

РАССЛАИВАНИЕ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

И. Н. Беллев

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	899
I. Системы AX—BY	900
II. Системы AX—BX	905
III. Системы AX—AY	909
Заключение	910

ВВЕДЕНИЕ

С явлением полной или частичной взаимной нерастворимости неорганических веществ в жидком состоянии (расслаивание) приходится часто встречаться в различных отраслях народного хозяйства: металлургии, стекловарении, геологии и т. д. В настоящее время, хотя механизм возникновения расслаивания в общем ясен из представлений о возможности существования микрогетерогенных жидкостей¹, еще нет ни общей теории растворимости одних веществ в других, ни теории, объясняющей явление расслаивания²⁻⁴. Термодинамика двойных систем, разработанная Ван-Лааром⁵ и Млодзеевским⁶ по данным диаграмм удельный термодинамический потенциал — состав, отвечает на вопрос, может или не может возникнуть расслаивание в данной системе, но вычисление удельных термодинамических потенциалов связано с большими трудностями из-за отсутствия многих термодинамических констант. С другой стороны, термодинамические потенциалы характеризуют лишь состояние системы и не дают возможности судить о природе расслаивания.

В вопросе о природе возникновения расслаивания в жидких системах можно считать общепризнанной точку зрения Ван-дер-Ваальса⁷, согласно которой взаимная нерастворимость компонентов в жидком состоянии является следствием значительной разницы в силах межмолекулярного взаимодействия («внутреннего давления») двух несмешивающихся жидкостей. Две жидкости, имеющие близкие значения «внутреннего давления», смешиваются друг с другом в любых отношениях; при значительной разнице во «внутренних давлениях» двух жидкостей они полностью или частично взаимно нерастворимы. Так как с «внутренним давлением» тесно связаны макроскопические свойства жидкостей, как то коэффициенты расширения и сжимаемости, поверхностное натяжение, теплоты испарения и т. д., то две несмешивающиеся жидкости должны резко отличаться друг от друга и по этим макроскопическим свойствам. Зависимость расслаивания от поверхностного натяжения несмешивающихся жидкостей впервые была показана Антоновым⁸, а затем и другими авторами⁹⁻¹¹. Семенченко и Давыдовская² экспериментально показали и обосновали с точки зрения принципа Больцмана и понятия об обобщенных моментах, что прибавление третьего компонента, повышающего поверхностное натяжение одной из жидкостей, уменьшает взаимную растворимость, повышает верхнюю и понижает нижнюю критические точки расслаивания.

Целью настоящего краткого обзора является попытка систематизации и обобщения значительного экспериментального материала по рас-

слаиванию в неорганических системах (кроме металлических систем), опубликованного большей частью за последние 10—15 лет.

Известные в настоящее время более 150 неорганических систем с расслаиванием по характеру компонентов и по происхождению расслаивания делятся на три типа: $AX - BY$; $AX - BX$ и $AX - AY$.

1. СИСТЕМЫ $AX - BY$

Диагональные сечения (квадратов составов) тройных взаимных систем

В табл. 1 приведены все известные системы $AX - BY$ с расслаиванием. Для некоторых из них приведены также значения отношений полярностей соединений AX и BY *, значения отношений обобщенных моментов ионов** по Семенченко^{12, 13} μ_A/μ_B и μ_X/μ_Y , и значения отношений исправленных обобщенных моментов катионов μ'_A/μ'_B , полученных с учетом эффективных зарядов соответствующих ионов.

По происхождению расслаивания все системы $AX - BY$ делятся на две группы. К группе (а) относятся системы, в которых расслаивание есть следствие взаимной нерастворимости компонентов AX и BY в жидком состоянии. В этих системах в равновесии с твердой фазой (более тугоплавкого компонента) находятся две жидкости, состоящие в основном, одна из компонента AX , другая из компонента BY . К группе (б) принадлежат системы, в которых расслаивание не есть следствие полной или частичной взаимной нерастворимости компонентов в жидком состоянии, а есть следствие того, что один из компонентов, например BY , при плавлении разлагается; один из образующихся продуктов разложения и компонент AX взаимно не смешиваются в жидком состоянии. В этих системах в равновесии с твердой фазой находятся две жидкие фазы, состоящие в основном одна из компонента AX , другая — из продукта разложения компонента BY .

Системы Ia. Из приведенных в табл. 1 девяносто систем $AX - BY$, восемьдесят (не отмеченные звездочкой) принадлежат к системам Ia. Это системы, представляющие собой стабильные пары соединений соответствующих тройных взаимных систем $A, B||X, Y$, составленных или из простых соединений типа галогенидов, окислов, сульфидов и т. п. и поэтому не являющихся триангулирующими секущими более сложных систем, или же составленных парой простых соединений — галогенидов, окислов, сульфидов и т. д. и парой сложных солей — нитратов, карбонатов, сульфатов и т. п. преимущественно щелочных металлов и являющихся триангулирующими секущими более сложных четырехкомпонентных систем из шести соединений $A, B, C||X, Y$ (рис. 1).

Обзор систем Ia с учетом характеристик компонентов и ионов, входящих в их состав, позволяет сделать некоторые обобщения, касающиеся условий, необходимых для возникновения расслаивания.

Из табл. 1 явствуют следующие условия, необходимые для возникновения расслаивания в системах $AX - BY$: один из компонентов должен быть обязательно простым, сравнительно малополярным*** соединением или галогенид, окисел, сульфид и т. п. металла, дающего катион с

* Полярности P_{AX} и P_{BY} вычислены по Некрасову^{14, 15}, их соответствующие значения приведены в¹⁶.

** Обобщенные моменты ионов по Семенченко вычислены делением валентности иона (Z) на его радиус (r) $\mu = Z/r$.

Исправленные обобщенные моменты катионов μ'_A и μ'_B вычислены делением эффективных зарядов ионов (e) на их радиусы (r) $\mu' = e/r$.

