

Дуб

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г. Н. КАЩЕЕВ

H

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОКИСЛОВ
В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ
И СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1953 г.

Научный руководитель
доктор химич. наук
Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ

31499-
Авт.
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г. Н. КАЩЕЕВ

„ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОКИСЛОВ
В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ
И СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ“

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1953 г.

Растворимость окислов металлов в солях до сих пор не была предметом систематического изучения. Имеющиеся работы в большинстве случаев имели целью решение практических задач — подыскание наилучшего растворителя для того или иного окисла.

Работы, в которых вопрос о растворимости окислов трактуется с позиций физической химии, носят отрывочный характер или слишком неточны, для получения определенных выводов (работы Арндта, Ловенштейна, Заккура, Пти и др.). Наиболее полная работа — А. И. Беляева затрагивает вопрос о растворимости лишь в одном растворителе — криолите.

Интересно было проследить зависимость растворимости от температуры. Как известно, температурная зависимость растворимости при соответствующей обработке дает сведения о природе тех или иных растворов.

Получив эти данные, мы сопоставили их с закономерностями, которые следуют из общей теории растворов В. К. Семенченко. Наконец, было можно ответить на вопрос: идеальны ли растворы окислов в расплавах солей; и, если нет, то в какую сторону отклоняются от последних?

Эти исследования имеют и непосредственный практический интерес. Они важны и нужны для электрометаллургии, заводской и лабораторной практики.

Нами изучена растворимость окислов бария, кальция, цинка, магния, хрома и меди в хлоридах и сульфатах лития, натрия, калия при четырех температурах в интервале 900—1200°. Для хлорида лития вследствие сильной летучести исследование велось при более низких температурах 700—1000°.

Растворимость определялась изотермическим методом. Растворение велось в тигле, платиновом или никелевом, который помещался в другой, несколько больший, платиновый тигель.

Расплав соли с внесенным в него заведомо избыточным количеством окисла выдерживался в течение часа при определенной постоянной температуре; первые полчаса расплав непрерывно механически перемешивался и следующие полчаса отстаивался.

Судить о том, что внесенный окисел был в избытке, можно было по осадку на дне тигля. Время для отстаивания вполне достаточно, так как удельные веса окислов в 1,5—2 раза больше удельных весов солей. Осаждение всех окислов проходило довольно быстро.

Перемешивание расплава, если опыт шел в никелевом тигле, проводилось никелевой же мешалкой — провололочкой диаметром 2 мм, вставленной в фарфоровую трубочку, которая укреплена с помощью муфты на оси моторчика Уоррена, и платиновой провололочкой, если опыт шел в платиновом тигле.

После отстаивания расплава, содержащего окисел, из верхнего слоя отбирались одна за другой две пробы платиновыми ложечками, которые предварительно нагревались в печи, где стоял тигель. После охлаждения в эксикаторе над натровой известью и фосфорным ангидридом каждая ложечка с затвердевшим расплавом взвешивалась. Далее пробы по отдельности растворялись в дистиллированной воде, а ложечки после прокаливания и охлаждения взвешивались. Из разности весов ложечки с расплавом и пустой получалось количество отобранной пробы.

В растворах определялось содержание катиона окисла.

Для окиси бария были выполнены весовые определения. Барий определялся двукратным осаждением в виде сульфата как, в случае хлоридных расплавов, так и сульфатных. Кроме того, растворимость в расплавах хлоридов и при 1000° в расплаве сульфата лития была определена также объемным методом, обратным титрованием щелочью по фенолфталеину.

Расхождения в определениях растворимости BaO двух параллельных проб, как для объемных, так и для весовых, не превышало 4—5%. Следует отметить, что во всех наших опытах параллельные пробы отличались по весу в два раза одна от другой; это увеличивало расхождение результатов.

Содержание окиси кальция, растворившейся в расплавах солей-растворителей, находилось только весовым анализом. Кальций определялся в виде моногидрата оксалата.

