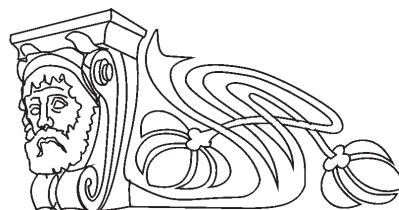




УДК 544.016.2+544.015.3+546.76+546.77+546.78

ОБРАЗОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНЫХ РЯДОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

И. К. Гаркушин, М. В. Чугунова, А. В. Бурчаков, С. Н. Милов



Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, gik49@yandex.ru

Чугунова Марина Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Института «РЕАВИЗ», Самара, zave-marina@yandex.ru

Бурчаков Александр Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, turnik27@yandex.ru

Милов Сергей Николаевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, milov_sergei@mail.ru

Образованию непрерывных рядов твердых растворов в тройных и более компонентных системах (замещения) без экстремумов в ликвидусе двойных систем из металлов, оксидов, солей посвящено значительное число работ. Твердые растворы – это твердотельные двух- или многокомпонентные однородные системы переменного состава (например типа A_xB_{1-x}), в которых атомы или ионы компонентов, смешиваясь в различных соотношениях ($0 < x < 1$), образуют общую кристаллическую решётку, характерную для одного из компонентов. Системы, в состав которых входят изоструктурные компоненты, как правило, образуют из-за неограниченной растворимости в твердом состоянии непрерывный ряд твердых растворов. Величина x в этом случае не лимитирована. Область существования ограниченных (граничных) твердых растворов (растворимость ограничена) на фазовой диаграмме имеет пределы по концентрации, зависящие от температуры. В работе приводится теоретический анализ условий образования непрерывных рядов твердых растворов в n -компонентных системах (трех- и более компонентных) в зависимости от образования бинарных твердых растворов в системах размерностью $n-1$. Приведены конкретные примеры систем, включающих молибдаты, вольфраматы, галогениды щелочных и щелочно-земельных элементов.

Ключевые слова: непрерывный ряд бинарных твердых растворов, система трехкомпонентная, многокомпонентная, молибдаты, вольфраматы, галогениды s^1 - и s^2 -элементов.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-268-277

Как показано в работах [1–3], свойства твердых растворов отличаются (иногда очень сильно) от свойств чистых компонентов. В частности, при образовании твердых растворов на основе металла возрастает твердость и уменьшается электропроводность вещества. Изменение состава твердых растворов позволяет в широких пределах варьировать свойствами сплавов, полу-

проводниковых материалов, ионных проводников, ферритов, лазерных материалов и получать материалы с нужными свойствами.

Рассматривая структуру твердых растворов, необходимо указывать кристаллическую решетку и параметр (параметры) элементарной ячейки. Признаком образования твердого раствора является сохранение типа решетки компонента-растворителя, сопровождающееся изменением размера элементарной ячейки. Параметры решетки в ряду твердых растворов часто меняются незначительно, но вполне закономерно меняются с составом. Это характерная особенность твердых растворов, что принципиально можно использовать для определения состава. Таким образом, твердый раствор, состоящий из двух или нескольких компонентов, имеет один тип решетки и представляет собой одну фазу. Отсюда следует, что неограниченная растворимость возможна только в том случае, если исходные компоненты обладают решеткой одного типа. Параметры кристаллической решетки твердого раствора линейно зависят от состава (правило Л. Вегарда) [4, 5].

Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. При образовании твердых растворов замещения число атомов или ионов в элементарной ячейке остаётся постоянным. Твердые растворы замещения образуются, когда один сорт атомов или ионов замещается на другой, незакономерно (беспорядочно) размещаясь в одной и той же атомной позиции в кристаллической структуре. Неограниченная растворимость возможна только в растворах замещения.

Юм-Розери сформулировал ряд правил для образования твердых растворов типа замещения [6–8]:

1) размерный фактор. Размеры атомов сплавляемых компонентов не должны различаться более чем на 10–15%;

2) структурный фактор. Решетки атомов растворителя и растворимого вещества должны быть изоморфны, т.е. структурно подобны;

3) валентный фактор. Атомы должны принадлежать к одному или соседним столбцам в таблице Менделеева, т.е. иметь валентность почти одинаковую. Атомы растворимого вещества должны быть гораздо меньше атомов растворителя.



В твердых растворах внедрения атомы растворенного элемента занимают межузельные позиции (пустоты) в решетке растворителя, внедряясь между атомами последнего. Твердые растворы внедрения образуются только в тех условиях, когда диаметр атома растворенного элемента невелик, например, в металлах атомы С, N, H. В полупроводниках часто встречаются случаи, когда растворенный элемент занимает частично позиции замещения и позиции внедрения, т. е. имеет место суперпозиция двух типов твердых растворов [9].

Если твердый раствор образуется на основе соединения, то возможен еще один тип твердых растворов – растворы вычитания. В твердых растворах вычитания один из элементов, образующих соединение, присутствует в количестве, превышающем формульное (как бы растворен в соединении стехиометрического состава), но при этом занимает в решетке соединения присущие ему позиции, а соответствующая часть позиций другого элемента остается незанятой (вакантной) [10, 11].

Образование твердых растворов в тройных и более сложных системах рассмотрено на частном примере образования непрерывных рядов бинарных твердых растворов $M^I (Mo_xW_{1-x})O_4$ и $M^{II} (Mo_xW_{1-x})O_4$ с участием молибдатов и вольфраматов щелочных (M^I) и щелочноземельных (M^{II}) элементов [12–15]. Введем необходимые обозначения: n – число компонентов системы, p – число систем низшей мерности с бинарными твердыми растворами замещения, входящих в ограничивающие элементы n – компонентной системы, q – число всех систем мерности $(n-1)$, входящих в n – компонентную систему. В системах простых классов ($K||A$, где K – катион (катионы), A – анион (анионы)), $3||1$, $1||3$, $4||1$, $1||4$, $5||1$, $1||5 \dots n||1$, $1||n$ число компонентов равно числу систем ограничения, т. е. $n = q$. Во взаимных системах классов $2||2$ $q = n + 1 = 4 (2 \cdot 2)$; $2||3$, $3||2$ $q = n + 2 = 6 = (3 \cdot 2) = (2 \cdot 3)$; $2||4$, $4||2$ $q = n + 3 = 8 (2 \cdot 4), (4 \cdot 2)$.

