

## ХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

А. Г. Бергман

После первых классических работ Розебума и его учеников Гиссинга, Ван-Ейка, Штегера и др. по детальному изучению ряда бинарных систем, подтвердивших теорию бинарных диаграмм состояния Розебума, повсюду широко развернулись исследования двойных, а затем и тройных солевых, силикатных и сульфидных систем. В настоящее время в большей или меньшей степени подробно изучено свыше 1 тыс. бинарных и до 50 тройных систем. Эти работы дали интересный материал, расширивший наши представления в широком температурном интервале о взаимодействии солей.

Особенно большой интерес по сравнению с исследованием бинарных и тройных систем солей с общим ионом представляют взаимные системы, в которых проявляются помимо реакции соединения также разнообразные реакции взаимного обмена, вытеснения, нейтрализации и т. п.

Ряд реакций взаимного вытеснения, например типа  $AX + Z = AZ + X$ , и реакции восстановления и окисления могут быть выведены из диаграммы тройной системы.

Так например, на рис. 1 реакция взаимного вытеснения представлена нижней трапециoidalной частью треугольника  $A - X - Z$ , которую можно также представить в виде типичного квадрата взаимной системы (рис. 2).

Некоторые реакции восстановления, например типа  $AX_2 + VX \rightleftharpoons AX + VX_2$ , также можно геометрически выразить в треугольнике (рис. 3), а также в виде квадрата (рис. 4).

Типично взаимные системы вида  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ .



А. Г. Бергман,  
доктор химии

короче изображаемые символом  $A, B \parallel X, Y$ , уже не могут быть выведены из треугольника тройных систем. Мы получаем их как сечение простейшей фигуры следующего измерения тетраэдра, в вершинах которого мы помещаем четыре иона. Сечение проводим согласно рис. 5 через середины четырех сторон — полученное сечение представляет собой квадрат состава взаимной системы рис. 6 типа  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ .

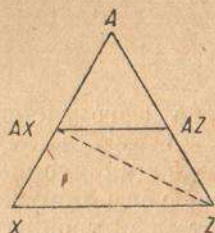


Рис. 1. Схематическая диаграмма тройной системы для реакции взаимного вытеснения при изображении в треугольнике

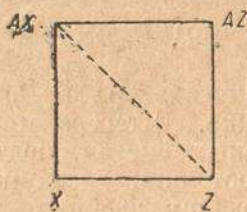


Рис. 2. Схематическая диаграмма тройной системы для реакции взаимного вытеснения при изображении в квадрате

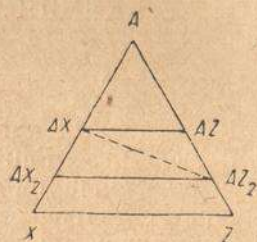


Рис. 3. Схематическая диаграмма при изучении равновесий типа  $AX_2 + BX \rightleftharpoons AX + BX_2$  при изображении в треугольнике

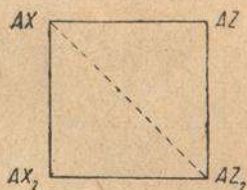


Рис. 4. Схематическая диаграмма при изучении равновесий типа  $AX_2 + BX \rightleftharpoons AX + BX_2$  при изображении в квадрате

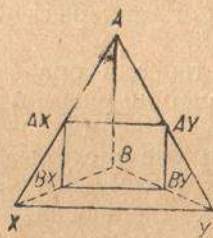


Рис. 5. Сечение тетраэдрической диаграммы  $A-B-X-Y$  для изучения равновесий взаимных систем,  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$

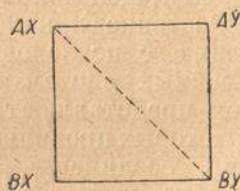


Рис. 6. Схематическая диаграмма при изучении типичических взаимных систем  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$

Изучение тройных и взаимных систем охватывает огромное количество вопросов химии и ее приложений к исследованию реальных объектов природы и техники.

Если мы не будем останавливаться на истории вопроса исследования взаимных систем в расплавах солей, то необходимо связать начало рационального исследования их с именем Э. Енеке<sup>1</sup>, разработавшего теорию двух типов

взаимных систем, изучившего две взаимных системы  $\text{Na, K} \parallel \text{Cl, SO}_4$  и  $\text{Mg, K} \parallel \text{Cl, SO}_4$ , а также давшего теоретические соображения по графическому изображению и подразделению взаимных систем из шести солей типа  $\text{A, B} \parallel \text{X, Y, Z}$ . На западе мы имеем только несколько исследований неполных диаграмм взаимных систем.

