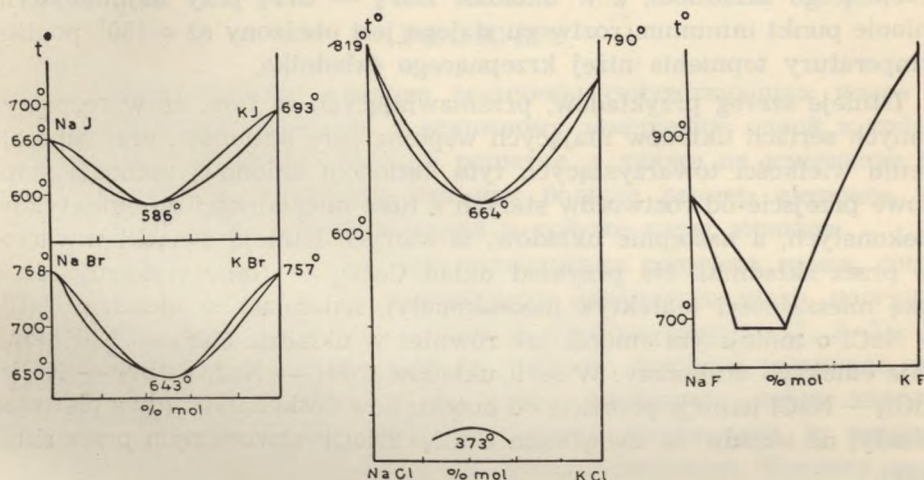
W serii układów $KOH - KJ$, $NaOH - NaJ$, $LiOH - LiJ$ istnieje stopniowe przejście od eutektyku doskonałego ($KOH - KJ$), poprzez układ z jednym związkiem $2NaOH \cdot 3NaJ$, do układu również z jednym związkiem, lecz o innym stosunku składników $LiJ \cdot 4LiOH$, zawierającym więcej składnika o mniejszym anionie.

Analogiczna prawidłowość zachodzi w seriach układów utworzonych przez składniki, w których aniony mają różną wartościowość. Ze zmniejszeniem kationu towarzyszącego tej samej parze anionów istnieje przejście od układu eutektycznego doskonałego do układu ze związkiem utworzonym przez składniki. Na przykład układ $KBO_2 - K_2SO_4$ jest eutek-

tyczny doskonały, natomiast w układzie $\text{LiBO}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ występuje związek $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$. Podobnie układ $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ jest eutektyczny doskonały, natomiast w układzie $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o mniejszym kationie powstaje związek $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Na}_2\text{MoO}_4$. Również w serii układów $\text{KOH} - \text{K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{LiOH} - \text{Li}_2\text{CrO}_4$ istnieje przejście od układu eutektycznego doskonałego ($\text{KOH} - \text{K}_2\text{CrO}_4$) do układów, w których tworzą się związki między składnikami.

Przykłady przytoczone wskazują, że w omawianych seriach układów utworzonych przez związki nieorganiczne istnieje wpływ wielkości kationów na diadochę tej samej pary anionów jak również na typ układu dwuskładnikowego. Ze zmniejszeniem wielkości kationów towarzyszących tej samej parze anionów istnieje stopniowe przejście zgodne ze schematem Świątosławskiego od roztworów stałych ciągłych, poprzez roztwory stałe z coraz to szerszą luką mieszalności, do eutektyków i układów ze związkami (solami podwójnymi).

Można udowodnić szeregiem przykładów, że podobne zależności zachodzą w seriach utworzonych przez związki posiadające tę samą parę kationów, a coraz to mniejsze aniony towarzyszące tym kationom. Na przykład układy $\text{NaJ} - \text{KJ}$ i $\text{NaBr} - \text{KBr}$ tworzą roztwory stałe ciągłe (ryc. 4). Przy mniejszym anionie Cl^- diadochia jonów Na^+ i K^+ jest mniej doskonała, gdyż w układzie $\text{NaCl} - \text{KCl}$ zachodzi w niższych temperaturach częściowe odmieszanie roztworu stałego. W układzie $\text{NaF} - \text{KF}$ istnieje eutektyk fazy czystej KF z kryształami mieszanymi (Na, K) F .



Ryc. 4. Obniżanie się punktu minimum krzywej solidus w serii układów dwuskładnikowych, związane ze zmniejszeniem się zdolności diadochii tej samej pary kationów, pod wpływem zmiany wielkości towarzyszących tym kationom anionów

W przykładzie przytoczonym na ryc. 4 uwydatnia się zależność: w miarę pogarszania się mieszalności składników w roztworach stałych krzywa solidus zwiększa swoją krzywiznę w ten sposób, że minimum temperatury krzepnięcia ulega coraz większemu obniżeniu. Różnice między temperaturą krzepnięcia niżej krzepnącego składnika a punktem minimum w poszczególnych układach wynoszą: KJ — NaJ 74° , KBr — NaBr 114° , KCl — NaCl 126° . Zwiększenie się wklęsłości krzywej solidus można również stwierdzić w roztworach stałych NaBr — LiBr i NaCl — LiCl. W układzie NaBr — LiBr punkt minimum krzywej solidus jest obniżony tylko o 27° poniżej temperatury krzepnięcia niżej krzepnącego składnika. W układzie NaCl — LiCl obecność mniejszego anionu wpływa na to, że ta sama para kationów wykazuje mniejszą zdolność diadochii, co przejawia się w tym, że punkt minimum znajduje się o 62° poniżej temperatury krzepnięcia niżej krzepnącego składnika i nadto w temperaturach niższych roztwór ten ulega odmieszaniu. Natomiast układ NaF — LiF jest eutektyczny doskonały, gdyż w tym przypadku tej samej parze kationów (Na^+ , Li^+) towarzyszy w rozpatrywanej serii układów najmniejszy anion ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$).