Рассмотрим условия образования твердых растворов для указанных классов n – компонентных систем в зависимости от образования их в системах мерностью $n-1$.

Тройные системы. Условием образования твердых растворов в системах классов $3||1$, $1||3$ является образование устойчивых твердых растворов на одной бинарной стороне ($p = q - 2 = n - 2 = 1$), а также близкая топология ликвидуса остальных двух двойных систем.

Для тройных систем классов $3||1$ и $1||3$ без соединений и с соединениями фазовые комплексы показаны на рис. 1. Если в системе отсутствует двойное соединение (см. рис. 1, *a, б*), то поверхность кристаллизации представлена двумя поля-

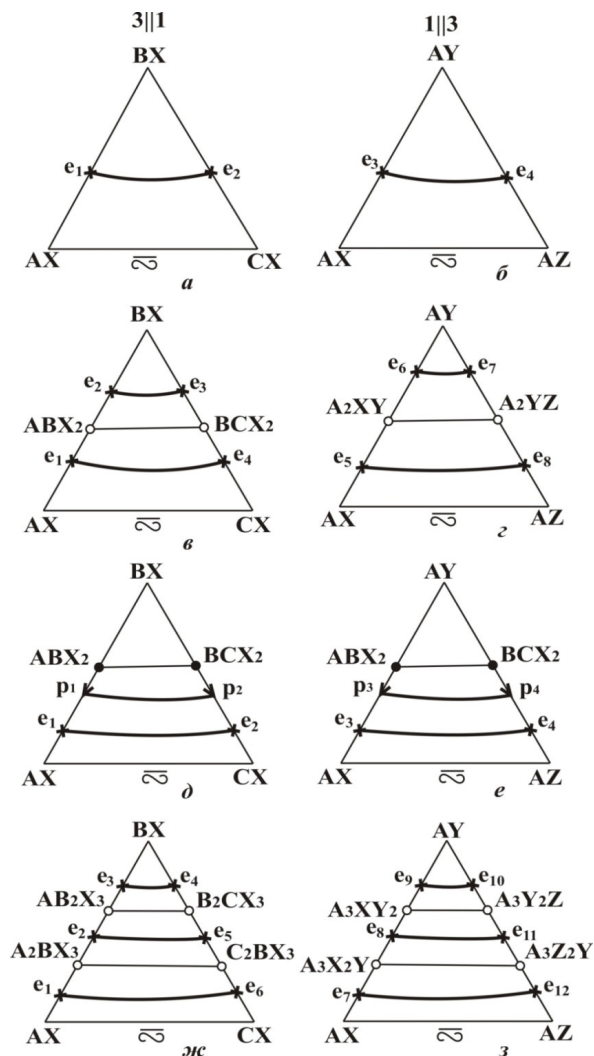


Рис. 1. Схема образования непрерывных рядов твердых растворов в тройных системах классов $3||1$, $1||3$: *a, б* – без соединения, *в, г* – с двумя соединениями конгруэнтного плавления на двух боковых сторонах; *д, е* – с двумя соединениями инконгруэнтного плавления на боковых сторонах; *ж, з* – с двумя соединениями конгруэнтного плавления на двух боковых сторонах

ми кристаллизации: исходных компонентов BX (AY) и непрерывных рядов твердых растворов (без экстремумов) $A_xB_{1-x}X$ (AX_yZ_{1-y}). Системы представлены одним симплексом. Пример – системы $M||Cl$, MoO_4 , WO_4 (M – Ca, Sr, Ba) [15].

Тройные системы с одним соединением конгруэнтного плавления (см. рис. 1, *б, в*) представлены тремя полями кристаллизации: исходных компонентов BX (AY) и непрерывными рядами твердых растворов на основе исходных компонентов $A_xC_{1-x}X$ (AX_yZ_{1-y}) и соединений ABX_2 и BCX_2 (см. рис. 1, *в*), A_2XY и A_2YZ (см. рис. 1, *г*). Указанные соединения разбивают треугольники составов на два симплекса: $AX-ABX_2-BCX_2-CX$ и $BX-ABX_2-BCX_2$ (см. рис. 1, *в*); $AX-A_2XY-$



$-A_2YZ-AZ$ и $AY-A_2XY-A_2YZ-AZ$ (см. рис. 1, *з*).
Пример – система $Na||Cl, MoO_4, WO_4$ [15].

Аналогично тремя полями кристаллизации представлены поверхности ликвидусов тройных систем с двумя соединениями инконгруэнтного плавления на двух боковых сторонах (также системы разбиваются на два симплекса, см. рис. 1, *д*, *е*). Пример – системы $M||F, MoO_4, WO_4$ ($M - Na, K$) [15].

В случае, приведенном на рис. 1, *ж*, *з* (наличие по два соединения конгруэнтного плавления на боковых сторонах $AX-BX, BX-CX$ и $AX-AY, AY-AZ$), поверхности ликвидусов представлены четырьмя полями кристаллизации: исходных компонентов BX (AY), непрерывных рядов твердых растворов исходных компонентов $A_xC_{1-x}X$ (AX_yZ_{1-y}) и двойных соединений A_2BX_3 и C_2BX_3 (A_3X_2Y и A_3Z_2Y), AB_2X_3 и CB_2X_3 (A_3XY_2 и A_3Y_2Z).

Указанные соединения разбивают остовы составов на три симплекса: $AX-A_2BX_3-C_2BX_3-CX$ ($AX-A_3X_2Y-A_3Z_2Y-AZ$), $A_2BX_3-AB_2X_3-B_2CX_3-C_2BX_3$ ($A_3X_2Y-A_3XY_2-A_3Y_2Z-A_3Z_2Y$), $AB_2X_3-BX-B_2CX_3$ ($A_3XY_2-AY-A_3Y_2Z$). Примером могут служить системы, в которых две боковые стороны тройных систем имеют одинаковую топологию ликвидуса. Аналогично разбиваются на симплексы и системы при наличии соединений инконгруэнтного плавления. Изменяется лишь несколько топология ликвидуса.

Тройные взаимные системы. Для систем, содержащих два катиона и два аниона $n = 3, q = 4$. число систем ограничения с непрерывными рядами твердых растворов определится соотношением $p = n - 1 = q - 2 = 2$.

