

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Н. БЕЛЯЕВ и К. Е. МИРОНОВ

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ
И АММОНИЯ В РАСПЛАВАХ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 VI 1950)

При исследовании электропроводности бинарных систем в расплатах до сих пор на изотермах удельной проводимости удавалось обнаруживать (1-4) не более двух резких минимумов, отвечающих химическим соединениям, обнаруживаемым методом плавкости. На кривых температурных коэффициентов (абсолютного и относительного) этим минимумам отвечают резкие максимумы (5,6). Имеются указания на возможность получения большего числа минимумов на изотермах проводимости бинарных систем в расплатах (7).

В нашей лаборатории при исследовании электропроводности систем: $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$ и $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$ впервые удалось реализовать системы, имеющие на изотермах проводимости более двух минимумов и соответствующее количество максимумов на кривых температурных коэффициентов.

Плавкость систем изучена визуально полтермическим методом физико-химического анализа: $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ до 73% NH_4Cl *, $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$ до 75% NH_4Br и $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$ до 75% NH_4J . При больших концентрациях соответствующего галогенида аммония смеси вскипают. В этих пределах концентраций для системы $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ на линии ликвидуса обнаружено одно конгруэнтно плавящееся соединение

состава $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ с т. пл. 218°, ограниченное двумя эвтектическими точками при 198° и 38,5% NH_4Cl и 193° и 61% NH_4Cl . Для этого соединения в пределах 218-198° отмечены три полиморфных превращения. Кроме этого в системе имеются еще несколько переходных точек: при 243° и 18,5% NH_4Cl , 235° и 23,5% NH_4Cl , 214° и 33,5% NH_4Cl и 243° и 66,6% NH_4Cl , отвечающих, соответственно, соединениям: 9:2; 3:1; 2:1 и 1:2.

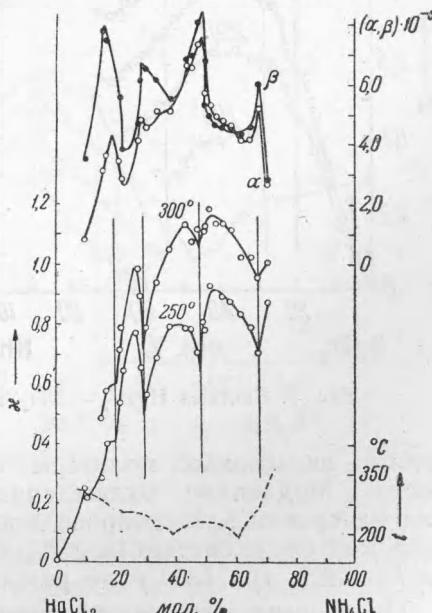


Рис. 1. Система $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$. x — удельная электропроводность; α — ее абсолютный и β — относительный температурный коэффициенты

* Проценты всюду молекулярные.

Для системы $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$ на линии ликвидуса обнаружены: одна эвтектическая точка при 140° и 48% NH_4Br и четыре переходных точки: при 222° и 25% NH_4Br , 155° и 40% NH_4Br , 201° и 60% NH_4Br и 266° и 67% NH_4Br . Переходные точки отвечают, соответственно, соединениям: $3\text{HgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$, $3\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ и вероятно $\text{HgBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$.

Для системы $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$ на линии ликвидуса имеется одна эвтектическая точка при 113° и 47% NH_4J и три переходных точки при 120° и 42% NH_4J , 210° и 59% NH_4J и 234° и 63% NH_4J . Первая переходная точка отвечает полиморфному превращению HgJ_2 , частично образующиеся в системе твердые растворы снижают температуру превращения с 127 до 120° . Две остальные переходные точки отвечают соединениям вероятного состава, соответственно, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$ и $\text{HgJ}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{J}$.