*** Термин «малополярный» употребляется в смысле значительного отклонения от чисто ионной связи.

ТАБЛИЦА 1
Системы AX — BY с расслаиванием

	Системы	$\frac{P}{\mu'_{BY}}$	$\frac{\mu'_A}{\mu'_B}$	$\frac{\mu_A}{\mu_B}$	$\frac{\mu_X}{\mu_Y}$	Ссылки на литературу
1	LiNO ₃ — AgCl			1,44	1,44	17
2	NaNO ₃ — AgCl			1,15	1,41	17
3	KNO ₃ — AgCl			0,84	1,41	18
4	TiNO ₃ — AgCl			0,74	1,41	18
5	Ca (NO ₃) ₂ — AgCl					19
6	Li ₂ SO ₄ — AgCl			1,44	0,81	
7	Na ₂ SO ₄ — AgCl			1,15	0,81	18
8	Li ₂ WO ₄ — AgCl			1,44	0,96	20
9	LiVO ₃ — AgCl			1,44		21
10	NaVO ₃ — AgCl			1,15		21
11	KVO ₃ — AgCl			0,84		21
12	Na ₂ CrO ₄ — AgCl			1,15		21
13	Na ₂ MoO ₄ — AgCl			1,15		21
14	Na ₂ WO ₄ — AgCl			1,15		21
15	NaNO ₃ — AgBr			1,15	1,28	17
16	KNO ₃ — AgBr			0,84	1,28	18
17	Li ₂ CrO ₄ — AgBr			1,44		21
18	Li ₂ MoO ₄ — AgBr			1,44		21
19	Li ₂ WO ₄ — AgCl			1,44		21
20	LiVO ₃ — AgCl			1,44		21
21	Li ₂ SO ₄ — AgBr			1,44		21
22	Na ₂ CrO ₄ — AgBr			1,15		21
23	Na ₂ MoO ₄ — AgBr			1,15		21
24	Na ₂ WO ₄ — AgBr			1,15		21
25	Na ₂ SO ₄ — AgBr			1,15		21
26	NaVO ₃ — AgBr			1,15		21
27	KVO ₃ — AgBr			0,84		21
28	LiCl — AgJ	1,26	1,82	1,44	1,22	22
29	NaCl — AgJ	1,30	1,49	1,15	1,22	22
30	NaNO ₃ — AgJ			1,15	1,13	17
31	KNO ₃ — AgJ			0,84	1,13	23
32	TiNO ₃ — AgJ			0,76	1,13	24
33	KNO ₃ — TlBr			1,12	1,28	25
34	Na ₂ SO ₄ — TlBr			1,52	0,75	21
35	KNO ₃ — TlJ			1,12	1,13	18
36	Li ₂ SO ₄ — CdCl ₂			0,66	0,81	27
37	Li ₂ CrO ₄ — CdBr ₂			0,63		21
38	CsCl — LiF	0,99	2,16	2,10	1,36	28
39	CsBr — LiF	0,96	2,22	2,10	1,47	28
40	PbCl ₂ — Ag ₂ S	1,76	1,04	0,59	0,48	29
41	Li ₂ SO ₄ — PbCl ₂			0,85	0,81	30
42	LiF — PbO	3,30	2,57	0,85	2,03	
43	NaF — PbO	3,34	2,06	0,68	2,03	21,31
44	KCl — PbO	3,20	1,45	0,50	2,79	21
45	NaCl — PbO	3,10	1,93	0,68	2,79	21
46	RbCl — PbO	3,22	1,32	0,44	2,79	21
47	NaBr — PbO	2,96	1,50	0,68	3,00	21
48	KF — PbO	3,40	1,26	0,50	2,03	21
49	KBr — PbO	3,10	1,41	0,50	3,00	21
50	KJ — PbO	3,00	1,36	0,50	3,50	21
51	Li ₂ SO ₄ — PbO			0,85	2,25	21
52	Na ₂ SO ₄ — PbO			0,68	2,25	21

Продолжение таблицы 1

	Системы	$\frac{\mu_{AX}}{\mu_{BY}}$	$\frac{\mu'_A}{\mu'_B}$	$\frac{\mu_A}{\mu_B}$	$\frac{\mu_X}{\mu_Y}$	Ссылка на литературу
53	K ₂ SO ₄ —PbO			0,50	2,25	21
54	Li ₂ WO ₄ —PbO			0,68	2,69	21
55	Na ₂ WO ₄ —PbO			0,68	2,69	21
56	K ₂ WO ₄ —PbO			0,50	2,69	21
57	Na ₂ CrO ₄ —PbO			0,68	2,25	21
58	Na ₂ MoO ₄ —PbO			0,68	2,69	21
59	K ₂ MoO ₄ —PbO			0,50	2,69	21
60	Na ₂ CrO ₄ —PbO			0,68	2,25	21
61	Na ₂ MoO ₄ —PbO			0,68	2,69	21
62	K ₂ MoO ₄ —PbO			0,50	2,69	21
63	K ₂ CrO ₄ —PbO			0,50	2,69	21
64	Li ₂ CO ₃ —PbO			0,85	1,96	21
65	Na ₂ CO ₃ —PbO			0,68	1,96	21
66	K ₂ CO ₃ —PbO			0,50	1,96	21
67	Na ₂ TiO ₃ —PbO			0,68		21
68	K ₂ TiO ₃ —PbO			0,50		
69	NaCl — B ₂ O ₃	1,63	9,00	0,07	2,79	
70	KCl — B ₂ O ₃	1,67	11,9	0,05	2,79	
71	Na ₂ SO ₄ —B ₂ O ₃			0,07	2,25	
72	NaCl — TiO ₂	2,30		0,16	2,79	
73	KCl — TiO ₂	2,37		0,12	2,79	
74	CaS — SiO ₂			0,19	1,33	32
75	FeS — SiO ₂	0,30	1,33	0,30	1,33	32
76	MgF ₂ —SiO ₂			0,25	0,5	33,34
77	CaF ₂ —SiO ₂			0,18	0,5	33,34
78	SrF ₂ —SiO ₂			0,15	0,5	33,34
79	BaF ₂ —SiO ₂			0,14	0,5	33,34
80	KCl — Na ₂ B ₄ O ₇ *			0,7		35
81	NaCl — K ₂ B ₄ O ₇			0,7		35
82	NaF — PbTiO ₃ *			0,68		31
83	LiSO ₄ —V ₂ O ₅					
84	CaSO ₄ —Na ₂ B ₄ O ₇ *			0,5		36
85	Na ₂ MoO ₄ —PbTiO ₃ *			0,68		
86	K ₂ MoO ₄ —PbTiO ₃ *			0,50		37
87	Na ₂ CO ₃ —PbTiO ₃ *			0,68		
88	K ₂ CO ₃ —PbTiO ₃ *			0,50		
89	K ₂ CO ₃ —PbZrO ₃ * ¹			0,50		
90	Na ₂ CO ₃ —PbZrO ₃ *			0,68		

внешней электронной оболочкой, отличной от строения внешней электронной оболочки благородного газа (свинец, галлий, серебро и т. п.), или же ангидрид кислоты B₂O₃, TiO₂, V₂O₅ и т. п., другой компонент — типичная соль — галогенид, сульфат, нитрат, карбонат и т. п. преимущественно щелочного металла (исключением являются лишь две системы: LiF — CsCl и LiF — CsBr). Следовательно, соединения AX и BY должны резко отличаться друг от друга по полярности, а пара катионов А и В обязательно должны иметь различную структуру электронных оболочек, резко отличаться друг от друга по поляризуемости³⁰, по обобщенным моментам, а их атомы по электроотрицательности. Анионы X и Y должны резко отличаться друг от друга по величинам обобщенных моментов, по строению, по валентности, по составу, а если это простые ионы, то их атомы по электроотрицательности.

Перечисленные условия не противоречат ранее отмеченным факторам, благоприятным для возникновения расслаивания^{2, 9-11, 30}.