Значительно шире и систематичнее развились у нас в СССР работы по инициативе Н. С. Курнакова. Эта область получила развитие как в изучении различных представителей взаимных систем типа  $\text{A, B} \parallel \text{X, Y, Z}$ , так и более сложных: из шести солей  $\text{A, B} \parallel \text{X, Y, Z}$  или  $\text{A, B, C} \parallel \text{X, Y}$ ; восьми:  $\text{A, B} \parallel \text{X, Y, Z, V}$  ( $\text{Na, K} \parallel \text{F, Cl, Br, J}$ ); девяти:  $\text{A, B, C} \parallel \text{X, Y, Z}$  ( $\text{Na, K, Te} \parallel \text{Cl, NO}_3, \text{SO}_4$ ) и десяти:  $\text{A, B} \parallel \text{X, Y, Z, V, W}$  ( $\text{Na, K} \parallel \text{F, Cl, Br, J, SO}_4$ ). Одновременно развиваются работы по исследованию практически важных систем, как например, связанные с исследованием процесса получения термофосфатов, продуктов спекания фосфоритов и апатитов с щелочными солями, с ваннами для электролиза, интересных в геохимическом отношении и т. п.

Особый интерес приобретают исследования по изучению взаимодействия в расплавах солей рядом методов физико-химического анализа. Наиболее разработанный и плодотворный метод термического анализа дает удовлетворительный ответ о направлении и степени сдвига реакции обмена лишь с начала появления из расплавленной гомогенной среды кристаллов. Косвенное, хотя и весьма характерное и довольно точное, указание на степень обмена мы получаем из вида пространной диаграммы взаимных систем, очень хорошо отображающих равновесие в гомогенной фазе. Однако для прямого исследования химизма в гомогенной среде должны быть использованы другие методы физико-химического анализа: удельный вес, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и ряд электрических, магнитных, оптических и других методов.

К сожалению, большинство этих методов еще систематически почти не применялись к исследованию соляных расплавленных систем.

Работы в этом направлении были нами начаты с 1932 г. сначала в Государственном институте прикладной химии, а затем и в ИОНХ Академии наук. В этих работах приняли участие: И. М. Боховкин, Е. П. Варасова, Н. П. Лужная, Е. И. Лукьянова, В. Д. Поляков, С. И. Соколов, У. И. Шварцман и И. Чагин. В результате было установлено при исследовании бинарных соляных систем, что на изотермах электропроводности резко обнаруживаются острые минимумы, отвечающие ординатам определенных химических соединений. С повышением температуры эти минимумы делаются менее острыми и несколько смещаются от орди-

нат определенных соединений (рис. 7). Эти минимумы установлены как для систем с солями, хорошо проводящими электрический ток, как например  $\text{AgNO}_3 - \text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3 - \text{AgJ}$ , так и почти не проводящими тока, как например  $\text{HgJ}_2$  в системе  $\text{AgNO}_3 - \text{HgJ}_2$ . Не менее четко проявляется химизм и на кривых температурных коэффициентах электропроводности.

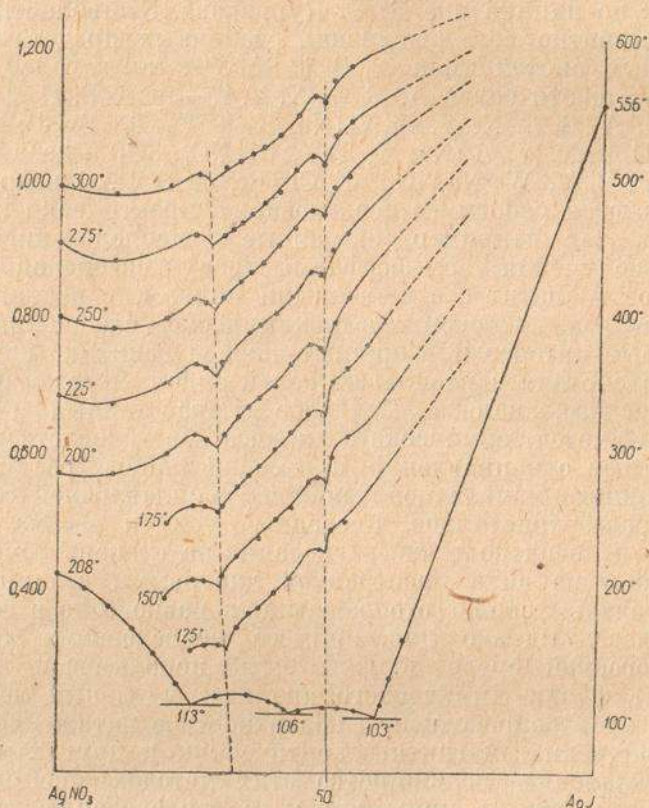


Рис. 7. Диаграмма электропроводности системы  $\text{AgNO}_3 - \text{AgJ}$ .

Крайне любопытно, что аналогичный тип изотерм электропроводности был установлен Н. А. Трифоновым, Н. К. Воскресенской, С. И. Чербовым и др. для систем с органическими соединениями, проводимость которых несоизмеримо ниже электропроводности расплавленных солей.

