

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $M^I\Gamma-Vi\Gamma_3$

*В работе дан краткий анализ методов априорного определения и прогнозирования типа диаграмм состояния. Для предсказания фазообразования в системах  $M^I\Gamma-Vi\Gamma_3$  предложено использовать метод прогнозирования, основанный на определении влияния разницы отношения активной поляризации катионов химических элементов. Эффективность предложенного подхода показана на примере систем  $M^I\Gamma-Vi\Gamma_3$  ( $M^I$  — одновалентные химические элементы;  $\Gamma$  —  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  или  $I$ ). Проведена классификация полученных соединений в неизученных системах.*

Разработка теоретических методов априорного расчета диаграмм состояния актуальна на современном этапе развития физико-химического анализа. Они являются научной основой получения новых материалов [1]. Методы априорного определения типа диаграмм состояния базируются на квантово-механическом [2, 3] и термодинамическом [4–6] подходах. Однако используемые на практике теоретические подходы, к сожалению, ограничиваются описанием диаграмм состояния и еще недостаточно эффективны при априорном прогнозе процессов фазообразования.

Современным требованиям не отвечают и эмпирические методы прогноза типа фазовых диаграмм и существования фаз [7–14]. Они неточны, так как для классификации систем используются только два свойства компонентов, а не совокупность свойств.

Основополагающими критериями прогнозирования должны, видимо, стать параметры, позволяющие предсказать не только тип диаграмм состояния, но и возможное образование новых фаз.

В настоящей работе рассматривается некоторый подход к проблеме прогнозирования типа диаграмм состояния и образование тех или иных фаз на примере систем  $M^I\Gamma-Vi\Gamma_3$  ( $M^I$  — катионы некоторых одновалентных химических элементов;  $\Gamma$  —  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  или  $I$ ).

Для решения поставленной задачи нами взята напряженность электрических полей, т.е. активная поляризация их, выраженная соотношением

$$P = \frac{z \cdot l}{r^2},$$

где  $z$  — валентность катиона,  $l$  — заряд катиона,  $r$  — ионный радиус катиона [15].

Отношение поляризации иона висмута и одновалентного катиона характеризует разницу их влияния на анион:

$$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_M^+}$$

Несмотря на приближительность наших допущений, такой подход не лишен физического смысла. Действительно, чем ближе активная поляризация полей катионов (т. е. чем ближе  $P_{Bi}^{3+}/P_M^+$  к единице), тем более одинаковое воздействие окажут они на анион и тем менее вероятно образование соединений в системе; в этом случае можно ожидать образования систем эвтектического типа или с твердыми растворами. И, наоборот, чем больше разнятся активные поляризации катиона висмута и одновалентных катионов, тем больше их отношение и тем сильнее влияние катиона с большой поляризацией на анион по сравнению со вторым присутствующим катионом, тем вероятнее образование соединений.

Полученные в результате расчетов величины напряженности полей катионов, а также отношение напряженности поля катиона висмута к напряженности полей катионов щелочных металлов, серебра и таллия сведены в табл. 1, из которой видно, что отношение поляризации, близкое к единице (0,95), наблюдается у систем с участием галогенидов лития, затем оно возрастает к цезиевой системе.

Таблица 1

Отношение активных поляризаций катионов

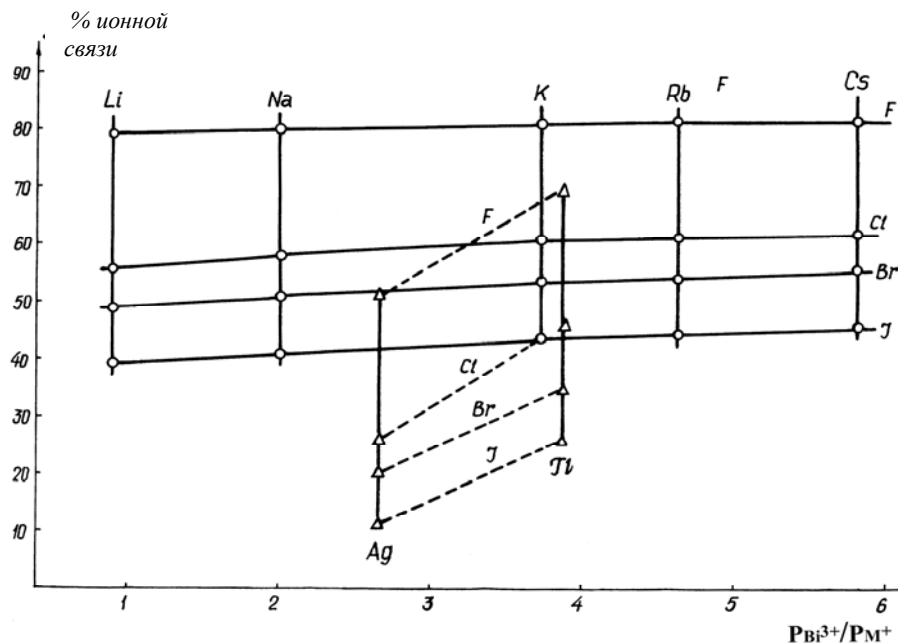
$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_{Li}^+}$	$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_{Na}^+}$	$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_K^+}$	$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_{Rb}^+}$	$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_{Cs}^+}$	$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_{Ag}^+}$	$\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_{Tl}^+}$
0,95	2,00	3,72	4,62	5,80	2,64	3,85

