

УДК 546.683'131

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ОБМЕННОГО РАВНОВЕСИЯ ВО ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ ВЫТЕСНЕНИЯ

 $Ga^{3+}, Tl^+, Ga, Tl/Cl$ и $In^{3+}, Tl^+, In, Tl/Cl$

© 2004 г. Ю.П.Афиногенов

Воронежский государственный университет

Методом ДТА исследовано взаимодействие в тройных взаимных системах вытеснения $Ga^{3+}, Tl^+, Ga, Tl/Cl$ и $In^{3+}, Tl^+, In, Tl/Cl$ с целью выяснения влияния образующихся в ходе реакций комплексных соединений $TlGaCl_4$, $GaGaCl_4$, In_3InCl_6 и Tl_3InCl_6 на состояние обменного равновесия. Показано, что устойчивость комплексного соединения $TlGaCl_4$ по отношению к галлию (первая система) в значительной степени способствует отслаиванию последнего в чистом виде в определенной области квадрата состава. Адигональный разрез $TlGaCl_4$ -Ga является стабильным. Во второй взаимной системе неустойчивость соединений по отношению к металлам, особенно, соединения In_3InCl_6 , не позволяет провести со стороны металлов стабильные адигональные сечения. Однако были найдены адигональные разрезы, отвечающие солевым квазибинарным системам, позволяющие триангулировать квадрат состава системы.

Многочисленный теоретический и экспериментальный материал свидетельствует о том, что необратимый ход реакций вытеснения во взаимных системах сопровождается, как правило, практически полным отсутствием взаимодействия между веществами, составляющими стабильную пару А-ВХ и боковые смешанные бинарные системы типа соль-металл АХ-А, ВХ-В (рис.1). Из этого следует, что вид фазовых диаграмм тройных смешанных систем АХ-А-ВХ и А-ВХ-В, образовавшихся в результате сечения фазовой диаграммы тройной взаимной системы вытеснения стабильным диагональным разрезом А-ВХ, вполне будет определяться видом фазовых диаграмм ограничивающих их бинарных систем (две из них – с полным расслоением). Фазовые диаграммы всех политермических разрезов, проведенных из вершин треугольников А и ВХ на противоположающую сторону также представляют собой системы с полным расслоением.

Если, таким образом, триангуляция квадрата состава взаимной системы проводится одной из диагоналей, то она называется диагональной. В подобных системах взаимодействующие вещества каких-либо новых химических соединений между собой не образуют, а если и образуют, то они не влияют на изменение одностороннего смещения равновесия системы.

Однако возможны случаи (при нестабильных диагональных разрезах), когда в боковых системах квадрата состава между солями образуются устойчивые комплексные соединения, которые с одним

или двумя металлами противоположащей стороны квадрата состава не взаимодействуют и образуют обычные бинарные системы (рис.2а,б). Естественно, что эти соединения будут возникать и в ходе вторичных актов взаимодействия исходных солей с образующимися в процессе реакции вытеснения (первичные акты) солями – продуктами реакции. Они могут существенно повлиять на состояния обменного равновесия, которое в ряде случаев может определяться их стехиометрическим составом: избыток исходных ве-