Системы 1б. Как видно из табл. 1, систем 1б известно только 10 (в табл. 1 они отмечены звездочкой). Из них три системы (№№ 80—82) — диагональные сечения тройных взаимных систем, являющихся нестабильными сечениями призмы из шести соединений $A, B, C \parallel X, Y$ (рис. 1), остальные системы — диа-

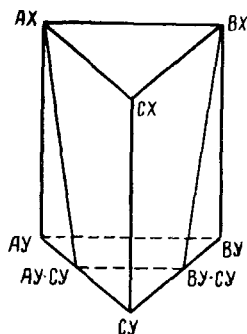


Рис. 1

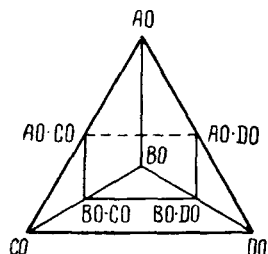


Рис. 2

гональные сечения тройных взаимных систем, являющихся нестабильными сечениями тетраэдров из четырех окислов $A, B, C, D \parallel O$ (рис. 2). Один из компонентов этих систем, например BY ($Na_2B_4O_7$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$) под влиянием компонента AX плавится с разложением. Про-

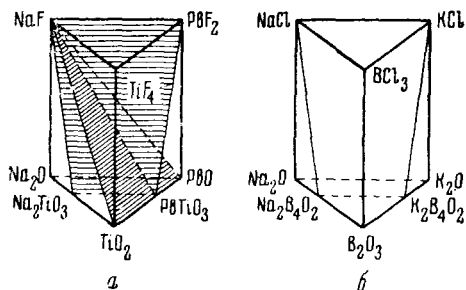


Рис. 3

дукт разложения B_2O_3 , PbO не смешивается с компонентом AX в жидком состоянии. В сказанном нетрудно, убедившись, более подробно рассмотрев системы $Na, Pb \parallel F, TiO_3$ ³¹, $Na, K \parallel Cl, B_4O_7$ ³⁵, $Na, Ca \parallel SO_4, B_4O_7$ ³⁶, являющиеся сечениями соответствующих призм $Na, Pb, Ti \parallel O, F$ и $Na, K, B \parallel O, Cl$ (рис. 3, а и б) и тетраэдра $Na, Ca, B, S \parallel O$.

В первой системе на сечении $NaF - PbTiO_3$ обнаружен небольшой участок расслаивания, при-

мыкающий к компоненту NaF . Было показано³¹, что на сечении $NaF - PbO - TiO_2$, призмы рис. 3, а, расслаивание, возникшее на боковой стороне $NaF - PbO$ (стабильная диагональ боковой грани $Na, Pb \parallel F, O$, призмы рис. 3, а), распространяясь внутрь призмы по плоскости треугольника $NaF - PbO - TiO_2$, захватывает лишь часть сечения $NaF - PbTiO_3$ (рис. 4), что указывает на нестабильность сечения $Na, Pb \parallel F, TiO_3$ призмы $Na, Pb, Ti \parallel F, O$ в жидком состоянии. Две жидкие фазы, находящиеся в равновесии с твердой фазой, состоят: одна в основном из фторида натрия, другая преимущественно из окиси свинца, образующейся при разложении титаната свинца. Твердая фаза, в равновесии с которой находятся две жидкие фазы — титанат свинца. Это значит, что в расплавленном фториде натрия титанат свинца разлагается при более низкой температуре ($900-950^\circ$), чем в чистом состоянии (1124°)³⁸.

В системе $Na, K \parallel Cl, B_4O_7$ ни одно из диагональных сечений $NaCl - K_2B_4O_7$ и $KCl - Na_2B_4O_7$ не могут быть стабильными, так как другие элементы этой системы, в данном случае боковые стороны квадратов

составов $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{KCl}-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, являются нестабильными сечениями других более сложных систем (в данном случае боковых граней призмы, рис. 3, б), а, следовательно, и сама система $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{B}_4\text{O}_7$ является нестабильным сечением призмы рис. 3, б, что ясно из известных положений о стабильных элементах сложных систем²⁶. О том, что системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{KCl}-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ являются нестабильными сече-

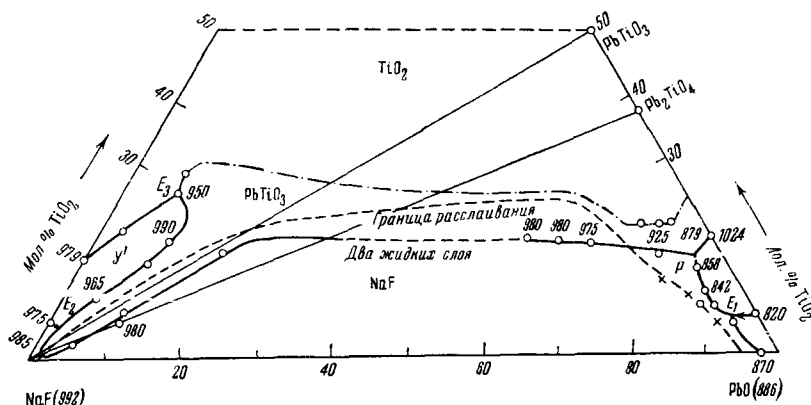
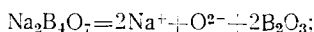


Рис. 4

ниями соответствующих тройных взаимных систем $\text{Na}, \text{B} \parallel \text{Cl}, \text{O}$ и $\text{K}, \text{B} \parallel \text{Cl}, \text{O}$ (боковые грани призмы, рис. 3, б) можно судить, во-первых, по данным Гаррисона⁶⁶ криометрически показавшего, что тетраборат натрия в расплавленном хлориде натрия частично диссоциирует по уравнению:



во вторых, по сравнению взаимной растворимости тетраборатов натрия и калия и борного ангидрида в расплавленных хлоридах соответственно натрия и калия. Растворимость хлоридов натрия и калия в борном ангидриде значительно меньше, чем в соответствующих тетраборатах³⁷, что для натриевых систем хорошо видно из рис. 5, где приведены данные по исследованию части тройной системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{B}_2\text{O}_3$. Из рис. 5 ясно, что стабильным сечением взаимной системы является сечение $\text{NaCl}-\text{B}_2\text{O}_3$, сечение же $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ имеет подчиненное значение, например, такое же какое имеют сечения: $4\text{AgJ} \cdot \text{KJ}-\text{KNO}_3$, $\text{KNO}_3 \cdot \text{KJ}-\text{AgJ}$ или $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}-\text{KNO}_3$ и $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}-\text{KNO}_3$ в системе $\text{K}, \text{Ag} \parallel \text{J}, \text{NO}_3$, изученной Домбровской и Колосковой²³. Таким образом, расслаивание в системах $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{KCl}-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ не есть результат взаимной нерастворимости компонентов, а следствие более сложного взаимодействия.

