

УДК 543.542:541.48

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

И. Д. Соколова и Н. К. Воскресенская

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1186
II. Обзор экспериментальных работ по поверхностному натяжению расплавленных солей и их смесей	1186
III. Поверхностное натяжение однокомпонентных солевых систем	1196
1. Поверхностное натяжение расплавленных солей при температурах плавления	1196
2. Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавленных солей	1198
IV. Поверхностное натяжение двойных солевых систем	1199
1. Двойные солевые системы с образованием твердых растворов или эвтектик	1201
2. Двойные солевые системы с образованием соединений	1201
3. Диагональные сечения тройных взаимных систем	1201

I. ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные соли и их смеси за последние годы находят все более широкое применение в промышленности в качестве высокотемпературных жидкостей, смазок, теплоносителей, флюсов и т. д. В связи с этим очевидно то значение, которое приобретает изучение как объемных, так и поверхностных свойств расплавленных солей. Исследование физико-химических характеристик солевых расплавов в то же время является необходимой предпосылкой для выяснения природы жидкого состояния и построения общей теории жидкостей.

В связи с громадным объемом накопленных сведений по физико-химическим свойствам расплавленных солей в опубликованных недавно монографиях и обзорах¹⁻⁴ не могло быть уделено должного внимания каждому из свойств, в том числе и поверхностному натяжению солей. Растущий интерес к экспериментальным данным по поверхностным свойствам солей и отсутствие достаточно подробных обзорных работ в этой области позволяют предположить, что такого рода обзор будет своевременным и полезным.

Приступая к обсуждению имеющихся в литературе данных по поверхностному натяжению расплавов, укажем, что мы стремились по возможности полно рассмотреть те работы, в которых экспериментально исследовано поверхностное натяжение солей и их смесей; что касается поверхностного натяжения оксидных систем, то в настоящем обзоре мы ограничились лишь некоторыми работами, содержащими данные по поверхностному натяжению простейших соединений, образующихся в системах.

II. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ ПО ПОВЕРХНОСТНОМУ НАТЯЖЕНИЮ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ

Поверхностное натяжение (σ) расплавленных солей впервые, по-видимому, измерил в 1869 г. Квинке⁵, применивший методы неподвижной капли и веса капель^{6, 7, 8} для нахождения капиллярных постоянных расплавов ряда солей щелочных и щелочноземельных металлов. В экспери-

ментальном отношении эти измерения ненадежны. Так, например, температура расплавов неопределенна, неизбежен значительный температурный градиент; расплавы в течение измерений подвергались опасности разложения и загрязнения пламенем обогревателя.

Перечисленные недостатки определения σ свойственны также исследованиям Траубе⁹ и Мотылевского¹⁰, использовавших метод веса капель для нахождения капиллярных постоянных многих неорганических солей.

Боттомли¹¹ применил для определения σ расплавов NaNO_3 и KNO_3 значительно более теоретически обоснованный метод капиллярного поднятия⁷.

Лоренц с сотрудниками¹²⁻¹⁴ измерили σ NaNO_3 , KNO_3 , PbCl_2 , CdCl_2 , KCl , AgCl , некоторых смесей $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$ и $\text{CdCl}_2 + \text{PbCl}_2$ методом капиллярного поднятия. Методическими недостатками исследования являются возможность загрязнения расплава продуктами коррозии стенок капилляров и температурный градиент по капилляру.

Большой интерес с точки зрения изучения σ расплавленных солей представляет работа Егера¹⁵, ставшая ныне классической. Егер впервые использовал для измерения σ солей метод максимального давления в газовом пузырьке^{7, 8, 16-18}, являющийся, по-видимому, наиболее надежным и удобным и получивший впоследствии наибольшее распространение. Егер тщательно разработал методику измерения σ по этому методу в интервале температур от -80 до 1650° , и в области высоких температур ввел ряд методических усовершенствований, направленных на предотвращение загрязнения солей, поддержание постоянной температуры, увеличение точности измерения температуры и давления и т. д. Недостатком его методики можно считать визуальную регистрацию момента соприкосновения конца капилляра с поверхностью расплава, что весьма затруднительно при высоких температурах. Егер определил величину σ почти 200 органических и 50 неорганических жидкостей. К числу последних относятся (за исключением бромида и иодида лития) галогениды, нитраты и сульфаты щелочных металлов, метабораты, метафосфаты, молибдаты и вольфраматы натрия и калия, метасиликат лития, бихромат калия, нитрат таллия, монохлорид серы, трихлориды фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, трибромиды фосфора, мышьяка, висмута, триодид фосфора. Все изученные вещества имеют отрицательные температурные коэффициенты $d\sigma/dt$. В некоторых случаях величина $d\sigma/dt$ меняется с температурой, и полимеры σ имеют форму кривых, слегка выпуклых от оси температур.

С целью изучения свойств солевых расплавов, служащих электролитами магниевых ванн, Живов^{19, 20} методом максимального давления в газовом пузырьке измерил σ чистых NaCl , KCl , MgCl_2 , двойных систем $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$, $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ и разрезов тройной системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ при мольных соотношениях $\text{KCl}:\text{NaCl}=1:1$ и $1:3$. На изотермах 700° двойных систем, содержащих MgCl_2 , отмечены точки перегиба, отвечающие эквимольным смесям компонентов, а на изотерме 800° системы $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$, кроме того, максимум, отвечающий 86 мол. % MgCl_2 . Живов (см.²¹) измерил также σ расплавов смесей $\text{NaF} + \text{AlF}_3$ при содержании AlF_3 до 50 мол. %, расплавов $\text{NaF} + \text{AlF}_3$ (15 и 33,4 мол. % AlF_3) + Al_2O_3 (до 10 вес. %) и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (до 17,5 вес. % Al_2O_3). Найдено, что добавки Al_2O_3 в пределах точности измерений не меняют σ смесей.

Элшард²² методом максимального давления в пузырьке измерил σ чистого Na_3AlF_6 и его смесей с NaF , AlF_3 (до 20 вес. % добавок). Температурная зависимость σ Na_3AlF_6 нелинейна, что рассматривается как указание на диссоциацию криолита в расплавленном состоянии.

Джарратт и Придо²³ использовали для измерения σ расплавов метод максимального давления в газовом пузырьке в варианте Сагдена^{7, 24} с двумя капиллярами; преимуществом метода является исключение измерения глубины погружения конца капилляра в расплав. Таким методом найдено σ расплавов HgCl_2 и HgBr_2 вблизи температур плавления.

Барзаковский^{25, 26} измерил σ двойных солевых систем NaCl—KCl , $\text{CaCl}_2\text{—NaCl}$, NaCl—BaCl_2 во всем диапазоне концентраций и системы NaCl—PbCl_2 в области 0—50 мол. % NaCl . Изотермы изученных систем прямолинейны или слегка выпуклы к оси состава; лишь на изотермах 500 и 600° системы NaCl—PbCl_2 отмечены минимумы, отвечающие 30 мол. % NaCl (рис. 1).

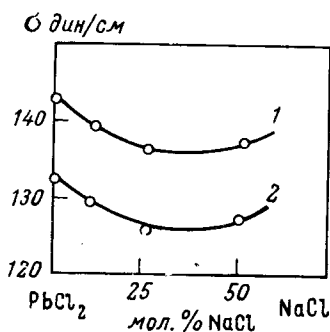


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения системы

$\text{PbCl}_2\text{—NaCl}$ ²⁵ (1 — 500°, 2 — 600°)

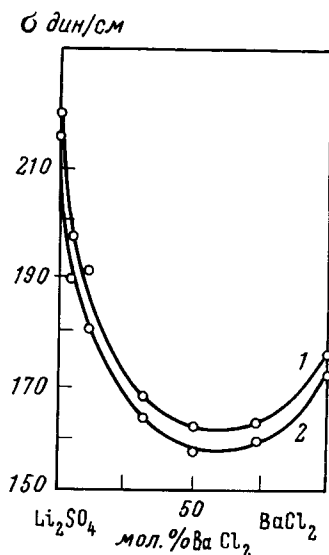


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения системы

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—BaCl}_2$ ^{29, 30} (1 — 1000°, 2 — 1050°)

