

54

А8

РОСТОВСКИЙ-на-ДОНУ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Т. А. АНДРЕЕВА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ
ИЗ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И БАРИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор
П. И. ПРОЦЕНКО

гор. Ростов-на-Дону

1962 г.

РОСТОВСКИЙ-на-ДОНУ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Т. А. АНДРЕЕВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ
ИЗ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И БАРИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор
П. И. ПРОЦЕНКО

гор. Ростов-на-Дону
1962 г.

37
A8

РОСТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Физико-химический факультет

Исследования выполнены в лаборатории физико-химического анализа кафедры общей и неорганической химии Ростовского-на-Дону государственного университета.

АВТОРЕФЕРАТ

Работа выполнена в лаборатории физико-химического анализа кафедры общей и неорганической химии Ростовского-на-Дону государственного университета.

Защита диссертации состоялась *в июне* 1962 г. на заседании межвузовского Ученого Совета при Ростовском-на-Дону госуниверситете.

Автореферат разослан: *25/V-622*

206654

Центральная научная библиотека
ОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Исследование свойств расплавов и растворов солей важно как для дальнейшей разработки и углубления теории жидкостей и расплавов, так и для практических целей.

Применяя расплавленные соли для электролитического получения металлов, в качестве флюсов, теплоносителей, жаростойких смазок и для других целей, возникает необходимость в солевых составах с заданными свойствами.

В последние годы возрос спрос к солевым составам с низкими температурами плавления, с малой или наоборот с большой вязкостью, высокой электропроводностью и не обладающих при этом агрессивными свойствами. Всем этим требованиям отвечают нитрит-нитратные солевые составы щелочных и щелочноземельных металлов.

Это, в частности, и послужило основанием для исследования ряда новых систем, не описанных в литературе.

Работа содержит результаты экспериментального исследования тройных взаимных систем: Na, K || NO₂, NO₃, Li, Ba || NO₂, NO₃, Rb, Ba || NO₂, NO₃, Cs, Ba || NO₂, NO₃, разными методами физико-химического анализа в расплавах, растворах и в твердой фазе.

Изучены плавкость, растворимость, электропроводность, вязкость, плотность, показатели преломления нитрит-нитратных смесей и определены теплоты образования нитритных комплексов.

1. О взаимодействии нитрита и нитрата бария с нитридами и нитратами щелочных металлов на границе твердой и жидкой фаз

Поверхность ликвидуса тройных взаимных систем: Na, K || NO₂, NO₃, Li, Ba || NO₂, NO₃, Rb, Ba || NO₂, NO₃, Cs, Ba || NO₂, NO₃, исследована визуально-политермическим методом физико-химического анализа.

Интересно было выяснить, как меняется характер взаимодействия компонентов систем типа $M, Ba \parallel NO_2, NO_3$ при последовательной замене металла (M) литием, натрием, калием, рубидием и цезием. Две системы этого ряда $Na, Ba \parallel NO_2, NO_3$ и $K, Ba \parallel NO_2, NO_3$ ранее были изучены П. И. Проценко и А. Я. Малаховой, остальные — впервые нами.

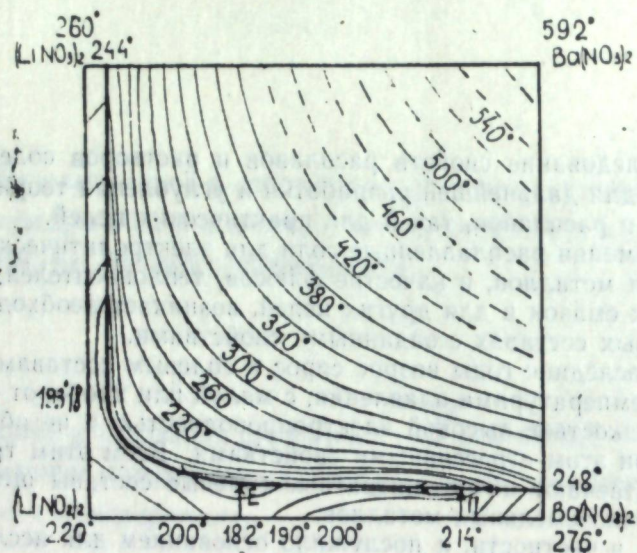


Рис. 1 Проекция изотерм на квадрат состава

Поверхность ликвидуса взаимной системы $Li, Ba \parallel NO_2, NO_3$ имеет четыре поля кристаллизации: нитрита бария, нитрата бария, твердых растворов нитрита и нитрата лития и соединения $LiNO_2 \cdot 4Ba(NO_2)_2$.

Площадь кристаллизации нитрата бария 87,04%, твердых растворов нитрита и нитрата лития 8,53%, химического соединения 3,35% и нитрита бария 1,08%.

Система $Li, Ba \parallel NO_2, NO_3$ — диагональная, необратимо-взаимного типа. В ней две неинвариантные точки: эвтектическая 67,5% $(LiNO_2)_2$, 7% $Ba(NO_3)_2$, 25,5% $Ba(NO_2)_2$ и переходная 18,5% $(LiNO_2)_2$, 7% $Ba(NO_3)_2$, 74,5% $Ba(NO_2)_2$.

На поверхности ликвидуса системы $Rb, Ba \parallel NO_2, NO_3$, отражено пять полей кристаллизации: нитрита бария, нитрата бария, твердых растворов нитрита и нитрата рубидия, соединений $2RbNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2$ и $RbNO_2 \cdot 2Ba(NO_2)_2$. Нитрату ба-

рия, как наиболее высокоплавкому компоненту, принадлежит 49,36% площади кристаллизации, твердым растворам нитрита и нитрата рубидия—30,03%, соединениям $2RbNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2$ и $RbNO_2 \cdot 2Ba(NO_2)_2$ соответственно—12,96 и 7,54%, нитриту бария—0,11%. Примечательно, что площади кристаллизации соединений составляют значительную часть квадрата взаимной системы, что косвенно указывает на их устойчивость при температурах, близких к плавлению.