В системе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{CaSO}_4$ ³⁶, так же как и в предыдущем случае, расслаивание есть следствие взаимной нерастворимости сульфатов натрия и кальция в борном ангидриде, образующемся при разложении тетраборатов натрия и кальция.

В системах $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{PbTiO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{PbTiO}_3$, $\text{K}_2\text{MoO}_4-\text{PbTiO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{PbZrO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{PbZrO}_3$, являющихся элементами соответствующих тетраэдров $\text{Na}(\text{K}), \text{Pb}, \text{Ti}(\text{Zr}), \text{Mo}(\text{C}) \parallel \text{O}$, расслаивание возникает за счет разложения титаната или цирконата свинца на окись свинца и соответствующую двуокись; окись свинца и карбонаты натрия и калия и молибдат калия почти полностью взаимно нерастворимы. Схема возникновения расслаивания в системе $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{PbTiO}_3$ показана

на рис. 6; где ясно видно, что расслаивание, возникшее на стороне K_2CO_3 — PbO , простирается внутрь треугольника, покрывая собой сечение K_2CO_3 — $PbTiO_3$. В данной системе, так же как и в системе NaF — $PbTiO_3$, титанат свинца разлагается под влиянием карбоната калия при 850 — 900° , т. е. при более низкой температуре, чем в чистом состоянии.

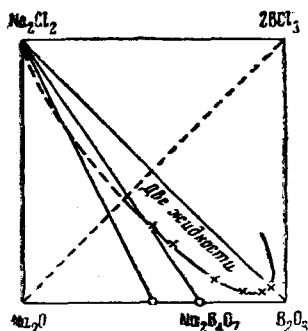


Рис. 5

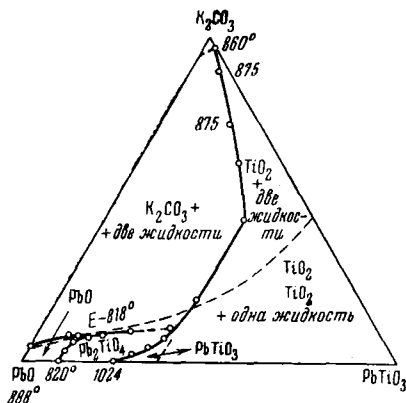


Рис. 6

Из краткого обзора систем AX — BV ясно, что расслаивание в них независимо от сложности компонентов, имеет место тогда, когда один из компонентов представляет собой простое малополярное соединение типа галогенидов, окислов, сульфидов и т. п. металлов, дающих катионы с электронной оболочкой, отличной от благородных газов (свинец, серебро, кадмий, таллий и т. п.), или ангидрид кислоты (B_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2). Если среди первоначально взятых компонентов AX и BV нет соединений названного выше типа, то расслаивание возникает только в случае их образования в результате разложения одного из компонентов.

II. СИСТЕМЫ AX — BX

В табл. 2 приведены все известные нам системы AX — BX с расслаиванием.

Из табл. 2 видно, что все системы AX — BX составлены парами соединений, из которых одно (BX) малополярное, образованное трех- или четырехзарядным катионом (B — Al , Si , B , Sb) другое соединение — типичная соль или основной окисел одно- или двухзарядного металла. Только в системе $SbCl_3$ — $SnCl_4$ оба компонента малополярны и несолеобразны. Соотношение характеристик ионов A и B во всех системах благоприятно для возникновения расслаивания и в соответствии с работами ^{55–58} для образования комплексных соединений типа $nAX \cdot mBX$. В действительности, как это видно из табл. 2, в большинстве систем наряду с расслаиванием имеет место и комплексообразование. Хотя эти два явления как бы взаимно исключают друг друга (так как известно, что склонность к комплексообразованию всегда увеличивает взаимную растворимость компонентов) коэффициент активности растворенной соли в системах с комплексообразованием всегда меньше единицы и, как показала Воскресенская ⁵⁵, реальная кривая растворимости (кривая первичной кристаллизации) лежит ниже идеальной, вычисленной по уравнению Шредера ⁵⁹.

С другой стороны, известно также, что «тенденция» к расслаиванию или расслаивание имеет место всегда, когда реальная кривая растворимости лежит выше идеальной, а коэффициент активности кристаллизующейся