Семенченко и Шихобалова²⁷⁻³⁰ методом максимального давления в газовом пузырьке изучили σ ряда солевых расплавов до 1100°. В качестве методического усовершенствования введен удобный способ регистрации момента соприкосновения конца капилляра с расплавом посредством электрического контакта. Найдены величины σ Li_2SO_4 , LiCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , K_2SO_4 , KCl , KBr , KI , RbCl , CsCl , BaCl_2 и органических солей $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{K}$, а также смесей двойных систем $\text{NaNO}_3\text{—(NaF, NaCl, NaBr, NaI, CH}_3\text{CO}_2\text{K, C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{K)}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—(NaCl, NaI, KCl, KBr, KI)}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—KCl}$ при концентрациях второго компонента не выше 50 мол. %, и смесей систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—(NaCl, KCl, RbCl, CsCl, BaCl}_2\text{)}$; LiCl—RbCl ; $\text{NaNO}_3\text{—(CH}_3\text{CO}_2\text{K, C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{K)}$ в диапазоне концентраций от 0 до 100%. Изотермы всех систем выпуклы к оси состава. На изотермах системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—BaCl}_2$ отмечен глубокий минимум, который авторы объясняют образованием малодиссоциирующего сульфата бария (рис. 2). На изотермах систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—(NaCl, KCl, RbCl, CsCl)}$ авторы выделяют небольшие (в пределах 1—2 мол. %) горизонтальные участки в области малых концентраций второго компонента. Отметим, что разброс экспериментальных точек на этих участках едва ли превышает погрешность определения σ (1,5—2% по оценке авторов), так что эти изотермы можно считать плавными кривыми. На основании полученных данных авторы сделали заключение о влиянии малых добавок на σ

и кристаллизацию солевых смесей. Изменения σ и предельной поверхностной активности в зависимости от добавки той или иной соли сопоставлены с величинами обобщенных моментов ионов, по теории Семенчен-ко^{8, 31}:

$$\mu = z/r, \quad (1)$$

где z — заряд, r — радиус иона. Для ряда разбавленных смесей рассчитана адсорбция поверхностноактивных компонентов.

Кинг³² для измерения σ силикатных систем до температуры 1600° использовал метод отрыва полого цилиндра, являющийся видоизмененным методом отрыва кольца⁷. Измерено σ 26 расплавов систем CaO—SiO₂, MgO—SiO₂, MnO—SiO₂, FeO—SiO₂, в том числе некоторых метасиликатных составов. Для CaSiO₃, MnSiO₃ и ряда смесей изученных систем обнаружены положительные температурные коэффициенты σ . Это явление объяснено с точки зрения представлений о разрушении структуры расплава. При повышении температуры процесс разрушения структуры смещается таким образом, что в расплаве уменьшается доля поверхностноактивных ионов (SiO₃²⁻); это вызывает увеличение σ , превосходящее уменьшение σ с ростом температуры за счет ослабления межчастичного взаимодействия.

Упомянем работы Шартсиса с сотрудниками, измеривших методом отрыва полого цилиндра σ систем MO—SiO₂ (M=Li, Na, K, Pb)^{33, 34} и MO—B₂O₃ (M=Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Zr, Pb)³⁵⁻³⁸. Составы ряда систем не доведены до метасиликатных и метаборатных в связи с ограниченной смешиваемостью компонентов в жидкой фазе.

Вайна³⁹ методом отрыва кольца измерил σ расплавов чистого криолита и криолита с добавками NaF, AlF₃, Al₂O₃, CaF₂ (до 15 вес. %).

Громаков⁴⁰, измеряя σ по методике Егера¹⁵, предложил определять максимальные давления в газовом пузырьке на двух различных глубинах погружения конца капилляра в расплав, исключая таким образом из расчетной формулы величины плотности расплава; это имеет смысл, когда плотности неизвестны, хотя ошибка в оценке плотности по этому способу весьма велика. Им же предложен метод⁴¹ измерения σ малых количеств жидкости посредством капилляра, имеющего в нижней части утолщенные стенки; по оценке автора, ошибка определения σ достигает 10%. Таким методом Громаков и Костромин⁴² измерили σ ряда составов тройной системы NaNO₃—KNO₃—RbNO₃.

Поверхностное натяжение систем из расплавленных нитратов изучили также Боховкин⁴³ (AgNO₃—KNO₃) и Манакин⁴⁴ (NaNO₃—KNO₃, LiNO₃—NaNO₃, LiNO₃—KNO₃) методом максимального давления в газовом пузырьке. Во всех случаях изотермы σ нитратных систем либо прямые, либо лишь слегка выпуклы к оси состава.

Пик и Ботуэлл⁴⁵ методом максимального давления в газовом пузырьке измерили σ системы BaCl₂—KCl, изотерма 800° которой имеет точку перегиба, отвечающую 35 мол. % BaCl₂ (рис. 3).

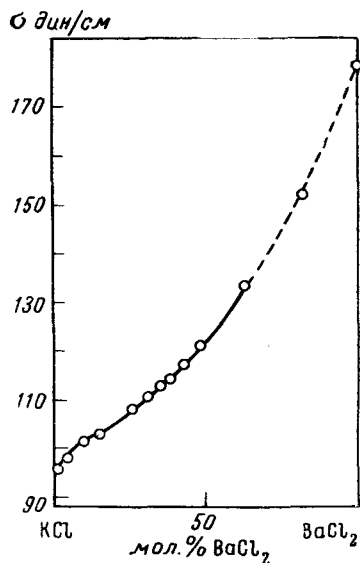


Рис. 3. Изотерма 800° поверхностного натяжения системы

KCl—BaCl₂⁴⁵

Пиком и Нейхамером⁴⁶ определено σ системы $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$; изотерма выпукла к оси состава.

Десятников⁴⁷ методами максимального давления и отрыва кольца измерил σ расплавов NaCl , KCl , MgCl_2 , двойных систем $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$, $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ и разрезов тройной системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ при молярных соотношениях $\text{NaCl}:\text{KCl}=1:3$; $1:1$; $3:1$. На изотермах σ систем $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$, $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ отмечены точки излома и перегиба (рис. 4). Величины σ MgCl_2 представляются более достоверными по сравнению с данными работы¹⁹.

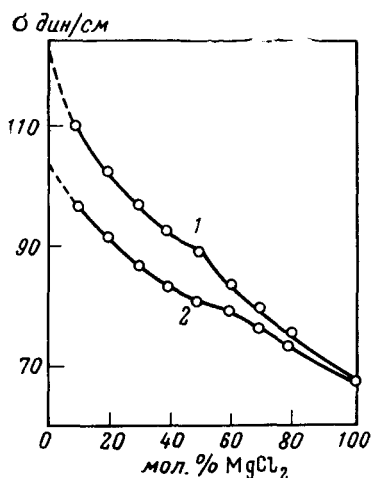


Рис. 4. Изотермы 700° поверхностного натяжения систем: $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ (1), $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ (2)⁴⁷

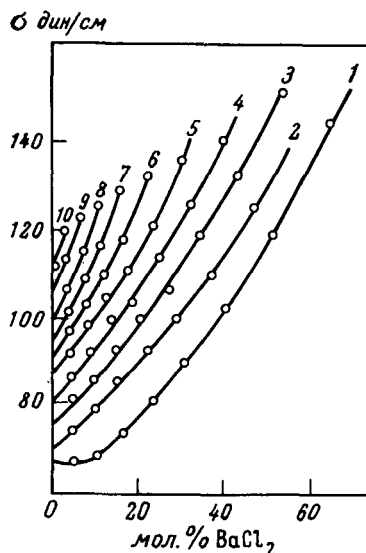


Рис. 5. Изотермы 750° поверхностного натяжения систем $\text{MgCl}_2-\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$ ^{50, 51} (Содержание NaCl : 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60; 8 — 70; 9 — 80; 10 — 90 вес. %)

Стрелец с Десятниковым^{48, 49} и Бондаренко^{50, 51} измерили σ солевых смесей, применяемых при электролитическом получении магния. Изучено σ расплавов изоконцентрационного разреза (10% вес. MgCl_2) системы $\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$ при соотношениях $\text{NaCl}:\text{KCl}=1:6$; $1:3$; $1:1$; $6:1$ и изоконцентрационных разрезов (10 и 20 вес. % MgCl_2) системы $\text{MgCl}_2-\text{BaCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$ при соотношениях $\text{NaCl}:\text{KCl}=2:1$; $1:1$, $1:2$, а также систем $\text{BaCl}_2-\text{MgCl}_2$, $\text{BaCl}_2-\text{NaCl}$ и $\text{MgCl}_2-\text{BaCl}_2-\text{NaCl}$ (8 разрезов через 10 вес. % BaCl_2). На изотерме системы $\text{BaCl}_2-\text{MgCl}_2$ отмечен излом при 10–15 мол. % BaCl_2 (рис. 5), который авторы объясняют образованием соединения.

