Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Ф. МАРКОВ

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 II 1955)

Электропроводность большинства расплавленных солей в широком температурном интервале, как известно, приближенно описывается уравнением

$$\lg \varkappa = A - \frac{B}{T}, \qquad (1)$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность; A и B — постоянные.

Это уравнение было теоретически обосновано Я. И. Френкелем [1]*.

Как отмечалось в литературе [2], уравнение (1) распространяется также на смеси расплавленных солей, которые по строению и свойствам близки между собою. Последнему условию ближе всего будут удовлетворять смеси расплавленных солей, которые при охлаждении образуют твердые растворы. В подтверждение приводим рис. 1 *А*, на котором представлена зависимость $\lg \varkappa$ от $1/T$ для расплава KCl—NaCl и AgJ—AgBr, рассчитанная по данным, заимствованным из работ [3,4]. В этих случаях во всем температурном интервале измерений вплоть до температуры кристаллизации твердого раствора хорошо соблюдается линейная зависимость соответственно уравнению (1).

Иная картина температурной зависимости электропроводности наблюдается для эвтектических расплавов. Считают (см., например, [2]), что уравнение [1] вообще неприменимо в этих случаях. Однако можно дать иное истолкование температурной зависимости электропроводности, если принять во внимание, что структура эвтектического расплава вблизи температуры кристаллизации существенно иная, чем для области температур, расположенной выше температур плавления компонентов смеси.

На рис. 1 *Б*, *В* и *Г* представлена зависимость $\lg \varkappa$ от $1/T$ для эвтектических расплавов, рассчитанная по данным, заимствованным из литературы [4–6]. Как видно из рис. 1 *Б*, примерно до температуры, соответствующей плавлению AgCl, точки укладываются на прямую линию согласно уравнению (1); при более низких температурах наступают отклонения, которые увеличиваются по мере приближения к температуре плавления эвтектики.

Аналогичный ход температурной зависимости электропроводности наблюдается для расплава $NaCl - CaCl_2$ (см. рис. 1 *В*) и KCl — LiCl (см. рис. 1 *Г*). Во всех этих случаях точки, не укладывающиеся на прямую, относятся к температурам ниже температур плавления отдельных солей. С учетом структуры расплавленных солей вероятна следующая физиче-

* Уравнение (1) выведено при определенных допущениях, например равенство частот собственных колебаний и энергий перехода катиона и аниона. В действительности эти условия строго не соблюдаются, поскольку, как правило, ионы различаются по массе, размерам и величине заряда.

ская интерпретация температурной зависимости электропроводности эвтектических расплавов. В перегретом эвтектическом расплаве (например, при температурах выше точек плавления компонентов), повидимому, имеется полное молекулярное перемешивание, т. е. реализуется структура жидкой идеальной смеси. В температурном интервале, в котором сохраняется эта структура, электропроводность изменяется в соответствии с уравнением (1). При приближении к температуре кристаллизации эвтектики с какого-то момента * наступают искажения этой структуры, которые приводят к тому, что вблизи температуры кристаллизации реализуется новая, приближающаяся к эвтектической, структура.

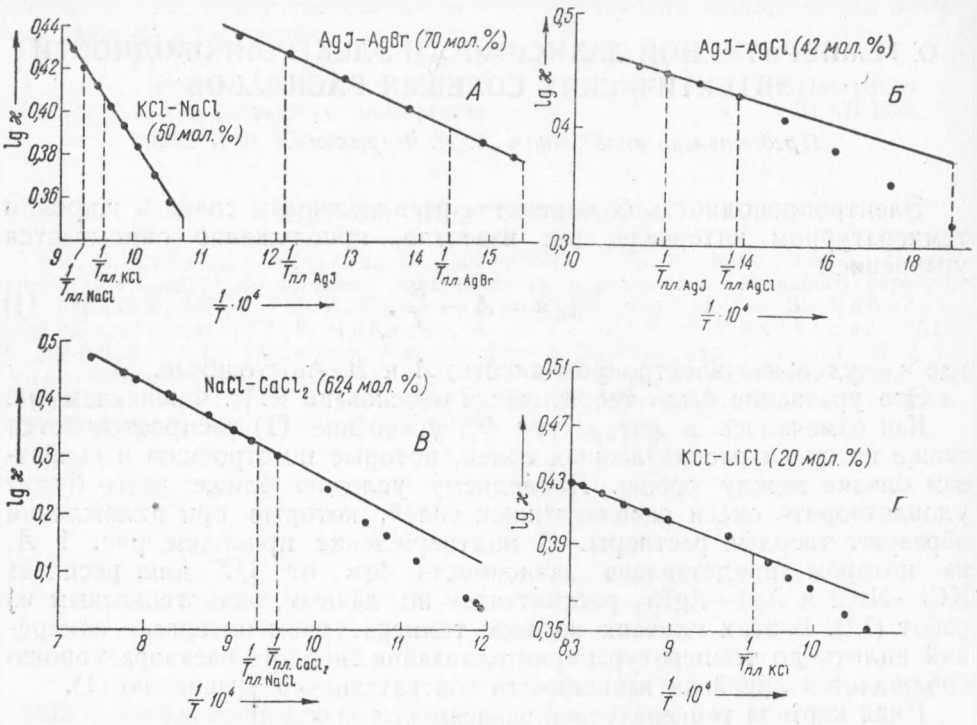


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры

Естественно, перерастание одной структуры в другую может проявиться в электропроводности расплава.

Такое объяснение согласуется с выводами, сделанными В. И. Даниловым и И. В. Радченко (7) из результатов рентгенографических исследований жидких эвтектических сплавов металлов. Данилов и Радченко экспериментально установили, что кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидкими эвтектическими сплавами металлов (Pb — Bi, Bi — Sn) идентичны кривым, которые получаются сложением кривых интенсивности для чистых металлов (составляющих эвтектику) в жидком состоянии при температурах, несколько превышающих температуру кристаллизации.

Этот факт Данилов и Радченко объяснили наличием эвтектической структуры в жидком эвтектическом сплаве. Согласно этим авторам, при плавлении эвтектики не происходит полного молекулярного перемешивания. Жидкий эвтектический сплав (в особенности вблизи температуры кристаллизации) имеет большие группы различной структуры, и диффрак-

* Если исходить из рис. 1 *Б*, *В* и *Г*, то начало появления эвтектической структуры в каком-то приближении соответствует температурам плавления солей; однако это заключение еще нуждается в дальнейшем экспериментальном обосновании.

ционная картина в первом приближении может рассматриваться как результат независимого рассеяния отдельными областями. Для неэвтектических систем, например в тех случаях, когда компоненты образуют твердый раствор, вплоть до температуры кристаллизации расплава нет оснований предполагать каких-либо существенных изменений структуры, и электропроводность должна меняться по одному закону, например в соответствии с уравнением (1).

Без учета структуры расплава совершенно непонятно резкое различие температурной зависимости электропроводности таких сходных расплавов, как AgJ — AgBr и AgJ — AgCl.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
12 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, стр. 390. [2] П. Ф. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, ч. 1, М.— Л., 1937, стр. 88. [3] А. А. Щербаков, Б. Ф. Марков, ЖФХ, **13**, 621 (1939). [4] C. Tubandt, F. Lorenz, Z. phys. Chem., 87, 543 (1914). [5] В. П. Барзаковский, Сборн. работ по электрохимии расплавленных солей, в. 33, 5 (1940). [6] С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг, В. Н. Подчайнова, ЖОХ, **5**, 1517 (1935). [7] В. И. Данилов, И. В. Радченко, ЖЭТФ, **7**, 1153, 1158 (1937).