Эта система аднагонального типа, аднагональ в ней — сечение, проведенное из точки состава соединения $RbNO_2 \cdot 2Ba(NO_2)_2$ в вершину квадрата — нитрат бария. Аднагональ имеет перевальную точку ван-Рейна и является триангулирующей. Здесь три неинвариантные точки: эвтектические E_1 32,5% $Ba(NO_2)_2$, 62,5% $(RbNO_3)_2$, 5% $(RbNO_2)_2$ и E_2 96,0%

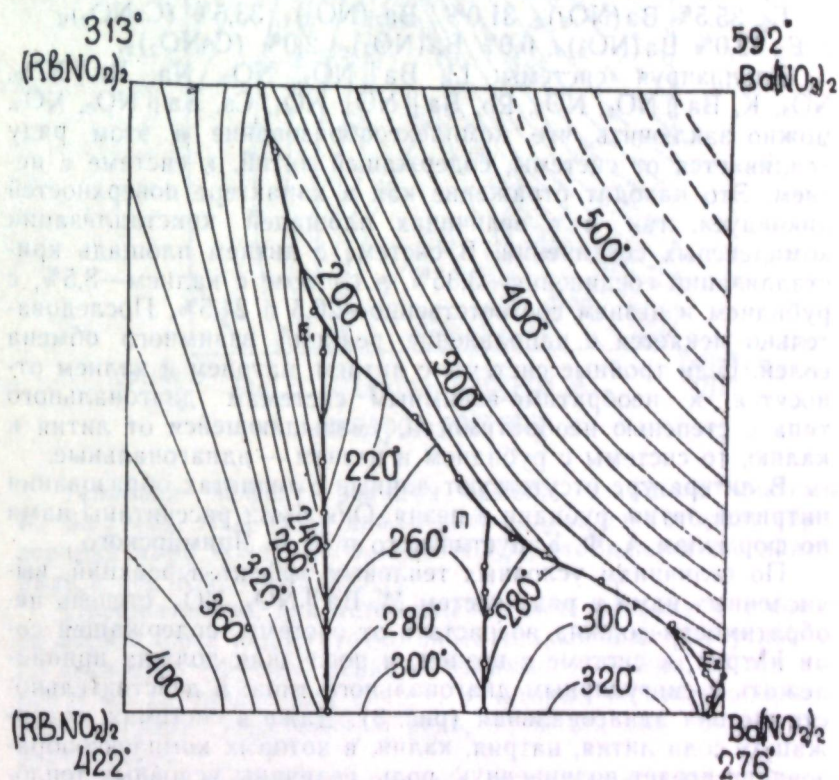


Рис. 2. Проекция изотерм на квадрат состава

$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, 1% $(\text{RbNO}_3)_2$, 3% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и переходная П 32% $(\text{RbNO}_3)_2$, 60,5% $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и 7,5% $(\text{RbNO}_2)_2$.

Ликвидус взаимной системы Cs, Ba || NO_2 , NO_3 имеет пять полей кристаллизации: нитрата бария—40,21%, твердых растворов нитрита и нитрата цезия — 35,09%, соединений $2\text{CsNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ —18,33% и $\text{CsNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ —6,16% и нитрита бария—0,21%.

Система Cs, Ba || NO_2 , NO_3 относится к аднагональному типу. Триангулирующее сечение, проведенное из полюса соединения $\text{CsNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ в вершину квадрата $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, является квазибинарным с перевальной точкой ван-Рейна 284°.

В системе три инвариантные эвтектические точки:

E_1 42,0% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 21,0% $(\text{CsNO}_2)_2$, 37,0% $(\text{CsNO}_3)_2$;

E_2 35,5% $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, 31,0% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 33,5% $(\text{CsNO}_2)_2$

и E_3 92,0% $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, 6,0% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2,0% $(\text{CsNO}_2)_2$.

Анализируя системы: Li, Ba || NO_2 , NO_3 , Na, Ba || NO_2 , NO_3 , K, Ba || NO_2 , NO_3 , Rb, Ba || NO_2 , NO_3 , Cs, Ba || NO_2 , NO_3 , можно заключить, что комплексобразование в этом ряду усиливается от системы, содержащей литий, к системе с цезием. Это находит отражение как в характере поверхностей ликвидуса, так и в величинах площадей кристаллизации комплексных соединений. В системе с литием площадь кристаллизации соединения—3,35%, в системе с калием—8,5%, с рубидием и цезием соответственно—20,5 и 24,5%. Последовательно меняется и направление реакций взаимного обмена солей. Если тройные системы с литием, натрием и калием относятся к необратимо-взаимным системам диагонального типа с степенью необратимости, уменьшающейся от лития к калию, то системы с рубидием и цезием — аднагональные.

В литературе отсутствуют данные о теплотах образования нитритов лития, рубидия и цезия. Они были рассчитаны нами по формулам А. Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского.

По величинам условных тепловых эффектов реакций, вычисленных нами в ряду систем M, Ba || NO_2 , NO_3 , степень необратимости должна возрастать от системы, содержащей соли натрия, к системе с цезием, и последняя должна принадлежать к сингулярным диагонального типа: в действительности же она аднагональная (рис. 3). Даже в системах, содержащих соли лития, натрия, калия, в которых комплексобразование играет подчиненную роль, величины условных тепловых эффектов реакций не согласуются с направлением сдвига равновесия в момент кристаллизации. Так, для системы Li, Ba || NO_2 , NO_3 условный тепловой эффект реакции

8,23 ккал/г-экв., и равновесие должно быть сдвинуто в сторону образования пары солей LiNO_3 — $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, тогда как стабильная диагональ в ней LiNO_2 — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Во взаимной системе Na, Ba || NO_2 , NO_3 тепловой эффект реакции обмена (1,23 ккал/г-экв) направлен в сторону стабильной пары солей. По величине условного теплового эффекта реакции эта система должна принадлежать к обратимо-взаимным, она же относится к необратимо-взаимным.

