

Z Katedry Mineralogii i Krystalografii Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: doc. dr Tadeusz Penkala

Tadeusz PENKALA

**Wpływ wielkości jonów na przebieg krzywych równowagi
fazowej w układach dwuskładnikowych związków nieorganicznych**

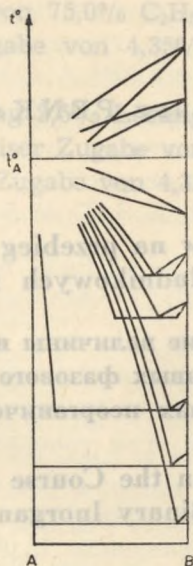
**Влияние величины ионов
на формы кривых фазового равновесия
в бинарных системах неорганических соединений**

**Influence of Ion Size on the Course of Phase Equilibrium
Curves in Binary Inorganic Systems**

W poprzedniej pracy (1) dowiedziono, że schemat (rys. 1) Świątowskiego (2, 3), dotyczący stopniowego przejścia od roztworów stałych bez luki mieszalności poprzez roztwory stałe z coraz to większą luką mieszalności do eutektyków doskonałych, jest słuszny w przypadku wzrastającej stopniowo różnicy budowy i rozmiarów cząsteczek substancji organicznych tworzących serię układów dwuskładnikowych.

W układach utworzonych przez związki nieorganiczne o tworzeniu się roztworu stałego lub eutektyku decyduje według badań Goldschmidta (4, 5) wielkość promieni zastępujących się wzajemnie jonów oraz polaryzacja czyli deformacja jonowa. Kationy małe o dużej wartościowości, a szczególnie kationy metali należących do podgrup w układzie periodycznym, są silnymi polaryzatorami anionów, natomiast aniony są tym silniej polaryzowane im większy mają promień. W wyniku polaryzacji zmniejszają się odległości między jonami w sieci krystalicznej. Jeśli weźmiemy pod uwagę sole chlorowców metali jednowartościowych to stosunkowo najslabsza polaryzacja zachodzi w fluorkach i chlorkach. W tym przypadku decydującym czynnikiem, który wpływa na zdolność tworzenia roztworów stałych jest wielkość podstawiających się jonów, podobnie jak wielkość cząsteczek w sieciach molekularnych. Można więc było przyjąć, że zależność podana przez

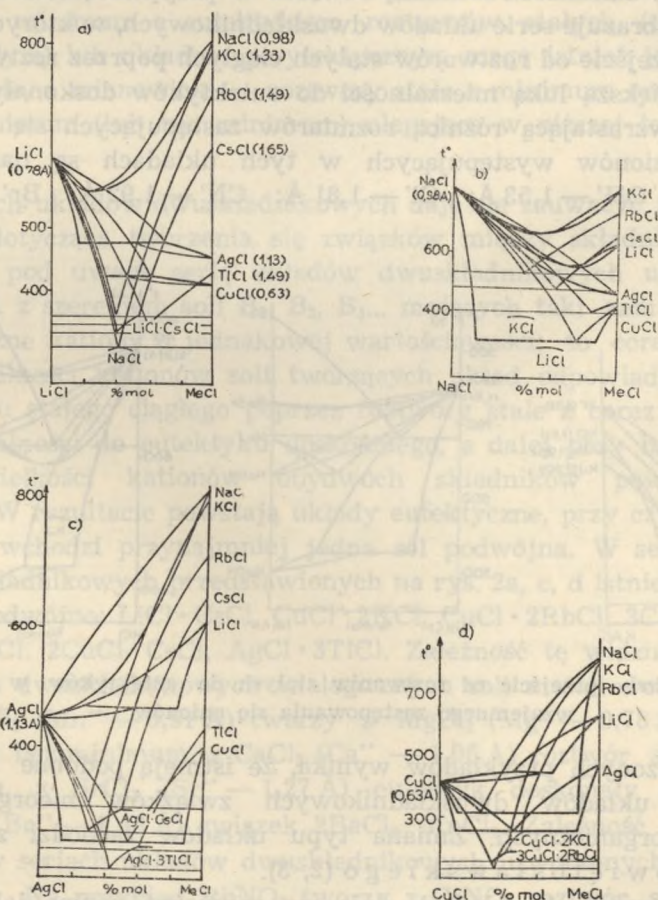
Świętosławskiego dla układów dwuskładnikowych związków organicznych znajdzie pewne swe odbicie w przypadku układów dwuskładnikowych związków jonowych nieorganicznych nie wykazujących zbyt silnej polaryzacji jonowej.