Из других свойств расплавленных солевых систем в высшей степени характерно внутреннее трение (рис. 8). Так, на изотермах свойств системы  $\text{AgNO}_3 - \text{AgJ}$  наиболее характерно проявила себя в установлении наличия в рас-

плавах химических соединений именно вязкость, менее ярко электропроводность и совершенно не проявился химизм на изотермах удельного веса; последние являются совершенно прямыми линиями, соединяющими точки величин удельного веса в обоих компонентах. Характерно, что максимумы вязкости на изотермах внутреннего трения в большей степени сменяются, нежели минимумы на кривых электропроводности.

Также мало характерен удельный вес и для выявления химизма во взаимных системах; именно сдвига равновесия в сторону более стабильной пары солей  $\text{NaF} - \text{KCl}$  необратимо взаимной системы  $\text{NaCl} + \text{KF} \rightarrow \text{NaF} + \text{KCl}$ .

Взаимные системы типа  $\text{AX} + \text{BY} \rightleftharpoons \text{AY} + \text{BX}$

Как уже рассматривалось выше, диаграмма состава взаимной системы изображается квадратом; восставляя в каждой точке квадрат ординаты и откладывая на них величины измеримых свойств, мы получаем пространственные диаграммы этих взаимных систем: „состав — свойство“ в виде четырехгранных призм.

Взаимные системы содержат четыре соли, связанные уравнением обменного разложения; поэтому число независимых компонентов равно трем, так как количество четвертого обуславливается количествами трех остальных.

В том случае, когда реакция обменного разложения протекает очень медленно, как например



можно принять все компоненты за независимые; тогда эту систему можно представить в виде тетраэдра, в вершинах которого мы помещаем все четыре вещества. Весьма любопытно, что скорость установления обменного равновесия

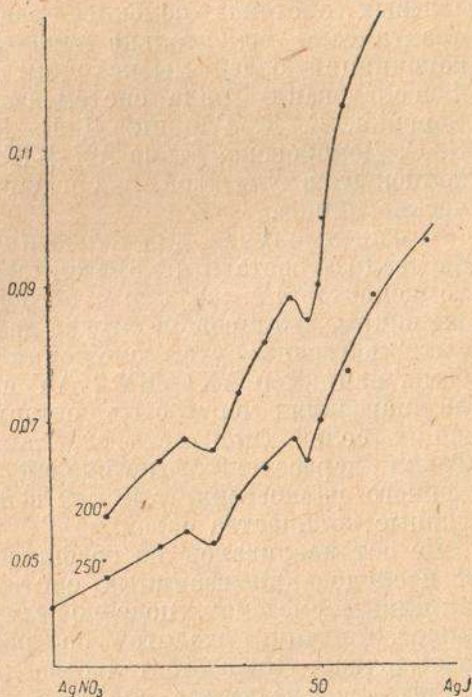


Рис. 8. Диаграмма удельного веса и внутреннего трения системы  $\text{AgNO}_3 - \text{AgI}$ .

дает, таким образом, возможность непрерывно перейти от квадрата взаимной системы (три независимых компонента) к тетраэдру (четыре независимых компонента) и тем самым ввести время в качестве одного из свойств физико-химического анализа.

Опыт исследования свыше 70 полных взаимных систем и свыше двухсот взаимных пар показал, что в типично солевых системах обменное равновесие устанавливается практически моментально и независимо от того, из каких комбинаций солей мы исходим. То же самое относится и к исследованию ряда систем взаимного вытеснения (А. Г. Бергман, Г. К. Глинин, Д. Е. Дионисьев, А. П. Обухов, Н. С. Домбровская) типа  $AX + B \rightleftharpoons AB + Y$ , где в качестве компонентов участвовали органические кислоты и органические амины.

В общем случае для нанесения состава данного сплава на квадрат состава мы откладываем составы смеси из трех компонентов так же, как и в тройных системах. Из рис. 6 мы видим, что в общем случае каждая точка состава может быть получена путем смешения трех солей двумя способами, например  $AX + BY + AY$  или  $AX + BX + BY$ ; точки на диагоналях могут быть составлены из двух соответствующих солей (или из трех, как любая точка квадрата). Точка пересечения диагоналей отвечает уравнению обменного равновесия, так как в нем имеются эквимолекулярные количества солей.

Не останавливаясь на графических деталях построения и исследования взаимных систем, отметим лишь, что во взаимных системах, подобно тому как и в тройных, поля кристаллизации сходятся по трое в инвариантных тройных точках. Это обстоятельство дает нам возможность разделить все взаимные системы на две основные группы: необратимо-взаимные и обратимо-взаимные. В первых реакция обмена  $AX + BY \rightarrow AY + BX$  сдвинута резко в сторону одной пары взаимных солей  $AY + BX$ ; диаграмма этой пары представляет в простейшем случае простую эвтектическую систему. Эта стабильная диагональ разделяет взаимную систему (рис. 9) на две тройные системы  $AY + BX + AX$  и  $AY + BX + BY$ , в каждой из которой мы имеем по одной тройной эвтектической точке. В этом случае „древо кристаллизации“ примет вид, изображенный на рис. 10.