Тройные взаимные системы (2||2) без соединений представлены одним симплексом (рис. 2, *а*)

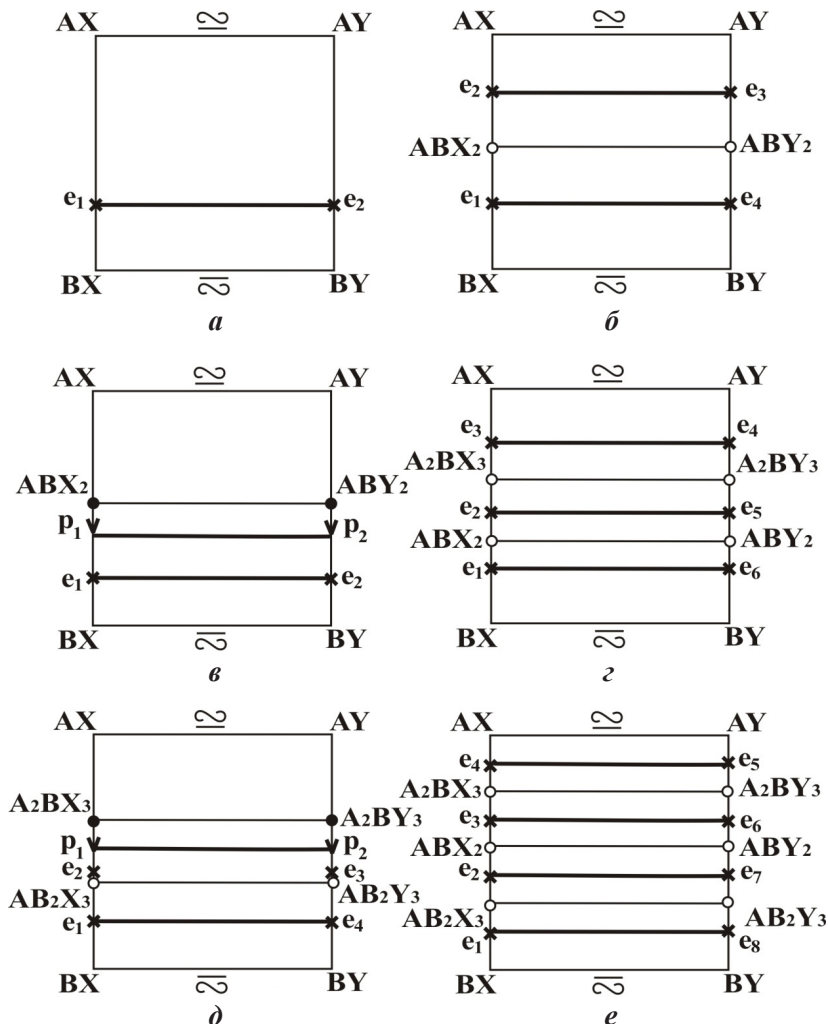


Рис. 2. Тройные взаимные системы: *а* – без соединения, *б* – с двумя соединениями конгруэнтного плавления, *в* – с двумя соединениями инконгруэнтного плавления, *з* – с четырьмя соединениями конгруэнтного плавления, *д* – с двумя соединениями конгруэнтного и двумя соединениями инконгруэнтного плавления, *е* – с шестью соединениями конгруэнтного плавления на противоположных боковых гранях



и поверхность кристаллизации имеет два поля непрерывных рядов твердых растворов AX_2Y_{1-z} и BX_1Y_{1-t} .

Наличие соединений конгруэнтного плавления разбивает остов составов на два симплекса (рис. 2, б): $AX-ABX_2-ABY_2-AY$ и $ABX_2-ABY_2-BY-BX$, а поверхность ликвидуса представлена тремя полями кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов исходных веществ AX_2Y_{1-z} , BX_1Y_{1-t} и соединений ABX_2 и ABY_2 .

Аналогичную морфологию имеет ликвидус тройной взаимной системы с наличием двух соединений инконгруэнтного плавления (см. рис. 2, в). Два соединения конгруэнтного плавления на противоположных сторонах разбивают квадрат составов на три симплекса (см. рис. 2, з): $AX-A_2BX_3-A_2BY_3-AY$, $A_2BX_3-A_2BY_3-ABY_2-ABX_2$ и $ABX_2-ABY_2-BY-BX$. Поверхность кристаллизации представлена четырьмя полями: двумя полями непрерывных рядов твердых растворов между исходными веществами AX и AY , BX и BY , а также между однотипными соединениями – A_2BX_3 и A_2BY_3 , ABX_2 и ABY_2 .

Аналогичное строение имеет ликвидус систем, в которых на противоположных бинарных сторонах по два соединения: одно – конгруэнтного, а другое – инконгруэнтного плавления (см. рис. 2, д). При наличии по три двойных соединения конгруэнтного плавления на противоположных сторонах квадрат составов разбивается на четыре симплекса (см. рис. 2, е): $AX-A_2BX_3-A_2BY_2-AY$, $A_2BX_3-A_2BY_3-ABY_2-ABX_2$, $AB_2X_3-AB_2Y_3-ABY_2-ABX_2$, $BX-AB_2X_3-AB_2Y_3-BY$.

Примером являются системы $Na, M || MoO_4, WO_4$ ($M-Ca, Sr, Ba$). В качестве примера приведена система $Na, Sr || MoO_4, WO_4$ (рис. 3) [15].

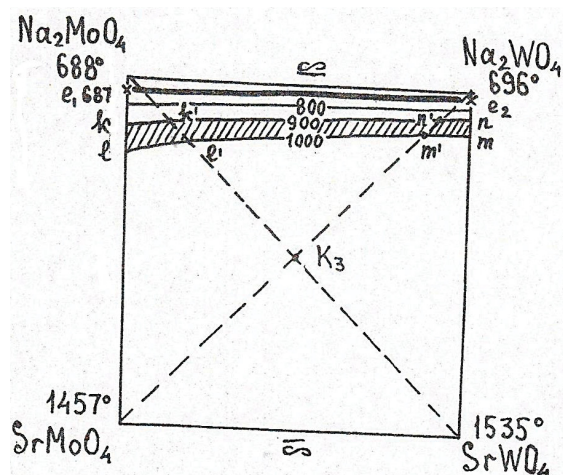


Рис. 3. Проекция политермы кристаллизации $Na, Sr || MoO_4, WO_4$ на квадрат составов

Поверхность ликвидуса представлена двумя полями кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов между исходными веществами AX и AY , BX и BY и тремя полями кристаллизации непрерывных твердых растворов между однотипными соединениями (A_2BX_3 и A_2BY_3 , ABX_2 и ABY_2 , AB_2X_3 и AB_2Y_2). Две боковые системы квадрата составов имеют близкое строение ликвидусов, а две системы образуют непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов.