Rys. 1. Schemat Świętosławskiego dotyczący stopniowego przejścia od rozтворów stałych do eutektyków dla serii układów dwuskładnikowych utworzonych przez związki organiczne

W przykładach przytoczonych poniżej i zobrazowanych na rys. 2 rozpatrujemy układy dwuskładnikowe chlorków metali jednowartościowych. LiCl tworzy eutektyki z RbCl, TlCl, KCl, i z solą podwójną LiCl·CsCl (rys. 2a), gdyż promień jonu litu (0,78 Å) różni się znacznie od promieni jonów cezu (1,65 Å) rubidu (1,49 Å), talu (1,49 Å) i potasu (1,33 Å). LiCl z AgCl (Ag⁺ — 1,13 Å) tworzy krystały mieszane z luką mieszalności, natomiast LiCl z NaCl tworzy szereg ciągły rozтворów stałych, gdyż jon Na⁺ (0,98 Å) jest już bardziej zbliżony swą wielkością do jonu Li⁺. W niższej temperaturze układ ten ulega częściowemu odmieszaniu. Widzimy tu stopniowe przejście od eutektyków doskonałych poprzez rozтвор stały z luką mieszalności do rozтворu stałego ulegającego odmieszaniu dopiero w niższej temperaturze. LiCl z CuCl tworzą znowu rozтвор stały z luką mieszalności, który byłby ogniwem przejściowym do eutektyku utworzonego przez LiCl z chlorkiem metalu o mniejszym promieniu niż promień jonu miedzi (według Ormонта promień Cu⁺ wynosi 0,63 Å, według Paulinga — 0,96 Å).

Podobnie NaCl (rys. 2b) tworzy eutektyki z CsCl i RbCl, gdyż różnice promieni kationów są duże. Natomiast NaCl z AgCl i z KCl tworzy szereg ciągły roztworów stałych, gdyż różnica wielkości kationów jest mała. W szeregu układów utworzonych przez NaCl z innymi składnikami można zaobserwować prawidłowość polegającą na tym, że przy małej różnicy wielkości zastępujących się diadochowo jonów tworzą się roztwory stałe trwale również w temperaturach niższych (NaCl—AgCl), natomiast przy nieco większej różnicy wielkości jonów w układach NaCl—LiCl i NaCl—KCl powstają roztwory stałe ulegające w temperaturach niższych odmieszananiu. Roztwór stały NaCl—LiCl, ulegający w temperaturach niższych odmieszananiu, należy traktować jako ogniwo pośrednie w stopniowym przejściu układów dwuskładnikowych od roz-

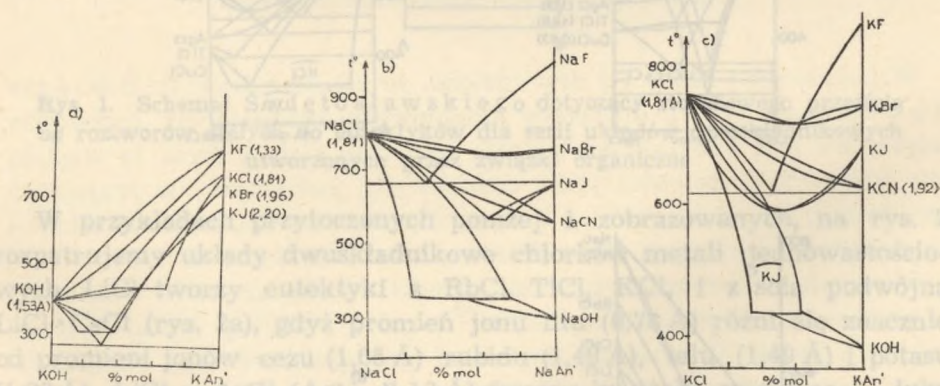


Rys. 2. Zdolność wzajemnego zastępowania się kationów w sieciach krystalicznych chlorków metali jednowartościowych. Liczby w nawiasach oznaczają promienie kationów wyrażone w Å

tworów stałych ciągłych, nie ulegających odmieszaniu do roztworów stałych z luką mieszalności (NaCl — CuCl).

W serii układów dwuskładnikowych utworzonych przez AgCl z innymi chlorkami metali jednowartościowych (rys. 2c) istnieje stopniowe przejście od roztworu stałego ciągłego (AgCl — NaCl) poprzez roztwór stały z małą luką mieszalności (AgCl — LiCl) do roztworu stałego z bardzo dużą luką mieszalności (AgCl — CuCl). Przejście to jest uzależnione od coraz to większej różnicy wielkości zastępujących się diadochowo jonów. Podobnie CuCl tworzy z LiCl roztwór stały z małą luką mieszalności (rys. 2d), natomiast w układach CuCl — NaCl i CuCl — AgCl luka ta jest znacznie szersza. Przy jeszcze większej różnicy wielkości kationów tworzą się układy eutektyczne.

Omawiane zależności zachodzą również w przypadku diadochii anionów. Rys. 3 obrazuje serie układów dwuskładnikowych, w których istnieje stopniowe przejście od roztworów stałych ciągłych poprzez roztwory stałe z coraz to większą luką mieszalności do eutektyków doskonałych, uwarunkowane wzrastającą różnicą rozmiarów zastępujących się anionów. Rozmiary anionów występujących w tych układach są następujące: F' — 1,33 Å; OH' — 1,53 Å; Cl' — 1,81 Å; CN' — 1,92 Å; Br' — 1,96 Å; J' — 2,20 Å.



Rys. 3. Stopniowe przejście od roztworów stałych do eutektyków w przypadku wzajemnego zastępowania się anionów

Z rozpatrzonych przykładów wynika, że istnieją podobne zależności w seriach układów dwuskładnikowych związków nieorganicznych i związków organicznych. Zmiana typu układów zachodzi zgodnie ze schematem Ś w i ę t o s ł a w s k i e g o (2, 3).