Бордмен, Пальмер и Хеймен⁵² методом максимального давления в газовом пузырьке в стеклянной аппаратуре измерили σ 13 двойных систем, образованных солями с общими катионами или анионами: $\text{AgCl}-\text{AgBr}$, $\text{AgBr}-\text{AgI}$, $\text{NaBr}-\text{KBr}$, $\text{KCl}-\text{KBr}$, $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$, $\text{CdCl}_2-\text{CdBr}_2$, $\text{PbCl}_2-\text{NaCl}$, $\text{PbCl}_2-\text{CdCl}_2$, CdCl_2-KCl , PbCl_2-KCl , $\text{PbCl}_2-\text{AgCl}$, $\text{AgCl}-\text{KCl}$, $\text{AgBr}-\text{KBr}$. Изотермы большинства систем прямолинейны или немного выпуклы к оси состава. Изотерма 600° системы PbCl_2-KCl имеет минимум при 40 мол. % PbCl_2 , не проявляющийся на

изотерме 500° (рис. 6). Изотерма 700° системы $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ проходит при 80 мол.% CdCl_2 через максимум и при эквимольном соотношении компонентов — через точку перегиба (рис. 7). Наличие этих точек на изотермах σ авторы объясняют присутствием в расплавах комплексных

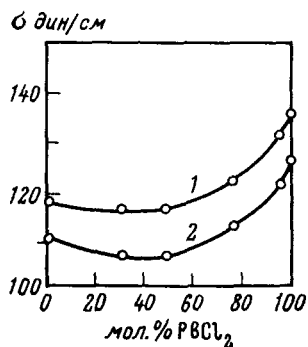


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения системы KCl—PbCl_2^{52} (1 — 500°, 2 — 600°)

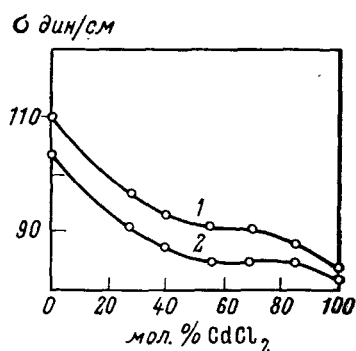


Рис. 7. Изотермы поверхностного натяжения системы KCl—CdCl_2^{52} (1 — 600°, 2 — 700°)

ионов типа MeCl_3^- . В качестве критерия идеальности двойной системы авторы использовали уравнение Жуховицкого⁵³, записанное Гуггенгеймом⁵⁴ для эквимольной смеси в форме:

$$\sigma = 1/2(\sigma_1 + \sigma_2) - (\sigma_2 - \sigma_1)^2 a / 8kT, \quad (2)$$

где σ , σ_1 , σ_2 — поверхностное натяжение смеси и чистых компонентов, k — постоянная Больцмана, a — средняя площадь, занимаемая молекулой в поверхностном слое, принятая равной сумме:

$$a = 1/2 \left(\frac{M_1}{d_1 N} \right)^{2/3} + 1/2 \left(\frac{M_2}{d_2 N} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

где M_1 , M_2 , d_1 , d_2 — молекулярные веса и плотности компонентов, N — число Авогадро. Все изученные системы, за исключением $\text{PbCl}_2\text{—CdCl}_2$, проявляют отрицательное (до 4%) отклонение экспериментального σ от рассчитанного по уравнению (2)*.

Каллис, Ван Везер и Меткалф⁵⁵ методом отрыва кольца определили σ до 1000° натрийфосфатных расплавов при соотношениях окислов $\text{Na}_2\text{O/P}_2\text{O}_5$ от 1 до 2,2, т. е. в том числе для мета- и пирофосфатов натрия. Величины σ и $d\sigma/dt$ значительно отличаются от данных работы¹⁵. Найдено, что σ тем выше, чем больше содержание основного окисла в расплаве. Полученные величины σ и плотностей расплавов использованы для оценки кажущихся молекулярных весов фосфатов в расплаве.

Даль и Дьюк⁵⁶ методом максимального давления в газовом пузырьке определили σ расплавов смесей $\text{AgNO}_3\text{—NaNO}_3$, $\text{AgNO}_3\text{—KNO}_3$ и

* Заключение о степени отклонения системы от идеальной на основании расчетов по уравнению (2) лишь для одного эквимольного состава может иметь, конечно, только приближенный характер.

PbCl_2 —(LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl). В системах PbCl_2 — MeCl характер изотерм σ при 575° меняется по мере увеличения размера иона щелочного металла. Так, в системе PbCl_2 — LiCl изотерма прямолинейна, в системе PbCl_2 — NaCl — выпукла к оси состава и не имеет минимума, отмеченного в работе²⁵; изотермы σ систем PbCl_2 —(KCl , RbCl , CsCl) имеют минимумы, углубляющиеся при переходе от калия к цезию (рис. 8). Отмечено, что σ нитрата серебра имеет аномально высокие значения. У расплавов ZnCl_2 σ ниже, чем у расплавов LiCl , NaCl , KCl , PbCl_2 , NaNO_3 , KNO_3 , AgNO_3 ⁵⁷.

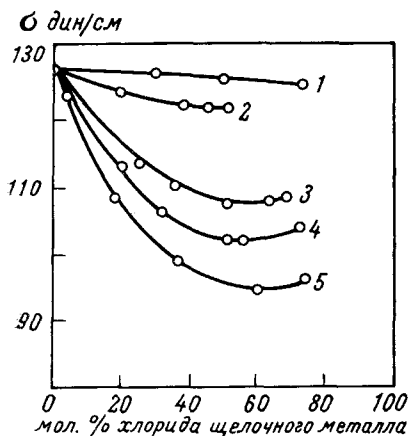


Рис. 8. Изотермы 575° поверхностного натяжения систем PbCl_2 —(LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl)⁵⁶; 1 — LiCl , 2 — NaCl , 3 — KCl , 4 — RbCl , 5 — CsCl

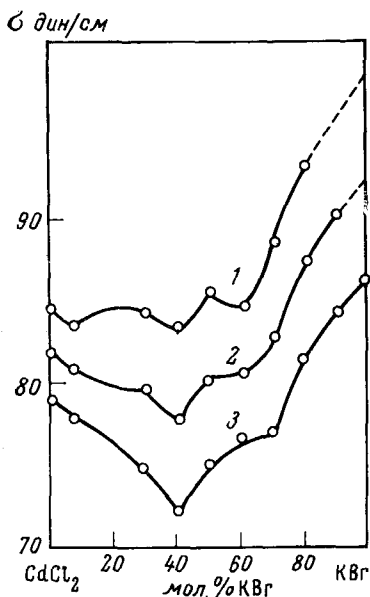


Рис. 9. Изотермы поверхностного натяжения системы KBr — CdCl_2 ⁵⁹ (1 — 600° , 2 — 700° , 3 — 800°)

Эллис с сотрудниками⁵⁸ измерили σ галогенидов щелочноземельных металлов BaBr_2 , SrCl_2 , SrBr_2 , CaBr_2 , CaI_2 . У этих солей σ увеличивается с ростом размера катиона. В другой работе⁵⁹ изучено σ диагонального сечения тройной взаимной системы CdCl_2 — KBr . На изотермах σ отмечены минимум при 40 мол. % и точка перегиба при 60 мол. % KBr (рис. 9), свидетельствующие, по мнению авторов, о существовании в расплавах комплексных ионов CdCl_4^{2-} и CdBr_4^{2-} , что подтверждено спектрами комбинационного рассеяния. Углубление минимума на изотермах с повышением температуры связывается с увеличением разупорядочения и многообразия частиц в расплаве.

Гринвуд совместно с Вейдом⁶⁰ определили σ расплавов GaCl_3 и, совместно с Ворралом⁶¹ — расплавов GaBr_3 и Ga_2Cl_4 .

Брэдбери, Меддокс и Вильямс^{62, 63} методом отрыва полого цилиндра измерили σ расплавов двойных систем Na_2O — P_2O_5 , K_2O — P_2O_5 , CaO — P_2O_5 от метафосфатного до пирофосфатного состава (за исключением системы CaO — P_2O_5), а также смесей NaPO_3 + NaF (до 15 мол. % NaF). Поверхностное натяжение расплавов всех систем увеличивается по мере увеличения содержания основного окисла, а также NaF в смеси, что

авторы, по аналогии с силикатами³², объясняют разрушением структуры расплава*.

В работе Фрама, Родеса и Уббеллоде⁶⁸ приведены величины σ низкоплавких солей KCNS , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , полученные методом максимального давления в газовом пузырьке в варианте Сагдена²⁴. Для этих солей (за исключением NaNO_2) σ и $d\sigma/dT$ непостоянны и зависят от температуры и времени выдерживания соли выше точки плавления. Этот факт связывают с возможным разложением соли или с перераспределением связей. Сопоставлением σ щелочных галогенидов и нитратов показано, что влияние размера катиона тем больше, чем меньше анион.