Для более наглядного представления взаимовлияния компонентов систем  $Bi\Gamma_3-M\Gamma$  выполнен график (см. рисунок), где на оси абсцисс отложены значения  $\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_M^+}$  систем, а на оси ординат — процент ионизации связи в галогенидах одновалентных металлов. На пересечениях располагаются системы, — например, на ординате, обозначенной «Li», будут системы из галогенидов лития и галогенидов висмута, начиная с фторидной (вверху) и кончая йодидной (внизу). Затем следует соответствующая система с галогенидами натрия и висмута и т. д.

Сетка, отмеченная на рисунке сплошными линиями, соответствует системам из галогенидов щелочных металлов и галогенидов висмута.

В системах  $Li\Gamma-Bi\Gamma_3$  отношение  $\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_M^+}$  близко к единице (0,95). Действительно, системы  $LiF-BiF_3$  [16],  $LiCl-BiCl_3$  [17–20],  $LiBr-BiBr_3$  [20] и  $LiI-BiI_3$  [21] в основном эвтектического типа, хотя имеются противоречивые сведения о слабом проявлении комплексообразования в системах  $LiCl-BiCl_3$  и  $LiBr-BiBr_3$ . Системы с участием галогенидов натрия и висмута [15, 20, 22–25] ха-

рактерируются сравнительно неярко выраженным комплексобразованием, так как отношение  $\frac{P_{Bi}^{3+}}{P_M^+} \approx 2$ .



Взаимодействие компонентов систем  $M\Gamma-Bi\Gamma_3$

Образование большого количества соединений в системах  $K\Gamma-Bi\Gamma_3$ ,  $Rb\Gamma-Bi\Gamma_3$  и  $Cs\Gamma-Bi\Gamma_3$  [26, 27] объясняется наличием высоких значений отношений поляризующих сил ионов (до 5,8 в системах  $Cs\Gamma-Bi\Gamma_3$ ) и свободных d-орбиталей у катионов щелочных металлов.

Характер фазообразования в системах  $Ag\Gamma-Bi\Gamma_3$  [30] и  $Tl\Gamma-Bi\Gamma_3$  [31] также связан с активной поляризацией катионов взаимодействующих компонентов.

На графике (см. рисунок) пунктиром отмечена сетка для систем из галогенидов висмута и галогенидов серебра и таллия.

Данные, полученные нами, а также имеющиеся в литературе, по двойным системам галогенидов висмута и галогенидов одновалентных металлов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Системы из галогенидов висмута и галогенидов одновалентных металлов

$M\Gamma$	$Bi\Gamma_3$			
	$BiF_3$	$BiCl_3$	$BiBr_3$	$BiI_3$
1	2	3	4	5
$Li\Gamma$	Эвт. [15]	Хим.вз. [16] $LiBiCl_4$	Хим.вз. [19] $Li_2BiBr_5$	Эвт.* [29]
$Na\Gamma$	Хим.вз. [15] $NaBiF_4$	Хим.вз. [23] $NaBiCl_4$ $NaBi_2Cl_7$ [21]	Хим.вз. [21] $Na_2BiBr_5$	Хим.вз.* $Na_2BiI_5$