W rozpatrywanych układach dają się zauważyć pewne dalsze zależności. W miarę pogarszania się mieszalności składników w roztworach stałych istnieje dążność do coraz większego obniżania się punktu mini-

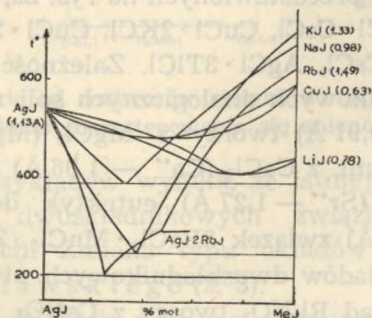
mum krzywej solidus. Na przykład roztworowi stałemu (Na, Ag) Cl zobrazowanemu na rys. 2b odpowiada krzywa solidus bez minimum, natomiast w roztworach (Na, K) Cl i (Na, Li) Cl przy większych różnicach wielkości kationów zachodzi gorsza mieszalność, wyrażająca się odmieszaniem roztworów w niższych temperaturach i istnieniem minimum krzywej solidus. Podobną zależność stopniowego opuszczania się minimum krzywej solidus w miarę wzrastania różnicy wielkości anionów obserwujemy w roztworach K(Cl, CN), K(Cl, Br) i K(Cl, J) przedstawionych na rys. 3c. Ostatni z tych roztworów ulega w niższej temperaturze odmieszaniu. Podobnie krzywa solidus roztworu stałego K (J, Cl) ulegającego odmieszaniu w niższej temperaturze ma większe wygięcie niż krzywa roztworu K (J, Br) (nie przedstawionego na rysunku). Stąd wynika, że między roztworem stałym ciągłym wyrażającym się krzywą solidus bez minimum a eutektykiem roztworów stałych (eutektykiem niedoskonałym) lub układem perytektycznym mogą istnieć jeszcze ogniwa pośrednie, a mianowicie — roztwory stałe z minimum oraz roztwory stałe z minimum (lub bez minimum) ulegające w niższej temperaturze odmieszaniu.

W seriach układów dwuskładnikowych daje się zauważyć jeszcze inna zależność dotycząca tworzenia się związków między składnikami. Jeśli weźmiemy pod uwagę serię układów dwuskładnikowych utworzonych przez sól A z szeregiem soli B_1, B_2, B_3, \dots mających taki sam anion jak sól A a różne kationy o jednakowej wartościowości, to coraz większej różnicy wielkości kationów soli tworzących układ odpowiada przejście od roztworu stałego ciągłego poprzez roztwory stałe z coraz to większą luką mieszalności do eutektyku doskonałego, a dalej przy bardzo dużej różnicy wielkości kationów obydwóch składników powstają sole podwójne. W rezultacie powstają układy eutektyczne, przy czym w skład eutektyku wchodzi przynajmniej jedna sól podwójna. W seriach układów dwuskładnikowych przedstawionych na rys. 2a, c, d istnieją następujące sole podwójne: $\text{LiCl} \cdot \text{CsCl}$, $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$, $\text{CuCl} \cdot 2\text{RbCl}$, $3\text{CuCl} \cdot 2\text{RbCl}$, $2\text{CuCl} \cdot 3\text{CsCl}$, $2\text{CuCl} \cdot \text{CsCl}$, $\text{AgCl} \cdot 3\text{TlCl}$. Zależność tę widzimy również w układach dwuskładnikowych analogicznych soli metali dwuwartościowych. MnCl_2 ($\text{Mn}^{2+} - 0,91 \text{ \AA}$) tworzy z MgCl_2 ($\text{Mg}^{2+} - 0,73 \text{ \AA}$) roztwór stały ciągły bez minimum, z CaCl_2 ($\text{Ca}^{2+} - 1,06 \text{ \AA}$) roztwór stały ciągły z minimum, z SrCl_2 ($\text{Sr}^{2+} - 1,27 \text{ \AA}$) eutektyk doskonały składników a z BaCl_2 ($\text{Ba}^{2+} - 1,43 \text{ \AA}$) związek $2\text{BaCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2$. Zależność ta istnieje nie tylko w seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez sole chlorowców. Na przykład RbNO_3 tworzy z CsNO_3 roztwór stały ciągły bez minimum, z KNO_3 roztwór stały z minimum, z NaNO_3 eutektyk doskonały, a z LiNO_3 (przy bardzo dużej różnicy wielkości kationów)

związek $\text{RbNO}_3 \cdot \text{LiNO}_3$. Można również zaobserwować analogiczne stopniowe przejście w seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez jedną sól A z szeregiem soli B_1, B_2, B_3, \dots mających taki sam anion jak związek A, a kationy o innej wartościowości. Na przykład LiF tworzy z MgF_2 roztwór stały, z CaF_2 eutektyk, a z BaF_2 związek $\text{LiF} \cdot \text{BaF}_2$. Podobnie MgBr_2 tworzy roztwór stały z LiBr , układ eutektyczny doskonały z NaBr , a dwa związki z KBr ($\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr}$ i $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$). Podobne przejście istnieje przy zwiększającej się różnicy wielkości anionów, np. NaOH z NaCl tworzy roztwór stały, $\text{NaOH} - \text{NaBr}$ daje eutektyk doskonały, natomiast w układzie $\text{NaOH} - \text{NaJ}$ powstaje związek $3\text{NaJ} \cdot 2\text{NaOH}$. W każdym z omawianych przypadków powstają związki chemiczne między składnikami układu różniącymi się znacznie rozmiarami jonów.