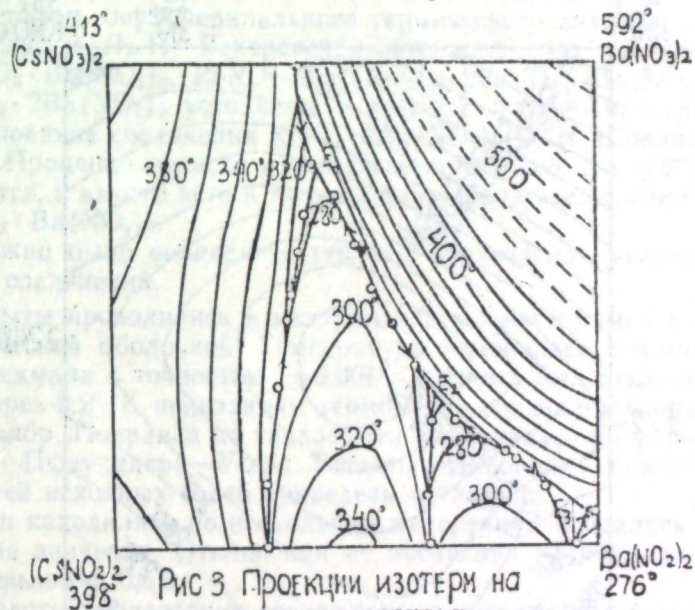


Рис 3 Проекция изотерм на квадрат состава

Тепловой эффект реакции обмена взаимной системы K, Ba || NO_2 , NO_3 (2,54 ккал/г-экв) направлен в сторону образования пары солей KNO_3 — $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, стабильная же диагональ в ней KNO_2 — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Следовательно, для установления типа системы и степени ее обратимости недостаточно знать только величину условного теплового эффекта реакции взаимного обмена. И это характерно не только для систем, в которых комплексобразование играет существенную роль, но и для тех, где оно незначительно.

Взаимная система из нитритов и нитратов натрия, калия изучалась разными авторами. Александер и Хишдин, а также Сакан Каору показали, что компоненты системы при любых

концентрациях и соотношениях образуют единое поле твердых растворов. С. И. Беруль и А. Г. Бергман характеризуют ее как весьма сложную. По их данным поверхность ликвидуса системы имеет шесть полей кристаллизации.

По нашим данным компоненты системы образуют непрерывный ряд твердых растворов (рис. 4). Диаграммы плавкости двойных систем, диагональных сечений и внутренних раз-

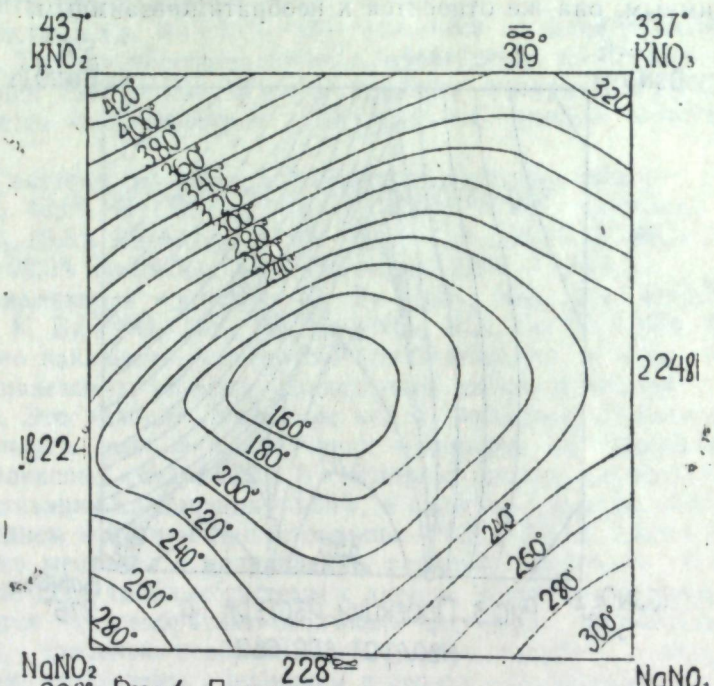


Рис. 4. Проекция изотерм на квадрат состава

резов — плавные кривые с минимумами. Изотермы этой системы подтверждают образование единого поля твердых растворов. Возникновение здесь твердых растворов в двойном и тройном сочетании обусловлено сходством, а в некоторых случаях тождеством кристаллических структур исходных компонентов, близостью ионных радиусов, не сильно различающимися параметрами решеток и сходным химическим составом.

Состав, содержащий 45% NaNO_3 , 45% KNO_2 и 10% NaNO_2 , плавится при 142° , он может быть использован в качестве шихты для электролитического получения металлических натрия и калия.

2. Теплоты образования соединений

Для установления типа образующихся соединений и сопоставления величин теплового эффекта комплексобразования с условным тепловым эффектом реакции обмена взаимных систем, нами были определены теплоты образования соединений: $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $\text{KNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $2\text{RbNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $\text{RbNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $2\text{CsNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и $\text{CsNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

Методом дифференциального термического анализа П. И. Проценко и Л. Н. Венеровская показали, что соединения $2\text{RbNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $\text{RbNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $2\text{CsNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и $\text{CsNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ устойчивы в твердой фазе. Аналогичное исследование соединения $\text{KNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ О. Н. Шокиной и П. И. Проценко привело к заключению, что оно при 158° распадается, и вместо него в твердой фазе образуется соединение $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

Важно было определить теплоты образования указанных выше соединений.

Опыты проводились в калориметре закрытого типа с изотермической оболочкой. Температура измерялась термометром Бекмана с точностью $\pm 0,001^\circ$, который был откалиброван через $0,2^\circ$. К показаниям термометра вводилась поправка на калибр. Поправка на теплообмен вычислялась по формуле Реньо—Пфаундлера—Усова. Теплоты растворения соединений и смесей исходных солей приведены в таблице.

Они находились по нескольким измерениям и брались как средние значения. Отклонения от последних во всех опытах не превышали 0,5%.

Теплоты образования соединений из простых солей вычислялись по разности теплот растворения смесей и соединений.

Из таблицы видно, что теплота образования соединения $\text{KNO}_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 13 ± 38 кал/моль. Учитывая ошибку опыта, можно считать, что теплота его образования из исходных солей равна нулю.

Из данных таблицы также следует, что теплоты образования соединений нитритов щелочных и щелочноземельных металлов невелики. Наибольшая она у комплекса $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 7,345 ккал/моль. Вероятно, при взаимодействии нитритов калия, рубидия и цезия с нитритом бария не получается собственно комплексных ионов. Немногие примеры соединений, для которых известны, помимо теплот образования из простых солей, структуры кристаллических решеток, показывают, что построение комплексного иона сопровождается выделением значительного количества тепла (20 и более

		Состав комплексных соединений					
		I. $2\text{MnO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$		II. $\text{MnO}_3 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$			
		Теплота растворения химич. соединений кал/моль	Теплота растворения смеси солей кал/моль	Теплота образования хим. соединений кал/моль	Теплота растворения химич. соединений кал/моль	Теплота растворения смеси солей кал/моль	Теплота образования химич. соединений кал/моль
		Cs		-14654	-12790	-17104	-13772
	-14823		-12724	-17037	-13733		
	-14743		-12744	-16980	-13715		
Rb		-17809	-10932	-14547	-12960	-12929 ± 21	1628 ± 34
		-17824	-11030	-14577	-12925		
		-17815	-10950	-14548	-12901		
K		-18614	-11492	-13136	-13125	-13160 ± 23	-13 ± 36
		-18753	-11479	-13169	-13182		
		-18889	-11452	-13136	-13172		

ккал/моль), тогда как построение двойной соли процесс менее экзотермичный.