Относительная ошибка в общем случае была не больше 5%.

Окись цинка определялась колориметрическим методом. Была использована реакция между ионом цинка и дифенилтиокарбазоном, в результате которой образуется окрашенный раствор комплексного соединения дитизоната цинка в четыреххлористом углероде. Интенсивность окраски замерялась на цветометре ЦЗ-А.

Относительная ошибка в общем случае не превышала также 5%. В некоторых определениях она достигала 20%.

Содержание окиси хрома (Cr_2O_3) также определялось колориметрическим методом. Дифенилкарбазид окисляется 6-ти валентным хромом. В результате этой реакции образуется растворимое в воде соединение, окрашивающее раствор в красно-фиолетовый цвет. Интенсивность окраски замерялась на цветометре ЦЗ-А.

Расхождение параллельных проб равно 6—10 %.

Растворимость окиси хрома количественно определена только в сульфатах. Для растворимости в хлоридах мы не получили однозначных результатов, так как для проведения реакции с дифенилкарбазидом необходимо было хром окислить до шестивалентного состояния персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра как катализатора.

Окисление же в отсутствии AgNO_3 персульфатом аммония, а также перекисью водорода, видимо, идет не полностью, поэтому и не получается однозначных результатов.

Колориметрический метод был применен также при определении растворимости окиси магния. Из описанных в литературе колориметрических методов определения магния мы испробовали методы, основанные на применении хинализарина и титанового желтого. Реакция с титановым желтым более чувствительна, хотя и она позволила получить только ориентировочные данные о порядке растворимости окиси магния; тем не менее температурная зависимость растворимости оказалась достаточно охарактеризованной.

Растворимость окислов меди (окиси и закиси) определялась электролитическим методом.

Опыты проводились в атмосфере азота, предварительно очищенного от влаги, кислорода и углекислоты. Азот пропусклся через ряд поглотителей. Однако, нельзя сказать, что полностью исключается попадание кислорода, углекислоты, влаги (воздуха) в печь, так как она не имела герметической крышки.

Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, помещаемой между стенок двух тиглей; сильное действие расплавов, содержащих основные окислы, на платину не позволяло помещать термопару в расплав.

Для получения температур 900 и 1000° мы применяли тигельные печи ТГ-1, имеющие узкое и глубокое рабочее пространство (что уменьшало градиент температуры в месте, где стоял тигель) и снабжены дилатометрическим терморегулятором.

Термостатирование печей типа ТГ-1 по данным, приведенным в их технических условиях, достигается с точностью $\pm 10^\circ$ при температурах 900—1000°. Мы же не наблюдали в течение опыта колебаний стрелки милливольтметра (завода Эталон, 18 мв, с зеркальной шкалой), к которому присоедине-

на термopара. Вероятно, что точность термостатирования была несколько больше $\pm 10^\circ$.

Температуры 1100° и 1200° получали в силитовой печи с таким же рабочим пространством, как у печей ТГ-1. Термостатирование силитовой печи осуществлялось вариатором от руки и точность его была, повидимому, такой же, как при термостатировании терморегулятором, так как в течение опыта мы также не наблюдали колебаний стрелки милливольтметра.

Растворимость окислов бария и кальция определялась в никелевой посуде, из-за сильной агрессивности расплавов солей-растворителей, содержащих щелочно-земельные окислы, а меди, магния, цинка и хрома в платиновой. Растворы последних окислов в расплавах солей — растворителей менее агрессивны или по причине малой растворимости окисла или его слабо щелочного характера.

Соли — хлориды и сульфаты щелочных металлов (Li, Na, K) марок х. ч. или ч. д. а. перекристаллизовывались и сушились при 150° в сушильном шкафу, а затем прокаливались.

Хлористый литий после перекристаллизации во избежание гидролиза при обезвоживании смешивался с хлористым аммонием и постепенно нагревался вплоть до температуры плавления.