Podobną zależność obniżenia się krzywej solidus, w miarę pogarszania się mieszalności składników, widzimy w układach utworzonych przez analogiczne sole metali dwuwartościowych. Na przykład w układzie BaBr_2 — SrBr_2 tworzy się roztwór stały ciągły bez minimum, natomiast w układzie BaCl_2 — SrCl_2 temperatura punktu minimum roztworu stałego ciągłego jest niższa o 23° od temperatury topnienia niżej krzepnącego składnika, a w układzie BaF_2 — SrF_2 przy najmniejszym anionie punkt minimum roztworu stałego jest obniżony aż o 180° poniżej temperatury topnienia niżej krzepnącego składnika.

Istnieje szereg przykładów, przemawiających za tym, że w rozpatrywanych seriach układów mających wspólną parę kationów, przy zmniejszeniu wielkości towarzyszących tym kationom anionów, zachodzi stopniowe przejście od roztworów stałych z luką mieszalności do eutektyków doskonałych, a następnie układów, w których istnieją związki utworzone przez składniki. Na przykład układ CaBr_2 — NaBr wykazuje dużą lukę mieszalności (eutektyk niedoskonały), natomiast w układzie CaCl_2 — NaCl o mniejszym anionie jak również w układzie CaF_2 — NaF powstaje eutektyk doskonały. W serii układów CdJ_2 — NaJ, CdBr_2 — NaBr, CdCl_2 — NaCl istnieje przejście od eutektyków doskonałych (dwa pierwsze układy) do układu ze związkiem $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ utworzonym przez składniki.

W układzie MgBr_2 — NaBr istnieje eutektyk składników, a przy mniejszym anionie w układzie MgCl_2 — NaCl tworzą się związki NaCl. MgCl_2 i $2\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$, topiące się niekongruentnie.

Интересный случай изображает серия, состоящая из четырех систем MgJ_2 — KJ , $MgBr_2$ — KBr , $MgCl_2$ — KCl и MgF_2 — KF . В первой из этих систем при большом анионе йода образуется эвтектика чистых компонентов, а в остальных трех системах образуются уже по два соединения между компонентами типа AB и AB_2 . В системе $MgBr_2$ — KBr оба соединения плавятся неконгруэнтно, в системе $MgCl_2$ — KCl оба соединения $MgCl_2 \cdot KCl$ и $MgCl_2 \cdot 2KCl$ плавятся конгруэнтно, а в системе MgF_2 — KF одно соединение $MgF_2 \cdot KF$ плавится конгруэнтно, а другое $MgF_2 \cdot 2KF$ плавится неконгруэнтно. Можно предположить, что переходы в сериях систем двукислотных от соединений, плавящихся неконгруэнтно, к соединениям того же типа, плавящихся конгруэнтно, или наоборот, связаны также с влиянием величины анионов-сопутствующих той же пары катионов.

Наблюдаемые закономерности относятся к системам двукислотных, образованных соединениями, не обладающими сильной ионной поляризацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Świętosławski W.: Roczniki chem. 23, 7 (1949).
2. Świętosławski W.: Chemia i technika, t. IV, Warszawa 1949.
3. Świętosławski W.: Metody rozdzielania i oczyszczania substancji, Warszawa 1950.
4. Penkala T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XIII, 85 (1957).

РЕЗЮМЕ

В работе найдено влияние величины сопутствующих ионов на диадохию, или способность к взаимному замещению одной и той же пары ионов в кристаллической решетке, а также на изменение бипарной системы. Доказано, что чем больше размер катионов, тем идеальнее бывает диадохия одной и той же пары анионов.

Было замечено, что по мере уменьшения радиусов ионов, сопутствующих одной и той же ионной паре различного знака, наступает изменение системы согласно схеме В. Свентославского (1, 2, 3). Существует постепенный переход от системы твердых растворов, для которых кривая „солидуса“ не имеет минимума, через твердые растворы с постоянно увеличивающимся минимумом к твердым растворам с все большей областью несмешиваемости. Наконец получают идеальные эвтектики, созданные чистыми компонентами и системы, в которых образуются химические соединения между компонентами.

SUMMARY

The influence has been found of the size of the accompanying ions on the mutual exchange ability of the same pair of ions in crystalline networks as well as on the change of the type of a binary system.

It has been found that the bigger the anions the better the mutual exchange of the same pair of cations, and the bigger the cations the easier is the mutual exchange of the same pair of anions.

It has been observed that as the ions, accompanying the same pair of ions of a different sign, decrease there occurs the change of the system in accordance with Świątosławski's scheme (1, 2, 3). There exists a gradual transition from the system with a solid, continuous solution, without the minimum of the solidus curve, through solid, continuous solutions with the minimum sinking lower and lower, to solid solutions with increasing miscibility gap, next to ideal eutectics formed by pure components and, finally, to systems in which chemical compounds are formed among components.