Анализируя диаграммы плавкости тройных взаимных систем, можно было ожидать, что теплоты образования соединений будут возрастать от калия к цезию. Однако для солей типа $2\text{MnO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ при 25° мы имеем обратную картину: теплоты образования соединений возрастают от солей цезия к калию.

Вероятно, изменение величин теплот образования при высоких температурах совпадает с ожидаемым, но вследствие изменения тепловых эффектов реакций с температурой, оно становится существенно иным при комнатной температуре. Не исключено также, что и при комнатной температуре термическая устойчивость солей будет возрастать не от цезия к калию, а иначе, так как она определяется величиной изменения изобарного потенциала, рассчитать который из-за отсутствия данных теплоемкостей названных нитритов, мы не смогли.

Для соединений типа $\text{MnO}_3 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ теплоты образования возрастают от калия к цезию.

3. О взаимодействии нитрита и нитрата бария с нитритами и нитратами щелочных металлов в расплавах

Удельная электропроводность измерялась при изотермических условиях на установке, смонтированной по схеме Кольрауша с введением в нее некоторых изменений в связи с несимметричным входом нуля-инструмента, в качестве которого был применен осциллографический индикатор нуля (ИНО-3).

Источником тока высокой частоты служил звуковой генератор типа ЗГ-10, обеспечивающий синусоидальные электрические колебания с частотой 1000 герц.

Электропроводность расплавов солей замерялась в сосудике Бильтца несколько видоизмененной формы. Он был изготовлен из стекла «пирекс» и имел платиновые электроды, покрытые чернью. Сосуд калибровался по расплавленному нитрату калия марки х. ч.

Температура измерялась нихром-константановой термопарой. Ошибка измерений удельной электропроводности 0,8—1%. Константа ячейки была порядка 80—120 см, она систематически проверялась в процессе работы.

Удельная электропроводность вычислялась по формуле:

$$\kappa = \frac{C}{R} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

Из данных изотерм вычислялись значения абсолютного и относительного температурного коэффициента и энергии активации ионной миграции соответственно по формулам:

$$\alpha = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}; \quad \beta = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{x_{\text{ср}}};$$

$$\Delta U = -R \frac{\Delta \ln x}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}$$

Температура в печи поддерживалась постоянной с помощью терморегулятора специальной конструкции, изготовленного в экспериментальных мастерских РГУ.

Нами и П. И. Проценко с А. Я. Малаховой исследована электропроводность расплавов ряда взаимных систем типа $M, Ba \parallel NO_2, NO_3$, где $M—Na, K, Rb, Cs$ и система $Na, K \parallel NO_2, NO_3$.

В системах с участием как компонентов нитритов и нитратов калия, рубидия, цезия из расплавов кристаллизуются соединения. Важно было выяснить, будут ли они находить отражение на изотермах свойств.

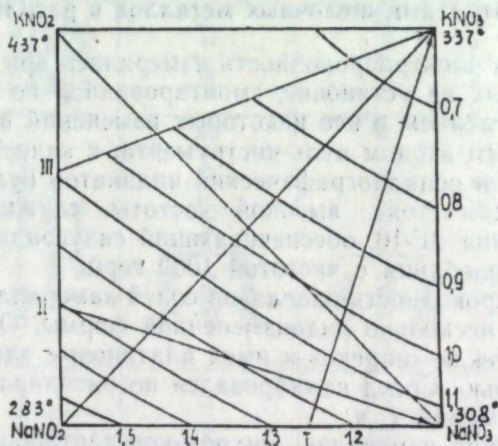


Рис. 5. Проекция изотермы удельной электропроводности при 340°

Нами установлено, что изотермы удельной электропроводности боковых сторон, диагональных сечений и внутренних разрезов системы $Na, K \parallel NO_2, NO_3$ представляют собой плавные кривые без экстремумов, слегка выпуклые к оси составов. Кривые абсолютных и относительных температурных

коэффициентов электропроводности этой системы почти прямолинейны.

Проекция линий одинаковой проводимости при 340° на квадрат основания тройной взаимной системы представлена на рис. 5. Они почти прямые, параллельно нисходящие от сторон квадрата системы $KNO_3—KNO_2$ и $KNO_2—NaNO_2$ к сторонам квадрата $NaNO_3—NaNO_2$ и $KNO_3—NaNO_3$.

По данным удельной электропроводности для различных температур были рассчитаны энергии активации систем: $KNO_3—KNO_2—440—460^\circ$, $NaNO_3—KNO_3—360—380^\circ$ и $400—420^\circ$, $NaNO_3—NaNO_2—320—340^\circ$ и $KNO_2—NaNO_3—440—460^\circ$.

Для систем $KNO_3—KNO_2$ и $KNO_2—NaNO_3$ величины энергий активации близки к аддитивным. Для системы $NaNO_3—KNO_3$ при $360—380^\circ$ они положительно отклоняются от аддитивности, а при $400—420^\circ$ кривая энергий активации близка к прямой.

Незначительные положительные отклонения кривых энергий активации можно объяснить увеличением ассоциации ионов расплавленных солей.

При плавлении кристалла нарушается симметрия связи между ионами, они получают «свободу» движения, вследствие чего возникают локальные связи, приводящие к образованию ассоциатов. С повышением температуры ассоциаты разрушаются, что, мы полагаем, имеет место и в рассматриваемом случае. В системах, для которых удалось рассчитать энергии активации в интервале температур, близком к ликвидусу, наблюдается ее увеличение по сравнению с аддитивными значениями. При повышении температуры, вследствие разрушения ассоциатов, значения энергий активации приближаются к аддитивным (система $NaNO_3—KNO_3$).