Характерным для необратимо-взаимных систем является то, что стабильная диагональ пересекает лишь поля обоих компонентов, но не поля солей продуктов обменного разложения. Другая, метастабильная диагональ пересекает, кроме компонентов, также одно, иногда и оба поля солей продуктов обмена, например в обратимо-взаимных системах реакция обмена обратимая, что проявляется и в том, что

поля продуктов обмена пересекают обе диагонали; в этом случае соотношения показаны на рис. 11. Одна из тройных точек, а именно треугольника  $BX-AY-BY$ , сдвинута в другой фазовый треугольник  $AX-AY-BX$ . Поэтому эта точка стала тройной переходной и обозначена „белым“ треугольником, а другая точка — эвтектическая — черным.

Древо кристаллизации в этом случае изображается схемой рис. 12.

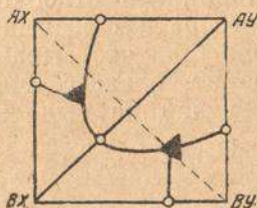


Рис. 9. Диаграмма необратимо-взаимной системы  $AX + BY \rightarrow AY + BX$

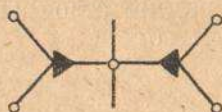


Рис. 10. Схематическая диаграмма „древа кристаллизации“ необратимо-взаимной системы  $AX + BY \rightarrow AY + BX$

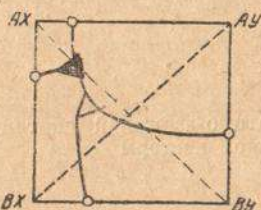


Рис. 11. Диаграмма обратимо-взаимной системы  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$

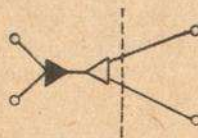


Рис. 12. Схематическая диаграмма „древа кристаллизации“ обратимо-взаимной системы  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$

Результат исследования большого количества взаимных систем показал, что о характере взаимодействия в расплавах мы можем пока в основном судить лишь по диаграмме кристаллизации, т. е. применять косвенный метод, так как пока не обладаем прямыми методами для точного суждения о молекулярном строении расплавленных солей и солевых систем.

Если в рассмотренных выше „обратимо-взаимных“ системах (рис. 11) реакция обмена явно обратима, то в „необратимо-взаимных“ она сдвинута более в одну сторону, причем, конечно, между этими обоими типами существуют

все степени перехода. Формально переходный тип мы будем иметь тогда, когда одна из тройных точек системы (рис. 9 и 11) попадает на одну из диагоналей. Безусловно, возможны случаи, когда из расплавов выделяются продукты обмена, присутствующие в расплаве в небольшом количестве, но являющиеся „мало растворимыми“ в данном жидком расплаве.

Поэтому вполне возможны системы с одинаковой степенью обмена в расплавленном состоянии, но относящиеся к разным классам: взаимным или необратимо-взаимным, а потому необходимо еще раз подчеркнуть, что выражение „необратимо-взаимные системы“ говорит только о том, что на диаграмме стабильного разреза у нас не выделяются продукты обмена.

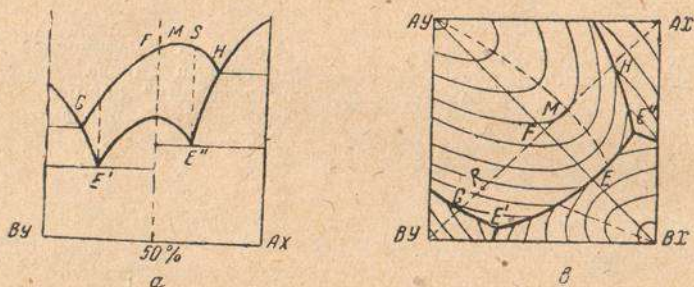


Рис. 13. Диаграмма типичной обратимо-взаимной системы со смещенным максимумом изотерм

Рассмотрим принципиально важный переход от „необратимо-взаимных систем“ к „сингулярным взаимным системам“, в которых равновесие, безусловно, резко односторонне количественно сдвинуто. Указанный переход представлен на рис. 13—18.

На всех этих чертежах стабильная диагональ не обнаруживает продуктов обмена и представляет собой простую бинарную систему с эвтектической точкой  $E$ . Зато метастабильные разрезы представляют характерные особенности вида кривой выделения продукта обмена  $AU$ .

В случае 13а, максимум кривой  $GEN$  смещен относительно ординаты 50%, которая отвечает пересечению метастабильного разреза со стабильным.

В случае рис. 14а и 15а максимум на кривой  $GEN$  совпадает с ординатой 50%; наконец, в случае 16а кривая  $GFH$  состоит из двух ветвей, пересекающихся под острым углом на ординате 50%.