1	2	3	4	5
КТ	Хим.вз. [15] $K_3BiF_6$ $K_2BiF_5$ $KBiF_4$ $KBiF_{10}$	Хим.вз. [18] $KBi_2Cl_7$ $KBiCl_4$ $K_3BiCl_6$	Хим.вз. [26] $K_3Bi_2Br_9$ $K_2BiBr_5$ $K_4BiBr_7$	Хим.вз. ** $K_2BiI_5$
RbГ	Хим.вз. [15] $Rb_3BiF_6$ $Rb_2BiF_5$ $RbBiF_4$	Хим.вз. [26] $RbBi_2Cl_7$ $RbBiCl_4$ $Rb_3Bi_2Cl_9$	Хим.вз. [26] $Rb_3Bi_2Br_9$ $Rb_4BiBr_7$	Хим.вз. ** $Rb_3Bi_2I_9$
CsГ	Хим.вз. [15] $Cs_3BiF_6$ $Cs_2BiF_5$ $CsBi_2F_7$	Хим.вз. [26] $CsBi_2Cl_9$ $Cs_3BiCl_6$ $CsBi_3Cl_{10}$	Хим.вз. [19] $Cs_3Bi_2Br_9$ $Cs_3BiBr_6$ $CsBi_3Br_{10}$	Хим.вз. ** $Cs_3BiI_6$ [28]
AgГ		Эвт.* $AgBiCl_4$ тв. фаза	Хим.вз.* $AgBiBr_4$	Хим.вз.* $AgBiI_4$ $Ag_3BiI_6$
TlГ		Хим.вз.* $TlBiCl_4$ $Tl_3BiCl_6$	Хим.вз.* $Tl_3BiBr_4$ $Tl_3BiBr_6$	Хим.вз.* $TlBiI_4$ [30]

\* — впервые исследованные нами;

\*\* — взяты по нашим данным;

[ ] — литературные данные.

Анализ табл. 2 показывает, что преобладающим результатом взаимодействия компонентов является образование соединений, что свидетельствует об их высокой реакционной способности. Существует определенная корреляция между морфологическим типом диаграммы состояния и некоторыми характеристиками исходных компонентов. Наличие такого соответствия отмечается в работах [32–33].

Таким образом, на примере систем  $MГ-BiГ_3$  предложен метод прогнозирования фазообразования в солевых расплавах, основанный на определении влияния разницы отношения активной поляризации катионов висмута и одновалентных химических элементов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Киселева Н. Н., Савицкий Е. М. Прогнозирование новых фаз в системах АГал<sub>2</sub>-ВГал // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 12. С. 3104–3110.
2. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М., 1973. С. 557.
3. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М., 1972. С. 326.
4. Аптекарь И. Л., Каменецкая Д. С. В сб.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М., 1969. С. 58.
5. Saboungi M. L., Cerisier P. I. Electrochem. Soc., 1974. V. 121. № 10. P. 1258.
6. Зенгендзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М., 1976. С. 390.
7. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М., 1975. С. 223.
8. Лавес Ф. В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М., 1970. С. 244.
9. Юм-Розери У. В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М., 1970.
10. Жульков В. И. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 11. С. 2369.