Плавный ход и незначительные отклонения от прямолинейности изотерм удельной электропроводности и кривых энергий активации указывают на изотропность расплавов этой системы, а высокая удельная электропроводность чистых компонентов и смесей системы говорит об ионной природе расплавов, близких к идеальным.

Удельная электропроводность системы $Rb, Ba \parallel NO_2, NO_3$ измерена впервые нами.

Электропроводность промерялась в максимально возможном диапазоне температур, пределы которого определялись термической устойчивостью солей и их смесей, а также температурами плавления соответствующих солевых составов.

Изотермы электропроводности бинарных систем, составляющих стороны квадрата составов взаимной системы,—плав-

ные кривые. В системах $\text{RbNO}_3\text{—Ba(NO}_3)_2$ и $\text{RbNO}_2\text{—RbNO}_3$ они приближаются к прямым. В бинарной системе $\text{RbNO}_2\text{—Ba(NO}_2)_2$ изотерма удельной электропроводности 340° имеет горизонтальный участок, почти параллельный оси абсцисс.

Кривые абсолютных и относительных температурных коэффициентов электропроводности этих систем имеют плавный ход.

Кривая энергий активации системы $\text{RbNO}_2\text{—RbNO}_3$ $440\text{—}460^\circ$ прямолинейна.

Изотермы удельной электропроводности диагонального сечения $\text{RbNO}_2\text{—Ba(NO}_3)_2$ и кривые температурных коэффициентов очень незначительно выпуклы к оси абсцисс.

Кривые температурных коэффициентов и изотермы удельной электропроводности диагонального сечения $\text{RbNO}_3\text{—Ba(NO}_2)_2$ тоже плавные, но изотермы электропроводности — с пологим минимумом. Аналогичны и изотермы удельной электропроводности внутренних разрезов этой системы. На изотермах разреза II при 320 и 340° отражены пологие участки.

Проекция изопроводимостей на квадрат основания тройной взаимной системы при 340° представлена на рис. 6. Как

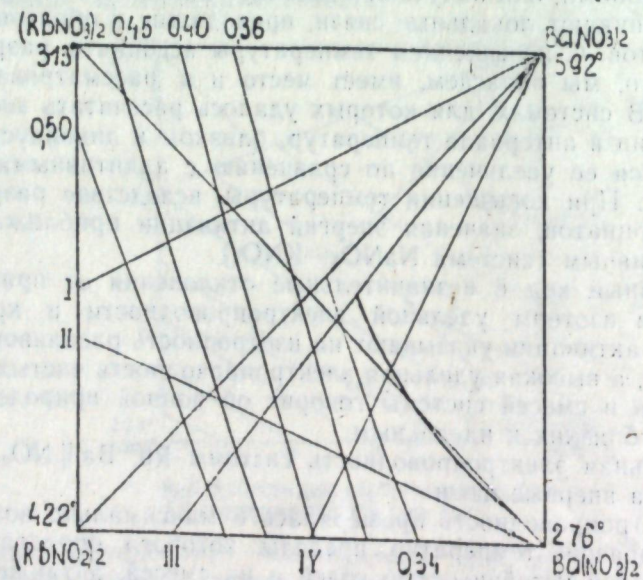


Рис 6 Проекция изотермы удельной электропроводности при 340° .

видим, линии одинаковой проводимости — почти параллельные прямые, и только в поле соединения $\text{RbNO}_2 \cdot 2\text{Ba(NO}_2)_2$ они несколько отклоняются от прямолинейности. Плавный ход изотерм электропроводности и изопроводимостей указывает на изотропность расплавов этой системы независимо от составов и на отсутствие в системе областей, рельефно отраженных на поверхности ликвидуса. Однако, ход изотерм и изопроводимостей в области соединения $\text{RbNO}_2 \cdot 2\text{Ba(NO}_2)_2$ указывает на некоторое усложнение строения расплава, что отражается на изотермах электропроводности в виде пологих минимумов.

В системе $\text{Cs, Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$ комплексобразование проявляется особенно сильно по сравнению с другими системами этого ряда. Здесь поля кристаллизации соединений составляют четвертую часть от площади квадрата составов. Интересно было выяснить, как скажется химизм этой системы на форме изотерм электропроводности и какова их эволюция при последовательной замене М натрием, калием, рубидием и цезием.

Изотермы электропроводности боковых сторон, диагональных сечений и внутренних разрезов — плавные кривые без экстремумов.

В системах $\text{CsNO}_2\text{—CsNO}_3$ и $\text{CsNO}_3\text{—Ba(NO}_3)_2$ изотермы близки к прямой, в остальных случаях они незначительно отклоняются от прямолинейности к оси абсцисс.

В системах $\text{CsNO}_2\text{—Ba(NO}_2)_2$ и $\text{CsNO}_3\text{—Ba(NO}_2)_2$ изотермы электропроводности несколько больше выпуклы к оси составов. В этой взаимной системе также, как и в предыдущей; наблюдалось увеличение вязкости расплавов при концентрациях компонентов, соответствующих кристаллизации соединений, вследствие чего приходилось применять сосудики с большим диаметром капилляра.

Для некоторых систем рассчитаны абсолютный и относительный температурные коэффициенты проводимости. Кривые абсолютного и относительного температурного коэффициента этого свойства имеют плавный ход. Для системы $\text{CsNO}_3\text{—Ba(NO}_2)_2$ на кривой относительного температурного коэффициента электропроводности отклонения от линейности более значительные.

Для системы $\text{CsNO}_2\text{—CsNO}_3$ вычислена энергия активационной миграции. Энергия активации меняется в зависимости от количественного соотношения компонентов прямолинейно.

Проекция изопроводимостей на квадрат составов взаимной системы при 360° представлена на рис. 7. Линии одинаковой

проводимости — почти параллельные прямые. Только в области кристаллизации соединений они отклоняются от прямой, что, по-видимому, обусловлено ассоциацией ионов.

