

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

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 политермическим методом физико-химического анализа:  $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  до 73%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ \*,  $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$  до 75%  $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$  до 75%  $\text{NH}_4\text{J}$ . 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 конгруентно 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%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 193° и 61%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 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%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 235° и 23,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 214° и 33,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 243° и 66,6%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , отвечающих, соответственно, соединениям: 9:2; 3:1; 2:1 и 1:2.

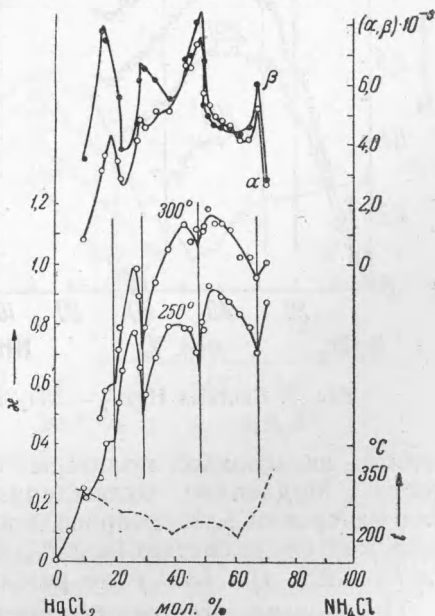


Рис. 1. Система  $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ .  $\chi$  — удельная электропроводность;  $\alpha$  — ее абсолютный и  $\beta$  — относительный температурный коэффициенты

\* Проценты всюду молекулярные.

Для системы  $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$  на линии ликвидуса обнаружены: одна эвтектическая точка при  $140^\circ$  и 48%  $\text{NH}_4\text{Br}$  и четыре переходных точки: при  $222^\circ$  и 25%  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $155^\circ$  и 40%  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $201^\circ$  и 60%  $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $266^\circ$  и 67%  $\text{NH}_4\text{Br}$ . 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  $113^\circ$  и 47%  $\text{NH}_4\text{J}$  и три переходных точки при  $120^\circ$  и 42%  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $210^\circ$  и 59%  $\text{NH}_4\text{J}$  и  $234^\circ$  и 63%  $\text{NH}_4\text{J}$ . Первая переходная точка отвечает полиморфному превращению  $\text{HgJ}_2$ , частично образующиеся в системе твердые растворы снижают температуру превращения с  $127$  до  $120^\circ$ . Две остальные переходные точки отвечают соединениям вероятного состава, соответственно,  $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{J}$  и  $\text{HgJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_4\text{J}$ .

Удельная электропроводность измерялась методом, ранее описанным одним из нас <sup>(8)</sup>. Сосуд — видоизмененный сосуд Бильтца из стекла пирекс, электроды платиновые, платинированные. Емкость сосуда измерялась по 0,1 и 0,01 *N* растворам  $\text{KCl}$ , поправки на температурный коэффициент не вводились. Измерения производились политермически. При медленном нагревании и медленном охлаждении снимались поли-

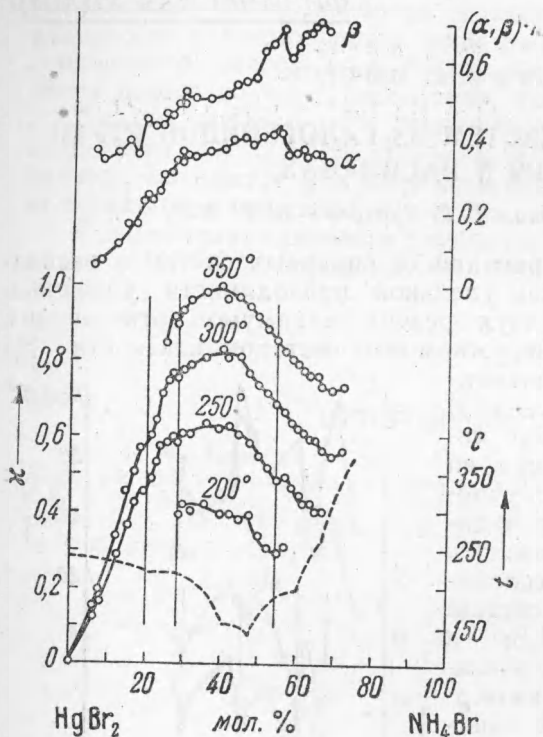


Рис. 2. Система  $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$

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

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

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%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  измерить электропроводность не удалось из-за вскипания расплава.