Блум, Дэвис и Джемс⁶⁹ методом максимального давления в газовом пузырьке измерили поверхностное натяжение расплавов NaCl , NaBr , NaI , KCl , KBr , KI , NaNO_3 , NaNO_2 , KNO_3 , AgNO_3 , PbCl_2 , двойных систем $\text{NaNO}_3\text{—NaNO}_2$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$, $\text{NaNO}_3\text{—AgNO}_3$, $\text{KNO}_3\text{—AgNO}_3$, $\text{PbCl}_2\text{—NaCl}$ и диагонального сечения тройной взаимной системы KCl—NaI . Отклонение σ смесей солей от значений, соответствующих идеальным растворам, предлагается объяснять в свете представлений о поверхностной энтальпии смешения H^s :

$$H^s/a = \sigma - Td\sigma/dT, \quad (4)$$

где a — площадь поверхности, $d\sigma/dT = -\Delta S^s/a$. Образование в расплаве комплексного иона приводит как к понижению энтальпии в объемной фазе, так и к снижению поверхностной энтальпии смешения:

$$\Delta\sigma = \Delta H^s/a - T\Delta S^s/a, \quad (5)$$

т. е. при образовании комплексного иона $\Delta\sigma < 0$, если $\Delta H^s/a < 0$ и $\Delta S^s/a > 0$. Для систем $\text{NaNO}_3\text{—AgNO}_3$ и $\text{PbCl}_2\text{—NaCl}$ найдено небольшое отрицательное отклонение от значений для идеальной смеси (~7%). Для систем KCl—NaI , $\text{PbCl}_2\text{—RbCl}$ ⁵⁶ и $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ ⁵² кривые « $\Delta H^s/a$ — мол. доля второго компонента» имеют максимумы, соответствующие 50 мол. % NaI , RbCl и 75 мол. % KCl . Вообще говоря, метод оценки $\Delta H^s/a$ предполагает постоянство $d\sigma/dT$ в широком интервале температур, а использование величин $d\sigma/dT$ для расчетов $\Delta H^s/a$ требует измерения σ с достаточно высокой точностью, что не всегда соблюдается.

Попель и Есин⁷⁰ измерили σ тройных оксидных систем $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO—SiO}_2\text{—MgO}$ методами неподвижной капли и максимального давления в газовом пузырьке; получены величины σ метасиликата кальция в интервале 1460—1520°. Этими же методами Манаков, Есин и Лепинских⁷¹ определили σ метаниобата калия при 1400°.

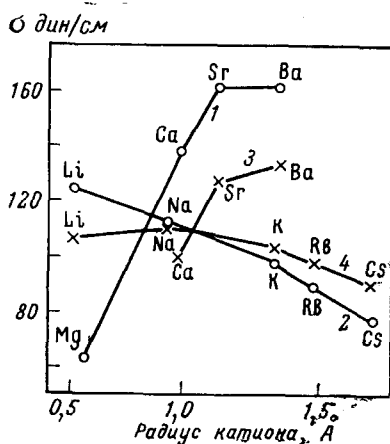


Рис. 10. Зависимость поверхностного натяжения хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов и магния от радиуса катиона⁷⁵: 1 — хлориды II группы при 1000°; 2 — хлориды I группы при 800°; 3 — нитраты II группы вблизи температур плавления; 4 — нитраты I группы при 425°

* В системах типа $\text{MePO}_3\text{—MeX}$ (где X — галоген, SO_4^{2-} и т. д.) имеет место химическое взаимодействие, сопровождающееся выделением продуктов реакции^{64—67}. По-видимому, авторы работ^{62, 63} не учли этого обстоятельства и измеряли σ неравновесных смесей неопределенного состава.

Лантратов⁷² методом давления в газовом пузырьке измерил σ расплавов солевых систем, применяемых в качестве электролитов при получении металлического натрия. Изучены двойная система $\text{CaCl}_2\text{—NaCl}$ и разрезы тройной системы $\text{BaCl}_2\text{—CaCl}_2\text{—NaCl}$ при соотношениях $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 3 : 1, 3 : 2$. Найдено, что добавки NaF и CaF_2 (до 10 вес. %) поверхностно инактивны относительно изученных систем.

Джанз и Лоренц^{73, 74} измеряли σ агрессивных карбонатных расплавов до 1000° в атмосфере CO_2 методом отрыва твердого тела⁷. Отрываемой поверхностью служил оттянутый кончик золотопалладиевого шара, используемого также для определения плотности. Получены величины σ расплавов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 и двойной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$.

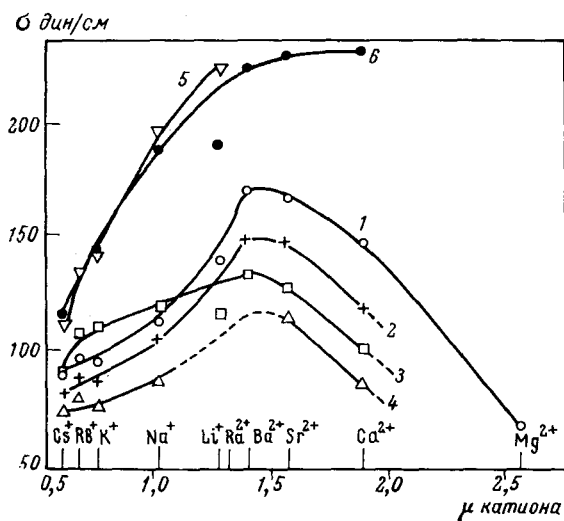


Рис. 11. Зависимость поверхностного натяжения солей щелочных и щелочноземельных металлов и магния при температурах плавления от обобщенных моментов катионов⁸²: 1 — хлориды, 2 — бромиды, 3 — иодиды, 4 — нитраты, 5 — сульфаты, 6 — метафосфаты

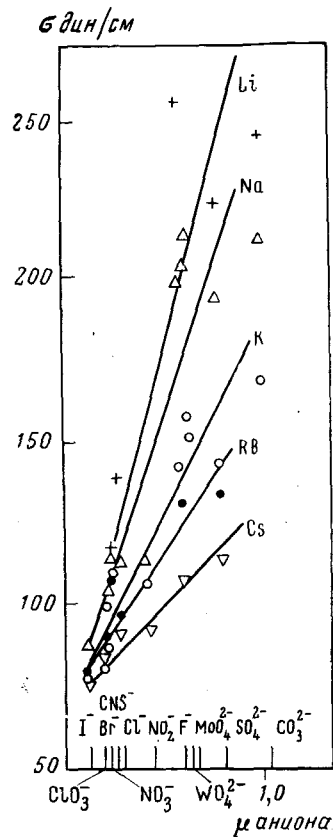


Рис. 12. Зависимость поверхностного натяжения солей щелочных металлов при температурах плавления от обобщенных моментов анионов⁸⁴

Эддисон и Колдри⁷⁵ методом давления в газовом пузырьке измерили σ расплавов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , TlNO_3 , NH_4NO_3 , AgNO_3 , NaNO_2 , KNO_2 . Величины σ для TlNO_3 на 25% ниже данных работы¹⁵. Для расплавов нитратов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов и магния вблизи температур плавления сопоставлены значения σ с величинами радиусов катионов: σ солей щелочных металлов уменьшается от Li к Cs; σ солей щелочноземельных металлов растет от Mg к Ba (рис. 10). Такой характер изменения σ авторы объясняют увеличением ковалентных сил в подгруппе щелочноземельных металлов и магния.

Моррис с сотрудниками⁷⁶ на установке, подобной описанной в работе⁷³, измерили σ системы $\text{PbMoO}_4\text{—Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Температурные коэффициенты $d\sigma/dt$ всех составов непостоянны с изменением температуры.

Леман⁷⁷ измерил σ расплавов системы $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ и $\text{CsCl}-\text{CaCl}_2$ *.

Соколова и Воскресенская⁷⁸⁻⁸⁰ методом максимального давления в газовом пузырьке изучили σ системы $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$ и диагонального сечения $\text{NaBr}-\text{K}_2\text{SO}_4$ тройной взаимной системы Na , K/Br , SO_4 . К изотермам применено уравнение Решетникова⁸¹ в форме:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)x}{x + k(1-x)}, \quad (6)$$

где σ , σ_1 , σ_2 — поверхностное натяжение смеси и чистых компонентов, x — мольная доля второго компонента, k — постоянная.