Четырехкомпонентные системы. Из четырех тройных систем, входящих в системы классов $4||1, 1||4$, две тройные системы должны иметь одинаковую топологию ликвидуса с наличием точек невариантных равновесий, т.е. число систем с бинарными твердыми растворами будет равно $p = n - 2 = q - 2 = 2$ ($n = 4, q = 4$) (рис. 4, а): $AX-CX-DX, AX-BX-CX$. Тетраэдр представлен тремя объемами кристаллизации – компонентов BX, DX и непрерывных рядов твердых растворов между AX и CX .

В случае образования двух соединений конгруэнтного плавления ADX_2 и CDX_2 на двойных сторонах $AX-DX$ и $CX-DX$ (см. рис. 4, б) остов составов разбивается на два симплекса, в которых реализуется как минимальное только моновариантное равновесное состояние для линий E_1E_2 и E_3E_4 , получаемых пересечением пяти поверхностей кристаллизации.

Объемы кристаллизации тетраэдра представлены двумя исходными компонентами DX, CX, CX , двумя рядами непрерывных твердых растворов между исходными веществами AX и соединения ADX_2 и CDX_2 . Практически аналогичное строение в проекции на плоскость имеет четырехкомпонентная система с соединениями инконгруэнтного плавления (см. рис. 4, в). Образование по два двойных соединения на противоположных боковых двойных сторонах остова составов (см. рис. 4, з) разбивает тетраэдр на три симплекса $AX-BX-A_2CX_3-A_2DX_3, A_2CX_3-A_2DX_3-BX-AD_2X_3-AC_2X_3, AD_2X_3-AC_2X_3-BX-CX-DX$, в которых реализуются только ди- и моновариантные равновесные состояния. В целом тетраэдр представлен двумя объемами кристаллизации компонентов AX, BX и тремя объемами кристаллизации бинарных непрерывных рядов твердых растворов: между CX и DX, AD_2X_3 и AC_2X_3, A_2DX_3 и A_2CX_3 . Примером служит секущий сфеноид $(NaCl)_2-(KCl)_2-CaMoO_4-CaWO_4$ [16–23].

Четырехкомпонентные взаимные системы. Обозначим число тройных систем, входящих в четырехкомпонентную взаимную, через m , а тройных взаимных – через l , т.е. $m + l = q$. Для

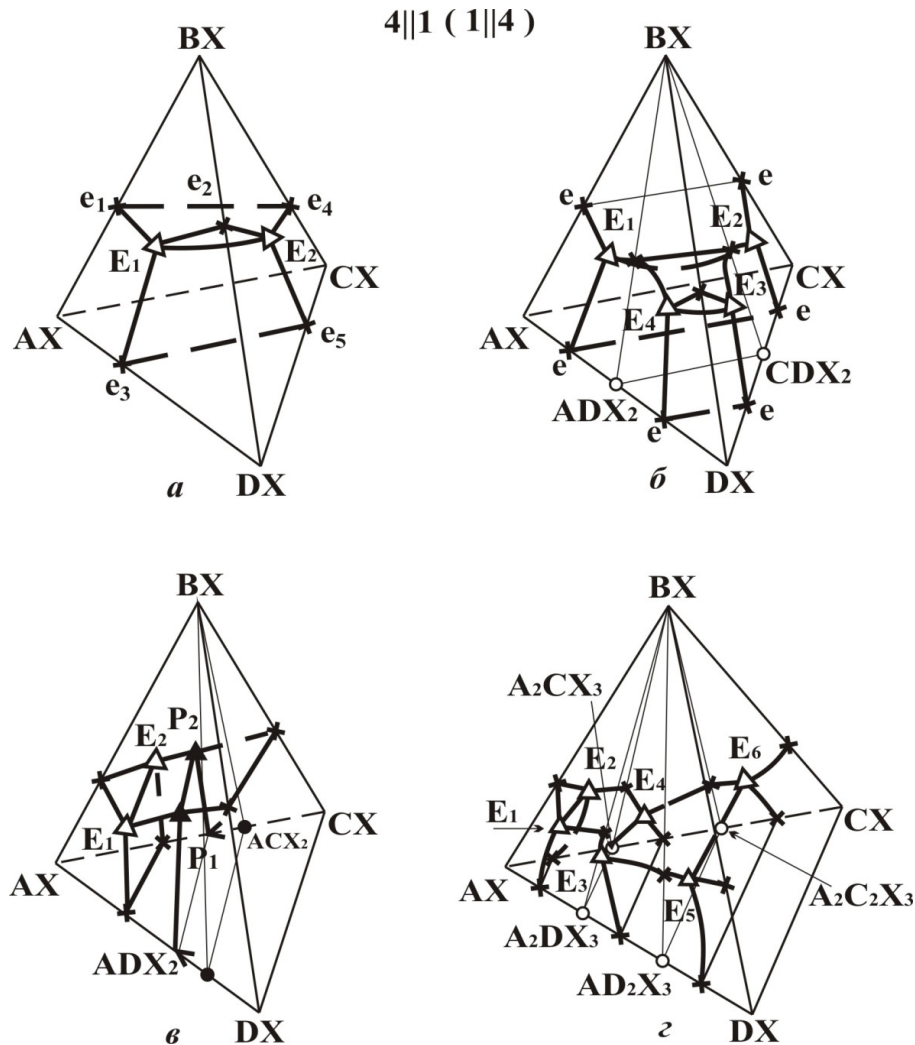


Рис. 4. Четырехкомпонентные системы (классы $4||1, 1||4$): *a* – без соединения, *б* – с двумя соединениями конгруэнтного плавления, *в* – с двумя соединениями инконгруэнтного плавления, *г* – с четырьмя соединениями конгруэнтного плавления

систем классов $2||3$ число тройных систем с непрерывными рядами бинарных твердых растворов должно быть равно 2, тройных взаимных систем – 1. Общее число систем с твердыми растворами равно 3. Для класса $3||2$ число тройных систем с близкой морфологией ликвидуса равно 2, а число тройных взаимных систем с непрерывными рядами бинарных твердых растворов равно 3, т.е. общее число систем с твердыми растворами также равно 3.