Сплав стабильных компонентов в эквивалентных коли-



чества отвечает точке  $E$ . Если мы имеем обменное равновесие в расплаве, то в нем присутствуют все четыре соли в больших или меньших количествах. Прибавление к сплаву

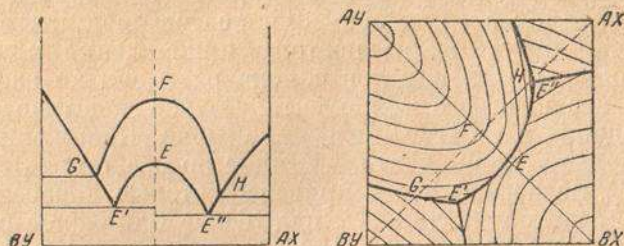


Рис. 14. Диаграмма обратимо-взаимной системы со впадающими максимумами изотерм

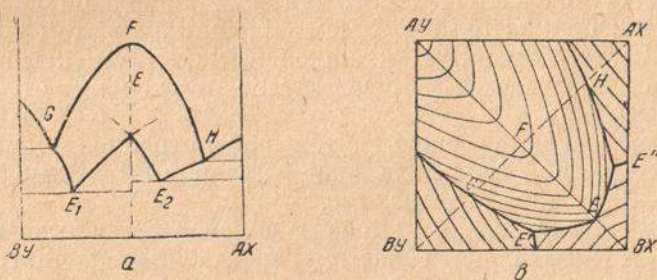


Рис. 15. Переходный тип диаграмм обратимо-взаимной системы к сингулярному типу

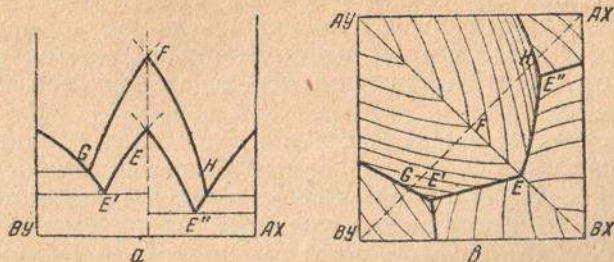


Рис. 16. Сингулярная диаграмма необратимо-взаимной системы

небольших количеств продуктов обмена не нарушит резко обменного равновесия, согласно закону действующих масс, поэтому при движении по метастабильному диагональному

разрезу от точки  $E$  в стороны к компонентам  $B\Upsilon$  или  $A\chi$ , равновесие должно плавно и равномерно смещаться, что и отражается плавным ходом кривой (рис. 13а, 14а и 15а).

Наоборот, в случае резко односторонне сдвинутого равновесия в сплавах стабильных компонентов продукты обмена совершенно отсутствуют; поэтому прибавление к такому сплаву одного из продуктов обмена равносильно введению третьего независимого компонента. Равное действие оказывает введение и второго продукта обмена. Понижение кривой выделения компонента  $A\Upsilon$  идет по обе стороны ординаты  $50\%$  по независимым кривым, которые пересекаются в точке  $E$  на ординате  $50\%$  под более или менее острым углом. Точка  $E$  в данном случае является сингулярной точкой (рис. 16а).

При появлении незначительной обратимости реакции острота пересечения обеих ветвей в точке  $E$  должна сгладиться, и две независимые кривые превращаются в одну непрерывную с большей или меньшей кривизной на пересечении с ординатой  $50\%$ . Чем больше обмен, тем больше сглаживается максимум, и, наконец, максимум, как в случае рис. 13а, может переместиться в сторону от ординаты  $50\%$ .

Весьма наглядно сказывается рассмотренное смещение равновесия на горизонтальной проекции взаимной системы — рис. 13б, 14б, 15б, 16б.

В случае 16б изотермы обоих полей стабильных компонентов  $A\Upsilon$  и  $B\chi$  пересекаются на стабильной диагонали под острым углом. В этом случае плоскость стабильной диагонали является сингулярной плоскостью.

На рис. 15а и 15б представлен переходный тип между необратимо-взаимной системой и сингулярной. Изотермы в поле компонента  $A\Upsilon$  при низких температурах пересекаются под острым углом. По мере повышения температуры угол пересечения ветвей изотермы превращается в плавный, но с большей кривизной перехода обеих ветвей друг в друга.

На рис. 13а, 14а, 15а, 16а, 17а представлены полные диаграммы состояния метастабильных разрезов. Очень характерно пересечение ординаты  $50\%$  кривой кристаллизации  $E'EE''$ . Во всех случаях в точке  $E$  мы имеем максимум, даже в случае рис. 13а, хотя на кривой  $GFH$  максимум не совпадает с ординатой  $50\%$ . В случае 14а и 15а кривая  $E'EE''$  переходит плавно через ординату  $50\%$ ; в случае 16а на кривой  $GFH$  в поле компонента  $A\Upsilon$  мы имеем плавный переход, а на кривой совместной кристаллизации  $A\Upsilon + B\chi - E'EE''$  мы имеем уже пересечение под углом ветвей  $E'E$  и  $EE''$ . Наконец, в случае сингулярной системы — рис. 17а как кривая ликвидуса, так и кривая со-

вместной кристаллизации состоят из двух ветвей, пересекающихся на ординате 50%.