Pewne odstępstwa od prawidłowości wyżej opisanych wywołuje silna polaryzacja jonowa. Wpływ polaryzacji jonowej na tworzenie się roztworów stałych można badać w oparciu o schemat Świątosławskiego (rys. 1). Jak wykazano powyżej schemat ten jest słuszny również dla układów dwuskładnikowych związków nieorganicznych nie wykazujących polaryzacji jonowej lub wykazujących ją w stopniu słabym. Odstępstwa od tego schematu wskazują na wpływ polaryzacji jonowej. Rys. 4 przedstawia układy dwuskładnikowe utworzone przez AgJ z jodkami metali należących do pierwszej grupy układu periodycznego. Według *Goldschmida* (4) jon Ag^+ wywiera bardzo silne działanie polaryzujące na duży anion jodu, na skutek czego odległość między środkami jonów Ag^+ i J^- jest mniejsza niż suma promieni tych jonów. Wobec tego jon Ag^+ przy tworzeniu się roztworów stałych AgJ z innymi jodkami zachowuje się tak jak gdyby miał mniejszy promień jonowy.

Jon Ag^+ zastępuje znacznie od siebie mniejszy jon Li^+ i Cu^+ w roztworach stałych (Ag, LiJ) i (Ag, CuJ), natomiast nie zastępuje jonu Na^+



Rys. 4. Układy dwuskładnikowe AgJ z jodkami metali jednowartościowych. Liczby w nawiasach oznaczają promienie kationów podane w ångstrmach

w układzie AgJ—NaJ, chociaż jon Na⁺ jest więcej do niego wielkością zbliżony.

Podobną zależność można stwierdzić w układach dwuskładnikowych utworzonych przez NaJ—KJ i NaJ—AgJ. Istnieje roztwór stały (Na, K)J przy dość znacznej różnicy rozmiaru kationów (słaba polaryzacja jonowa), natomiast NaJ—AgJ tworzą eutektyk, chociaż różnica wielkości kationów jest tu mniejsza (wpływ polaryzacji jonowej). W rozpatrywanej serii układów dwuskładnikowych utworzonych przez AgJ z jodkami innych metali istnieje również stopniowe przejście od roztworów stałych poprzez eutektyki do związków utworzonych między składnikami (AgJ·2RbJ), lecz w serii tej z powodu silnej polaryzacji jonowej jon Ag⁺ zachowuje się tak jak gdyby miał rozmiar zbliżony do jonu litu lub miedzi.

W układach dwuskładnikowych bromków i cyjanków metali jednowartościowych widzimy podobne odstępstwa stwierdzające ujemny wpływ polaryzacji jonowej na mieszalność składników zbliżonych do siebie rozmiarami jonów. Tak więc istnieje roztwór stały (K, Na)Br, natomiast KBr z AgBr tworzą eutektyk, chociaż różnica w wielkości kationów jest tu mniejsza. Podobnie KCN i NaCN tworzą roztwór stały, natomiast KCN i AgCN tworzą układ eutektyczny. Gdy weźmiemy pod uwagę serię układów dwuskładnikowych utworzonych przez sól A, mającą kation dwuwartościowy, wykazujący silną polaryzację jonową, z szeregiem soli B₁, B₂, B₃... posiadających taki sam anion jak sól A, lecz kationy jednowartościowe, to widoczne jest również stopniowe przejście od roztworu stałego poprzez eutektyk do związku, lecz kation dwuwartościowy zachowuje się tak jak gdyby miał rozmiar znacznie mniejszy niż podają to liczby określające wielkość jonów. Na przykład CdJ₂ (Cd²⁺ — 1,0 Å) tworzy roztwór stały z minimum z CuJ, eutektyk z NaJ i sól podwójną z KJ (2KJ·CdJ₂). Analogicznie CdBr₂ tworzy roztwór stały z CuBr, eutektyk z NaBr i dwa związki z KBr (CdBr₂·KBr i CdBr₂·4KBr). Podobnie CaBr₂ tworzy z LiBr roztwór stały z minimum, z NaBr układ eutektyczny, a z KBr związek typu AB. Również MgBr₂ tworzy roztwór stały z LiBr, eutektyk z NaBr i dwa związki z KBr (MgBr₂·KBr i MgBr₂·2KBr).

Szczególnie silny wpływ polaryzacji jonowej można zaobserwować w seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez sole metali dwuwartościowych lub o wartościowości wyższej. W układach tych w miarę zwiększania się różnicy wielkości kationów zachodzi szybkie przejście od roztworów stałych do soli podwójnych, często z pominięciem ogniw pośrednich.

Dalsze badania oparte na materiale doświadczalnym zebrany z literatury prowadzą do wniosku, że ilościowy stosunek składników w związkach utworzonych przez dwie sole zależy w znacznej mierze od wzajemnego stosunku wielkości jonów tych soli.

