

И. Н. БЕЛЯЕВ, А. Г. БЕРГМАН и Л. И. НОМИКОС

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИАГОНАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ ТРОЙНЫХ
ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ В РАСПЛАВАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 19 VI 1953)

Многочисленные исследования равновесий в реакциях обменного разложения между слоями в расплавах ограничивались до сих пор почти исключительно визуально политермическим методом, дающим возмож-

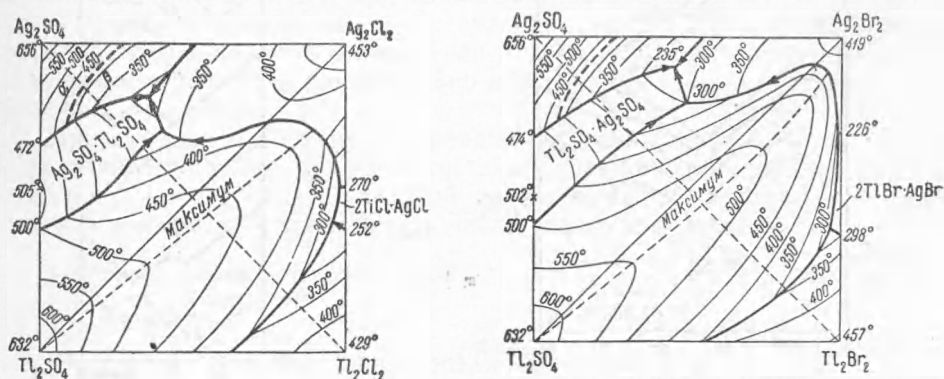


Рис. 1. Проекция на квадраты составов, взаимных систем: $Al, Tl \parallel Cl, SO_4$ и $Ag, Tl \parallel Br, SO_4$.

ность установить с достаточной точностью поверхности кристаллизации как исходных солей, так и всех продуктов их реакции. Поверхности кристаллизации взаимной системы дают ясную картину состояния равновесия реагирующих солей лишь в момент начала кристаллизации или конца плавления смесей компонентов.

Таким образом, состояние равновесия взаимной системы в жидком расплавленном состоянии оставалось без внимания, за исключением небольшого числа исследований электропроводности стабильных диагональных сечений с химическими соединениями (1-3). Недавно И. К. Товмасьян и К. И. Покоило (4, 5) методом регистрации изменения теплового эффекта при смешении реагирующих веществ показали, что в расплавленном состоянии равновесие полностью смещается в сторону стабильной пары солей.

В данной работе приведены результаты исследования жидкой фазы диагональных сечений системы $Tl, Ag \parallel Cl, SO_4$; стабильного $Ag_2Cl_2 - Tl_2SO_4$, нестабильного $Tl_2Cl_2 - Ag_2SO_4$ и нестабильного сечения $Tl_2Br_2 - Ag_2SO_4$ системы $Tl, Ag \parallel Br, SO_4$ методом электропроводности. Метод электропроводности оказался весьма плодотворным при исследовании химизма в простых двойных системах (6-9), а также стабильных сечений с химическими соединениями (1-3).

По плавкости система $Ag, Tl \parallel Cl, SO_4$ изучена С. И. Соколовым (10) и $Ag, Tl \parallel Br, SO_4$ Н. С. Домбровской (11) (см. рис. 1).

Применяемые при исследовании соли AgCl , AgBr и Ag_2SO_4 синтезированы нами (12), TlBr , TlCl и Tl_2SO_4 приготовлены из TlNO_3 . Температуры плавления солей: AgCl 456° , AgSO_4 656° , TlCl 430° , Tl_2SO_4 632° и TlBr 457° . Методика измерения удельной электропроводности описана ранее (7).

Экспериментальные данные представлены на рис. 2. Как видно

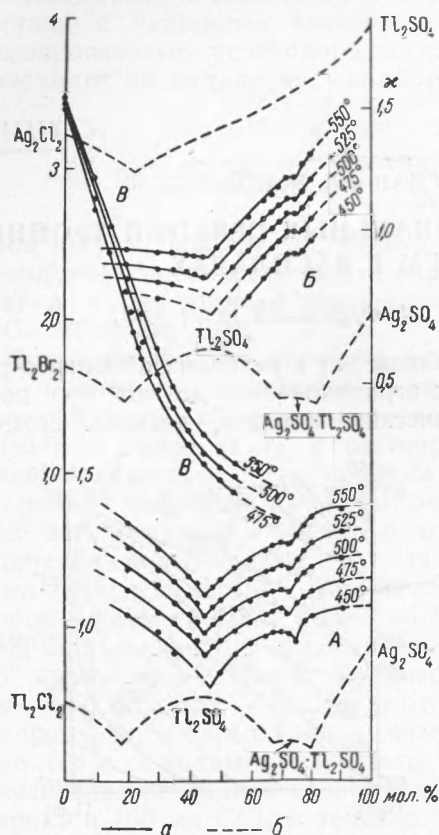


Рис. 2. Удельная электропроводность диагональных сечений: А— Tl_2Cl_2 — Ag_2SO_4 ; Б— Tl_2Br_2 — Ag_2SO_4 ; В— Ag_2Cl_2 — Tl_2SO_4 . а — изотермы удельной электропроводности, б — линии ликвидуса