Наконец, как показал накопленный опыт при крайне резком сдвиге реакции обмена и полной необратимости, как правило, появляется расслоение. На стабильной диагонали рис. 17с мы имеем типичную бинарную диаграмму с расслоением в области диаграммы *cadb*. На рис. 17а метастабильной диагонали области расслоения отвечает площадь *aF''bF'''a*. Мы видим, что все три кривые *aF''b*, *aF'b* и *E'E''* состоят из двух ветвей, пересекающихся на

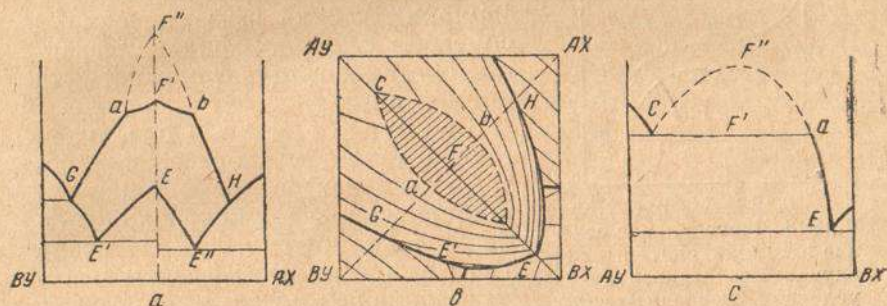


Рис. 17. Диаграмма взаимной системы с расслаиванием

ординате 50%. Возможно, что в ряде случаев кривая расслоения *aF''b* при высокой температуре может и не иметь пересечения обеих ветвей *aF'''* и *bF'''* в точке *F'''*, если с повышением температуры выше *F'''* начнется заметный обмен и тем самым некоторая обратимость реакции обмена.

Рассмотренные типы взаимных систем и все непрерывные переходы между ними иллюстрируются многочисленными примерами экспериментально изученных нами систем, кроме типа 16b, с сингулярностью, но без расслоения. Обычно с появлением признаков сингулярности появляются и признаки приближения взаимной растворимости обоих компонентов к пределу. Это вызывает (рис. 18) появление на кривой ликвидусе *AB* стабильного диагонального разреза более полного участка (пунктирная кривая *XYZ* обозначает гипотетическую кривую расслоения компонентов *AУ* и *ВХ* в метастабильной области, при условии переохлаждения сплавов без выделения кристаллов компонента *AУ* ниже кривой *ABE*). Соответственно и на пространственной диаграмме взаимной системы в поле компонента *AУ* появляется почти горизонтальный участок поверхности кристаллизации компонента *AУ*.

Во всех рассмотренных случаях отсутствовали твердые растворы. При наличии непрерывных твердых растворов

число полей уменьшается до трех, двух или даже до одного; тем не менее стабильная диагональ всегда отражает в себе сдвиг реакции обмена. Мы в этих случаях при крайнем сдвиге реакции обмена получаем расслоение в сингулярных системах (например  $2\text{NaCl} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgCl}$ ).

Так как почти все соли, за немногими исключениями ( $\text{HgX}_2$ , отчасти  $\text{CdX}_2$ ), имеют электропроводности близкого порядка, то в настоящее время практически единственным

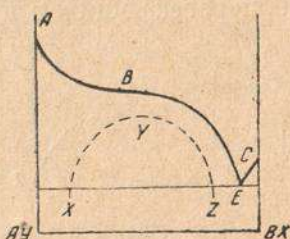


Рис. 18. Диагональное сечение взаимной системы для случая расслаивания в условиях переохлаждения

фактором для предопределения характера и степени обмена является термохимический эффект реакции обмена, в условиях конденсированных систем могущий (условно) быть примененным.

Практически мы располагаем только теплотами образования солей из элементов при комнатной температуре (таблицы Ландольт-Бернштейна и др.). Вследствие этого вычисляемые эффекты реакции обмена должны считаться весьма условными. Тем не менее

опыт изучения свыше 70 полных диаграмм взаимных систем и многих десятков частичных (диагональных, стабильных) сечений показал, что величина условного термохимического эффекта реакции довольно точно соответствует степени обмена (степени сдвига) на пространственной диаграмме.

В основном при условном термохимическом эффекте реакции от 0—2 *Кал* мы имеем обратимо-взаимные системы, при 2—10 *Кал* — необратимо-взаимные; выше 10 *Кал* — мы имеем сингулярные необратимо-взаимные системы с расслоением.

Особенно хорошие совпадения мы имеем в рядах, близких по составу солей, т. е. в рядах элементов одних и тех же подгрупп таблицы Менделеева. Наибольшие абсолютные отклонения мы наблюдали до сих пор в системах с солями Na и Tl.