W układach dwuskładnikowych utworzonych przez sole mające takie same aniony a różne kationy o jednakowej wartościowości istnieje prawidłowość wyrażająca się w tym, że im większa jest różnica wielkości kationów tym coraz więcej w skład soli podwójnej wchodzi kationu o wymiarze mniejszym. Tak np. w szeregu układów dwuskładnikowych, jakie tworzy CuCl z chlorkami innych metali jednowartościowych (rys. 2d), tworzą się następujące sole podwójne: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ — ze stosunkiem zawartości mniejszego kationu do większego równym (1/2), $\text{CuCl} \cdot 2\text{RbCl}$ (1/2), $3\text{CuCl} \cdot 2\text{RbCl}$ (3/2), $2\text{CuCl} \cdot 3\text{CsCl}$ (2/3), $2\text{CuCl} \cdot \text{CsCl}$ (2/1). W układach utworzonych przez Li_2MoO_4 z Na_2MoO_4 i z K_2MoO_4 istnieją związki: $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{NaMoO}_4$ (1/3) i $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4$ (1/1). Analogicznie w układach utworzonych przez Li_2WO_4 z Na_2WO_4 i z K_2WO_4 istnieją związki: $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{WO}_4$ (1/3) i $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$ (1/1). LiOH z NaOH tworzy związek typu AB (1/1), natomiast z KOH przy większej różnicy wielkości kationów powstaje związek $2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$, mający większy udział kationu mniejszego (2/1). W układzie $\text{CuCN} - \text{KCN}$ istnieje związek typu A_2B ($2\text{CuCN} \cdot \text{KCN}$), podczas gdy w układzie $\text{CuCN} - \text{NaCN}$ przy mniejszej różnicy wielkości kationów istnieją związki o niższej zawartości miedzi (kationu mniejszego).

Odstępstwa od omawianej prawidłowości zauważono w przypadku bardzo silnej polaryzacji jonowej. Na przykład w układach utworzonych przez AgJ z KJ i RbJ zależność omawiana nie istnieje, gdyż występują tu sole podwójne o składzie $2\text{AgJ} \cdot \text{KJ}$ (2/1) i $\text{AgJ} \cdot 2\text{RbJ}$ (1/2).

W seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez jeden związek A z szeregiem soli $\text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_3 \dots$ mających taki sam kation jak związek A a różne aniony istnieje przypuszczalnie prawidłowość, że im większa jest różnica wielkości anionów w układzie dwuskładnikowym tym więcej w skład powstającego związku wchodzi anionu o wymiarze mniejszym, np. LiOH tworzy z solami litowymi chlorowców następujące związki: $2\text{LiOH} \cdot 3\text{LiCl}$ (2/3), $3\text{LiOH} \cdot \text{LiBr}$ (3/1), $4\text{LiOH} \cdot \text{LiJ}$ (4/1).

Podobne zależności zachodzą w seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez sól A, w której skład wchodzi jony jednowartościowe, z szeregiem soli $\text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_3 \dots$ mających taki sam anion a kationy dwuwartościowe. W tym przypadku, o ile kation jednowartościowy związku A jest dostatecznie duży, to im mniejsze są kationy soli metali dwuwartościowych, tym więcej kationu dwuwartościowego wchodzi w skład soli podwójnej. Na przykład w układach dwuskładnikowych $\text{TlCl} - \text{CaCl}_2$

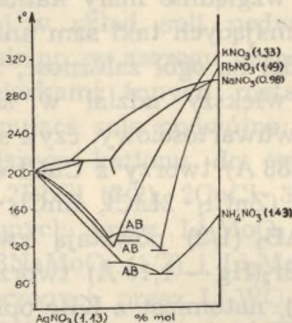
i $\text{TlCl} - \text{MgCl}_2$ istnieją sole podwójne $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ (1/1) i $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ (2/1). Podobnie w układach $\text{RbCl} - \text{BaCl}_2$ i $\text{RbCl} - \text{SrCl}_2$ występują sole podwójne $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$ (1/2) i $\text{SrCl}_2 \cdot \text{RbCl}$ (1/1). KNO_3 tworzy z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ związek $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$ (1/4), a z $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ związek $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$ o większej zawartości kationu dwuwartościowego (1/2).

W seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez sól A, w której skład wchodzi względnie mały kation dwuwartościowy, z szeregiem soli B_1, B_2, B_3, \dots , mających taki sam anion jak sól A lecz kationy jednowartościowe, zachodzi na ogół zależność, że im większy jest kation jednowartościowy tym większy udział w składzie chemicznym soli podwójnych ma kation dwuwartościowy, czyli stosunek A/B się zwiększa. Tak np. ZnCl_2 ($\text{Zn}^{2+} - 0,83 \text{ \AA}$) tworzy z CuCl eutektyk, z LiCl i z NaCl sole podwójne typu AB_2 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$), natomiast z KCl oprócz związków typu AB_2 (1/2) powstają związki: $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{KCl}$ (2/3) i $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ (2/1). HgBr_2 ($\text{Hg} - 1,10 \text{ \AA}$) tworzy z NaBr sole podwójne typu AB_2 (1/2) i AB (1/1), natomiast z KBr oprócz związków tego typu tworzy sole podwójne o większej zawartości kationu dwuwartościowego: $2\text{HgBr}_2 \cdot \text{KBr}$ (2/1) i $7\text{HgBr}_2 \cdot \text{KBr}$ (7/1). Węglan wapnia tworzy z Li_2CO_3 eutektyk, z Na_2CO_3 związek typu AB (1/1), a z K_2CO_3 dwa związki: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (1/1) i $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (2/1).