Окислы бария, магния, хрома, меди (окись и закись) получались нами и анализировались. Окислы цинка и кальция имелись в лаборатории и после их анализа были использованы в работе.

Было учтено, что свойства окислов в значительной мере зависят от температуры, при которой они получены. Как правило, окисел, полученный при более высокой температуре, менее активен, чем тот же окисел, полученный при более низкой температуре. Самая высокая температура 1000° — была при получении окиси бария. Остальные получались при более низких температурах. Для большей сравнимости результатов все окислы перед употреблением прокаливались в течение 30 минут при 1000° , как это делалось при получении окиси бария.

Как уже указывалось во всех случаях при проведении опытов, окисла брались в избытке по сравнению с определяемой растворимостью его в соли. Но необходимо было убедиться, что твердая фаза, насыщающая расплав, действительно представляет собой окись. С этой целью были рассчитаны тепловые эффекты реакции обмена * $2MeCl + Me'O = Me_2O + 2Me'Cl_2$ и $Me_2SO_4 + Me'O = Me_2O + Me'SO_4$ при 18° , т. е. «условные»

* Подчеркиваем, что говоря о реакции обмена, мы ни в какой мере не касаемся вопроса о существовании молекул тех или иных веществ в расплаве, в жидкости, но имеем в виду только твердые фазы, получающиеся из расплава.

тепловые эффекты. Как показали многочисленные исследования диаграмм плавкости безводных взаимных систем, реакции обмена между солями в подавляющем большинстве случаев направлены в сторону выделения теплоты. Согласно такому расчёту обмен оказывается возможным лишь между окисью бария и хлоридом и сульфатом лития. Для остальных солей — растворителей и окиси бария, а также для всех остальных окислов при растворении их во всех солях — растворителях согласно расчету теплового эффекта реакция обмена не должна идти. Во всех этих случаях реакции обмена сопровождаются поглощением тепла (положительные «условные» тепловые эффекты).

Однако, и для конденсированных систем (к которым относятся расплавы солей и твердые фазы, находящиеся с ними в равновесии) тепловой эффект не дает полного основания для суждения о направлении реакций, причем, как показано Н. К. Воскресенской, тепловой эффект реакции обмена при температуре кристаллизации расплава дает еще меньшее основание, чем «условный». Ею же продемонстрировано на примере нескольких реакций обмена между солями, что изобарные потенциалы и тепловые эффекты этих реакций с повышением температуры могут изменяться в противоположных направлениях.

Поэтому для уверенного суждения о направлении реакций обмена следовало бы рассчитать непосредственно изменения изобарного потенциала при реакциях обмена. Однако, отсутствие данных по теплоемкости окислов лития, натрия, калия, а также для ряда солей, участвующих в реакциях (например для Na_2SO_4), не позволяет провести такие расчеты ни для одной из реакций.

Против того, что идет реакция обмена $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{BaO} = \text{BaSO}_4 + \text{Li}_2\text{O}$, говорят отношения величин растворимостей: сульфат бария растворяется в расплавах солей, немного больше, чем окись бария. Например, в эвтектической точке системы $\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{Cl}_2$ (квазибинарного стабильного сечения соответствующей взаимной системы), содержится 12,1 мол. % BaSO_4 . При 1000° в Li_2SO_4 растворяется около 5, а при 1200° — около 10 мол. % BaO . По данным А. М. Беляева окислы натрия и калия (другие щелочные окислы им не исследовались) в криолите растворимы лишь немного меньше, чем окислы щелочно-земельных металлов; тот же вывод получается, если мы применим к рассматриваемой реакции точку зрения, развиваемую А. П. Палкиным о том, что реакции обмена направляются в сторону образования наиболее тугоплавкого вещества: окись бария является наиболее тугоплавким из всех компонентов реакций обмена.



1923 860 1580 1700°

Экспериментальные данные также говорят скорее об отсутствии обмена. Если предположить, что образующийся при растворении BaO в сульфате лития BaSO₄, выпадает в осадок, то, проведя объемное определение щелочности отобранной пробы расплава, а затем после титрования определив барий в виде сульфата, можно по соотношению количества бария, найденному обоими методами, сделать вывод о наличии обмена.