Только в двух системах:  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{TlNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + \text{Tl}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  при термохимическом эффекте реакции, равном менее 2 *Кал*, в пользу пар  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_3$  и  $2\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  стабильную диагональ образует другая пара солей  $2\text{KNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $2\text{KNO}_3 - \text{Tl}_2\text{SO}_4$ .

Одной из ближайших задач отдела соляных сплавов ИОНХ является постановка непосредственных термохимических определений в расплавах солей при соответствующих температурах реакций обмена.

Обработка обширного экспериментального материала позволила А. Г. Бергману совместно с Н. С. Домбровской в 1929 г. провести классификацию взаимных систем, несмотря на огромное разнообразие, которое вносят ряд таких факторов, как комплексобразование, образование и распад твердых растворов, ограниченная взаимная растворимость и сдвиг реакции обмена.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Большая экспериментальная и теоретическая работа, проведенная по изучению взаимных систем типа  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$  и отчасти  $AX + Z = AZ + X$ , разработка точной и удобной методики, позволяющей значительно быстрее получать фактический материал, создали предпосылки для широкого изучения более сложных систем.

Уже Енеке в 1913 г. дал некоторые теоретико-графические соображения о „doppelt“—ternäre Salzpaare, т. е. систем типа  $A, B \parallel X, Y, Z$  или  $A, B, C \parallel X, Y$ , содержащие в себе шесть взаимных солей — так называемые „шестерки“. В настоящее время полностью опубликованы 2 шестерки ( $Na, Tl \parallel Cl, NO_3, SO_4$  Н. П. Лужная и  $K, Na \parallel Cl, Br, J$  В. П. Радицев), еданы в печать еще 4 ( $Na, K \parallel F, Cl, J$  Г. И. Нагорный,  $Na, K, \parallel F, Br, J$  Н. С. Домбровская,  $Na, K \parallel F, Cl, Br$  В. П. Поляков,  $Na, K, Tl \parallel Cl, NO_3$  А. Г. Бергман) и заканчивается исследованием еще 7 взаимных „шестерок“.

Химическая и графическая классификация „шестерок“ проведена А. Г. Бергманом и Н. С. Домбровской на базе „древ кристаллизации“ и тех принципов, которые были приложены к простым взаимным системам. Взаимные системы — „шестерки“ — содержат пять ионов и четыре независимых компонента (см. таблицу в конце статьи). Диаграмма состава выражается телом трехгранной призмы (Енеке); двумя треугольными стабильными сечениями, проведенными через призму (рис. 19), можно эту призму разбить на три тетраэдра. В случае необратимо-взаимной реакции обмена древо кристаллизации может быть (для упрощения опускаем бинарные эвтектические точки) представлено в виде схемы (рис. 20), на которой двумя вертикальными черточками с треугольниками изображены стабильные сечения — треугольники, заключающие в простейшем случае простую тройную эвтектическую точку; квадратами изображены четвертые эвтектические точки трех стабильных тетраэдров. Конечные окаймленные треугольники — тройные эвтектики истинно тройных систем, состав

Порядок мерности по составу	Число независим. компонентов	Число ионов или окислов	Комбинац. число взаимных солей	Число комбинаций	Разница в числе солей между комбинациями	Огранивающие внешние элементы			
						симплексы	число	комплексы	число
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1	2	—	—	—	—	—	—	—
I	2	3	—	—	—	—	—	—	—
II	3	4	„4“	1	—	Отрезки прямой	4	—	—
III	4	5	„6“	1	—	Треугольн.	2	„4“	3
IV	5	6	„8“	2	1	Тетраэдры	2	„6“	4
			„9“					„6“	
V	6	7	„10“	2	2	Пентагоны	2	„8“	5
			„12V“					„8“ — 3}	
VI	7	8	„12 VI“	3	3	Гексагоны	2	„10“	6
			„15“					„10“ — 3}	
VI	7	8	„16VI“	3	1	Гексагоны	2	„12VI“ — 5}	8
								„12VI“	
VII	8	9	„14“	3	4	Гептагоны	2	„12VII“	7
			„18VII“					„12VI“ — 3}	
VII	8	9	„20“	3	2	Гептагоны	2	„15VI“ — 6}	9
								„15VI“ — 4}	
VIII	9	10	„16VIII“	4	5	Октогоны	2	„16VI“ — 5}	8
			„21“					„14VII“ — 3}	
VIII	9	10	„24VIII“	4	3	Октогоны	2	„18VII“ — 7}	10
			„25“					„18VII“ — 4}	
VIII	9	10	„25“	4	1	Октогоны	2	„20VII“ — 6}	10
								„20“	
IX	10	11	„18IX“	4	6	Нонтоны	2	„16VIII“	9
			„24IX“					„16VIII“ — 3}	
IX	10	11	„28“	4	4	Нонтоны	2	„21VIII“ — 8}	11
			„30“					„21VIII“ — 4}	
IX	10	11	„30“	4	2	Нонтоны	2	„24VIII“ — 7}	11
								„24VIII“ — 5}	
IX	10	11		4	2	Нонтоны	2	„25VIII“ — 6}	11