ТАБЛИЦА 2
Системы AX — BX с расслаиванием

№№ пп	Системы	В системах образуются соединения	В равновесии с двумя жидкостями находит- ся тв. фаза	Ссылка на ли- тера- ту- ру
1	NaBr — AlBr ₃	NaBr · AlBr ₃ ; NaBr · 2AlBr ₃ 2NaBr · 7AlBr ₃ ; x NaBr · y AlBr ₃	x NaBr · y AlBr ₃	39
2	KBr — AlBr ₃	KBr · AlBr ₃ ; KBr · 2 AlBr ₃ x KBr · y AlBr ₃	x KBr · y AlBr ₃	40
3	NH ₄ Br — AlBr ₃	NH ₄ Br · AlBr ₃ ; NH ₄ Br · 2 AlBr ₃ NH ₄ Br · 3 AlBr ₃ ; x NH ₄ Br · y AlBr ₃	x NH ₄ Br · y AlBr ₃	40
4	AgBr — AlBr ₃	AgBr · AlBr ₃ ; AgBr · 2 AlBr ₃	AgBr · 2AlBr ₃	40
5	CaBr ₂ — AlBr ₃	CaBr ₂ · AlBr ₃ ; x CaBr ₂ · y AlBr ₃	x CaBr ₂ · y AlBr ₃	39,41
6	BaBr ₂ — AlBr ₃	BaBr ₂ · 2 AlBr ₃	BaBr ₂ · 2 AlBr ₃	40
7	Hg ₂ Br ₂ — AlBr ₃	Hg ₂ Br ₂ · 2 AlBr ₃	Hg ₂ Br ₂ · 2 AlBr ₃	40
8	TlBr — AlBr ₃	TlBr · AlBr ₃ ; TlBr · 2 AlBr ₃ x TlBr · y AlBr ₃	x TlBr · y AlBr ₃	40
9	SnBr ₂ — AlBr ₃	SnBr ₂ · AlBr ₃ ; SnBr ₂ · 2 AlBr ₃	SnBr ₂ · 2 AlBr ₃	40
10	PbBr ₂ — AlBr ₃	PbBr ₂ · 2 AlBr ₃	PbBr ₂ · 2 AlBr ₃	40
11	NaCl — AlCl ₃	NaCl · AlCl ₃ ; x NaCl · y AlCl ₃	x NaCl · y AlCl ₃	40
12	KCl — AlCl ₃	KCl · AlCl ₃ ; x KCl · y AlCl ₃	x KCl · y AlCl ₃	40
13	NH ₄ Cl — AlCl ₃	NH ₄ Cl · AlCl ₃ ; x NH ₄ Cl · y AlCl ₃	x NH ₄ Cl · y AlCl ₃	40
14	AgCl — AlCl ₃	AgCl · AlCl ₃ ; x AgCl · y AlCl ₃	x AgCl · y AlCl ₃	40
15	BaCl ₂ — AlCl ₃	BaCl ₂ · 2AlCl ₃	BaCl ₂ · 2 AlCl ₃	40
16	TiCl — AlCl ₃	TiCl · AlCl ₃ ; TiCl · 2 AlCl ₃ x TiCl · y AlCl ₃	x TiCl · y AlCl ₃	40
17	SnCl ₂ — AlCl ₃	SnCl ₂ · AlCl ₃ ; SnCl ₂ · 2AlCl ₃ x SnCl ₂ · y AlCl ₃	x SnCl ₂ · y AlCl ₃	40
18	SnCl ₂ — SbCl ₃	x SnCl ₂ · y SbCl ₃	x SnCl ₂ · y SbCl ₃	40
19	SbCl ₃ — SnCl ₄	—	SbCl ₃	40
20	SrO — SiO ₂	2SrO · SiO ₂ ; SrO · SiO ₂	SiO ₂	41,42
21	CaO — SiO ₂	2CaO · SiO ₂ ; 3 CaO · 2 SiO ₂ ; CaSiO ₃	SiO ₂	42,43
22	MgO — SiO ₂	2 MgO · SiO ₂ ; MgO · SiO ₂	SiO ₂	43
23	ZnO — SiO ₂	2ZnO · SiO ₂	SiO ₂	43
24	FeO — SiO ₂	2FeO · SiO ₂	SiO ₂	44
25	MnO — SiO ₂	2 MnO · SiO ₂ ; MnO · SiO ₂	SiO ₂	43]
26	Cu ₂ O — SiO ₂	—	SiO ₂	45
27	BaO — B ₂ O ₃	3BaO · B ₂ O ₃ ; BaO · B ₂ O ₃ ; BaO · 3 B ₂ O ₃	BaO · 3 B ₂ O ₃	43
28	CaO — B ₂ O ₃	3CaO · B ₂ O ₃ ; CaO · 2B ₂ O ₃ ; CaO · B ₂ O ₃ ; CaO · 3B ₂ O ₃	CaO · 3 B ₂ O ₃	43
29	MgO — B ₂ O ₃	3MgO · B ₂ O ₃ ; 2 MgO · B ₂ O ₃ ; MgO · B ₂ O ₃	MgO · B ₂ O ₃	46
30	ZnO — B ₂ O ₃	5ZnO · 2 B ₂ O ₃ ; ZnO · B ₂ O ₃	ZnO · B ₂ O ₃	47
31	CdO — B ₂ O ₃	3CdO · B ₂ O ₃ ; 2CdO · B ₂ O ₃ ; 3CdO · 2B ₂ O ₃ ; 2CdO · 3 B ₂ O ₃	2 CdO · 3 B ₂ O ₃	48
32	PbO — B ₂ O ₃	4 PbO · B ₂ O ₃ ; 2 PbO · B ₂ O ₃ ; 5PbO · 4 B ₂ O ₃ ; PbO · 2 B ₂ O ₃	PbO · 2 B ₂ O ₃	49
33	CoO — B ₂ O ₃	3CoO · B ₂ O ₃ ; 2CoO · B ₂ O ₃ ; x CoO · y B ₂ O ₃	x CoO · y B ₂ O ₃	50,51
34	Na ₂ S — Ni ₂ S	—	Ni ₂ S	8
35	Na ₂ S — Ni ₂ S ₃	—	Ni ₂ S ₃	18
36	Na ₂ TiO ₃ — K ₂ TiO ₃	2 Na ₂ TiO ₃ · K ₂ TiO ₃	2 Na ₂ TiO ₃ · K ₂ TiO ₃	52
87	UF ₆ — HF	—	UF ₆	53
38	См. также системы	$\text{Me}^{\text{I}}\text{Cl} — \text{Me}^{\text{V}}\text{Cl}_5$		54

соли в расплаве больше единицы. Однако легко видеть, что расслаивание в подавляющем большинстве систем не есть следствие полной или частичной взаимной нерастворимости компонентов AX и BX, а следствие полной или частичной взаимной нерастворимости соединения компонентов $nAX \cdot mBX$ с менее полярным компонентом (BX). На рис. 7—9 приведены линии ликвидуса некоторых систем

AX—BX, из которых видно, что расслаивание в системах расположено на участках, прилегающих к менее полярным компонентам $AlBr_3$, $AlCl_3$, B_2O_3 , SiO_2 . Между участком расслаива-

