

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

Tadeusz PENKALA

**O dodatnim wpływie polaryzacji jonowej na zdolność tworzenia się
dwuskładnikowych roztworów stałych**

О положительном влиянии ионной поляризации
на способность образования двухкомпонентных твердых растворов

A Positive Effect of Ionic Polarization on the Formation
Ability of Binary Solid Solutions

Pod wpływem polaryzacji jonowej zmniejszają się w sieci krystalicznej odległości pomiędzy jonami przeciwnego znaku. W porównaniu do sumy promieni jonów (anionu i kationu) odległości te są mniejsze. Polaryzacja jonowa ma duży wpływ na zdolność tworzenia roztworów stałych w układach dwuskładnikowych. Znana jest reguła krystalochemiczna Goldschmidta [1], według której polaryzacja jonowa ma ujemny wpływ na tworzenie się roztworów stałych. Jony zbliżone do siebie wielkością (np. Na^+ — 0,98 Å i Cu^+ — 0,98 Å), a różniące się znacznie własnościami polaryzacyjnymi, nie wykazują zjawiska diadochii, czyli zastępowania się wzajemnego w sieci krystalicznej. Według Goldschmidta diadochia zachodzi w przypadku, gdy promienie zastępujących się jonów nie różnią się więcej niż o 15% w stosunku do wielkości mniejszego jonu i gdy własności polaryzacyjne jonów są zbliżone.

Dotychczas nie zwrócono jednak uwagi na to, że polaryzacja jonowa może być w szczególnych przypadkach czynnikiem sprzyjającym powstawaniu roztworów stałych. Zachodzi to w niektórych układach dwuskładnikowych, utworzonych przez składniki mające jednakowe aniony, a różnej wielkości kationy, z których jeden wykazuje bardzo silną polaryzację jonową czynną, czyli zdolność odkształcania powłoki elektronowej anionu.

Na przykład w serii układów dwuskładnikowych, utworzonych przez AgJ z jodkami LiJ , NaJ i KJ , istnieje roztwór stały $(\text{Ag}, \text{Li})\text{J}$, mimo

bardzo dużej różnicy wielkości promieni jonowych (Ag^+ — 1,13 Å, Li^+ — 0,78 Å), natomiast w układach $\text{AgJ} - \text{NaJ}$ i $\text{AgJ} - \text{KJ}$ roztwory stałe nie tworzą się, mimo mniejszej różnicy wielkości promieni jonowych (K^+ — 1,33 Å, Na^+ — 0,98 Å). Zjawisko to tłumaczymy w ten sposób, że jon srebra jako jon typu miedziawego (18 elektronów na ostatniej orbicie) jest bardzo silnym polaryzatorem. Odształca on duży anion jodu, a przez to jest jak gdyby pozornie znacznie mniejszy. Zdeformowana powłoka elektronowa jonu jodu zachodzi na powłokę elektronową kationu srebra. Wobec tego w roztworze stałym (Ag , Li)J „pozorna wielkość jonu” srebra jest rzędu wielkości jonu litu (0,78 Å).

Z przykładu tego widać, że kation silnie polaryzujący może zastępować w sieci krystalicznej kationy znacznie mniejsze. Zachodzi to w przypadku, gdy wspólny anion obydwu składników, tworzących układ dwuskładnikowy, wykazuje znaczną polaryzowalność (polaryzację bierną), czyli zdolność do odształcania swojej powłoki elektronowej pod wpływem działania kationu polaryzującego.