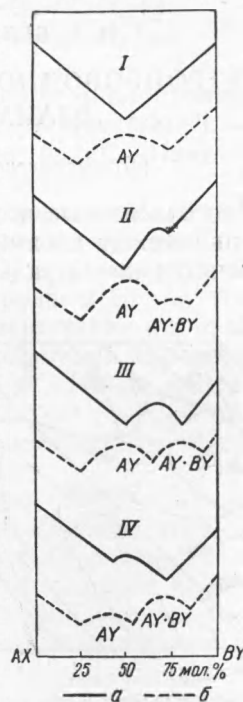


Рис. 3. Возможные типы изотермы удельной электропроводности: а — изотермы электропроводности, б — линии ликвидуса

из рисунка, изотермы удельной электропроводности четко отражают характер взаимодействия внутри взаимной системы в расплавленном состоянии. Для стабильного сечения Ag_2Cl_2 — Tl_2SO_4 (рис. 2, В) изотермы электропроводности монотонно спадают от более проводящего компонента Ag_2Cl_2 к менее проводящему компоненту Tl_2SO_4 и имеют вид, аналогичный изотермам удельной электропроводности обычных простых систем с эвтектикой на кривой ликвидуса.

Для нестабильных диагональных сечений (рис. 2, А и Б) изотермы удельной проводимости имеют сложный характер. Ветвям кристаллизации продукта обмена Tl_2SO_4 и двойного соединения $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4$ на кривых ликвидуса отвечают резкие минимумы на изотермах удельной электропроводности. Электропроводность в минимумах, отвечающих хребтовой линии на квадрате составов системы в поле выделения продукта обмена Tl_2SO_4 , в обеих системах ниже, чем электропроводность в минимумах, отвечающих области выделения соединения $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4$.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать весьма важное заключение о состоянии химического равновесия в тройных взаимных системах в расплавленном состоянии:

1) в тройных взаимных системах в расплавленном состоянии равновесие смещено в сторону стабильной пары солей;

2) в расплавленных смесях солей, связанных реакцией обмена или комплексообразования, компоненты диссоциированы неполностью;

3) по аналогии с растворами, равновесие смещается в сторону наименее диссоциированного компонента.

В заключение приводим предложенные И. Н. Беляевым возможные типы изотерм удельной электропроводности нестабильных диагональных сечений тройных необратимо-взаимных систем в расплавах (см. рис. 3).

Тип I. Необратимо-взаимные системы Реакция обмена $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ смещена в сторону $AY - BX$; наименее диссоциированная соль AY .

Типы II, III, IV. Реакция обмена: $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ внутри взаимной системы осложнена реакцией комплексообразования $AY + BY \rightleftharpoons AY \cdot BY$. В зависимости от диссоциации продукта обмена AY и соединения $AY \cdot BY$ получаем: при меньшей диссоциации AY , чем $AY \cdot BY$, тип II; диагонально необратимо-взаимные системы с подчиненной диагональю, данный тип изотерм иллюстрируется изученными нестабильными сечениями (рис. 2, А, Б); при одинаковой диссоциации AY и $AY \cdot BY$ — тип III, необратимо-взаимная система переходного типа от диагональных к диагональным; в случае, если $AY \cdot BY$ диссоциировано слабее, чем AY , получим IV тип — диагонально необратимо-взаимная система с подчиненной диагональю⁽¹³⁾.

При наличии на боковых сторонах нескольких соединений, поля которых внутри квадрата взаимной системы пересекаются нестабильной диагональю, на изотермах удельной электропроводности этой диагонали число минимумов будет отвечать числу соединений плюс 1.

Ростовский-на-Дону государственный университет

Поступило
1 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бергман, И. М. Чагин, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 727 (1940).
² Н. П. Лужная, И. П. Верещетина, Тр. 2-й Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. электрохимии, 1949, стр. 280. ³ И. П. Верещетина, Н. П. Лужная, ЖПХ, 24, № 2, 148 (1951). ⁴ И. К. Товмасьян, ДАН, 77, № 3, 429 (1951).
⁵ И. К. Товмасьян, ЖФХ, 26, № 2, 180 (1952). ⁶ И. Н. Беляев, К. Е. Миронов, ДАН, 73, № 6, 1217 (1950). ⁷ И. Н. Беляев, К. Е. Миронов, ЖОХ, 22, 1734 (1952). ⁸ А. Г. Бергман, Е. Р. Нацвлишвили, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 23 (1943). ⁹ А. Г. Бергман, В. Д. Поляков, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1941). ¹⁰ С. И. Соколов, ЖРФХО, 52, № 10, 2319 (1930).
¹¹ Н. С. Домбровская, ЖОХ, 3, № 3, 291 (1933). ¹² Ю. В. Карякин, Чистые хим. реактивы, М.—Л., 1947, стр. 479—489. ¹³ А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова, Изв. СФХА, 19 (1949).