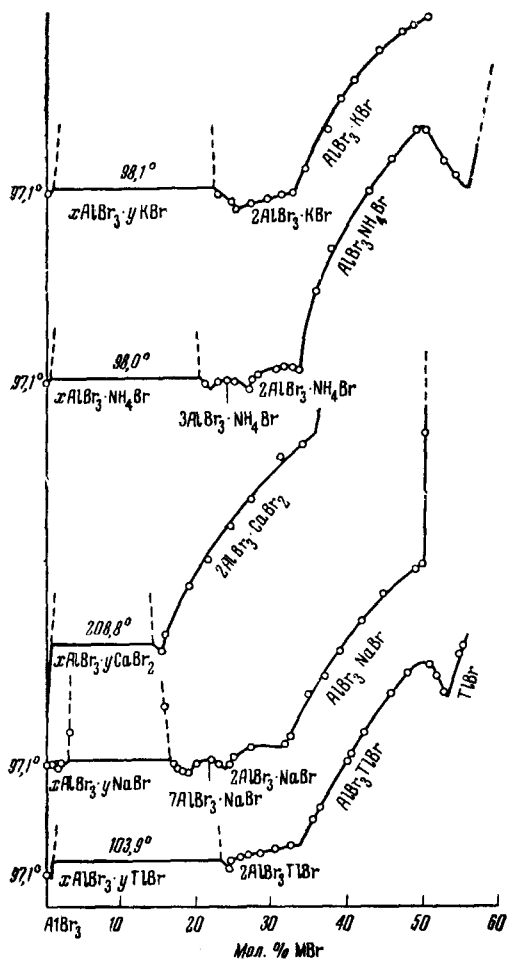


Рис. 7

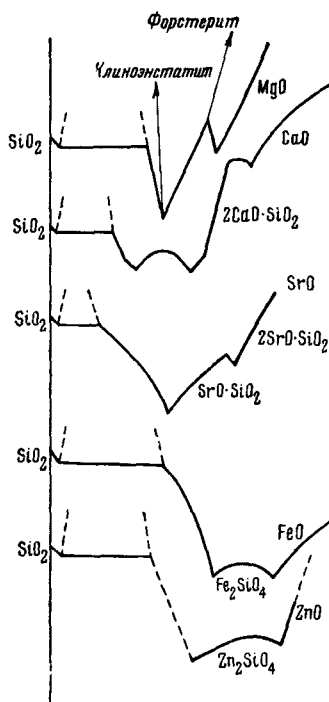


Рис. 8

вания и ординатой более полярного компонента: NaBr, NaCl, KBr, KCl CaO, MgO, BaO и т. д. располагается одно или несколько соединений типа $A_n[B_mX_{nm}]$. Часть системы $BX-A_n[B_mX_{nm}]$ можно рассматривать как самостоятельную систему типа AX—BY с четырьмя различными ионами: A, B, X и $[B_mX_{nm}]$. Таким образом, образование комплексных соединений в системах AX—BX приводит к возникновению благоприятных условий для расслаивания и по характеру анионов. Действительно, пара анионов X и $[B_mX_{nm}]$ отвечает всем условиям, благоприятствующим расслаиванию, перечисленным в разделе I. Из рис. 7—9 видно также, что во многих системах AX—BX с комплексобразованием и расслаиванием температура трехфазного монотектического процесса лежит ниже температуры плавления комплексного соединения; это дает уверенность в том, что расслаивание возникает именно за счет взаимной нерастворимости комплексного соединения и компонента BX, что при температуре возникновения расслаивания комплексное соединение не диссоциировано на компоненты и что одна из жидких фаз представляет собой в основном расплавленное комплекс-

ное соединение. В равновесии с двумя жидкими фазами здесь находится твердая фаза: или соединения $A_n [B_m X_{nm}]$, если его температура плавления выше температуры плавления компонента BX , или твердая фаза компонента BX , если его температура плавления выше температуры плавления соединения $A_n [B_m X_{nm}]$. Из реальных систем к последнему типу относятся системы: $AlBr_3-AgBr, -BaBr_2, -Hg_2Br_2, -SnBr_2, -PbBr_2; AlCl_3-$
 $-BaCl_2; SrO-SiO_2; CaO-SiO_2; MgO-SiO_2; BaO-B_2O_3; CaO-B_2O_3; MgO-$
 $-B_2O_3; PbO-B_2O_3$.

Среди систем $AX-BX$, в которых расслаивание связано с комплексобразованием, довольно часто встречаются такие, в которых образующиеся комплексы разлагаются при плавлении на две несмешивающиеся жидкости. При этом одна из жидкостей содержит в основном компонент BX , другая жидкость — или другое комплексное соединение или компонент AX , если этот компонент малополярен. Представителями первых

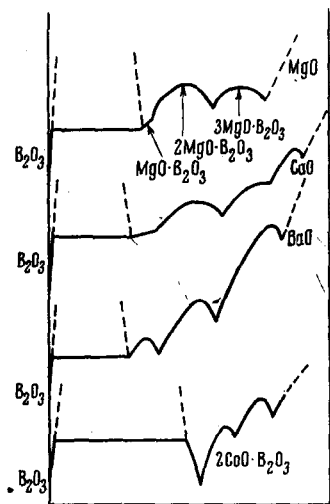


Рис. 9

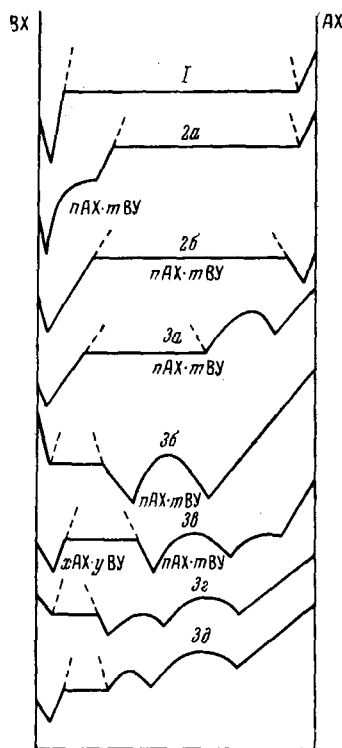


Рис. 10

являются системы: $AlBr_3-Na(K, NH_4, Tl, Ca)Br; AlCl_3-Na(K, Ag, NH_4, Tl)Cl; CoO-B_2O_3$; представителем вторых — система $SnCl_2-SbCl_3$. Системы этого типа интересны тем, что, во первых, до сих пор они считались редкими исключениями среди металлических и органических систем³, во-вторых, система $SnCl_2-SbCl_3$ является хорошим примером того, что условия для возникновения расслаивания и комплексобразования очень близки; в зависимости от температуры возникает расслаивание, или образуется комплексное соединение. В системе $SnCl_2-SbCl_3$ комплексное соединение $xSnCl_2 \cdot ySbCl_3$ существует только до температуры $243,1^\circ$; при этой температуре оно разлагается на несмешивающиеся компоненты $SnCl_2$ и $SbCl_3$. К такому же типу систем можно отнести и некоторые силикатные системы, например, $FeO-SiO_2$ и $MnO-SiO_2$, в которых образующиеся соединения плавятся инконгруэнтно, не достигая температуры расслаивания.

Исходя из изложенного, дана следующая классификация неорганических систем $AX-BX$ с расслаиванием (рис. 10):

1. Системы, образованные двумя малополярными несолеобразными соединениями, полузакрытого или закрытого (по Косселю) типа; катионы А и В трех-, четырех- или более зарядны; комплексные соединения в системах отсутствуют. Расплавление в системах есть следствие полной или частичной взаимной нерастворимости компонентов АХ и ВХ за счет резкого различия в силах межмолекулярного сцепления в компонентах. В равновесии с двумя жидкими фазами находится твердая фаза более высокоплавкого компонента. Примером такой системы является система $\text{SbCl}_3\text{—SnCl}_4$.

2. Системы, составленные парами соединений АХ и ВХ, одно из которых такое же как в системах 1, а другое солеобразное, но образованное катионами с электронной оболочкой, отличной от благородных газов, например FeO , MnO , SnCl_2 . Соотношение характеристик катионов А и В благоприятно как для распада, так и для комплексообразования, но образующиеся комплексные соединения плавятся: а) с разложением, не достигая температуры распада (FeO—SiO_2 , MnO—SiO_2); б) с разложением на две несмешивающиеся жидкости ($\text{SnCl}_2\text{—SbCl}_3$). В обоих случаях в равновесии с двумя жидкими фазами находится твердая фаза более высокоплавкого компонента.

3. Системы, составленные парами соединений АХ и ВХ, из которых одно малополярное типа AlCl_3 , SiO_2 , B_2O_3 и т. д., а другое — типичная соль одно- или двухвалентного металла, или окись двухвалентного металла. В системах образуется одно или несколько комплексных соединений. Расплавление здесь возникает вследствие взаимной нерастворимости комплексного соединения с малополярным компонентом; два жидких слоя находятся в равновесии с твердой фазой или комплексного соединения, или компонента ВХ, в зависимости от их температур плавления. При этом комплексное соединение, находящееся в равновесии с двумя жидкими фазами, имеет или одинаковый состав в жидком и твердом состояниях (рис. 10, 3а, 3г), или же при плавлении разлагается на комплекс другого состава и компонент ВХ, тогда твердая и жидкая фаза соединений имеют различные составы (рис. 10, 3в).