Обмен есть, если содержание окиси бария, найденное объемным методом, больше, чем найдено весовым, через BaSO₄. В этом случае можно заключить, что BaO в виде BaSO₄ уходит из расплава в твердую фазу.

Однако, проведенные нами определения содержания бария в расплаве Li₂SO₄ при 1000° показали, что количества BaO, найденные объемным и весовым методами, различаются лишь в пределах ошибки определений. Следовательно, обмена нет; тот же вывод мы получили из микроскопических исследований, затвердевших растворов окиси бария в сульфате лития и твердой фазы, насыщающей расплав Li₂SO₄.

Проведенные нами с этой же целью рентгенографические исследования не дали положительных результатов. Окись бария энергично поглощает влагу и углекислоту из воздуха и поэтому для получения рентгенограмм нужно было исследуемые образцы набивать в тонкостенные кварцевые капилляры. Таким путем не было получено удовлетворительных снимков, они получались с очень слабыми спектрами линий при экспозиции от 30 до 120 часов. Попытка получить снимки с образцов расплавов не в капиллярах, а нанесением их с помощью спиртового раствора коллодия на стеклянный волосок также не привела к положительному результату, так как коллодий не предохраняет вещества от взаимодействия с воздухом.

В результате определений растворимостей окислов оказалось, что наибольшей растворимостью обладает окись бария во всех солях-растворителях, затем следуют в порядке убывающей растворимости окислы Ca, Zn, Mg, Cr.

Определяя содержание в расплаве окиси меди, а также закиси, мы должны иметь в виду, что наши препараты всегда содержат оба окисла. Например, ~~сплошь~~ препарат окиси меди после прокалывания ее в течение 30 минут при 1000° содержал 2 вес. % Cu₂O, препарат Cu₂O — 27,07 вес. % CuO. При внесении того и другого препарата происходило растворе-

ние обоих окислов и, возможно, что достигалось насыщение расплава соли-растворителя обоими окислами.

Для всех изученных окислов наблюдается увеличение растворимости с повышением температуры.

По величине растворимости окислы резко отличаются один от другого. Если максимальная растворимость ВаО 10 мол. %, то СаО — 3,5, СuО — 2,43; ZnО — 0,17 и Cr₂O₃ — 0,0091 мол. %.

Замена одного растворителя другим имеет меньшее значение, чем природа самого окисла. Влияние температуры также играет подчиненную роль.

Сопоставление растворимостей окислов с величинами энергий решеток показывает, что растворимость изменяется параллельно энергиям решеток окислов. Эти соотношения согласуются с найденными А. И. Беляевым для растворимости окислов в криолите.

Значения энергий решеток (экспериментальные, по циклу Борна): ВаО — 750; СаО — 830, MgО — 940; (по Ван-Аркелю) СuО — 957; ZnО — 970, Cr₂O₃ — 3627. В том же порядке в ряду ВаО, СаО, MgО и ряду СuО, ZnО, Cr₂O₃, уменьшаются растворимости в одной и той же соли. Небольшие отклонения имеются для окислов с близкими энергиями решеток MgО и ZnО; напомним, что для MgО значения растворимостей, найденные нами, в большинстве случаев имеют характер ориентировочных. С увеличением энергии решеток растворимость уменьшается.

Подобная зависимость растворимости от энергии решетки не является общим фактом; попытки связать непосредственно эти две величины математически не привели к положительному результату. Связь между энергией решетки и растворимостью в общем случае более сложная.

Это было показано В. К. Семенченко на примере галогенидов металлов первой группы периодической системы.