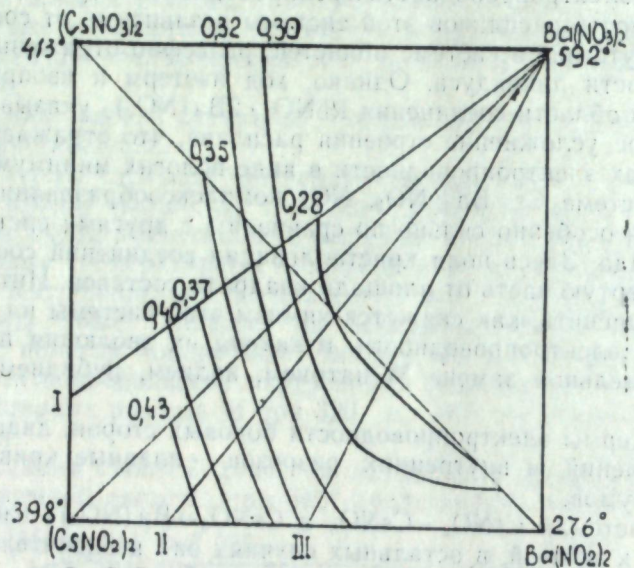


Рис. 7. Проекция изотерм удельной электропроводности при 360°

Исследования физико-химических свойств расплавов нитритов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов показали, что на изотермах свойств: электропроводности, молярных объемов, удельных весов и др. нитратные и нитритные комплексы не находят отражения, что было П. И. Проценко объяснено их полной диссоциацией. К аналогичным выводам пришел Блум с сотрудниками и ряд других исследователей.

По данным А. Г. Бергмана, И. М. Чагина, И. Н. Беляева, К. Миронова и др. соединения, установленные по кривым плавкости, отражаются и на изотермах электропроводности. В чем же причина этих противоречий? По всей вероятности, суть вопроса заключается в типе химических соединений, отражающихся на диаграммах плавкости. Ибо на диаграмме плавкости отражается любая индивидуальная фаза в виде самостоятельной ветви независимо от того, является ли она простой солью, собственно комплексным соединением или

двойной солью. В соединениях второго типа комплексные ионы находятся в узлах кристаллической решетки как структурные составляющие. В случаях, когда они отражены сингулярным максимумом на кривой плавкости, не исключена возможность существования их в расплаве при температурах, близких к плавлению, т. е. когда еще сохраняется ближний порядок. Это, по всей видимости, мы и имеем в системах $KCl-CdCl_2$ и $KCl-PbCl_2$, исследованных другими авторами.

В двойных солях сложные ионы как структурные единицы в узлах кристаллической решетки не представлены, и их возникновение в расплаве мало вероятно.

Во взаимных системах типа $M, Ba || NO_2, NO_3$ комплексобразование на изотермах удельной электропроводности, а для систем $Na, Ba || NO_2, NO_3$ и $K, Ba || NO_2, NO_3$ и на изотермах плотности и молярных объемов не нашло отражения.

В ряду взаимных систем $M, Ba || NO_2, NO_3$ изменение формы изотерм от натрия к цезию указывает на усложнение строения расплавов, на усиление агрегации ионов, но не на образование комплексов определенного состава. Проекция изопроводимостей на квадрат составов указанных взаимных систем — почти параллельные прямые. Только для систем $Rb, Ba || NO_2, NO_3$ и $Cs, Ba || NO_2, NO_3$ в области концентраций солей, соответствующей кристаллизации соединений, они несколько отклоняются от прямолинейного хода (рис. 6, 7). Это, по всей видимости, обусловлено несколько отличным строением расплавов при концентрациях компонентов, отвечающих кристаллизации соединений из расплавов. Нужно полагать, что здесь сказывается появление ассоциатов, которые следует рассматривать как сложные образования из ионов. В отличие от комплексных ионов, характеризующихся устойчивостью, постоянством состава и определенной структурой, ассоциаты не имеют постоянного состава и устойчивой структуры. Устойчивость ассоциатов определяется временем колебания ассоциированных ионов, как единого целого. Это время должно быть достаточно велико по сравнению с временем колебания отдельных ионов. Чем больше время жизни ассоциата, как единого целого, тем, следовательно, он более устойчив. Конечно, при существовании ассоциата во время равновесия при данных условиях отдельные ионы могут оставлять его, а другие присоединяться, поэтому состав ассоциатов неопределен и является среднестатистическим. Кроме того, ассоциаты, в отличие от комплексных ионов, мигрируют не как единое целое, а в основном в виде отдельных ионов. В отдельных случаях не исключена возможность активированных скачков

206654.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук СССР

ассоциатов, так же как при наличии комплексных ионов возможна миграция простых ионов из одного положения равновесия в другое. Продолжительность существования комплексных ионов больше, чем экспозиция рентгеновских лучей, поэтому комплексные ионы могут быть прослежены диффракцией рентгеновских лучей. Продолжительность существования ассоциатов меньше времени экспозиции рентгеновских лучей, поэтому они не могут быть обнаружены указанным методом. Об их существовании судят косвенно, в частности, по форме изотерм свойств. Возникновение ассоциатов в расплаве различной степени устойчивости и неодинакового объема будет отражаться на изотермах свойств. Чем больше объем и устойчивость ассоциатов, тем больше будет отклонение изотерм свойств от идеальных значений.

В системе $K, Ba \parallel NO_2, NO_3$ изотермы, проходящие через поле соединения, почти прямолинейны. В системе $Rb, Ba \parallel NO_2, NO_3$, они несколько выпуклы к абсциссе. В системе $Cs, Ba \parallel NO_2, NO_3$ выпуклость к оси абсцисс более значительная. Надо полагать, что ассоциаты, возникающие в расплавах компонентов последней системы, вследствие меньшего контрастирующего действия цезия, устойчивее и большего объема, чем в системах, содержащих калий и рубидий. Об ассоциации ионов в расплавах солей свидетельствуют, в частности, такие экспериментально наблюдавшиеся нами факты, как переохлаждение расплавов, увеличение вязкости. Это может быть также связано с образованием неорганических полимеров. Характерно, что вязкость настолько возростала, что нам приходилось значительно увеличивать диаметр капилляра сосуда при измерении электропроводности.

Строение расплава солей определяется, в частности, напряженностью силовых полей ионов, их поляризуемостью и ее величиной. От этого зависит и характер взаимодействия между ионами.

Существование ассоциатов всего вероятнее в таких системах, компоненты которых при кристаллизации образуют соединения. Однако агрегация ионов в расплаве возможна при отсутствии взаимодействия между компонентами в твердой фазе. Примером может служить система $LiCl-KCl$. Изотермы электропроводности этой системы имеют пологие минимумы, тогда как компоненты в твердой фазе химических соединений не образуют. Агрегация ионов имеет место в расплавах некоторых простых солей: нитратах и нитритах щелочных металлов, хлоридах двухвалентных металлов и др.