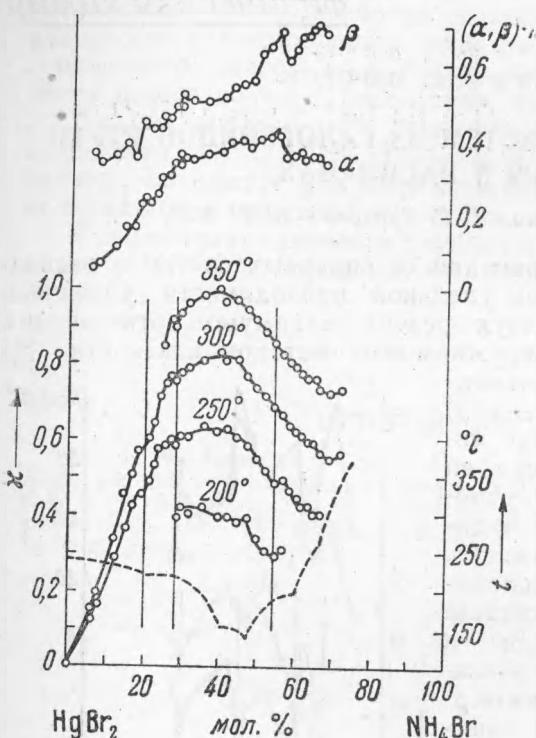


Рис. 2. Система $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$

термы, из данных политеческих строились изотермы электропроводности. Медленное охлаждение достигалось помещением сосуда для измерения электропроводности в соляную ванну, тройной эвтектический сплав состава (вес. %) 44,9 KNO_3 , 43,8 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 11,3 NaNO_3 , плавящийся при 133° и не разлагающийся до 450° (^{9,10}).

По данным изотерм проводимости рассчитывались величины температурных коэффициентов через 50° (абсолютные $\alpha = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ и относительные $\beta = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{\kappa_{cp}}$).

Для системы $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ получены четыре изотермы удельной электропроводности (см. рис. 1). На всех изотермах проводимости обнаруживаются четыре минимума, из которых два очень резких при 30 и 49% NH_4Cl , отвечают соединениям $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. Третий минимум, отвечающий соединению 9:2, проявляется не резко, но на кривых температурного коэффициента ему соответствует резкий максимум. Положение четвертого минимума, отвечающего соединению $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, определено ориентировочно, так как при больших концентрациях NH_4Cl измерить электропроводность не удалось из-за вскипания расплава.

Удельная электропроводность системы $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$ изучена в пределах 200—375°. В этом пределе по данным 33 изотерм получено 8 изотерм проводимости (на рис. 2 они представлены не все). На изотермах проводимости обнаружено два резких минимума при 30 и 55% NH_4Br , менее резкий минимум при 55% NH_4Br , отвечающий соединению $\text{HgBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Br}$, сглаживается при повышении температуры. Минимуму при 30% NH_4Br на линии ликвидуса отвечает небольшой перегиб, который мы принимали за ошибку эксперимента, но наличие минимума на изотермах проводимости и максимума на кривых температурных коэффициентов дает возможность считать, что перегиб на линии ликвидуса отвечает химическому соединению. Кроме указанных минимумов на изотермах проводимости имеется перегиб, отвечающий соединению 3:1, на кривых температурных коэффициентов ему отвечает резкий максимум. То, что этому соединению отвечает перегиб, а не резкий минимум, мы объясняем резким подъемом проводимости расплавов в малом интервале концентраций. Из-за вскипания смесей с большой концентрацией NH_4Br нам не удалось измерить электропроводность составов близких к соединению $\text{HgBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_4\text{Br}$, но по характеру изотерм (особенно 300°) следует ожидать четвертого минимума, отвечающего этому соединению.

Для системы $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$ на изотермах электропроводности обнаружено три резких минимума (рис. 3).

Таким образом, впервые реализованы бинарные системы, на изотермах проводимости которых обнаруживаются четыре резких минимума, а на кривых температурных коэффициентов соответствующее количество максимумов, отвечающих химическим соединениям. Система $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ в этом отношении может быть классическим примером.