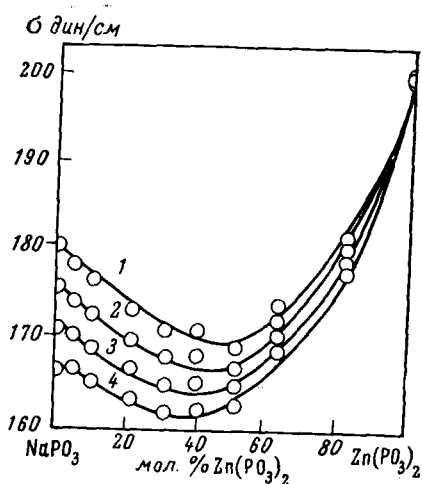


Рис. 13. Изотермы поверхностного натяжения системы $\text{NaPO}_3-\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ⁸⁶:
1 — 800°, 2 — 900°, 3 — 1000°, 4 — 1100°

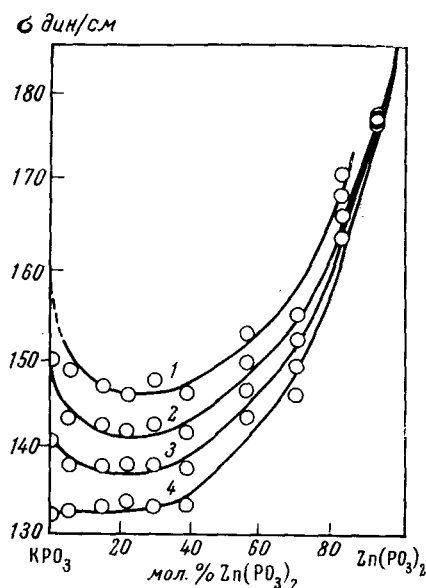


Рис. 14. Изотермы поверхностного натяжения системы $\text{KPO}_3-\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ⁸⁶:
1 — 800°, 2 — 900°, 3 — 1000°, 4 — 1100°

Соколова, Кривовязов и Воскресенская получили величины σ метафосфатов лития, натрия, калия, цезия, кальция, стронция, бария⁸² и двойных систем $\text{LiPO}_3-\text{NaPO}_3$, $\text{NaPO}_3-\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{KPO}_3-\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ⁸³. На основании полученных и имеющихся в литературе данных построены кривые зависимости σ от обобщенных моментов μ [см. уравнение (1)] катионов и анионов, составляющих соль^{82, 84} (рис. 11, 12). Характер изменения зависимости $\sigma-\mu$ катиона для солей щелочноземельных металлов сопоставлен⁸² с возможным различием в степени диссоциации этих солей⁸⁵ и существованием в расплавах ионов MeX^- . Оценены величины некоторых солей радия путем интерполяции кривых $\sigma-\mu$. На основании экспериментальных фактов высказаны соображения⁸⁴ о независимости σ метафосфатов щелочных металлов от длины цепи полианионов $(\text{PO}_3)_n^-$ и об определяющей роли концевых группировок PO_4^{2-} . Определены ве-

* Относительно метода измерения и форм изотерм σ мы не имеем сведения, поскольку работа цитируется по реферату.

личины σ метафосфата цинка и двойных систем $\text{NaPO}_3\text{—Zn(PO}_3)_2$, $\text{KPO}_3\text{—Zn(PO}_3)_2$ (рис. 13, 14), для которых изучены также диаграммы плавкости⁸⁶. Этими же авторами⁸⁷ изучено σ некоторых нитратных и нитрито-нитратных солевых смесей.

У Дин-фэнь, Вишкарёв, Явойский⁸⁸ методом максимального давления в газовом пузырьке изучили σ системы $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ (до 20 мол. % P_2O_5), ряда смесей $(\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3)\text{—CaO—P}_2\text{O}_5$, а также системы $\text{CaO—P}_2\text{O}_5$ вплоть до метафосфатного состава.

Якобашвили и Фрумин^{89, 90} методом взвешивания капель получили величины σ чистого CaF_2 и с добавками CaO , MgO , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 .

Никитин с сотрудниками⁹¹ методом неподвижной капли определили величины σ чистого CaF_2 и с добавками CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO в интервале 1470—1550°.

Моисеев и Степанов⁹² методом максимального давления в газовом пузырьке в атмосфере CO_2 измерили σ расплавов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , а также двойных систем и тройной системы на основе этих карбонатов.

Оуэнс и Майер⁹³ определили величины σ смесей $\text{NaPO}_3\text{—Li}_2\text{SO}_4$, $\text{NaPO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaPO}_3\text{—Rb}_2\text{SO}_4$, $\text{NaPO}_3\text{—UO}_2\text{SO}_4$; как и в работе^{62, 63}, не принято во внимание возможное химическое взаимодействие компонентов⁶⁵, приводящее к выделению SO_3 .

Кэмпбэлл и Вильямс⁹⁴ методом максимального давления в газовом пузырьке в интервале 130—170° определили σ LiClO_3 и его смесей с H_2O (до 0,236 мол. долей) и с LiNO_3 (до 0,213, мол. долей).

Бертоцци и Штернгейм⁹⁵ методом отрыва твердого тела⁷ определили σ 13 двойных систем из нитратов щелочных металлов и серебра.

Меллорс и Сендероф⁹⁶ изучали σ расплавов тройной системы NaF—LiF—ZrF_4 (от 2,9 до 60 мол. % ZrF_4 в смесях с эвтектикой $\text{NaF : LiF} = 2 : 3$) в интервале 750—850°. На основании сопоставления σ и поверхностной энтальпии H^s/a (4) с логарифмом концентрации ZrF_4 сделаны заключения о существовании в расплавах иона $[\text{ZrF}_7]^{3-}$. Стабильный в твердом состоянии ион $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ в расплавах не обнаружен.

III. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

1. Поверхностное натяжение расплавленных солей при температурах плавления

Рассмотрение литературы, посвященной изучению поверхностного натяжения расплавленных солей, показывает, что к настоящему времени более или менее надежно измерено σ почти ста индивидуальных солей.

В табл. 1 нами собраны имеющиеся в литературе величины σ чистых солей в точках плавления или при температурах, близких к ним. Данные по температурам плавления заимствованы из^{15, 68, 97}, по поверхностному натяжению использованы данные, начиная с работ Егера¹⁵, так как ранние исследования^{5, 6, 9–14} вызывают сомнения в надежности результатов. Ряд приведенных в табл. 1 величин σ получен нами аналитической или графической экстраполяцией литературных данных. Приведенные в табл. 1 величины σ получены экспериментально с различной степенью точности, оценить которую в ряде конкретных случаев не представлялось возможным. По-видимому, в большинстве случаев ошибка определения σ составляет не менее $\pm 1\%$ от измеряемой величины, особенно в области высоких температур.

ТАБЛИЦА 1

Поверхностное натяжение расплавленных солей при температурах плавления

Соль	Температура, °С	σ , дин/см	Ссылки на литературу	Соль	Температура, °С	σ , дин/см	Ссылки на литературу
<i>Соли лития</i>							
LiF	840	255,2	15	K ₂ CO ₃	899	168,2	см. 42—44
LiCl	680	140,2	15	K ₂ SO ₄	1069	144,5	74,92
LiNO ₃	254	118,4	15			144	15
		115,4	75			142,3	30
Li ₂ CO ₃	726	244,1	74,92			137	46
Li ₂ SO ₄	852	224,4	15			152,5	79
		226	29,30	K ₂ MoO ₄	919	158,2	15
LiBO ₂	845	264,8	15	K ₂ WO ₄	921	140	15
LiSiO ₃	1201	381	15	K ₂ Cr ₂ O ₇	396	129	68
	при 1200	~355	34	KClO ₃	368	84	15
LiPO ₃	675	191,1	82			81	68
LiClO ₃	128	88,6	94	KCNS	173	101,5	68
<i>Соли натрия</i>				KPO ₃	820	161,2	15
NaF	990	201,6	15		810	140,0	63
NaCl	801	114,1	15, 19, 26, 28, 76			148,2	82
		116,4	69, 2, 3			~185	63
NaBr	768	106,5	15	K ₄ P ₂ O ₇	1090	136,6	15
		98	69	KBO ₂	946	150	71
	при 755	102,8	79	K ₂ Nb ₂ O ₆	1400		
NaI	660	88,2	15, 69	<i>Соли рубидия</i>			
NaNO ₂	281	124,5	68	RbF	765	132,0	15
		119,4	69	RbCl	720	98,3	15, 29
	277	121,2	75	RbBr	685	90,7	15
NaNO ₃	312	120,7	15	RbI	642	80,3	15
		119,0	27	RbNO ₃	304	109	15, 43, 75
		116,9	52	Rb ₂ SO ₄	1055	135	15
		116,6	75	<i>Соли цезия</i>			
		113	2, 3	CsF	692	107,1	15
			см. 42—44	CsCl	646	91,3	15
Na ₂ CO ₃	858	211,7	74,92			93	29
Na ₂ SO ₄	884	196,3	15	CsBr	631	83,6	15
	при 900	192,6	29,30	CsI	620	75,4	15
Na ₂ MoO ₄	687	215,1	15	CsNO ₃	414	92,0	15
Na ₂ WO ₄	694	204,4	15			92,5	75
NaPO ₃	620	209,5	15	Cs ₂ SO ₄	1015	113,1	15
		194	55	CsPO ₃	724	118,0	82
		192,5	62, 63	<i>Соли аммония</i>			
	623,5	189,5	82	NH ₄ NO ₃	170	101,9	75
Na ₄ P ₂ O ₇	994	248	55			99,7	98
		~243	63	<i>Соли магния</i>			
NaBO ₂	965	201,6	15	MgCl ₂	при 733	135,8	19
Na ₂ SiO ₃	при 1570	307	32		при 750	~68	47, 48
	при 1100	300	34	MgSiO ₃	при 1570	378	32
Na ₃ AlF ₆	1000	145,5	21	<i>Соли кальция</i>			
		148,3	39	CaF ₂	в интервале 1470—1550		
<i>Соли калия</i>					при 1400	280	91
KF	858	143,2	15			400	90
KCl	при 800	96,1	25	CaCl ₂	772	148,6	25, 26, 48—51, 72
	780	97,4	15, 19, 29, 45				
		98,3	69	CaBr ₂	730	119,6	58
KBr	734	88,8	15, 29	CaI ₂	740	85,8	58
		90,6	59	Ca(NO ₃) ₂	при 560	101,6	75
		89,5	69	Ca(PO ₃) ₂	969	229,6	63
KI	681	78,3	15, 29		при 1025	230,2	82
		79,5	69			~235	88
KNO ₂	435	107,6	75				
KNO ₃	339	112,9	15				
		109,3	69, 2, 3				
		113,5	56				
	334	110,8	75				