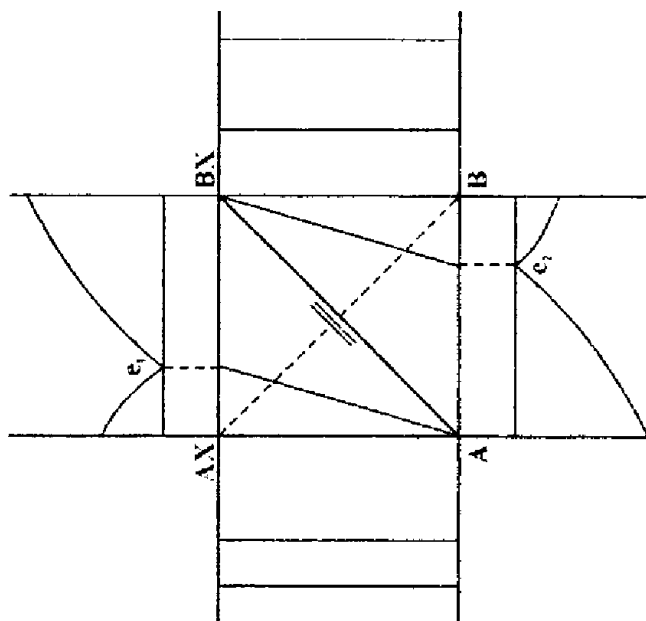


Рис.1. Развернутая плоскостная диаграмма тройной необратимо-взаимной системы вытеснения $AX+B=BX+A$.

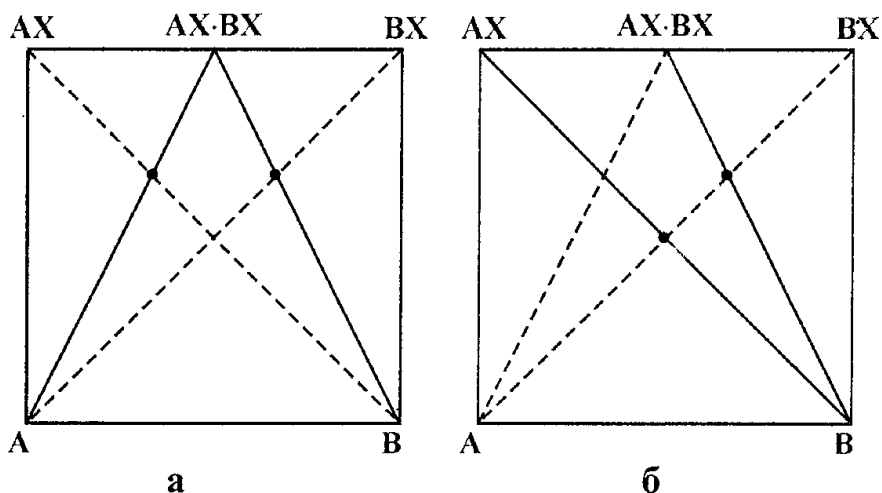


Рис.2. Триангуляция тройных систем вытеснения: а) по диагональному типу; б) по смешанному диагонально-диагональному типу.

ществ относительно состава этих соединений на процесс вытеснения никакого влияния не оказывает.

Тогда триангуляция квадрата состава подобных взаимных систем может быть проведена по этим соединениям (рис.2а). Эти сечения называются диагональными, как и сами взаимные системы. Возможны случаи триангуляции диагональным и диагонально-диагональным разрезам, т.е. – по смешанному диагонально-диагональному типу (рис.2б). Исследования подобных систем вносят определенный вклад в теорию физико-химического анализа, подтверждая выводы академика Н.С.Курнакова о том, что химическая диаграмма позволяет рассматривать все явления, протекающие в системах, не изолированно друг от друга, а во всей их полноте и взаимной связи друг с другом. Получаемые результаты являются теоретическим обоснованием разнообразных металлургических процессов.

Нами изучено влияние комплексообразования на состояние обменного равновесия в тройных взаимных системах вытеснения $\text{Ga}^{3+}, \text{Tl}^+, \text{Ga}, \text{Tl} // \text{Cl}$ и $\text{In}^{3+}, \text{Tl}^+, \text{In}, \text{Tl} // \text{Cl}$. Методом дифференциально-термического анализа был исследован ряд диагональных и диагональных разрезов квадратов состава этих систем.

Исходные вещества загружались в сосуды Степанова, которые затем вакуумировались. Расплавы нагревались до 450°C (первая система) и 600°C (вторая система), перемешивались в течение двух часов. После установления равновесия записывались кривые охлаждения.

Система $\text{Ga}^{3+}, \text{Tl}^+, \text{Ga}, \text{Tl} // \text{Cl}$. Квадрат состава (рис.3) ограничен бинарными солевой, металлической и смешанными системами [1-4].