Сопоставляя данные удельной электропроводности изученных систем, мы прежде всего замечаем закономерное изменение общего характера изотерм проводимости в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$. Для системы $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ изотермы проводимости имеют общий подъем от HgCl_2 к NH_4Cl , значения проводимости в минимумах возрастают по мере возрастания концентрации NH_4Cl . Для системы $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$ общий подъем изотерм проводимости наблюдается только до 45% NH_4Br , при больших концентрациях NH_4Br изотермы пригибаются к оси составов. Значения электропроводности в минимумах на этом участке меньше значений проводимости в минимумах на участке общего подъема изотерм. Уменьшение проводимости и больший наклон изо-

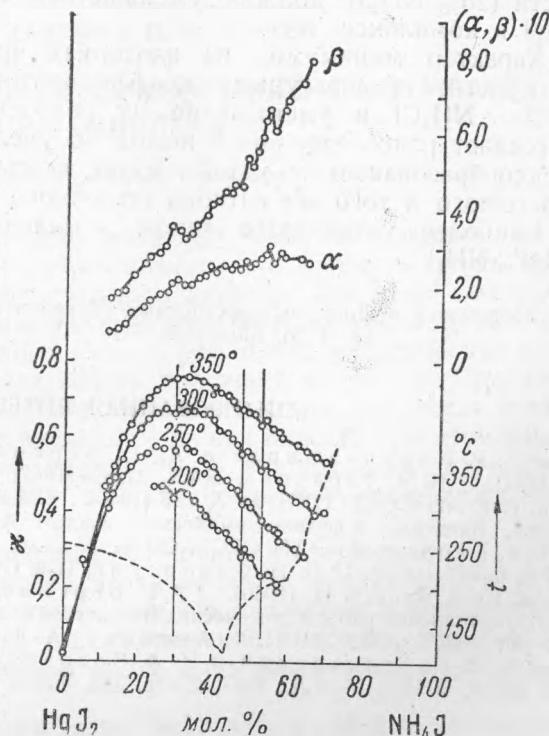


Рис. 3. Система $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$

терм к оси составов от общего максимума с увеличением концентрации MeG еще в большей степени выражены в системе $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$.

Указанное изменение общего характера изотерм проводимости в ряду с $\text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$ находится в тесной связи с уменьшением проводимости MeG в этом ряду⁽¹¹⁾ и возрастанием склонности образовывать соединения более богатые NH_4G в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$; это приводит к неодинаковому изменению проводимости образующихся комплексных ионов в системах $\text{HgG}_2 - \text{NH}_4\text{G}$. Если в системе $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ проводимость образующихся комплексных ионов увеличивается с уменьшением содержания HgCl_2 , то в системе $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$ подвижность образующихся ионов, от общего максимума на изотермах проводимости (25% NH_4J) должна уменьшаться с возрастанием содержания NH_4J в комплексе.

Характер минимумов на изотермах проводимости и максимумов на кривых температурных коэффициентов очень резкие в системе $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ и уменьшение их резкости в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$ подтверждает ранее сделанный вывод об увеличении склонности к комплексообразованию и устойчивости комплексов в ряду $\text{J} - \text{Br} - \text{Cl}$ для одного и того же катиона щелочного металла или аммония.

Наиболее устойчивым типом комплексов в расплаве является $2\text{HgG}_2 \cdot \text{NH}_4\text{G}$.

Ростовский н/Дону государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
21 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Р. Нацвилишвили и А. Г. Бергман, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 23 (1947). ² Н. М. Тарасова, ЖФХ, 21, 825 (1947). ³ А. Г. Бергман и И. М. Чагин, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 727 (1940). ⁴ М. А. Клоцко, Ст. в кн. Н. С. Курнакова, Введение в физико-химический анализ, АН СССР, М.—Л., 1940, стр. 375. ⁵ М. А. Клоцко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5—6, 971 (1938). ⁶ В. Кудрявцев, ЖФХ, 6, 975 (1935). ⁷ Л. И. Фаворский, Изв. СФХА, 13, 281 (1940). ⁸ И. Н. Беляев, Колл. журн., 6, 472 (1940). ⁹ А. Г. Бергман, ДАН, 38, 320 (1943). ¹⁰ Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий Академии наук СССР, М.—Л., 1945, стр. 72. ¹¹ П. Ф. Антипов, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский и Н. А. Белозерский, Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, М.—Л., 1937, 1, стр. 352, 360 и др.