Наиболее общая теория растворимости дана В. К. Семенченко на основе уравнения Больцмана о распределении вещества между двумя средами, т. е. с помощью статистической функции. Окончательное уравнение растворимости имеет вид:

$$C'_1 = \frac{C''_1 e^{-\frac{\Delta}{KT}}}{1 + \left(e^{-\frac{\Delta}{KT}} - 1\right) C''_1}, \text{ где}$$

C'_1 и C''_1 — мольные доли,

$$\Delta = (\psi'_1 - \psi''_1) - (\psi'_2 - \psi''_2)$$

- $(\psi'_1 - \psi''_1)$ — разность потенциальной энергии первого компонента в первой и второй фазе,
 $(\psi'_2 - \psi''_2)$ — тоже для второго компонента,
 T — абсолютная температура,
 e — основание натуральных логарифмов,
 K — постоянная Больцмана.

Согласно этому уравнению, растворимость одного и того же вещества в разных растворителях определяется соотношением потенциальных энергий растворителя и растворенного вещества, а потенциальные энергии зависят от реакции частиц вещества на молекулярное поле, что для ионов определяется обобщенными моментами $\mu = \frac{z}{r}$. Из уравнения следует, что растворимость данного вещества в различных растворителях тем больше, чем ближе обобщенные моменты ионов растворяемого вещества и растворителя. Наши данные удовлетворяют этим выводам и хорошо объясняются с точки зрения изложенной теории. В следующей таблице 1 мы приводим обобщенные моменты катионов, входящих в окислы, и те же величины для катионов растворителей.

Таблица 1

Обобщенные моменты катионов окислов и солей

Катионы окислов	μ	Катионы солей	μ
Ba ⁺²	1,398	Li ⁺¹	1,282
Ca ⁺²	1,886	Na ⁺¹	1,020
Cu ⁺²	2,439	K ⁺¹	0,752
Zn ⁺²	2,410		
Mg ⁺²	2,564		
Cr ⁺³	4,62		
Cu ⁻¹	1,042		

Возрастание растворимости всех окислов при переходе от хлорида или сульфата калия, к хлориду или сульфату натрия и к хлориду или сульфату лития, объясняется приближением обобщенного момента катиона соли к обобщенному моменту катиона окисла. Приведенные соотношения иллюстрируются фиг. 1 и фиг. 2. На первой даны растворимости окислов Ba, Ca, Cu при 900° в расплавах сульфатов лития и натрия в функции обобщенного момента катиона соли.

Данные для окиси цинка на этой фигуре не нанесены, так как величины растворимости ее настолько малы, что кривая почти сливается с осью ординат. Но эта кривая лежит ниже

кривой окиси меди; еще ниже лежит кривая растворимости окиси хрома.

На фиг. 2 дана такая же зависимость для окислов Ва, Са, Zn при 900° в расплавах трех хлоридов.

Из приводимых соотношений становится ясным, почему фториды являются лучшими растворителями для окиси магния, чем хлориды (что было показано рядом авторов экспери-

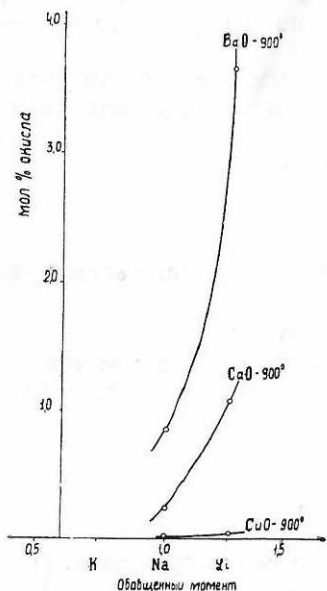


Рис. 1

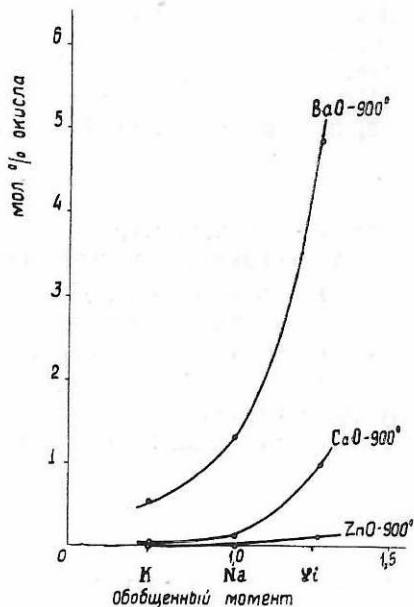


Рис. 2

ментально); обобщенный момент фтор иона — 0,752 ближе к таковому иона кислорода — 1,5, и к обобщенному моменту Mg, чем обобщенный момент Cl' — 0,552.