Несколько обособленно от рассмотренных систем АХ—ВХ с распадом находится система $\text{Na}_2\text{TiO}_3\text{—K}_2\text{TiO}_3$, в которой при наличии одинакового аниона, катионы очень близки по своим характеристикам. По данным Нисиока⁶⁰, в системе имеет место распад от 50 до 80 мол. % Na_2TiO_3 . По данным тщательных исследований Шолохович⁵², в системе происходит и распад и образование соединения.

Развиваемое здесь представление о возникновении распада в системах АХ—ВХ согласуется с общепринятым представлением Есина¹ о микрогетерогенности жидкостей, возникающей вследствие образования, в частности в силикатных системах при малом содержании MeO , сиботаксических групп, близких по составу к MeO и SiO_2 . Однако, исходя из электростатических представлений и вида диаграмм состав — свойство, в силикатных системах сиботаксические группы, приводящие к микрогетерогенности расплава, по-видимому, должны иметь другой состав. В области малых концентраций MeO , когда в силикатных системах возникает распад, сиботаксические группы, близкие по составу к MeO , отсутствуют, так как кислород MeO полностью переходит к кремнезему, образуя сиботаксические группы MeSi_xO_y , часть кремнезема, не принимающая участия в образовании иона Si_xO_y , образует сиботаксические группы, близкие по составу к SiO_2 . Образование этих групп и обуславливает микрогетерогенность расплава, а затем и распад. Аналогичный механизм распада имеет место и в системах $\text{AlF}_3\text{—MeF}$.

III. СИСТЕМЫ АХ—АУ

В табл. 3 приведены 17 известных нам систем АХ—АУ с распадом.

В первых двух системах расслаивание имеет ту же природу, что и в системах AX—BX (рис. 10, 11, 3в). Соединения $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ разлагаются при их плавлении на две несмешивающиеся жидкости по уравнениям: $2(\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$; $2(\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HBr}$. В равновесии с двумя жидкими фазами здесь находятся соединения $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Остальные 15 систем составлены из типичных солей натрия и калия с различными анионами. Заметим, что во всех системах одна соль —

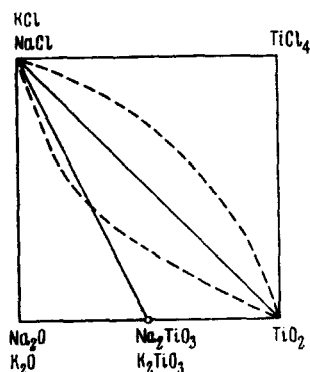


Рис. 11

силикат, титанат, или тетраборат. То что оба компонента систем AX—AY с расслаиванием (кроме двух первых) представляют соли одного и того же щелочного металла, не благоприятствует возникновению расслаивания, но расслаивание в системах имеет место. Каково же его происхождение? Является ли оно следствием взаимной нерастворимости компонентов AX, AY, за счет резкого различия в свойствах пар анионов: Cl и B_4O_7 , SO_4 и B_4O_7 , MoO_4 и TiO_3 , SO_4 и TiO_3 и т. п., или следствием образования комплексного соединения, не смешивающегося с одним из компонентов, или же, наконец, следствием того, что рассматриваемые системы представляют собой нестабильные сечения более сложных систем, один из компонентов которых не смешивается с компонентом AX? По-видимому, при рассмотрении расслаивания в системах AX—AY надо учитывать все три возможности. Но, принимая во внимание то, что во всех системах табл. 3 (кроме 1 и 2), один из компонентов — титанат, силикат или тетраборат щелочного металла, которые при сплавлении с другими солями переходят в другие более кислые или более основные формы и поэтому системы с их участием часто нестабильные сечения более сложных систем⁶⁴, третья возможность наиболее вероятна. Действительно, как уже было показано, системы $\text{NaCl}—\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{KCl}—\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ представляют собой подчиненные сечения соответствующих тройных взаимных систем, и расслаивание в них не может рассматриваться вне связи с этими взаимными системами (рис. 5). Аналогично, системы $\text{NaCl}—\text{Na}_2\text{TiO}_3$ и $\text{KCl}—\text{K}_2\text{TiO}_3$ являются нестабильными элементами тройных взаимных систем $\text{Na}(\text{K}), \text{Ti}||\text{Cl}, \text{O}$, что ясно из схемы рис. 11.

ТАБЛИЦА 3

- | | | |
|--|--|--|
| 1. $\text{HCl}—\text{H}_2\text{O}^{61}$ | 7. $\text{KCl}—\text{K}_2\text{TiO}_3^{63}$ | 13. $\text{Na}_2\text{WO}_4—\text{Na}_2\text{TiO}_3^{64}$ |
| 2. $\text{HBr}—\text{H}_2\text{O}^{61}$ | 8. $\text{NaCl}—\text{Na}_2\text{TiO}_3^{63}$ | 14. $\text{K}_2\text{WO}_4—\text{K}_2\text{TiO}_3^{63}$ |
| 3. $\text{NaCl}—\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^{65}$ | 9. $\text{K}_2\text{WO}_4—\text{K}_2\text{TiO}_3^{63}$ | 15. $\text{Na}_2\text{MoO}_4—\text{Na}_2\text{SiO}_3^{62}$ |
| 4. $\text{KCl}—\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7^{65}$ | 10. $\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{Na}_2\text{TiO}_3^{63}$ | 16. $\text{Na}_2\text{CrO}_4—\text{Na}_2\text{TiO}_3^{63}$ |
| 5. $\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^{66}$ | 11. $\text{K}_2\text{SO}_4—\text{K}_2\text{TiO}_3^{63}$ | 17. $\text{K}_2\text{CrO}_4—\text{K}_2\text{TiO}_3^{63}$ |
| 6. $\text{K}_2\text{WO}_4—\text{K}_2\text{SiO}_3^{62}$ | 12. $\text{Na}_2\text{MoO}_4—\text{Na}_2\text{TiO}_3^{63}$ | |

Таким образом, из 17 приведенных в табл. 3 систем AX—AY, в семи системах расслаивание связано или с комплексобразованием (первые 2), или с тем, что данные системы представляют собой нестабильные элементы более сложных систем. В остальных десяти системах происхождение расслаивания пока не выяснено, по-видимому, оно такое же как и в системах хлоридов с тетраборатами и титанатами натрия и калия, сульфата натрия с тетраборатом натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенного обзора вытекают общие положения, касающиеся условий, необходимых для возникновения расслаивания в неорганических системах:

1. Для всех систем $AX-BY$, $AX-BX$ и $AX-BY$ расслаивание может возникнуть в случаях когда оба компонента являются малополярными соединениями (галогениды, окислы, сульфиды и т. д.). Например: $SbCl_3-SnCl_4$, TiO_2-SiO_2 ⁶⁵.