В четырехкомпонентных взаимных системах ($3||2, 2||3$) без соединений в случае наличия эвтектик в тройных системах (рис. 5, *a*) призма составов представлена тремя объемами кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов между веществами AX и AY, VX и VY, CX и CY.

Если тройные эвтектики образуются в двух смежных тройных взаимных системах $A, B||X, Y$;

$A, C||X, Y$, а в одной тройной взаимной системе $B, C||X, Y$ и двух тройных системах $A, B, C||X$ и $A, B, C||Y$ образуются непрерывные ряды твердых растворов, то призма составов представлена двумя симплексами $AY-AX-BX-CX$ и $AY-BX-CX-CY-BY$, соединенными стабильным треугольником $AY-BX-CX$ (см. рис. 5, *б*). В целом призма составов представлена двумя объемами кристаллизации компонентов AX, AY и двумя объемами кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов VX и CX, VY и CY.

Образование двух соединений конгруэнтного плавления BCX_2 и BCY_2 (см. рис. 5, *в*) на противоположных сторонах тройной взаимной системы $B, C||X, Y$ приводит к разбиению призмы составов на два симплекса (шестивершинника) $AX-BX-BCX_2-BCY_2-AY-BY$ и $AX-BCX_2-CX-CY-BCY_2-AY$, в которых на линиях моновари-

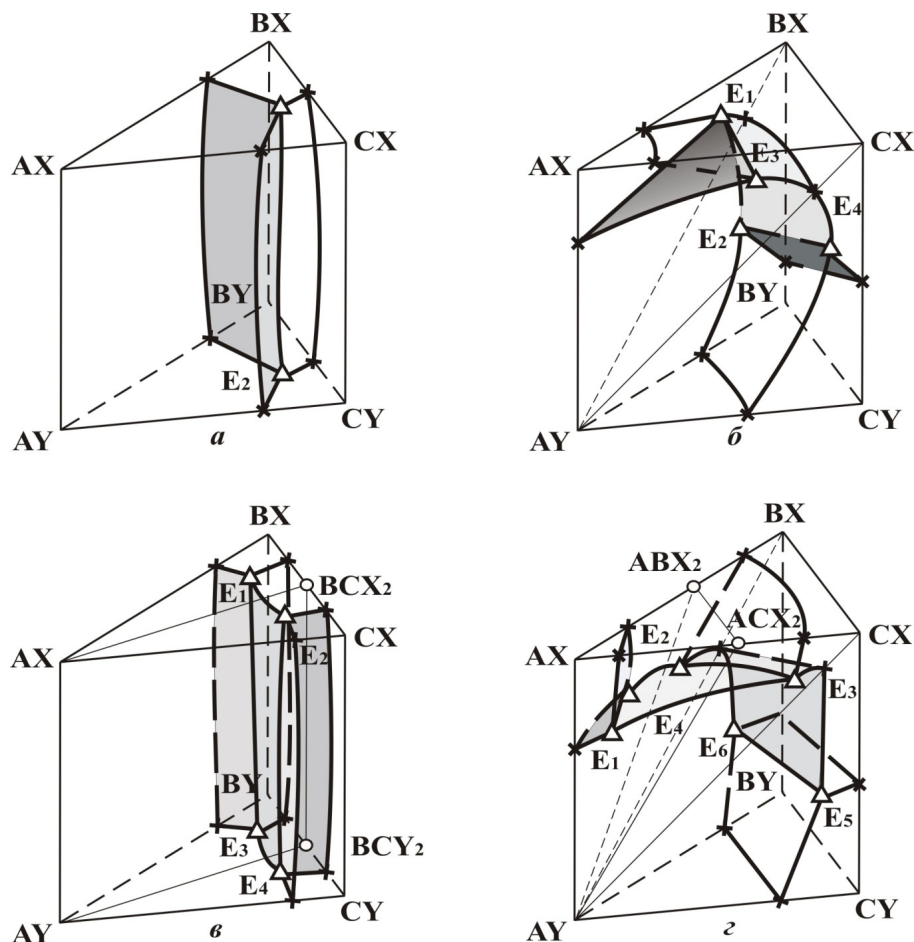


Рис. 5. Четырехкомпонентные взаимные системы (класс $3||2, 2||3$): *a, б* – без соединения, *в, з* – с двумя соединениями конгруэнтного плавления

антных равновесий E_1E_3 и E_2E_4 могут кристаллизироваться по три твердые фазы.

Призма имеет три объема кристаллизации: непрерывных рядов твердых растворов исходных веществ AX и AY, BX и BY, CX и CY и один объем кристаллизации непрерывного ряда твердых растворов соединений BCX_2 и BCY_2 .

В случае двух соединений конгруэнтного плавления ABX_2 и ACX_2 (см. рис. 5, *з*) на двойных сторонах AX–BX, AX–CX тройной системы A,B,C||X призма составов разбивается на три симплекса: AX– ABX_2 – ACX_2 –AY (тетраэдр), AY– ABX_2 –BX–CX– ACX_2 (пятивершинник) и AY–BX–CX–CY–BY (пятивершинник). Призма составов представлена двумя объемами кристаллизации исходных компонентов AX, AY и тремя объемами кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов между BX и CX, BY и CY, ABX_2 и ACX_2 .

Возможны и другие варианты образования непрерывных рядов твердых растворов в четырехкомпонентных системах. Примером указанных си-

стем являются следующие: K,Ca||Cl,MoO₄,WO₄, Na,K,Ca||MoO₄,WO₄, Na,Ca||Cl,MoO₄,WO₄, система Na,Sr || Cl,MoO₄,WO₄ (рис. 6) [24–26].