Диагональный разрез $\text{GaCl}_3\text{-Tl}$, диагональные разрезы $\text{TlGaCl}_4\text{-Tl}$, $\text{GaGaCl}_4\text{-Tl}$, TlCl-GaGaCl_4 являются нестабильными.

Составам диагонального разреза $\text{GaCl}_3\text{-Tl}$, отвечающим конверсионным точкам 1, 2 и 3, соответственно, соответствуют реакции $4 \text{GaCl}_3 + 2 \text{Tl} = 2 \text{TlGaCl}_4 + \text{GaGaCl}_4$; $4 \text{GaCl}_3 + 3 \text{Tl} = 3 \text{TlGaCl}_4 + \text{Ga}$ и $\text{GaCl}_3 + 3 \text{Tl} = 3 \text{TlCl} + \text{Ga}$, равновесия которых необратимо смещены вправо. Составу точки 4 (пересечение диагонального и диагонального разрезов) отвечает реакция $\text{TlGaCl}_4 + 3 \text{Tl} = 4 \text{TlCl} + \text{Ga}$, также идущая необратимо и свидетельствующая о неустойчивости комплексного соединения TlGaCl_4 по отношению к таллию

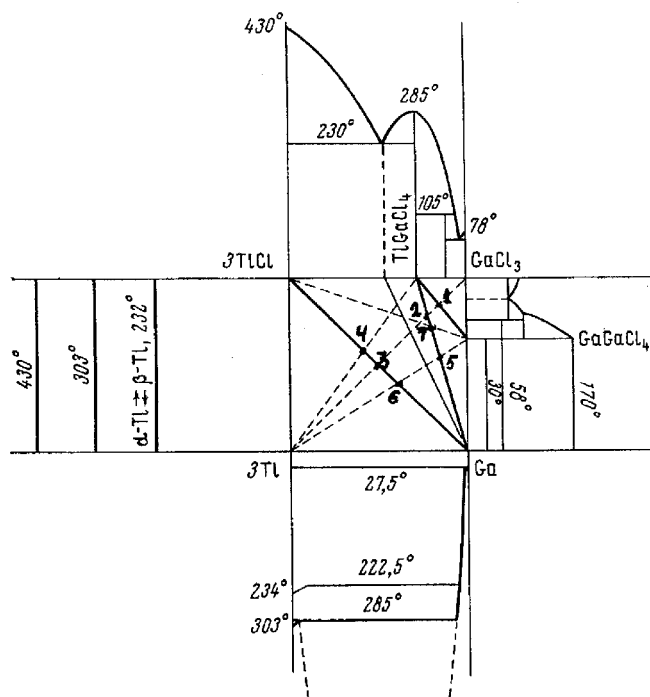


Рис.3. Развернутая проекция пространственной диаграммы тройной взаимной системы вытеснения $\text{Ga}^{3+}, \text{Tl}^+, \text{Ga}, \text{Tl} // \text{Cl}$ (диагонально-диагональный тип).

Комплексное соединение GaGaCl_4 также нестабильно по отношению к таллию, о чем свидетельствует вытеснение галлия таллием с образованием более прочного комплексного соединения TlGaCl_4 по реакции $\text{GaGaCl}_4 + \text{Tl} = \text{TlGaCl}_4 + \text{Ga}$ (конверсионная точка 5) и более глубоко идущий процесс $\text{GaGaCl}_4 + 4\text{Tl} = 4\text{TlCl} + 2\text{Ga}$ (конверсионная точка 6).

Взаимодействие TlCl с GaGaCl_4 представляет собой реакцию взаимного обмена, приводящую к образованию более устойчивого комплексного соединения TlGaCl_4 , а, следовательно, к смещению обменного равновесия в правую сторону: $\text{GaGaCl}_4 + \text{TlCl} = \text{TlGaCl}_4 + \text{GaCl}$. В силу своей неустойчивости при низких температурах монохлорид галлия диспропорционирует по реакции: $4\text{GaCl} = \text{GaGaCl}_4 + 2\text{Ga}$. Суммируя оба процесса, для точки конверсии 7 получим следующее уравнение реакции: $3\text{GaGaCl}_4 + 4\text{TlCl} = 4\text{TlGaCl}_4 + 2\text{Ga}$.