4. Взаимодействие нитрита бария с нитритами рубидия и цезия в водных растворах при 25°

Так как расплавленные соли по своему состоянию близки к насыщенным растворам, представляло интерес исследовать поведение компонентов изученных нами систем в растворах. Нами изучены растворимость, вязкость, плотность, электропроводность и показатели преломления насыщенных растворов $RbNO_2-Ba(NO_2)_2-H_2O$ и $CsNO_2-Ba(NO_2)_2-H_2O$ при 25°. Исследование этих свойств проводилось изотермически в водном термостате. Точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$.

Равновесие смеси соль—вода устанавливалось в стеклянных сосудах с вертикальной мешалкой. Содержание нитрит-иона находилось титрованием избытка перманганата калия иодометрически. Барий определялся весовым методом в виде сульфата, рубидий и цезий — по разности.

Относительная ошибка в опытах по растворимости 0,7%.

Вязкость определялась вискозиметром Оствальда с диаметром капилляра — 0,8 мм и рассчитывалась по формуле:

$$\eta_x = \frac{dx \cdot t_x}{ds \cdot t_s} \eta_s \text{ спуз}$$

Плотность измерялась в пикнометрах емкостью 5—6 см³ с калиброванными шейками. Относительная ошибка измерений 0,1—0,2%.

Электропроводность насыщенных растворов нитритов промерялась на установке, описанной нами ранее. Сосудик для измерения электропроводности применялся тот же, что и для расплавов, но с большим диаметром капилляра. Постоянная сосуда устанавливалась по сопротивлению 1 н. раствора хлористого калия х. ч., дважды перекристаллизованного, и была порядка 20—21 см⁻¹. Ошибка определений не превышала 0,5%.

Показатели преломления изучались на универсальном рефрактометре типа ИРФ-22. Точность измерения составляла 0,3%.

Изотермы растворимости исследованных нами систем подтвердили, что из раствора кристаллизуются соединения такого же состава, что и из расплава (рис. 8, 9).

В системе $CsNO_2-Ba(NO_2)_2-H_2O$ оба соединения содержат молекулу кристаллизационной воды. Причем соединение $2CsNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ конгруэнтно растворимое, соединение $CsNO_2 \cdot 2Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ инконгруэнтно растворимое.

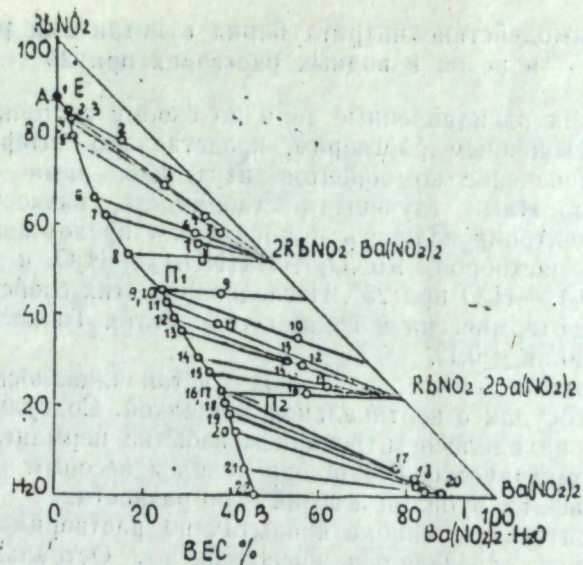


Рис 8. ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $RbNO_2 - Ba(NO_2)_2 - H_2O$ ПРИ 25°

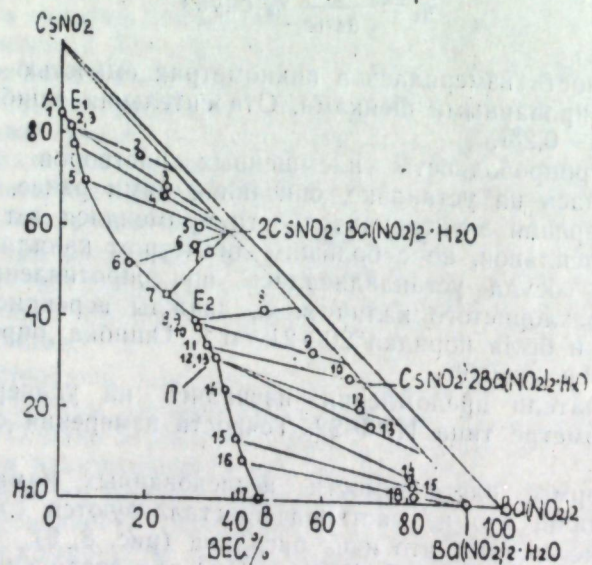


Рис 9. ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $CsNO_2 - Ba(NO_2)_2 - H_2O$ ПРИ 25°

Соединения $2RbNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2$ и $RbNO_2 \cdot 2Ba(NO_2)_2$ incongruently растворимые.

Химический анализ соединений, кристаллизующихся из растворов, подтвердил их состав, вначале установленный из диаграмм растворимости.

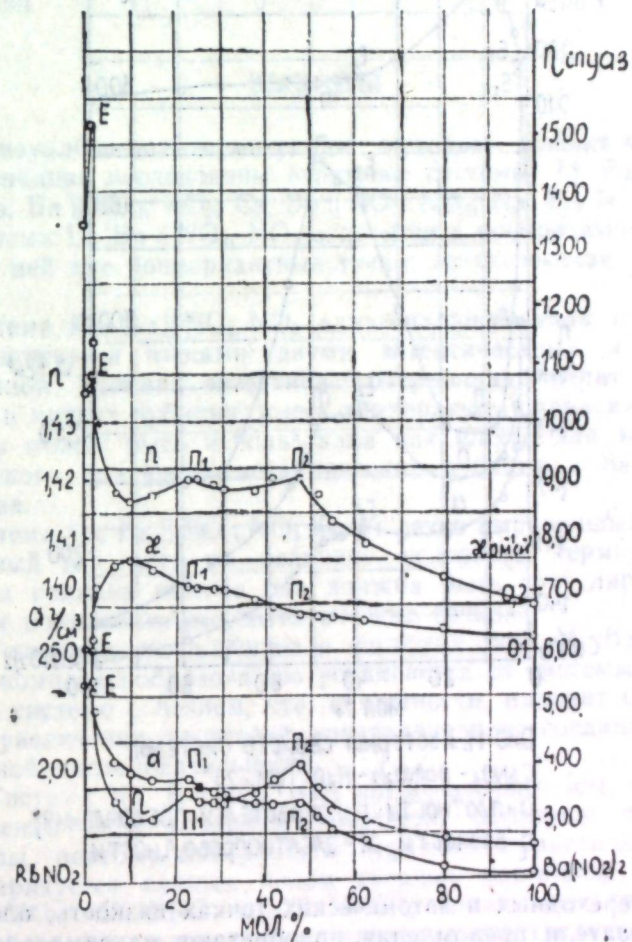


Рис 10. ИЗОТЕРМЫ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $RbNO_2 - Ba(NO_2)_2 - H_2O$ ПРИ 25° :
 α - ПЛОТНОСТИ; η - ВЯЗКОСТИ;
 ζ - ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ; n - ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ.