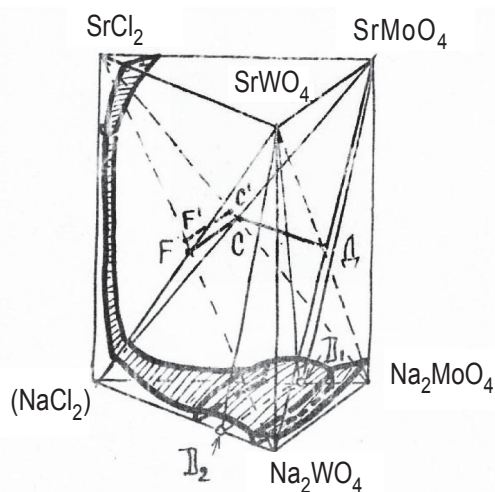


Рис. 6. Схема объемов кристаллизации системы Na,Sr || Cl,MoO₄,WO₄



Пятикомпонентные системы. Для классов систем $5||1$, $1||5$ для образования твердых растворов необходимо образование их в трех четырехкомпонентных системах $p = n - 2 = q - 2 = 3$, $n = 5$, $q = 5$.

Однако, как показали экспериментальные исследования методом ДТА стабильных пентатопов пятикомпонентных взаимных систем $\text{Na, K, Ca}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ [27], $\text{Na, K, Ba}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ [28], для образования твердых растворов достаточно образование их в двух четырехкомпонентных системах: $p = n - 3 = q - 3 = 2$.

Пятикомпонентные взаимные системы. Класс $4||2$. Общее число систем $q' = m' + l'$, где m' – число систем класса $4||1$ и l' – число систем класса $3||2$, $q' = 4 + 2 = 6$. Для класса $2||4$ $q' = 2 + 4 = 6$ ($m' = 2$, $l' = 4$). Число систем с твердыми растворами $p = n - 1 = q - 2 = 4$ ($n = 5$, $q = 6$). $p = 4$, если $m' = 2$ и $l' = 2$ (для классов $2||4$ и $4||2$).

Пятикомпонентные взаимные системы. Класс $3||3$. Условием образования непрерыв-

ных рядов твердых растворов будет $p = n - 1 = q - 2 = 4$ ($n = 5$, $q = 6$). Конкретно по классам четырехкомпонентных взаимных систем: $p = 4$ при $m' = 1$ (класс $3||2$) и $l' = 3$ (класс $2||3$). В этом случае общее число систем класса $3||2$ равно 3 и $q' = m' + l' = 3 + 3 = 6$.

Примером таких систем могут служить системы $\text{Na, K, Ca}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ [27], $\text{Na, K, Ba}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$, $\text{Na, K, Ba}||\text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$ [28].

Так, в системе $\text{Na, K, Ca}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ две четырехкомпонентные системы с наличием точек невариантных равновесий ($\text{Na, K, Ca}||\text{Cl, MoO}_4$ и $\text{Na, K, Ca}||\text{Cl, WO}_4$) и четыре системы с образованием непрерывных рядов бинарных твердых растворов на основе компонентов и соединений ($\text{Na, K}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$; $\text{Na, Ca}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$; $\text{K, Ca}||\text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$; $\text{Na, K, Ca}||\text{MoO}_4, \text{WO}_4$).

Таким образом, общим условием образования непрерывных рядов твердых растворов в n -компонентных системах в зависимости от образования их в $(n-1)$ – компонентных системах являются условия, которые сведены в таблицу.

Условия образования непрерывных рядов твердых растворов в n -компонентных системах

Число компонентов, n	Класс систем $n A$ (n – катион, A – анион)	Общее число систем мерностью $n - 1, q$	Число солей $n \cdot A$	Число систем с твердыми растворами, p	Число систем ограничения с невариантными точками, $q - p$
3	$1 3$	3	3	1	2
3	$2 2$	4	4	2	2
4	$1 4$	4	4	2	2
4	$3 2, 2 3$	5	6	3	2
5	$1 5$	5	5	3	2
5	$3 3$	6	9	4	2
5	$4 2, 2 4$	6	8	4	2

Однако бывают случаи, когда ликвидусы двойных систем различны по морфологии, например, с разным числом соединений (с одним соединением) ABX_2 (рис. 7, а); B_2XY (см. рис. 7, б); с двумя соединениями A_2XY , $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$ на стороне $\text{AX}-\text{AY}$ и одним B_2XY на другой стороне $\text{BX}-\text{BY}$ (см. рис. 7, в), при образовании устойчивых бинарных твердых растворов между компонентами и соединениями появляются точки выклинивания. Возможно образование, в редких случаях, двух точек выклинивания при одинаковой морфологии ликвидусов двойных систем (см. рис. 7, г). Примером такого типа систем являются следующие: $\text{CsNO}_2-\text{Ba}(\text{NO}_2)_2-\text{TlNO}_2$; $\text{KF}-\text{CaF}_2-\text{SrF}_2$; $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3$ [16]; $\text{Li, Sr}||\text{Cl, Br}$; $\text{K}||\text{Cl, ClO}_3, \text{NO}_3$; $\text{Cs, Cd}||\text{Br, I}$; $\text{Cs, Pb}||\text{Cl, Br}$; $\text{K, Pb}||\text{Br, I}$; $\text{Li, Na}||\text{SO}_4, \text{CrO}_4$; $\text{Li, Rb}||\text{NO}_2, \text{NO}_3$; $\text{K, Rb}||\text{F, CO}_3$; $\text{K, Rb}||\text{F, CO}_3$; $\text{Li, Na}||\text{CrO}_4, \text{WO}_4$ [21].

Возможны варианты, когда в тройных, тройных взаимных и более сложных системах имеются области расслаивания в жидкой фазе. Некоторые варианты образования одной (рис. 8, а) и двух областей расслаивания (см. рис. 8, б, в, г) с устойчивыми бинарными твердыми растворами в тройных системах показаны на рис. 8. В качестве примера трехкомпонентных систем с расслоением в жидкой фазе можно привести следующие: $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$, $\text{LiF}-\text{NaBr}-\text{KBr}$, $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$, $\text{LiF}-\text{NaBr}-\text{RbBr}$, $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{RbBr}$, $\text{LiF}-\text{NaBr}-\text{CsBr}$, $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{CsBr}$ [20]. В этом случае поверхность ликвидуса представлена двумя полями кристаллизации компонента – AY и непрерывных рядов твердых растворов между AX и AZ . В поле кристаллизации одного компонента (BX) существует область расслоения.