Диагональный разрез $\text{TiCl}_4\text{-Ga}$ и адиагональный разрез $\text{TiGaCl}_4\text{-Ga}$ представляют собой обычные смешанные бинарные системы с полным расслаиванием солевой и металлической фаз.

Таким образом, в данной взаимной системе из двух комплексных соединений TlGaCl_4 (т.пл. 285°C) и GaGaCl_4 (т.пл. 170°C) более прочным является первое соединение, в направлении образования которого при взаимодействии GaCl_3 , GaGaCl_4 с таллием и TlCl с GaGaCl_4 смещается равновесие реакций. Устойчивость соединения TlGaCl_4 по отношению к Ga (стабильный адиагональный разрез), а также – полное отсутствие взаимодействия в боковой системе GaGaCl_4 -Ga приводит к отслаиванию чистого металлического галлия при взаимодействии любых исходных составов, попадающих в область стабильного треугольника Ga-TlGaCl₄-GaGaCl₄. Точно также, отсутствие взаимодействия галлия с хлористым таллием, как и с TlGaCl_4 , приводит к тому же результату, если исходные составы находятся в области стабильного треугольника TlCl-Ga-TlGaCl₄.

Триангуляция квадрата состава (рис.3) диагональным и двумя адиагональными сечениями приводит к выявлению четырех простых тройных систем с расслаиванием: одной – солевой и трех – смешанного типа (две соли-металл, два металла-соль).

Система $\text{In}^{2+}, \text{Tl}^{+}, \text{In}, \text{Tl}/\text{Cl}$. Квадрат состава (рис.4) ограничен бинарными солевой, металлической и смешанными системами [5-10].

В отличие от предыдущей системы, являющейся необратимо-взаимной, данная система является обратимо-взаимной с большим смещением равновесия в сторону вытеснения индия. Таким образом, диагональный разрез TlCl-In является более стабильным, чем разрез $\text{InCl}_3\text{-Tl}$.

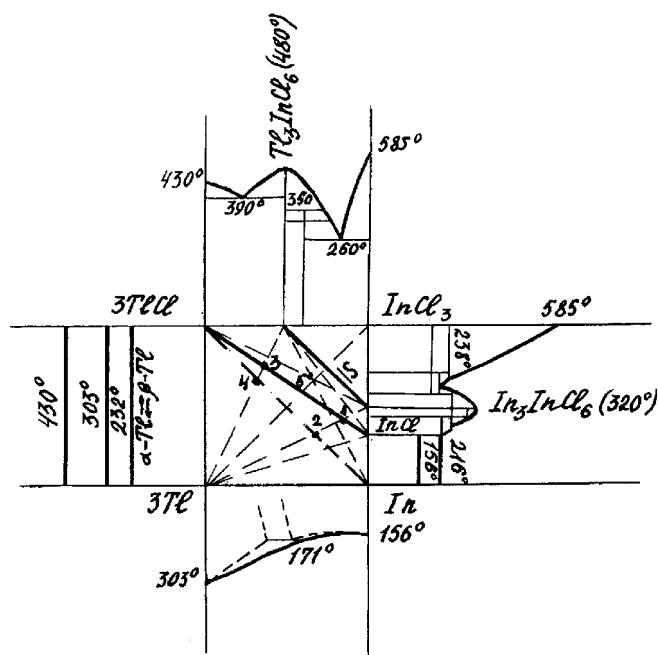


Рис.4. Развернутая проекция пространственной диаграммы тройной взаимной системы вытеснения $\text{In}^{3+}, \text{Tl}^+, \text{In}, \text{Tl} // \text{Cl}$.