Стабильные элементы						Древо кристаллизации
Всего	Число элементов низшего порядка	Секущие	число	Составляющие	число	
11	12	13	14	15	16	17
—	—	—	—	—	—	—
4	Отрезки прямой 5	Отрезки прямой	1	Треугольн.	2	Открытое
5	Треугольн. 10	Треугол.	2	Тетраэдры	3	Открытое
6	Тетраэдры 17	Тетраэдры	3	Пентатопы	4	Открытое
6	" 24	"	6	"	6	Замкнутое
7	Пентатопы 26	Пентатопы	4	Гексатопы	5	Открытое
7	" 46	"	9	"	9	Замкнутое
8	Гексатопы 37	Гексатопы	5	Гептатопы	6	Открытое
8	" 72	"	12	"	12	Замкнутое
8	" ?	"	?	"	?	?
9	Гептатопы 50	Гептатопы	6	Октотопы	7	Открытое
9	" 105	"	15	"	15	Замкнутое
9	" ?	"	?	"	?	?
10	Октотопы 65	Октотопы	7	Нонотопы	8	Открытое
10	" 144	"	18	"	18	Замкнутое
10	" ?	"	?	"	?	?
10	" ?	"	?	"	?	?
11	Нонотопы 83	Нонотопы	8	Декатопы	9	Открытое
11	" 189	"	21	"	21	Замкнутое
11	" ?	"	?	"	?	?
11	" ?	"	?	"	?	?

ляющих верхнее и нижнее основание призм  $A \parallel X, Y, Z$  и  $B \parallel X, Y, Z$ .

Политерма таких систем, т. е. диаграмма „состав — температура“, наиболее полноценно может быть представлена только телом четвертого измерения, так как температура может быть отложена только по четвертой оси. Проектируя по этой четвертой оси на основании, мы можем представить эти системы в виде пространственных моделей.

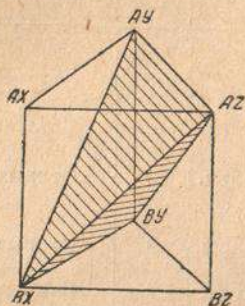


Рис. 19. Схематическая диаграмма по Енеке для изображения сложных четверных взаимных систем

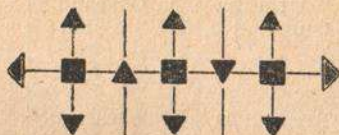


Рис. 20. Схематическая диаграмма „древа кристаллизации“ для случая необратимовзаимной реакции сложной четверной взаимной системы

С 1933 г. началась экспериментальная и теоретическая работа по исследованию еще более сложных систем. В приведенной в конце статьи обзорной таблице даны сводки по основным элементам структуры сложных взаимных систем. Основным методом, давшим возможность разрешить этот общий вопрос, был метод древ кристаллизации. Полученные результаты подчиняются весьма простым закономерностям.

Экспериментально ныне бригадой из А. Г. Бергмана, В. П. Радищева и Н. С. Домбровской, на базе исследования элементарных составляющих систем закончено исследование „восьмерки“, состоящей из восьми взаимных солей (включающей 5 независимых компонентов) типа  $A, B \parallel X, Y, Z, Y$ .

Одновременно исследуются взаимные системы из девяти солей (девятка) типа  $A, B, C \parallel X, Y, Z$ , именно  $Na, K, Ti \parallel Cl, NO_3, SO_4$  (также 5 независимых компонентов) и „десятка“ —  $Na, K \parallel F, Cl, Br, J, SO_4$  (6 независимых компонентов).

„Десятка“ по своему типу будет уже отвечать основной системе магмы  $FeO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O \parallel SiO_2, Al_2O_3$ , заключающей не менее 95% по весу от всех составляющих магмы.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Z. f. phys. Ch. 64, (1908), 305, 343; 80 (1912), 1; 82 (1913), I. — 2. Техн. энци. справоч. ф-х вел. VII, стр. 196—210.

В настоящее время опубликовано около 40 работ, дальнейшими статьями также являются:

ЖРФХО, хим., **52**, (1920), 181; **54**, (1922), 200, 466, 474, 625, **58**, (1926), 83; **61**, (1929), 79, 89, 595, 1451; **69**, (1930), 1163, 1259, 2319; **64**, (1933), 42; ЖОХ III, (1933), 291, 729, 735, 787, 843, 852, 1007, 1017, 1029; ЖОХ IV, (1934), 273, 589; ЖОХ V, (1935), 432; Изв. ИФХА, **9**, (1936); Изв. АН, хим., I, в. 1, (1936), 201, 223; Труды Ур-Кузб. сессии АН, II (1932), 370; Труды ГИПХ'а **23**, (1935) 34, 63; Труды Ср-Аз. Гос. Ун-та, IV, в. 4 (1930), 1, 18; Zeitschr. f. anorg. Ch. **157**, (1926), 88.

---