Удельная электропроводность системы  $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$  изучена в пределах  $200-375^\circ$ . В этом пределе по данным 33 политерм получено 8 изотерм проводимости (на рис. 2 они представлены не все). На изотермах проводимости обнаружено два резких минимума при 30 и 55%  $\text{NH}_4\text{Br}$ , менее резкий минимум при 55%  $\text{NH}_4\text{Br}$ , отвечающий соединению  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ , сглаживается при повышении температуры. Минимуму при 30%  $\text{NH}_4\text{Br}$  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 концентрации. Из-за вскипания смесей с большей концентрацией  $\text{NH}_4\text{Br}$  нам не удалось измерить электропроводность составов близких к соединению  $\text{HgBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ , но по характеру изотерм (особенно  $300^\circ$ ) 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  $\text{HgCl}_2$  к  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , значения проводимости в минимумах возрастают по мере возрастания концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для системы  $\text{HgBr}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$  общий подъем изотерм проводимости наблюдается только до 45%  $\text{NH}_4\text{Br}$ , при больших концентрациях  $\text{NH}_4\text{Br}$  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-

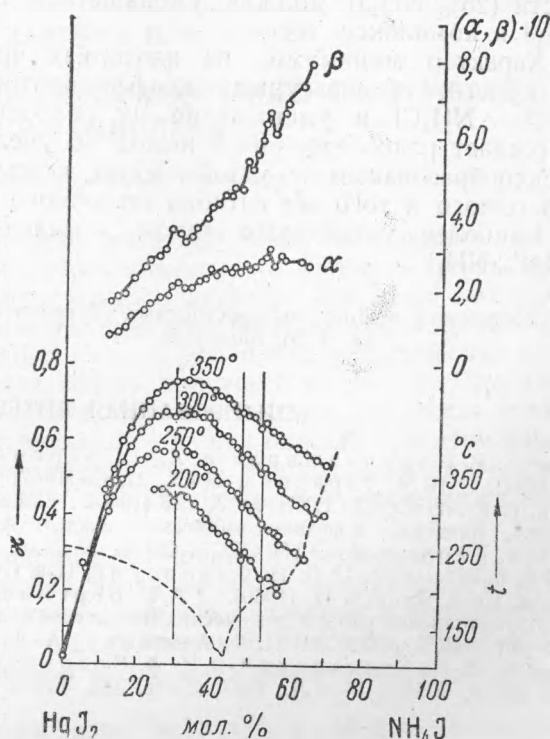


Рис. 3. Система  $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$

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

Указанное изменение общего характера изотерм проводимости в ряду  $\text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$  находится в тесной связи с уменьшением проводимости  $\text{MeГ}$  в этом ряду<sup>(1)</sup> и возрастанием склонности образовывать соединения более богатые  $\text{NH}_4\text{Г}$  в ряду  $\text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$ ; это приводит к неодинаковому изменению проводимости образующихся комплексных ионов в системах  $\text{HgГ}_2 - \text{NH}_4\text{Г}$ . Если в системе  $\text{HgCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  проводимость образующихся комплексных ионов увеличивается с уменьшением содержания  $\text{HgCl}_2$ , то в системе  $\text{HgJ}_2 - \text{NH}_4\text{J}$  подвижность образующихся ионов, от общего максимума на изотермах проводимости (25%  $\text{NH}_4\text{J}$ ) должна уменьшаться с возрастанием содержания  $\text{NH}_4\text{J}$  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  $2\text{HgГ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Г}$ .

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

Поступило  
21 I 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Р. Нацвилишвили и А. Г. Бергман, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 23 (1947). <sup>2</sup> Н. М. Тарасова, ЖФХ, 21, 825 (1947). <sup>3</sup> А. Г. Бергман и И. М. Чагин, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 727 (1940). <sup>4</sup> М. А. Клочко, Ст. в кн. Н. С. Курнакова, Введение в физико-химический анализ, АН СССР, М.—Л., 1940, стр. 375. <sup>5</sup> М. А. Клочко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5—6, 971 (1938). <sup>6</sup> В. Кудрявцев, ЖФХ, 6, 975 (1935). <sup>7</sup> Л. И. Фаворский, Изв. СФХА, 13, 281 (1940). <sup>8</sup> И. Н. Беляев, Колл. журн., 6, 472 (1940). <sup>9</sup> А. Г. Бергман, ДАН, 38, 320 (1943). <sup>10</sup> Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий Академии наук СССР, М.—Л., 1945, стр. 72. <sup>11</sup> П. Ф. Антипин, 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.