Все диагональные разрезы и адиагональные разрезы, исходящие из вершин квадрата состава, отвечающих металлам, на стехиометрические составы, соответствующие комплексным соединениям Tl_3InCl_6 (т.пл.480°C) и In_3InCl_6 (т.пл.320°C) в бинарных системах TlCl-InCl_3 и $\text{InCl}_3\text{-In}$, являются нестабильными. И первое, и второе соединение в особенности, являются неустойчивыми по отношению к металлам. Поэтому отнести эту взаимную систему к адиагональной по этому типу триангуляции не представляется возможным. Для составов конверсионных точек 1 и 2 можно написать следующие обменные равновесия с большим смещением процессов вправо: $\text{In}_3\text{InCl}_6 + 2\text{Tl} = 2\text{TlCl} + 4\text{InCl}$, $\text{In}_3\text{InCl}_6 + 6\text{Tl} = 6\text{TlCl} + 4\text{In}$.

Для составов конверсионных точек 3 и 4 равновесия будут выглядеть следующим образом: $\text{Ti}_3\text{InCl}_6 + 2\text{Ti} = 5\text{TiCl} + \text{InCl}$ и $\text{Ti}_3\text{InCl}_6 + 3\text{Ti} = 6\text{TiCl} + \text{In}$. Причем, равновесие последней реакции в значительно большей степени будет смещено влево.

Вместе с тем, в изученной системе имеются диагональные разрезы, не исходящие из вершин квадрата состава, отвечающих металлам (как в предыдущей системе). Это разрезы $\text{Tl}_3\text{InCl}_6 - \text{In}_3\text{InCl}_6$ и $\text{TlCl} - \text{InCl}$, представляющие собой квазибинарные солевые системы. Именно они, будучи диагональными, позволяют триангулировать квадрат состава на ряд соподчиненных систем, хорошо видных на рис.4. Это – простая тройная солевая, тройная солевая взаимная и тройная взаимная система типа соль-металл. Солевая взаимная система $\text{In}_3\text{InCl}_6 + 3\text{TlCl} = \text{Tl}_3\text{InCl}_6 + 3\text{InCl}$ является обратимо-взаимной, но в ней равновесие практически одно-

сторонне смещено вправо, т.е. в сторону образования более прочного комплексного соединения Tl_3InCl_6 . Оно же в значительной степени стимулирует смещение равновесия вправо и в рассмотренной тройной взаимной системе вытеснения. Например, составу, соответствующему конверсионной точке 5 отвечает реакция $2InCl_3 + 3Tl = Tl_3InCl_6 + In$.

Таким образом, данную взаимную систему можно отнести к новому типу адиагональных систем, когда триангуляция проводится разрезами, отвечающими солевым квазибинарным системам.

Обратная реакция между $TlCl$ и индием ограничивается образованием в качестве продуктов таллия и монохлорида индия в рамках квазивзаимной системы вытеснения $TlCl + In = InCl + Tl$ и до образования комплексного соединения In_3InCl_6 не доходит. Причем равновесие в этой системе практически полностью смещено влево. Полнота вытеснения индия из монохлорида индия таллием достигает 98,5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.И., Цимбалит В.В. // Ж.неорг.химии. 1964. в.9.С.1676.
2. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. 1962. С.553.
3. Палкин А.П., Острикова Н.В. // Ж.неорг.химии. 1964. в.9. С.2043.
4. Палкин А.П., Палюра И.П. // Ж.неорг.химии. 1960. в.5. С.160.
5. Палкин А.П., Вигутова Т.Н., Глотова Л.И. // Ж.неорг.химии. 1963. в.3. С.253.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат. 1962.
7. Палкин А.П., Палюра И.П. // Ж.неорг.химии. 1960. в.5. С.160.
8. Clark R.I., Griswold E., Kleinberg I. // J.Amer.Chem. Soc. 1958. в.80. С.4764.
9. Палкин А.П., Острикова Н.В., Ларионова Т.Н. / Ж.неорг.химии. 1963. в.8. С.2566.
10. Федоров П.И., Малова Н.С. // Ж.неорг.химии. 1968. в.3. С.2534.