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Соль	Температура, °C	σ , <i>дин/см</i>	Ссылки на литературу	Соль	Температура, °C	σ <i>дин/см</i>	Ссылки на литературу
CaSiO ₃	при 1570	400	32	CdBr ₂	567	~70	52
	в интервале					86	58
	1460—			Соли ртути			
	1520	465	70	HgCl ₂	при 293	56,1	23
Соли стронция				HgBr ₂	при 241	64,5	23
SrCl ₂	873	169,0	58	Соли галлия			
SrBr ₂	643	149,5	58	GaCl ₃	77,7	27,3	60
SrI ₂	507	115,0	58	Ga ₂ Cl ₄	172,4	56,2	61
Sr(NO ₃) ₂	при 615	128,4	75	GaBr ₃	122,5	35,2	61
Sr(PO ₃) ₂	1010	228,3	82	Соли таллия			
Соли бария				TlNO ₃	206	117,5	15
BaCl ₂	при 1000	171,0	25			94,8	75
	962	177	29	Соли олова			
		165	45	SnCl ₂	250	100	15
	960	170	79	Соли свинца			
BaBr ₂	847	153	58	PbCl ₂	501	142,8	25
Ba(NO ₃) ₂	595	134,8	75			136	52,56,3
Ba(PO ₃) ₂	868	224,5	82			137	69
Соли меди				PbMoO ₄	1090	166,0	76
CuCl	при 450	95	99	Pb(BO ₂) ₂	при 900	100	36
Соли серебра				PbSiO ₃	при 1000	~240	33
AgCl	455	179	52,3	Соли сурьмы			
AgBr	434	154	52,3	SbCl ₃	73,2	50	15
AgI	552	116	52	Соли висмута			
AgNO ₃	212	170,2	15	BiCl ₃	233	71,2	15
		171	43	Bi ₂ (MoO ₄) ₃	630	165	76
Соли цинка				Соли марганца			
Zn(BO ₂) ₂	при 900	130	36	MnSiO ₃	при 1570	415	32
Zn(PO ₃) ₂	862	199,2	86	Соли железа			
Соли кадмия				FeSiO ₃	при 1570	363	32
CdCl ₂	568	90	52,3				

2. Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавленных солей

Выяснение температурной зависимости поверхностного натяжения расплавленных солей является одним из важных вопросов, связанных с поверхностными свойствами расплавов. Однако в литературе величины температурных коэффициентов расплавленных солей часто не указываются совсем, или их приводят без какой-либо оценки точности определения; это еще в большей степени относится к температурным коэффициентам солевых смесей. Поэтому в настоящем обзоре мы ограничимся замечаниями общего характера. Поверхностное натяжение большинства изученных солей понижается при повышении температуры; ход политерм σ выражается уравнением $\sigma = a - bt$, где a , b — эмпирические константы. Почти во всех случаях величины $b = -d\sigma/dt$ не превосходят по абсолютной величине 0,1 *дин/см · град*. Однако некоторые соли имеют величины $d\sigma/dt$, близкие к нулю (например, MgCl₂^{20, 47} метафосфаты⁸²), или даже положительные (силикаты³²). По-видимому, это явление связано с изменением структуры расплавов при повышении температуры (разукрупнением частиц, диссоциацией), приводящим к накоплению в расплаве поверхностно инактивных частиц^{32, 82}. Как правило, $d\sigma/dt$ по-

стоянны в пределах исследуемых температурных интервалов, но в ряде случаев отмечено неостоянство $d\sigma/dt$, например, у некоторых фторидов, нитратов, сульфатов¹⁵, молибдатов⁷³, легкоплавких KClO_3 , KCNS , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ⁶⁸, у Na_3AlF_6 ²². Возможно, в некоторых случаях это объясняется разложением солей, приводящим к изменению их состава.

IV. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

При изучении поверхностного натяжения двойных систем наиболее интересными представляются вопросы о характере форм изотерм σ , их классификации, интерпретации, аналитическом выражении. Несмотря на общность этих вопросов для разного рода двойных систем (органических, металлических, оксидных, солевых и т. д.), их до сих пор нельзя считать вполне решенными. В частности, неясно, насколько чувствительно σ двойных систем к изменению структуры объемной фазы, каково соответствие между формой изотерм σ и взаимоотношением компонентов расплава, отраженным диаграммой плавкости. Объем настоящей статьи не позволяет подробно рассмотреть литературу, касающуюся всех этих вопросов. Из наиболее интересных работ укажем исследования Трифо-

ТАБЛИЦА 2

Двойные солевые системы с образованием твердых растворов или эвтектик

Система	Тип диаграмм плавкости ¹⁰⁴	Вид изотермы σ	Ссылки на литературу
$\text{LiCl}-\text{RbCl}$	эвтектика	выпукла к оси состава	30
$\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$	то же	прямолинейна	56
$\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3$	то же	то же	44
$\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$	твердые растворы с минимумом	выпукла к оси состава	44,52
$\text{LiPO}_3-\text{NaPO}_3^*$?	то же	83
$\text{NaCl}-\text{KCl}$	твердые растворы	прямолинейна, выпукла к оси состава	19,25,47
$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	эвтектика	выпукла к оси состава	25,26,72
$\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$	то же	то же	25,79
$\text{NaCl}-\text{PbCl}_2$	то же	то же с минимумом	25,26,56,69
$\text{NaBr}-\text{KBr}$	твердые растворы с минимумом	выпукла к оси состава	52
$\text{NaNO}_3-\text{NaNO}_2$	то же	то же	69
$\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$	то же	прямолинейна	44,52
$\text{NaNO}_3-\text{RbNO}_3$	твердые растворы	выпукла к оси состава	42
$\text{NaNO}_3-\text{AgNO}_3$	твердые растворы с перитектикой	то же	56,69
$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$	твердые растворы с минимумом	то же	74,92
$\text{KCl}-\text{KBr}$	то же	то же	52
$\text{KCl}-\text{AgCl}$	эвтектика	то же	52
$\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$	твердые растворы с минимумом	то же	46
$\text{KBr}-\text{AgBr}$	то же	то же	52
$\text{KNO}_3-\text{KNO}_2$	то же	то же	69
$\text{KNO}_3-\text{RbNO}_3$	твердые растворы с минимумом	выпукла к оси состава	42
$\text{AgCl}-\text{AgBr}$	то же	то же	52
$\text{AgCl}-\text{PbCl}_2$	эвтектика	то же	52
$\text{AgBr}-\text{AgI}$	твердые растворы с минимумом	выпукла к оси состава	52
$\text{CdCl}_2-\text{CdBr}_2$	то же	то же	52
$\text{CdCl}_2-\text{PbCl}_2$	эвтектика	то же	52

* Система отнесена к группе I условно.

нова¹⁰⁰ (общая классификация изотерм σ на примере двойных органических систем), Тейтельбаума¹⁰¹ (о факторах, влияющих на форму изотерм σ), упоминавшееся выше уравнение Жуховицкого⁵³ — Гуггенгейма⁵⁴, а также работы Есина¹⁰² (оксидные системы) и Еременко с со-трудниками¹⁰³ (металлические системы).