11. *Перельман Ф. М.* Свойства компонентов и характеристик их взаимодействия // Журн. неорган. химии. 1965. Т. X. Вып. 11. С. 2522–2526.
12. *Федоров П. П., Соболев В. П., Федоров П. И.* // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 3. С. 512.
13. *Федоров П. П., Федоров П. И.* К вопросу о предсказании образования соединений в двойных солевых системах с обиманионом // Журн. неорган. химии. 1973. Т. XVIII. Вып. 1. С. 205–208.
14. *Конов А. В., Закгейм А. Ю., Дробот Д. В., Сафонов В. В.* Статистическая классификация бинарных систем типа ЭСl-TlCl<sub>4</sub> // Журн. неорган. химии. 1976. Т. XXI. Вып. 8. С. 2205–2210.
15. *Бухалова Г. А., Бабаева Э. П.* Комплексообразование в расплавах фторидов редкоземельных и щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 2. № 3. С. 624–626.
16. *Калинченко Ф. В., Борзенкова М. П., Новоселова А. В.* Изучение твердофазного взаимодействия трифторидов сурьмы и висмута с фторидами щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. Вып. 9. С. 2354–2357.
17. *Ничков Н. Ф., Рыжик О. А., Распопин С. П.* Взаимодействие висмута с хлоридами щелочных металлов. Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 5. С. 1113–1116.
18. *Addison C. C., Halstead W. D.* Phase Diagram and Volumes of Mixing in Binary Systems of molten Bismuth (III) Chloride with Alkali — Metal chlorides S. chem. sos. ser. A. Tnorg, phys. Theor. 1966. V. 9. P. 1236.
19. *Калоев Н. И., Тебиев А. К.* Исследование системы BiCl<sub>3</sub>-LiCl. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 5. С. 1349–1351.
20. *Сепцова Н. М., Степина С. Б., Плющев В. Е., Бакаев А. А.* Исследование взаимодействия хлоридов и бромидов лития и натрия с соответствующими галогенидами висмута в расплаве // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. 6. С. 1656–1658.
21. *Дзеранова К. Б., Егерев О. И., Калоев Н. И., Бухалова Г. А., Егерев А. О.* Фазовая диаграмма системы BiI<sub>3</sub>-LiI // Журн. неорган. химии, 1982. № 4. С. 1073–1075.
22. *Кориунов Б. Г., Калоев Н. И., Нисельсон Л. А., Гаврилов О. Р.* Система BiCl<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub>-NaCl // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. 7. С. 1956–1958.
23. *Кориунов Б. Г., Калоев Н. И.* Физико-химическое исследование системы BiCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>-NaCl // Изв. вузов «Химия и хим. технология». 1969. Т. 12. С. 111–113.
24. *Тебиев А. К.* Система NaCl-CsCl-BiCl<sub>3</sub>. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. XXII. Вып. 9. С. 2549–2551.
25. *Дзеранова К. Б., Бухалова Г. А., Калоев Н. И., Газданова И. В.* Физико-химическое изучение системы BiI<sub>3</sub>-NaI в расплавах // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. Вып. 5. С. 1326–1327.
26. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Власова И. В., Васильева И. Н.* Исследование взаимодействия хлорида и бромида висмута с соответствующими галогенидами калия, рубидия и цезия // Изв. вузов «Цветная металлургия». 1966. № 1. С. 106–111.
27. *Плющев В. Е., Степина С. Д., Зимина Г. В., Молчанова Л. В., Савельева Л. В., Яшков Д. А.* Диаграмма плавкости двойных систем MeI-SbI<sub>3</sub> и MeI-BiI<sub>3</sub> (Me-K, Rb, Cs) // Изв. вузов «Цветная металлургия». 1970. № 1. С. 65–67.
28. *Дзеранова К. Б., Калоев Н. И., Егерев О. И., Бухалова Г. А.* Фазовая диаграмма системы иодид висмута — иодид цезия // Журн. неорган. химии. 1984. № 12. С. 3171–3172.
29. *Дзеранова К. Б., Бухалова Г. А., Калоев Н. И.* Система BiI<sub>3</sub>-RbI // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. Вып. 9. С. 2448–2449.
30. *Дзеранова К. Б., Бухалова Г. А., Калоев Н. И.* Фазовые равновесия в системе BiI<sub>3</sub>-AgI // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. Вып. 11. С. 2983–2985.
31. *Бухалова Г. А., Калоев Н. И., Дзеранова К. Б., Мардирасова И. В.* Физико-химическое взаимодействие в расплавах галогенидов висмута (III) с галогенидами таллия (I) // Тезисы докладов на Всесоюз. науч. конфер. «Перспективы использования физико-химического анализа для разработки технологических процессов и методов аналитического контроля химического и фармацевтического производства». Пермь, 1985. Ч. I. С. 89–90.
32. *Бухалова Г. А., Бабаева Э. П.* Комплексообразование в расплавах фторидов редкоземельных и щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 2. № 3. С. 624–626.
33. *Соколов О. К., Беляев А. И.* Оценка вероятности образования соединений в двойных системах из солей и окислов // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 6. С. 1320–1323.

---

*K. Dseranova*

### **PHASEFORMATION IN $M^I\Gamma$ - $Bi\Gamma_3$ SYSTEMS. PROGNOSTICATION**

*A brief analysis of methods of a priori determination and prognostication of state diagram has been given. To predict phase formation the method of prognostication has been suggested in the  $M^I\Gamma$ - $Bi\Gamma_3$  systems. This method is based on the determination of the influence of ratio difference of active polarization of chemical elements' cations. The efficiency of the proposed method is shown on the example of  $M^I\Gamma$ - $Bi\Gamma_3$  ( $M^I$  — one valence chemical elements;  $\Gamma$  — F, Cl, Br, I) systems. Classification of the received compounds in the unstudied systems was performed.*