Zależność ta zachodzi na ogół dla serii układów utworzonych przez sole z anionami o budowie prostej. W przypadku dużych anionów o więcej złożonej budowie istnieją odstępstwa od omawianej prawidłowości, zwłaszcza gdy kationy dwuwartościowe są małe, np. w seriach utworzonych przez siarczany $\text{MnSO}_4, \text{ZnSO}_4, \text{CdSO}_4, \text{MgSO}_4$ z solami metali alkalicznych nie zachodzi prawidłowe przejście soli podwójnych do innego typu. Natomiast w serii utworzonej przez siarczany metali tylko jednowartościowych skład soli podwójnych zmienia się prawidłowo. Na przykład Li_2SO_4 z NaSO_4 tworzy eutektyk, z K_2SO_4 sól podwójną typu AB (1/1), a z Cs_2SO_4 oprócz związków typu AB (1/1) również związek $4\text{LiSO}_4 \cdot \text{CsSO}_4$ (4/1) o większej zawartości kationu mniejszego.

Dalsze badania wykazują wpływ wielkości jonów na stopniowe przejście w seriach układów dwuskładnikowych od związków topiących się inkongruentnie do związków topiących się kongruentnie. W przypadku, gdy sól A tworzy serię układów dwuskładnikowych z szeregiem soli B_1, B_2, B_3, \dots mających taki sam anion jak sól A, a różne kationy o jednakowej wartościowości, to coraz większej różnicy wielkości kationów soli tworzących układ odpowiada przejście do innego typu związku (jak to wykazano powyżej) lub stopniowe przejście od związków topiących się inkongruentnie do związków tego samego typu topiących się kongruentnie. CuCN tworzy z NaCN związek $\text{CuCN} \cdot 3\text{NaCN}$ topiący się

inkongruentnie, natomiast CuCN z KCN tworzy związek tego samego typu (AB_3) topiący się kongruentnie. AgNO_3 tworzy z KNO_3 związek typu AB topiący się inkongruentnie (rys. 5). W układzie $\text{AgNO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3$ punkt określający przemianę fazową zlewa się z maksimum oznaczającym skład związku AB , a w układzie $\text{AgNO}_3\text{—RbNO}_3$ powstaje związek tego samego typu (AB) topiący się kongruentnie.

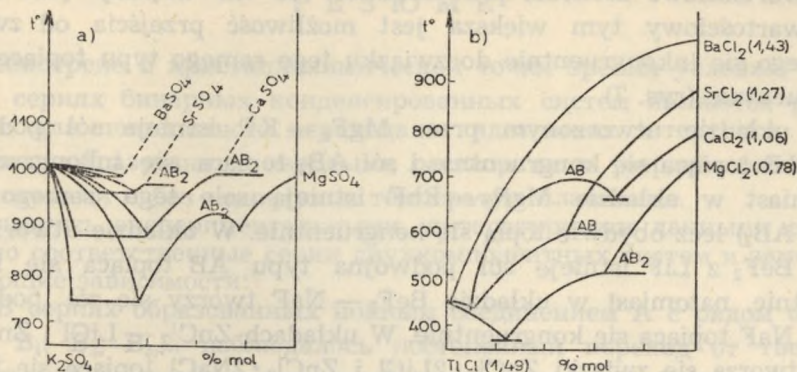


Rys. 5. Seria układów dwuskładnikowych utworzonych przez AgNO_3 z NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 i RbNO_3 . W miarę powiększania się różnicy wielkości kationów w solach podwójnych widoczne jest stopniowe przejście od związku typu AB topiącego się inkongruentnie do związku tego samego typu topiącego się kongruentnie. Liczby w nawiasach oznaczają promienie kationów podane w Å

Podobna zależność zachodzi w seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez sól A, w której skład wchodzi jony jednowartościowe z szeregiem soli B_1 , B_2 , B_3 ... mających taki sam anion, a kationy dwuwartościowe. W tym przypadku, jeśli kation jednowartościowy jest dostatecznie duży, to im mniejszy jest kation metalu dwuwartościowego tym większa jest możliwość utworzenia związku topiącego się kongruentnie (rys. 6).