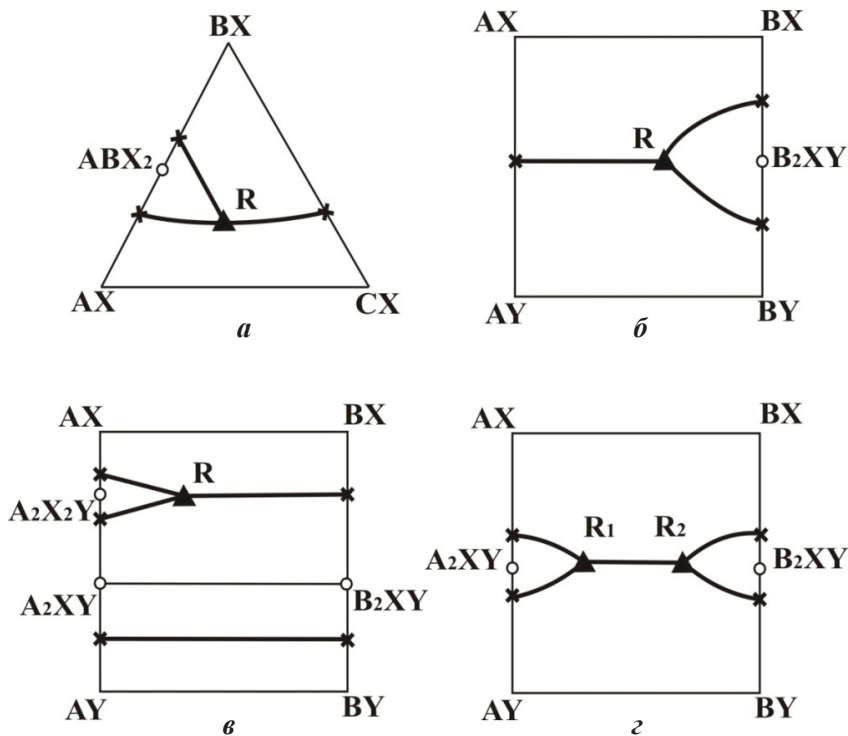


Рис. 7. Ликвидусы тройных и тройных взаимных систем с выклиниванием одного (а, б) и двух (в, г) соединений конгруэнтного плавления

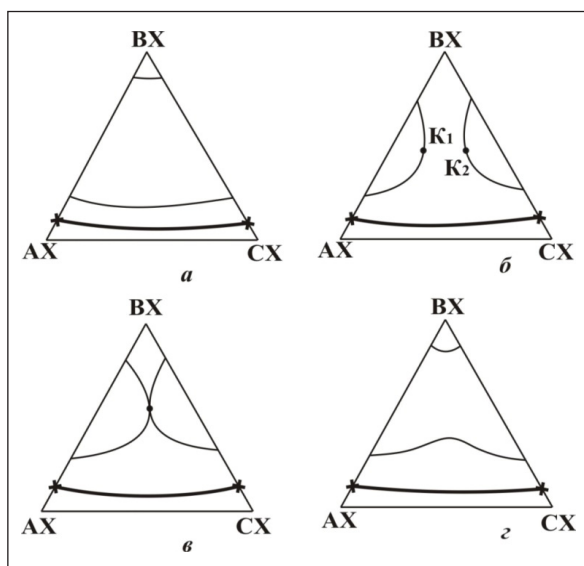


Рис. 8. Ликвидусы систем с областями расслаивания одной (а) и двумя (б, в, г)

Однако если в расплаве содержатся либо катионы, либо анионы, близкие или меньше по ионному радиусу катионов (анионов), кристаллизующихся в виде твердых растворов, может происходить образование ограниченной растворимости (разрыв сплошности бинарных твердых растворов), т.е. распад твердых растворов с образованием эвтектических (рис. 9,

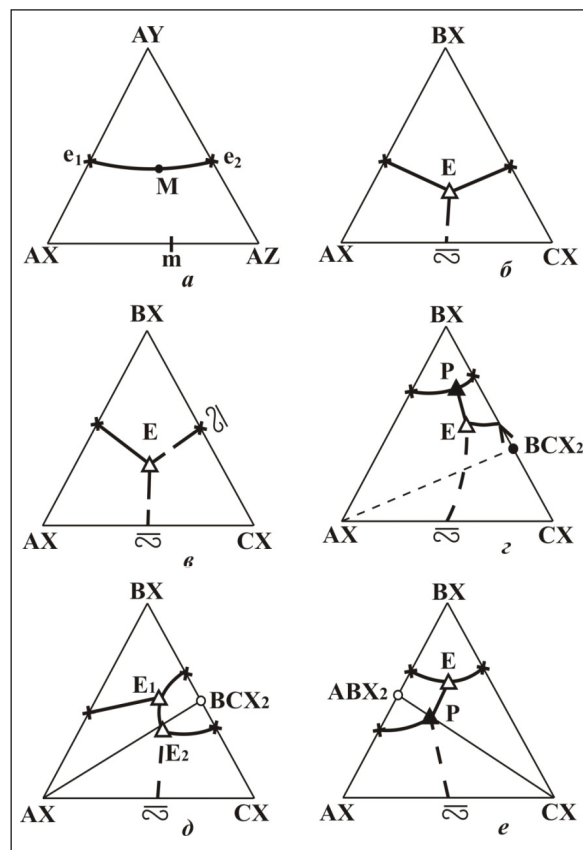


Рис. 9. Тройные системы с распадом бинарных твердых растворов с минимумом внутри тройных систем



б, в, г, д) и перитектических (рис. 9, е) точек невариантных равновесий.

В результате анализа топологических структур систем из трех и более компонентов с участием галогенидов, сульфатов, хроматов, молибдатов, вольфраматов и других солей была выявлена следующая закономерность: количество систем ограничения мерностью $n-1$ с наличием точек невариантных равновесий должно быть всегда равным 2. Топологический анализ позволяет провести прогнозирование фазовых диаграмм состояния с непрерывными рядами твердых растворов.

С увеличением числа компонентов ($n = 5, 6$ и т.д.) m может равняться 3, 4 и т.д., т.е. в таких системах наблюдается «нивелирование» (вырождение) ликвидуса. Это подтверждено экспериментальным исследованием стабильных пентатопов систем $\text{Na, K, Ba} \parallel \text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ [27], $\text{Na, K, Ca} \parallel \text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ [28]. В этих системах значительными гиперобъемами и гиперплоскостями кристаллизации представлены твердые растворы между молибдатами и вольфраматами щелочноземельных металлов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета (проект № 4.5534.2017/8.9).