Podobnie jon srebra w układach $\text{AgBr} - \text{LiBr}$ i $\text{AgBr} - \text{NaBr}$ zastępuje diadochowo mniejsze jony litu i sodu (roztwory stałe ciągłe), natomiast w układzie $\text{AgBr} - \text{KBr}$ diadochia jonów Ag^+ (1,13 Å) i K^+ (1,33 Å) nie zachodzi (układ eutektyczny doskonały), gdyż jon srebra nie zastępuje w sieci krystalicznej większego od siebie kationu. W rozpatrywanych układach dwuskładnikowych bromków jon srebra ma „pozorną wielkość” nieco większą niż w jodkach, gdyż zastępuje w sieciach krystalicznych nie tylko mały jon litu, lecz również większy od litu jon sodu, bardziej zbliżony wielkością do jonu srebra. Przyczyną tego jest mniejsza polaryzowalność jonu bromkowego w porównaniu z jonem jodkowym, gdyż jon Br^- (1,96 Å) jest mniejszy od jonu J^- (2,20 Å) i słabiej ulega odształceniu.

W układach utworzonych przez AgCl z chlorkami litu, sodu i potasu, jon srebra wykazuje również diadochię w stosunku do jonów litu i sodu, a nie zastępuje diadochowo jonu potasu. Jednak w tej serii układów, utworzonych przez chlorki, roztwór stały (Ag , Na)Cl jest ciągły, a w roztworze stałym (Ag , Li)Cl istnieje już luka mieszalności. W tym przypadku jon srebra wykazuje większe pokrewieństwo krystalochemiczne w stosunku do jonu sodu niż do litu. Przyczyną tego jest jeszcze mniejsza polaryzowalność jonu chloru (Cl^- — 1,81 Å), znacznie mniejszego od jonu bromu.

Widoczna jest zatem zależność w rozpatrywanych seriach układów — w przypadku coraz to mniejszego anionu ($\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$) o budowie prostej (jony jednoatomowe) pozorna wielkość jonu srebra staje się coraz bardziej zbliżona do wielkości teoretycznej (1,13 Å), gdyż jon ten zastępuje diadochowo coraz to większe kationy. Mniejsze aniony o bu-

dowie prostej są polaryzowane coraz słabiej i odległości między środkami jonów przeciwnego znaku zbliżają się do sumy promieni jonowych.

W układach dwuskładnikowych, utworzonych przez substancje z anionami nie wykazującymi silnej polaryzowalności, jony srebra mogą zastępować diadochowo nie tylko jony nieco od siebie mniejsze, ale i większe, natomiast nie zastępują jonów mniejszych, różniących się od nich znacznie wielkością. Na przykład w serii układów utworzonych przez Ag_2SO_4 z siarczanami litu, sodu i potasu istnieją roztwory stałe $(\text{Ag}, \text{K})_2\text{SO}_4$ i $(\text{Ag}, \text{Na})_2\text{SO}_4$, natomiast jony Ag^+ i Li^+ diadochii nie wykazują (w układzie $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ powstaje związek $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$).

Złożone wieloatomowe aniony kwasów tlenowych wykazują tylko silną polaryzację wewnątrzkompleksową, natomiast są one nieznacznie odkształcane przez zewnętrzne kationy srebra. Słaba polaryzowalność anionu SO_4^{2-} umożliwia w tym przypadku zastępowanie się w sieci krystalicznej jonów srebra i większych od nich jonów potasu, gdyż jon srebra nie ulega pozornemu zmniejszeniu.

PIŚMIENICTWO

1. Goldschmidt V. M.: Skr. Norske Vidensk. Akad. Kl., 2 (1926).

РЕЗЮМЕ

Обнаружено положительное влияние ионной поляризации на способность образования твердых растворов в некоторых двухкомпонентных системах, содержащих одинаковые анионы, которые проявляют значительную поляризуемость, а также довольно различаются по величине катионы. Чем больше поляризуемость аниона, тем больше вероятность замещения в кристаллической решётке малого катиона значительно большим катионом, проявляющим сильную, активную ионную поляризацию.

SUMMARY

A positive effect of ionic polarization was observed on the formation ability of solid solutions in some binary systems composed of equal anions, showing high polarizability, and of cations varying in size. The higher the polarizability of the anion, the greater should be the probability of the substitution of the small cation in the crystal lattice for a much larger cation with strong active ionic polarization.