Поскольку в литературе содержатся сведения об изотермах σ более 50 двойных солевых систем, представлялось полезным использовать этот материал для выяснения соответствия формы изотерм σ и диаграмм состояния. С этой целью нами сопоставлены изотермы σ и диаграммы плавкости по трем группам двойных солевых систем (табл. 2, 3, 4); дан-ные по плавкости заимствованы из работы¹⁰⁴, концентрации компонентов выражены в мол. долях или мол. %.

ТАБЛИЦА 3

Двойные солевые системы с образованием соединений

Система	Соединение ¹⁰⁴	Вид изотермы σ	Ссылки на литературу
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$	выпукла к оси состава	92
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$	то же	92
NaCl—MgCl_2	$\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$	перегиб при 50, максимум при 86 мол. % MgCl_2 , излом при 50 мол. %	20, 47
NaCl—CdCl_2	$2\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$	выпукла к оси состава	52
$\text{NaPO}_3\text{—Ca(PO}_3)_2$	$2\text{NaCl} \cdot \text{CdCl}_2$	то же	83
$\text{NaPO}_3\text{—Zn(PO}_3)_2$	$4\text{NaPO}_3 \cdot \text{Ca(PO}_3)_2$	минимум при 50 мол. %	86
KCl—MgCl_2	$\text{NaPO}_3 \cdot \text{Zn(PO}_3)_2$	перегиб при 50 мол. %	20, 47
KCl—CaCl_2^*	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$; $2\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$?	77
KCl—BaCl_2	$\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$	перегиб при 35 мол. % BaCl_2	45
KCl—CdCl_2	$\text{KCl} \cdot \text{BaCl}_2$ или $2\text{KCl} \cdot \text{BaCl}_2$	перегиб при 50, максимум при 20 мол. % KCl	52
KCl—PbCl_2	$\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$	минимум при 55 мол. % KCl	52, 56
$\text{KNO}_3\text{—AgNO}_3$	$\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$; $2\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$	выпукла к оси состава	43, 56, 69
$\text{KPO}_3\text{—Ba(PO}_3)_2^{**}$	$\text{KNO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$	излом при 70—80 мол. % KPO_3	83
$\text{KPO}_3\text{—Zn(PO}_3)_2$?	минимум при 70 мол. % KPO_3	86
RbCl—PbCl_2	$\text{KPO}_3 \cdot \text{Zn(PO}_3)_2$	минимум при 55 мол. % RbCl	56
CsCl—CaCl_2^*	$\text{RbCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$; $2\text{RbCl} \cdot \text{PbCl}_2$?	77
CsCl—PbCl_2	$\text{CsCl} \cdot \text{CaCl}_2$	минимум при 55 мол. % CsCl	56
$\text{MgCl}_2\text{—BaCl}_2$	$x\text{CsCl} \cdot y\text{PbCl}_2$; $\text{CsCl} \cdot \text{PbCl}_2$	излом при 15 мол. % BaCl_2	50, 51
	соединение неизвестного состава		

* Вид изотермы σ системы нам неизвестен?? (см. список стр. 1195).

** Система отнесена к группе II условно.

ТАБЛИЦА 4

Диагональные сечения тройных взаимных систем

Система	Тип диагонали	Вид изотермы σ	Ссылки на литературу
$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—NaCl}$	стабильная диагональ	выпукла к оси состава	29
$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—KCl}$	то же	то же	29
$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—RbCl}$	по ΔH —стабильная диагональ	то же	29
$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—CsCl}$	сингулярной системы	то же	29
$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—BaCl}_2$	обратимо-взаимная система	минимум при 30 мол. % BaCl_2	29
	по ΔH —стабильная диагональ	минимум при 15 мол. % KCl	69
NaI—KCl	нестабильная диагональ		
$\text{NaBr—K}_2\text{SO}_4$	по ΔH —нестабильная диагональ	выпукла к оси состава	79
KBr—CdCl_2	по ΔH —нестабильная диагональ	перегиб при 60, минимум при 40 мол. % KBr	59

1. Двойные солевые системы с образованием твердых растворов или эвтектик

Из 26 двойных солевых систем, относящихся к первой группе, изотермы 25 систем прямолинейны или выпуклы к оси состава (табл. 2). В соответствии с выводами из уравнения Жуховицкого⁵³, прямолинейность изотерм наблюдается в тех случаях, когда σ чистых компонентов близки между собой. В этой группе только на изотермах σ системы NaCl—PbCl_2 отмечен минимум. Данные по электропроводности и э.д.с. этой системы¹⁰⁵ дают основания предполагать, что в ее расплавах имеются непрочные комплексные ионы.

2. Двойные солевые системы с образованием соединений

Вторую группу составляют двойные системы, диаграммы плавкости которых свидетельствуют об образовании соединений (табл. 3). К этой группе относятся также системы KCl—CaCl_2 , CsCl—CaCl_2 , характер изотерм которых нам неизвестен⁷⁷. В эту же группу включена система $\text{KPO}_3\text{—Ba(PO}_3)_2$, диаграмма плавкости которой не изучена, но возможность образования соединений в которой подтверждается склонностью солей калия к образованию комплексных ионов с солями двухвалентных катионов². Характерно, что на изотермах σ 11 систем этой группы отмечены замечательные точки (экстремумы, перегибы и изломы), и лишь в 5 случаях изотермы прямолинейны или выпуклы к оси состава. Возможно, в этих последних случаях выделяющиеся при кристаллизации соединения в жидкой фазе диссоциируют. Укажем, что отсутствие взаимодействия компонентов в жидких фазах систем $\text{KNO}_3\text{—AgNO}_3$ и NaCl—CdCl_2 , изотермы σ которых не имеют замечательных точек, подтверждается данными по многочисленным их свойствам².

Таким образом, можно отметить, что взаимодействие компонентов двойных солевых систем, отраженное диаграммой плавкости, в ряде случаев проявляется и на изотермах σ ; при этом состав, отвечающий замечательной точке на изотермах σ , не всегда соответствует составу кристаллизующегося соединения, что, вообще говоря, возможно³.

3. Диагональные сечения тройных взаимных систем

Экспериментальный материал по σ тройных взаимных систем слишком невелик, чтобы можно было делать заключения о соотношениях диаграмм состояний и форм изотерм σ диагональных сечений. В группе III изучено 8 таких сечений, причем только для 4 из них известны диаграммы плавкости (табл. 4). Принадлежность прочих пар солей к тому или иному типу систем и виду диагоналей¹⁰⁶ оценивалась нами приближенно по правилу Каблукова¹⁰⁷, по величине и знаку теплот реакций обмена ΔH_{298} , рассчитанному на основании теплот образования реагирующих соединений¹⁰⁸.