2. Для всех систем $AX-BY$, $AX-BX$ и $AX-BY$ при одном компоненте — типичной соли или солеобразном соединении расслаивание возникает только при наличии четырех различных ионов; при резком различии в характеристиках пар катионов и пар анионов и при условии, что один из компонентов является обязательно простым малополярным соединением типа галогенида или окисла металла с $18+1=18+4$ электронными внешними оболочками (Ag, Pb, Tl), или же ангидридами кислот: B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 и т. д. Если первоначально взятые компоненты не отвечают перечисленным условиям, то эти условия возникают в результате взаимодействия компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 561.
2. В. К. Семенченко, Е. А. Давыдовская, ЖОХ, **4**, 632 (1934).
3. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физ. хим. анализа, АН СССР, М.—Л., 1947 г.
4. В. П. Шишочкин, Изв. Сект. физ. хим. анализа, **12**, 213 (1940).
5. Van Laar, Z. phys. Chem., **64**, 270 (1908).
6. А. Б. Млодзеевский, Теория фаз, ОНТИ, М.—Л., 1937 г.
7. И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констам, Курс термостатики, ч. II, М., 1936 г.
8. Г. А. Антонов, ЖРХО, **38**, № 8, 1258 (1906); **39**, № 3, 342 (1907).
9. Н. Н. Петин, ЖОХ, **4**, № 5, 840 (1934).
10. Н. Н. Петин, К. В. Толчиева, ЖФХ, **15**, № 4, 507 (1941).
11. Ridet, Surface Chemistry, Cambridge, 1930, 2ed. p 141.
12. В. К. Семенченко, Z. phys. Chem., **129**, 173 (1927).
13. В. К. Семенченко, ЖФХ, **3**, 285 (1932).
14. Б. Н. Некрасов, ЖОХ, **16**, 983 (1946).
15. Б. Н. Некрасов, ЖОХ, **16**, 1797 (1946).
16. И. Н. Беляев, Журн. неорг. хим., **1**, 1501 (1956).
17. М. А. Захарченко, Диссертация, Новочеркасский политехн. ин-т., 1951.
18. Техническая энциклопедия, Справочник том VI, 1930 г.
19. А. Г. Бергман, М. В. Токорева, Ж. неорг. хим., **2**, 1086 (1957).
20. Д. С. Лесных, А. Г. Бергман, ЖОХ, **26**, 1560 (1956).
21. И. Н. Беляев, Журн. неорг. хим., **3**, 2805 (1958).
22. В. П. Радищев, ЖРХО, **62**, 1063 (1930).
23. Н. С. Домбровская, З. Л. Колоскова, Изв. Сект. физ. хим. анализа, **22**, 178 (1953).
24. Л. Г. Берг, И. Н. Лелешков, там же, **15**, 144 (1947).
25. А. П. Ростковский, ЖРФХО, **61**, 89 (1929).
26. А. П. Палкин, Диссерт., ИОНХ АН СССР, 1949.
27. Д. С. Лесных, А. Г. Бергман, ЖОХ, **23**, № 4, 537 (1953).
28. А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова, Изв. Сект. физ. хим. анализа, **19**, 113 (1949).
29. Г. Г. Уразов, М. А. Соколова, там же, **14**, 317 (1941).
30. Д. С. Лесных, А. Г. Бергман, Уч. зап. Ростовского ун-та, **20**, (1954), Труды хим. ф-та, вып. 6, 19.
31. И. Н. Беляев, ДАН, **95**, 535, (1954).
32. Я. И. Ольшанский, Диссертация, ИОНХ АН СССР, 1952 г.
33. Я. И. Ольшанский, ДАН, **114**, 1246 (1957).
34. З. П. Ершова, Я. И. Ольшанский, Геохимия, № 3, 214 (1957).
35. А. Г. Бергман, И. Н. Никонова, ЖОХ, **12**, 449 (1949).
36. Г. Ф. Жиленко, И. И. Сверчков, Труды Воронежск. ун-та, ч. XI, х. о. № 1, 41, (1939).
37. И. Н. Беляев, М. Л. Шолохович, Г. В. Баркова, Ж. неорг. хим., **1**, 1026 (1956).
38. И. Н. Беляев, А. К. Нестерова, ЖОХ, **22**, 396 (1952).
39. В. И. Избеков, В. И. Плотников, Ztschr. anorg. Chem., **71**, 328 (1911).
40. J. Kendall, E. D. Crittenden, H. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., **45**, 963 (1923).
41. J. W. Greig, Amer. Journ. Sci., **5**, 93 (1927).
42. Я. И. Ольшанский, ДАН, **76**, 93 (1951).
43. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физ. хим. системы силикатной технологии, Промстройизд. М. 1954 г.
44. Н. Л. Боуэн, Дж. Шерер, Классические работы по физ. химии силикатов, ОНТИ, Ленинград, 1937 г.

45. А. С. Бережной, Л. И. Карякин, К. Е. Дудовский, ДАН, **83**, 399 (1952).
46. Н. А. Горопов, П. Ф. Коновалов, ЖФХ, **4**, 1103 (1940).
47. E. Ingerson, G. Morey, O. Muttel, Amer. Journ. Sci., **246**, 31 (1948).
48. E. Sublarao, F. Hummel, J. Electrochem. Soc., **103**, 29 (1956).
49. R. Geller, E. Bunting, J. Res. Nat. Bur. Stand., **18**, 585 (1937).
50. П. Ф. Коновалов, ДАН, **70**, 847 (1950).
51. И. Н. Беляев, ЖФХ, **30**, 1419 (1956).
52. М. Л. Шолохович, ЖОХ, **25**, 1900 (1955).
53. Gene P., Rutledge, Roger Jarry L., Wallace Davis Jr., J. Phys. Chem., **57** - 541 (1953).
54. K. Huber, E. Jost, Helv. chim. acta. **41**, 2411 (1958).
55. Н. К. Воскресенская, Изв. сект. физ. хим. анализа, **23**, 155 (1953).
56. С. Д. Громаков, ЖФХ, **24**, 641 (1950).
57. Е. П. Дергунов, А. Г. Бергман, ДАН, **75**, 815 (1950).
58. Н. П. Лужная, ДАН, **69**, 809 (1949).
59. И. Ф. Шредер, Горный журнал, **1890**, № 11, 272.
60. Gmelin Handbuch, Band Titan, 1951.
61. Справочник химика, том III, М.—Л, 1952, стр. 60.
62. H. S. Klooster, Ztschr. anorg. Chem., **69**, 135 (1911).
63. М. Л. Шолохович, Г. В. Баркова, ЖОХ, **26**, 1266 (1956).
64. И. Н. Беляев, Н. П. Сигида, Ж. неорг. хим., **3**, № 2 (1958).
65. R. De Vries, R. Roy, E. Osborn, Trans. Brit. Ceram. Soc., **53**, 525 (1954).
66. Jons Harrison, C. r., **241**, 488 (1955).

Ростовский на Дону
государственный ун-т