Вопрос о том, почему сульфаты являются в отношении окислов худшими растворителями, чем хлориды с тем же катионом, хотя обобщенный момент SO_4'' — 0,976 (считая, что радиус SO_4'' равен 2,05), ближе к таковому иона кислорода, требует особого рассмотрения.

Можно отметить, что соли типа $MeSO_4$ весьма часто нельзя ставить в один ряд с солями типа MeX (X — галоид). Но сульфаты образуют в зависимости от катионов такой же ряд, как и хлориды. Возможно, что при сопоставлении сульфатов с хроматами могут быть найдены те же зависимости

растворимости от обобщенных моментов анионов, как и для галогенидов.

Мы уже отмечали, что растворимость окислов увеличивается с повышением температуры. Это указывает, как следует из уравнения Вант-Гоффа, что последняя теплота растворения (теплота растворения в насыщенном растворе) положительна, т. е. соответствует поглощению тепла.

Так как растворение окислов в солях сопровождается поглощением тепла, то должна возрастать энтропия. Однако, нет никаких данных, чтобы учесть в нашем случае это возрастание.

Мы не могли применить к полученным результатам уравнение, выведенное А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским.

$$nRT \ln a = \lambda + T\Delta S.$$

где: a — активность,
 ΔS — изменение энтропии,
 n — число ионов, образующихся из данного вещества,
 λ — теплота растворения

потому, что неизвестны не только ΔS , но и λ .

Наиболее ясные сведения о характере растворов можно получить из сравнения кривых растворимости с идеальными, отвечающими уравнению Шредера.

$$\lg X = \frac{L(T - T_A)}{4,575 \cdot T \cdot T_A}$$

где: L и T_A — теплота и абсолютная температура плавления насыщающего вещества,
 T — абсолютная температура при которой рассматривается растворимость.

Из-за отсутствия в литературе данных по теплотам плавления окислов, мы вынуждены были применить уравнение Шредера в форме, которая не требует знания этих величин:

$$\lg X = -\frac{a}{T} + b$$

Если раствор идеален, то $\lg X = f\left(\frac{1}{T}\right)$ — прямая, т. е. a сохраняет при всех температурах постоянное значение, равное $\frac{L}{4,575}$

Выразив $\lg X$ в функции $1/T$, мы получили для всех окислов и для всех солей — растворителей кривые, обращенные выпуклостью в сторону оси $\lg X$.

Отклонения от прямой могут быть вызваны изменением теплоты плавления окислов с температурой, согласно равенству:

$$\frac{dL}{dT} = C_{\text{распл.}} - C_{\text{тв.}}$$

вследствие различия теплоемкостей расплавленного и твердого окислов; отклонения могут быть связаны также с отклонениями растворов окислов в расплавах от идеальных растворов. Последнее значит, что расплавы окислов смешиваются с расплавами солей с тепловыми эффектами.

С целью оценок отклонений мы рассчитали графически $a = -\text{tg}\theta$ в отдельных точках ряда кривых. Эти расчеты в нашем случае весьма приближенны, хотя бы потому, что кривые строились всего по четырем точкам.