* * *

Таким образом, изотермы поверхностного натяжения двойных солевых систем с образованием твердых растворов или эвтектик, как правило, не имеют замечательных точек; изотермы поверхностного натяжения двойных систем со взаимодействием компонентов в большинстве случаев имеют замечательные точки — экстремум, перегиб или излом. Поверхностное натяжение солевых расплавов является свойством, в известной степени чувствительным к изменению структуры расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова, Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1957.
2. Н. В. Bloom, Rev. Pure Appl. Chem., **9**, 139 (1959).
3. Г. Блюм, Дж. М. Бокрис, Сб. Новые проблемы современной электрохимии, М., ИЛ, 1962, стр. 173.
4. Сб. Fused Salts, Mc-Graw-Hill Company, N. Y. San Francisco, Toronto, London, 1964.
5. G. Quinke, Ann. Phys., **138**, 140 (1869).
6. G. Quinke, Там же, **105**, 38 (1858).
7. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехтеориздат, М.—Л., 1947.
8. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехтеориздат, М., 1957, стр. 173.
9. J. Traube, Ber., **19**, 1679 (1886).
10. S. Motylewski, Ztschr. anorg. Chem., **38**, 410 (1904).
11. J. F. Bottomley, J. Chem. Soc., **83**, 1421 (1903).
12. R. Lorenz, F. Kauffler, Ber., **41**, 3727 (1908).
13. R. Lorenz, A. Leibmann, Ztschr. Phys. Chem., **83**, 459 (1913).
14. R. Lorenz, H. Adler, Ztschr. anorg. Chem., **173**, 324 (1928).
15. F. M. Jaeger, Там же, **101**, 1 (1917).
16. M. Cantor, Ann. Phys., **47**, 399 (1892).
17. J. S. Verschaaffelt, Ver. Akad. Wesensch. Amsterdam, **27**, 208, 211 (1908).
18. E. Schrödinger, Ann. Phys., **46**, 413 (1915).
19. В. Г. Живов, Труды ВАМИ, **11—12**, 152 (1935).
20. В. Г. Живов, Там же, **14**, 37 (1937).
21. В. П. Машовец, Электрометаллургия алюминия, М.—Л., ОНТИ, 1938, стр. 98.
22. E. Elchardus, С. г., **206**, 1460 (1938).
23. J. K. Jarrat, E. R. R. Prideaux, J. Chem. Soc., 1938, 1203.
24. S. Sugden, Там же, **121**, 858 (1922).
25. В. П. Барзаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, 825.
26. В. П. Барзаковский, ЖПХ, **13**, 1117 (1940).
27. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, Минеральное сырье, **11**, № 6, 27 (1936).
28. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, ЖФХ, **21**, 613 (1947).
29. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, ЖФХ, **21**, 707 (1947).
30. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, ЖФХ, **21**, 1387 (1947).
31. В. К. Семенченко, ЖФХ, **3**, 285 (1932).
32. T. B. King, J. Soc. Glass. Technol., **35**, № 166, 242 (1951).
33. L. Shartsis, S. Spinner, A. W. Smock, J. Am. Ceram. Soc., **31**, 23 (1948).
34. L. Shartsis, S. Spinner, J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, 385 (1951).
35. L. Shartsis, R. Sanga, Там же, **43**, 221 (1949).
36. L. Shartsis, W. Capps, J. Am. Ceram. Soc., **35**, 169 (1952).
37. L. Shartsis, H. F. Shermer, Там же, **37**, 544 (1954).
38. L. Shartsis, H. F. Shermer, A. B. Bestul, Там же, **42**, 34 (1959).
39. A. Vajna, Alluminio, **20**, 29 (1951).
40. С. Д. Громаков, ЖФХ, **13**, 551 (1939).
41. С. Д. Громаков, ЖФХ, **27**, 613 (1953).
42. С. Д. Громаков, А. И. Костромин, Уч. Зап. Казанск. ун-та, **115**, № 3, 93 (1955).
43. И. М. Боховкин, Тр. Архангел. Лесотехнич. ин-та, **13**, 267 (1949).
44. Б. А. Манакин, Сб. хим. фак-та Одесск. ун-та, **4**, 49 (1954).
45. J. S. Peake, M. R. Bothwell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2656 (1954).
46. J. S. Peake, R. W. Neithamer, J. Chem. Eng. Data, **6**, 197 (1961).
47. О. Г. Десятников, ЖПХ, **29**, 870 (1956).
48. Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, ЖПХ, **28**, 40 (1955).
49. Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, Труды ВАМИ, **30**, 434 (1957).
50. Х. Л. Стрелец, Н. В. Бондаренко, Там же, **44**, 268 (1960).
51. Н. В. Бондаренко, Х. Л. Стрелец, ЖПХ, **35**, 1276 (1962).
52. N. K. Bordman, A. R. Palmer, E. Heyman, Trans. Faraday Soc., **51**, 277 (1955).
53. А. А. Жуховицкий, ЖФХ, **18**, 214 (1944).
54. E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc., **41**, 150 (1945).
55. C. F. Callis, J. R. Van Waser, J. S. Metcalf, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1468 (1955).
56. J. L. Dahl, F. R. Duke, J. Phys. Chem., **62**, 1142, 1498 (1958).
57. J. L. Dahl, F. R. Duke, U. S. Atomic Energy Comm. ISC-923, 82 (1958); цит. по С. А., **52**, 1544b (1958).
58. R. Ellis, J. Smith, E. Baker, J. Phys. Chem., **62**, 766 (1958).

59. R. Ellis, J. Smith, W. S. Wilcox, E. H. Crook, Там же, **65**, 1186 (1961).
60. N. N. Greenwood, K. Wadd, J. Inorg. Nuclear Chem., **3**, 349 (1957).
61. N. N. Greenwood, J. J. Worrall, Там же, **6**, 34 (1958).
62. D. J. Williams, B. T. Bradbury, W. R. Maddocks, J. Soc. Glass. Technol., **43**, № 213, 308 (1959).
63. B. T. Bradbury, W. R. Maddocks, Там же, **43**, № 213, 325 (1959).
64. Remzie Salix Hisar, Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 229, 308; **1959**, 158, 164.
65. H. Lux, Ztschr. Elektrochem., **53**, 41 (1949).
66. J. Berak, Rozniki Chem., **36**, 402 (1962).
67. M. K. Murthy, A. Mueller, J. Am. Ceram. Soc., **46**, 530 (1963).
68. J. P. Frame, E. Rhodes, A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., **55**, 2039 (1959).
69. H. Bloom, F. G. Davis, D. W. James, Там же, **56**, 1179 (1960).
70. С. И. Попель, О. А. Есин, Ж. неорг. химии, **2**, 632 (1957).
71. А. И. Манакон, О. А. Есин, Б. М. Ленинских, ЖФХ, **36**, 2317 (1962).
72. М. Ф. Лантратов, ЖПХ, **34**, 1249 (1961).
73. G. J. Janz, M. R. Lorenz, Rev. Sci. Instr., **31**, 18 (1960).
74. G. J. Janz, M. R. Lorenz, J. Electrochem. Soc., **108**, 1052 (1961).
75. C. C. Addison, J. M. Coldrey, J. Chem. Soc., **1961**, 468.
76. K. Morris, M. McNair, G. Koops, J. Chem. Eng. Data, **7**, 224 (1962).
77. D. S. Lehman, Dissert. Abstr., **20**, 1192 (1959); цит. по С. А., **54**, 4130h (1960).
78. И. Д. Соколова, В. А. Соколов, ЖФХ, **34**, 1987 (1960).
79. И. Д. Соколова, Н. К. Воскресенская, ЖФХ, **36**, 955 (1962).
80. Н. К. Воскресенская, И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Сб. Физическая химия расплавленных солей и шлаков, М., Металлургиздат, 1962, стр. 152.
81. М. А. Решетников, Изв. СФХА, ИОНХ АН СССР, **19**, 174 (1949).
82. И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская, Ж. неорг. химии, **8**, 2625 (1963).
83. И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская, Там же, **11**, 898 (1966).
84. И. Д. Соколова, Там же, **11**, 933 (1966).
85. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, Укр. хим. журн., **19**, 255 (1953).
86. Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская, И. Д. Соколова, Сб. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах, Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965, стр. 479.
87. Е. Л. Кривовязов, И. Д. Соколова, Н. К. Воскресенская, ЖПХ, **34**, 2542 (1963).
88. У Дин-фэнь, А. Ф. Вишкарев, В. И. Явойский. Изв. ВУЗ'ов, Черная металлургия, **3**, 40 (1963).
89. С. Б. Якобашвили, И. И. Фруммин, Автоматическая сварка, **103**, № 10, 14 (1960).
90. С. Б. Якобашвили, И. И. Фруммин, Там же, **115**, № 10, 41 (1962).
91. Ю. П. Никитин, В. Г. Корпачев, А. Н. Сафронников, ДАН, **148**, 160 (1963).
92. Г. К. Мантеев, Г. К. Степанов, Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, **5**, 61, 69 (1964).
93. B. B. Owens, S. W. Mayer, J. Am. Ceram. Soc., **47**, 347 (1964).
94. A. N. Campbell, D. F. Williams, Canad. J. Chem., **42**, 1772 (1964).
95. G. Bertozzi, G. Sternheim, J. Phys. Chem., **68**, 2908 (1964).
96. G. W. Mellors, S. Senderoff, J. Electrochem. Soc., **111**, 1355 (1964).
97. Справочник химика, Гостехиздат, М.—Л., 1951, т. II.
98. P. Reh binder, Ztschr. Phys. Chem., **121**, 103 (1926).
99. R. E. Boni, G. Derge, J. Metals, **8**, 53 (1956).
100. Н. А. Трифонов, Изв. СФХА, ИОНХ АН СССР, **12**, 103 (1940).
101. Б. Я. Тейтельбаум, Изв. Казанского фил. АН СССР, сер. хим. наук, **1955**, № 2, 99.
102. О. А. Есин, Сб. Строение вещества и спектроскопия, Изд. АН СССР, 1960, стр. 111.
103. В. Н. Еременко, В. И. Ниженко, Н. И. Леви, Б. В. Богатыренко. Укр. хим. ж., **28**, 500 (1962).
104. Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсеева, С. И. Беруль, И. П. Верещетина, Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1961, т. I, II.
105. М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев, ЖПХ, **26**, 275 (1953).
106. А. Г. Бергман, Н. С. Домбровская, ЖРФХО, **61**, 1451 (1929).
107. Н. К. Воскресенская, Ж. неорг. химии, **8**, 1190 (1963).
108. T. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected Values of chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1956.

Ин-т общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова, Москва