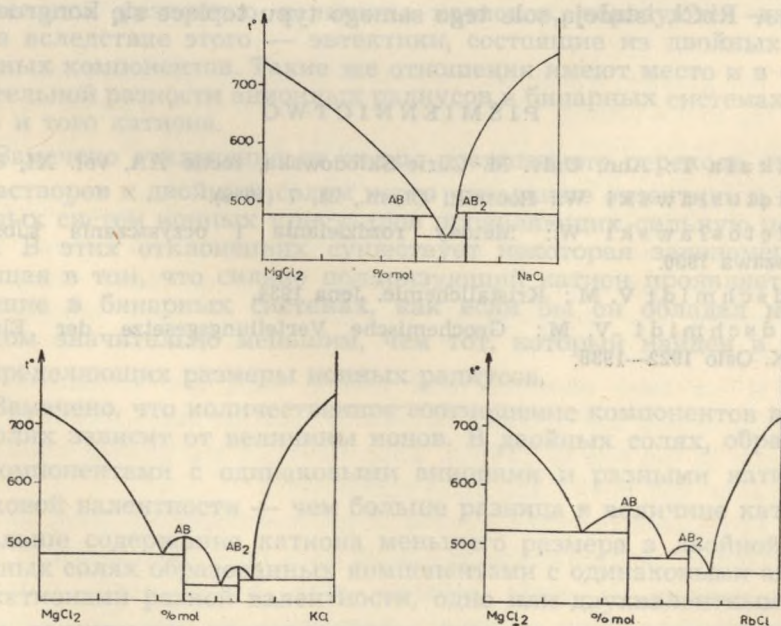
W serii układów utworzonych przez K_2SO_4 z siarczanami metali dwuwartościowych (rys. 6a) widoczne jest stopniowe przejście od związku AB_2 , topiącego się inkongruentnie ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SrSO}_4$) poprzez związek $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ z punktem przejścia zlewającym się z maksimum (związek typu pośredniego między inkongruentnym a kongruentnym), do związku $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ topiącego się kongruentnie.

Na rys. 6b uwidoczniła jest zależność, że w miarę zmniejszania się wielkości kationu dwuwartościowego zachodzi najpierw przejście od związku (typu AB) topiącego się inkongruentnie do związku tego samego typu topiącego się kongruentnie, a następnie przejście do związku innego typu (AB_2) topiącego się inkongruentnie, w którym zwiększa się udział jonu dwuwartościowego.



Rys. 6. Stopniowe przejście od związków topiących się inkongruentnie do związków topiących się kongruentnie w seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez sole o jonach jednowartościowych z solami mającymi kationy dwuwartościowe

W seriach układów dwuskładnikowych utworzonych przez sól A, w której skład wchodzi względnie mały jon dwuwartościowy, z szeregiem soli $B_1, B_2, B_3...$ mających ten sam anion co sól A lecz kationy



Rys. 7. Przejście od soli podwójnych topiących się inkongruentnie do soli topiących się kongruentnie w układach utworzonych przez sól metalu dwuwartościowego z solami mającymi kationy jednowartościowe.

jednowartościowe zachodzi prawidłowość, że im większy jest kation jednowartościowy tym większa jest możliwość przejścia od związku topiącego się inkongruentnie do związku tego samego typu topiącego się kongruentnie (rys. 7).

W układzie utworzonym przez MgF_2 — KF istnieje sól podwójna typu AB topiąca się kongruentnie i sól AB_2 topiąca się inkongruentnie. Natomiast w układzie MgF_2 — RbF istnieją sole tego samego typu (AB i AB_2) lecz obydwie topią się kongruentnie. W układzie utworzonym przez BeF_2 z LiF istnieje sól podwójna typu AB topiąca się inkongruentnie, natomiast w układzie BeF_2 — NaF tworzy się sól podwójna $BeF_2 \cdot NaF$ topiąca się kongruentnie. W układach $ZnCl_2$ — $LiCl$ i $ZnCl_2$ — $NaCl$ tworzą się związki $ZnCl_2 \cdot 2LiCl$ i $ZnCl_2 \cdot 2NaCl$ topiące się inkongruentnie, natomiast w układzie $ZnCl_2$ — KCl istnieje analogiczny związek $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ topiący się kongruentnie. Podobnie związki $HgCl_2 \cdot NaCl$ i $HgBr_2 \cdot NaBr$ topią się inkongruentnie natomiast analogiczne związki $HgCl_2 \cdot KCl$ i $HgBr_2 \cdot KBr$ topią się kongruentnie. Rys. 7 przedstawia podobną zależność dla układów utworzonych przez $MgCl_2$ z $NaCl$, KCl i $RbCl$. W układzie $MgCl_2$ — $NaCl$ istnieją sole podwójne typu AB i AB_2 topiące się inkongruentnie, podczas gdy w układach, w których występują większe kationy jednowartościowe $MgCl_2$ — KCl i $MgCl_2$ — $RbCl$, istnieją sole tego samego typu topiące się kongruentnie.

PIŚMIENNICTWO

1. Penkala T.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, sectio AA, vol. XI, 8, 1956.
2. Świętosławski W.: Roczniki Chem., 23, 7 (1949).
3. Świętosławski W.: Metody rozdzielania i oczyszczania substancji. Warszawa 1950.
4. Goldschmidt V. M.: Kristallchemie. Jena 1934.
5. Goldschmidt V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I—IX. Oslo 1922—1938.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрено с кристаллохимической точки зрения условия, которые в сериях бинарных конденсированных систем являются решающими для постепенного перехода от идеальных эвтектиков через эвтектики образованные твердыми растворами к твердым растворам с минимумами и без минимумов температур плавления.