По равенству $a = \frac{L}{4,575}$ можно, таким образом, найти L . Мы ограничились определением $\text{tg}\theta$, абсолютные значения которых пропорциональны величинам L .

$$\left(\frac{L}{4,575} = -\text{tg}\theta \right).$$

В результате этих оценок оказалось, что L изменяется с заменой одного растворителя на другой при одной и той же температуре. Следовательно, непрямолинейный ход политерм $\lg X = f(1/T)$ вызван изменением L с температурой, которое обусловлено не только различием теплоемкостей твердого и расплавленного окисла, но также и неидеальностью растворов. С повышением температуры L увеличивается, очевидно, стремясь к значению, отвечающему теплоте плавления окисла, соответственно приближению растворов к идеальным. При более низких температурах к теплоте плавления прибавляется слагаемое, отвечающее теплоте смешения расплава окисла с расплавом соли.

Так как L с понижением температуры уменьшается, то это слагаемое отрицательно, т. е. смешение расплавов сопровождается выделением тепла. Абсолютные значения этого слагаемого возрастают при понижении температуры. Это указывает на сольватацию.

Хотя в жидкостях можно говорить только о ближнем порядке, тем не менее структура жидкости близка к таковой твердых тел, из которых она получается. В особенности эта близость должна сохраняться в расплавленных солях, благодаря ионам, создающим сильные поля. При растворении окислов расплав продолжает в общем сохранять структуру солей — растворителей. Ионы окисла — катион и кислород — замещают соответствующие ионы солей. Это замещение не может не вы-

звать некоторых местных искажений структуры, поскольку размеры ионов окислов и соли различны.

Совокупность всех этих нарушений и дает то слагаемое в теплоте растворения, которое соответствует сольватации. Этот эффект больше по абсолютной величине при растворении в LiCl, чем в NaCl или KCl.

Выделение теплоты при смешении расплавов указывает, что в растворах, которые получают при растворении окислов в расплавах, имеется по терминологии Н. С. Курнакова, тенденция к образованию соединений, а это и есть сольватация. Иными словам в растворах ионы окислов имеют ближайшими соседями ионы соли, т. е. что в растворах нет скоплений ионов окислов — сиботаксических групп из окислов.

Выводы

1. В настоящей работе приводятся результаты исследования по определению растворимости окислов бария, кальция, магния, цинка, хрома и меди в расплавах хлоридов и сульфатов лития, натрия, калия в интервале от 700—900° до 1000—1200°.

Исследование проведено методом изотермического растворения с химическим анализом двух последовательно отобранных проб.

2. Высказаны соображения о том, что реакции с образованием в твердой фазе продуктов обмена (сульфатов двувалентных металлов и окисей щелочных металлов) не имеют места. В случае окиси бария, когда такая реакция представляется наиболее вероятной, обмена не было обнаружено ни химическим анализом, ни микрофотографически.

3. Растворимость всех рассмотренных окислов с повышением температуры возрастает. По растворяющему действию на окислы соли располагаются в последовательности (в порядке убывающего действия): LiCl, Li₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄, KCl, K₂SO₄ (исключение представляют окислы меди, когда вследствие химической реакции при растворении все сульфаты стоят дальше хлоридов).

Значения величин растворимостей при переходе от одного окисла к другому отличаются на целые порядки. Последовательность окислов не зависит от температуры и от соли растворителя (за небольшими исключениями).

В порядке убывающей растворимости окислы располагаются в ряд: BaO, CaO, ZnO, MgO, Cr₂O₃.

4. Полученные последовательности, характеризующие растворимость, подчиняются закономерностям, которые следуют из общей теории растворов В. К. Семенченко о связи раство-

римости с соотношениями обобщенных моментов растворяемого вещества и растворителя.

5. Анализ данных по растворимости с помощью уравнения Шредера приводит к заключению, что смешение расплавов солей с окислами сопровождается некоторым выделением теплоты. Это позволяет отнести рассмотренные растворы окислов в солях к классу «положительных» растворов (по классификации В. К. Семеченко), или по классификации Н. С. Курнакова, таких, в которых имеется «тенденция к образованию соединений». Последнее заключение позволяет сделать некоторые предположения о распределении ионов окислов в расплавах.