Список литературы

1. Краткая химическая энциклопедия : в 6 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. М. : Сов. энцикл., 1961–1967.
2. Краткая химическая энциклопедия : в 2 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. М. : Сов. энцикл., 1988. Т. 1 ; 1990. Т. 2.
3. Курнаков Н. С. Избранные труды : в 3 т. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1 ; 1961. Т. 2 ; 1963. Т. 3.
4. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // Zeitschrift für Physik. 1921. Vol. 5. P. 17–26.
5. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения : в 2 ч. / пер. с англ. М. : Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
6. Юм-Розери В. Электроны и металлы. М. : Metallurgizdat, 1949. 364 с.
7. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и сплавов. М. : Metallurgizdat, 1959. 392 с.
8. Горонковский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев : Наук. думка, 1987. 830 с.
9. Юм-Розери В. О структуре сплавов железа // Успехи физических наук. 1966. Т. 88, № 1. С. 125–148.
10. Введение в физико-химический анализ. 4-е изд. доп. / под ред. В. Я. Аносова, М. А. Ключко. М. ; Л. : АН СССР, 1940. 563 с.
11. Петров Д. А. Двойные и тройные системы. М. : Металлургия, 1986. 256 с.
12. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь : ПГУ, 1984. С. 101–111.
13. Трунин А. С., Мифтахов Т. Т., Цой Л. А., Селемнев А. П. О морфологии ликвидусов двухкомпонентных систем из хлоридов щелочных металлов // Всесоюз. конф. по химии и технол. редких щелочных элементов : тез. докл. М. : Наука, 1977. С. 101–102.
14. Захаров М. Е. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М. : Металлургия, 1978. 296 с.
15. Трунин А. С., Гаркушин И. К., Дибиров М. А. Об образовании твердых растворов в системах с участием молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных элементов // Совершенствование процессов нефтепереработки и нефтехимии : сб. науч. тр. Куйбышев : Авиац. ин-т, 1982. С. 114–120.
16. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. 328 с.
17. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещатина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей : в 2 т. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с. ; Т. 2. 585 с.
18. Коршунов В. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. М. : Металлургия, 1979. 182 с.
19. Гаркушин И. К. Физико-химические основы получения составов различного назначения на основе диаграмм состояния // Перспективы использования физико-химического анализа для разработки технологических процессов и методов аналитического контроля, химического и фармацевтического производств : тез. докл. республ. конф. : в 2 ч. Пермь : ПГУ, 1985. Ч. 1. С. 86.
20. Егорцев Г. Е. Фазовые равновесия в системах из фторидов и бромидов щелочных металлов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2007. 24 с.
21. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. 392 с.
22. Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М., Данилушкина Е. Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 148 с.
23. Бергман А. Г., Домбровская Н. С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва, 1929. Т. LXI, вып. 8. С. 1451–1478.
24. Трунин А. С., Гаркушин И. К., Штерг Г. Е. Исследование четверной взаимной системы $\text{K, Ca} \parallel \text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22, вып. 12. С. 3338–3341.
25. Трунин А. С., Мифтахов Т. Т., Гаркушин И. К., Гасаналиев А. М., Воловик Ю. И. Термический анализ



- системы Na,K,Ca||MoO₄,WO₄ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22, вып. 6. С. 651–653.
26. Трунин А. С., Гаркушин И. К., Штер Г. Е. Изучение химического взаимодействия в четверной взаимной системе Na,Ca||Cl,MoO₄,WO₄ конверсионным методом // Укр. хим. журнал. 1978. Т. 44, вып. 5. С. 456–45.
27. Garkushin I. K., Trunin A. S., Shter G. E., Gassanaliyev A. M. Use of DTA the investigation of five componental reciprocal system Na, K, Ca||Cl, MoO₄, WO₄ by means of conversional method // Fifth Intern. Conf. on Thermal Analysis. Kyoto, August 1977. Kyoto, 1977. P. 519–521.
28. Посыпайко В. И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем. М.: Наука, 1978. 255 с.

Formation of Continuous Series of Solid Solutions in Salt Systems

I. K. Garkushin, M. V. Chugunova,
A. V. Burchakov, S. N. Milov

Ivan K. Garkushin, ORCID 0000-0001-6038-8519, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russia, gik49@yandex.ru

Marina V. Chugunova, ORCID 0000-0002-2045-6684, Medical University "REAVIZ", Samara, 227, Chapaevskaya Str., Samara, 443001, Russia, zave-marina@yandex.ru

Alexander V. Burchakov, ORCID 0000-0002-3202-3405, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russia, turnik27@yandex.ru

Sergey N. Milov, ORCID 0000-0001-8531-5885, graduate student, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russia, milov_sergei@mail.ru

Formation of continuous series of solid solutions in ternary and more component systems (reciprocal systems) without extremum in liquidus of binary systems, consist of metals, oxides, salts has been devoted to a considerable number of works. Solid solutions are solid two- or multicomponent homogeneous systems of variable composition (for example, type A_xB_{1-x}), in which atoms or ions of components, mixing in different ratios (0 < x < 1), form a common crystal lattice, characteristic of one of components. Systems in which the isostructural components are composed, as a rule, form a continuous series of solid solutions because of unlimited solubility in the solid state. The quantity x in this case is not limited to. The region of existence of bounded (boundary) solid solutions (solubility is limited) on the phase diagram has concentration limits that depend on temperature. The theoretical analysis of the conditions for the formation of continuous series of solid solutions in n-component systems (three or more component ones) depending on the formation of binary solid solutions in n-1 systems is given in this paper. Specific examples of systems including molybdates, tungstates, halides of alkaline and alkaline-earth elements are given.

Key words: continuous series of binary solid solutions, ternary system, multicomponent system, molybdates, tungstates, halides of s¹- and s²-elements.

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the basic part of the state task of the Samara State Technical University (project no. 4.5534.2017 / 8.9).

Образец для цитирования:

Гаркушин И. К., Чугунова М. В., Бурчаков А. В., Милов С. Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в солевых системах // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 3. С. 268–277. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-268-277

Cite this article as:

Garkushin I. K., Chugunova M. V., Burchakov A. V., Milov S. N. Formation of Continuous Series of Solid Solutions in Salt Systems. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 3, pp. 268–277 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-268-277