Пользуясь экспериментальными, литературными данными сопоставлено соответственные серии двухкомпонентных систем и замечено следующие зависимости:

1. В сериях образованных ионным соединением А с рядом соединений В₁, В₂, В₃,... наблюдалось постепенный переход от твердых растворов к эвтектикам по схожей схеме данной В. Свентославским (2, 3). Этот переход связан с увеличиванием разницы между величинами ионов компонентов системы.

2. Замечено, что для серии бинарных систем увеличение разницы между величинами ионов влияет на увеличение кривизны кривой „солидуса” для твердых растворов с минимумом и на переход к эвтектикам твердых растворов через твердые растворы подвергающиеся разделению в более низких температурах.

3. Найдено, что в бинарных системах с общим анионом и очень значительной разностью величины катионов, образуются двойные соли, а вследствие этого — эвтектики, состоящие из двойных солей и главных компонентов. Такие же отношения имеют место и в случае значительной разности анионных радиусов в бинарных системах солей одного и того катиона.

4. Замечено отклонения от схемы постепенного перехода от твердых растворов к двойным солям через идеальные эвтектики в случае бинарных систем ионных кристаллов проявляющих сильную поляризацию. В этих отклонениях существует некоторая закономерность, состоящая в том, что сильно поляризующий катион проявляет такое поведение в бинарных системах, как если бы он обладал ионным радиусом значительно меньшим, чем тот, который найден в таблицах определяющих размеры ионных радиусов.

5. Замечено, что количественное соотношение компонентов в двойных солях зависит от величины ионов. В двойных солях, образованных компонентами с одинаковыми анионами и разными катионами одинаковой валентности — чем больше разница в величине катионов, тем больше содержание катиона меньшего размера в двойной соли. В двойных солях образованных компонентами с одинаковыми анионами и катионами разной валентности, одно или двухвалентными, тем больше содержание двухвалентного катиона чем меньший размер этого катиона и чем больший одновалентный катион.

6. Подтверждено существование постепенного перехода от соединений плавящихся инконгруэнтно к соединениям такого же типа плавящимися конгруэнтно в сериях двухкомпонентных систем, образо-

ванных солью А с рядом солей B_1, B_2, B_3, \dots содержащих такой же анион как и соль А.

В случае когда соль А и ряд солей B_1, B_2, B_3, \dots имеют катионы той же самой валентности, переход имеет место постепенно по мере увеличения разницы между величинами катионов.

Когда соль А имеет большой одновалентный катион, а в ряду солей B_1, B_2, B_3, \dots выступают двухвалентные катионы, переход от соединений, плавящихся инконгруэнтно к соединениям плавящимся конгруэнтно, выступает по мере уменьшения двухвалентного катиона.

В случае, когда соль А имеет малый двухвалентный катион а в ряду солей B_1, B_2, B_3, \dots выступают одновалентные катионы, рассматриваемый переход связан с ростом величины одновалентного катиона.

S U M M A R Y

The conditions under which occurs the gradual transition, from ideal eutectics through eutectics, formed by solid solutions, to a solid solution with or without a minimum of melting temperatures, have been examined in a series of binary condensed systems with regard to the crystal-chemical properties. The following relationships, deduced from the reported data, concerning the respective series of binary systems, are as follows:

1. The gradual transition from solid solutions into eutectics, as observed in the series formed by an ionic compound А with a series B_1, B_2, B_3, \dots , was found to conform to the Świątosławski scheme (2, 3). This transition is associated with the increase in the size of the ions.

2. The increase in ionic size was found to result in a larger curvature of the solidus curve of the solid solution with a minimum, and the transition, through solid solutions which show at lower temperatures demixing (of the components), to eutectics of solid solutions was observed.

3. It has been observed that double salts are formed in binary systems in which the components have a common anion but show a large difference in the size of cations. Thus eutectics are formed, consisting of double salts and one of the main components.

4. Deviations from the scheme of gradual transition from solid solutions through ideal eutectics to double salts have been found in cases of binary systems of ionic crystals with strong ionic polarization. These deviations show a certain regularity, namely the cation with a strong polarization behaves, in binary systems, as if its size was much smaller than that indicated by the figures in the tables of the experimentally determined size of ionic radius.

5. It has been observed in the double salts that the quantitative proportion of the components depends on the ion size. The larger the difference in the size of the cations, the larger the content of the smaller cation in the double salts, formed by components with identical anions and different cations of the same valency. The smaller the bivalent cation and the greater the monovalent cations, the higher will be the content of the bivalent cation in binary salts with identical anions and cations of different valency (mono — or bi).

6. A gradual transition from incongruently to congruently melting compounds is shown in a series of binary systems formed by a salt A with the salts of the series $B_1, B_2, B_3...$ containing the same anion as the salt A. If salt A and salts $B_1, B_2, B_3...$ have cations of the same valency, the transition occurs gradually with the increasing size of the cations.

If salt A contains a large monovalent cation and salts of the series B_1, B_2, B_3 contain bivalent cations, the bivalent cation is smaller and there is an easier transition from the compounds melting incongruently to those melting congruently.

If salt A contains a small bivalent cation and the salts of the series $B_1, B_2, B_3...$ contain monovalent cations, the transition mentioned above is associated with an increase in the size of the monovalent cation.