Изотермы вязкости, плотности, электропроводности, показателей преломления этих систем состоят из четырех ветвей, отвечающих кристаллизации чистых компонентов и соединений (рис. 10, 11).

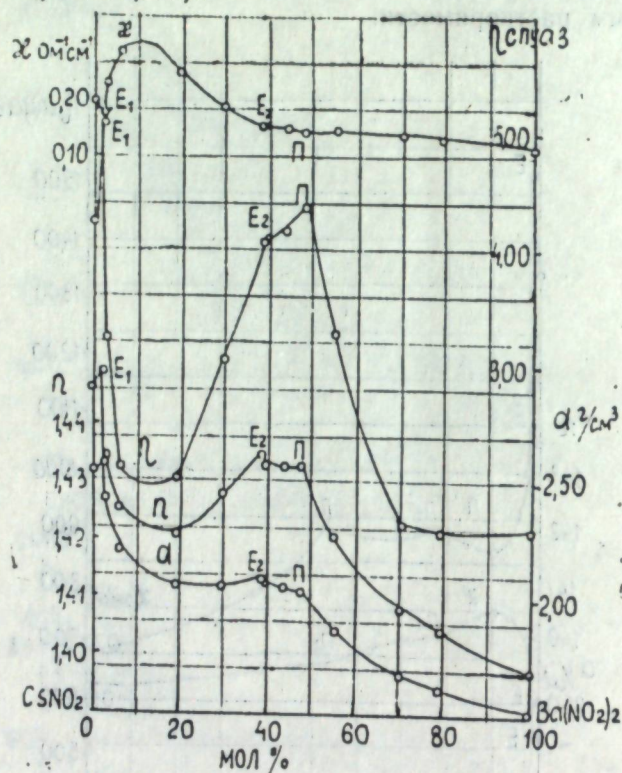


Рис 11. Изотермы свойств системы $\text{CsNO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° : α - плотности; n - показатели преломления; η - вязкости; Σ - электропроводности.

В переходных и эвтонических точках вязкость, плотность и показатели преломления приобретают максимальные значения, несмотря на то, что составы этих точек (по количеству растворенных солей) резко не отличаются от соседних. Экстремальные значения свойств определяются здесь не растворимостью солей, а «квазиэвтектической» структурой раствора, т. е. одновременным существованием в растворе двух структур, характерных для обеих солей.

Большую вязкость насыщенных растворов нитритов цезия и рубидия, особенно последнего (13,44 спуз), можно объяснить высокой растворимостью этих солей (87,77 и 84,33 вес. % для RbNO_2 и CsNO_2 соответственно); получается раствор воды в соли, поэтому в известной степени сохраняется структура соли.

ВЫВОДЫ

1. Визуально-политермическим методом физико-химического анализа исследованы взаимные системы: $\text{Li}, \text{Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$, $\text{Rb}, \text{Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$, $\text{Cs}, \text{Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$, $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$.

Система $\text{Li}, \text{Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$ относится к необратимо-взаимным. В ней две неинвариантные точки: эвтектическая и переходная.

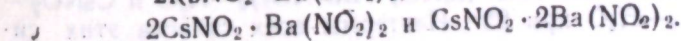
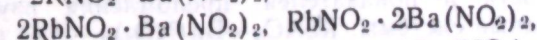
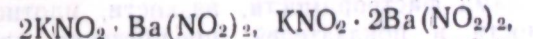
Система $\text{Rb}, \text{Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$ диагонального типа с тремя неинвариантными точками: двумя эвтектическими и одной переходной. Тройная эвтектика, содержащая нитрит бария, нитрит и нитрат рубидия, имеет температуру плавления 164° , поэтому может быть использована как шихта для электролитического получения металлических рубидия и бария из расплава.

Система $\text{Cs}, \text{Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$ имеет резко выраженный диагональный тип, хотя по величине условного термического эффекта реакции обмена она должна быть сингулярной. В ней три неинвариантные эвтектические точки.

2. Тенденция компонентов в системах типа $\text{M}, \text{Ba} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$ к комплексообразованию усиливается от системы с натрием к системе с цезием, что, в частности, находит отражение в увеличении площадей кристаллизации соединений в указанной последовательности.

3. Система $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{NO}_2, \text{NO}_3$ примечательна тем, что все компоненты ее в попарном сочетании образуют твердые растворы, поэтому поверхность первичной кристаллизации характеризуется единым полем твердых растворов. Состав 45% NaNO_3 , 45% KNO_2 и 10% NaNO_2 , плавящийся при 142° , может быть использован как шихта для электролитического получения металлических натрия и калия.

4. Определены теплоты образования соединений:



Величины теплот образований этих соединений невелики (0—7 ккал/моль), что дает основание отнести их к комплексным соединениям типа двойных солей.

5. Измерена электропроводность расплавов взаимных систем: Rb, Ba || NO₂, NO₃, Cs, Ba || NO₂, NO₃ и Na, K || NO₂, NO₃ при изотермических условиях. Высокая электропроводность и плавный ход изменения изотерм удельной электропроводности, кривых абсолютного и относительного температурного коэффициента и энергий активации этих систем говорят об ионной природе и изотропности их расплавов.

Ход изотерм удельной электропроводности (пологие минимумы), а также изопроводимостей в области кристаллизации соединений указывает на некоторое усложнение структуры расплавов в этих областях. При этом выпуклость изотерм к оси абсцисс увеличивается в ряду систем M, Ba || NO₂, NO₃ от натрия к цезию, что, по нашему мнению, связано с усилением ассоциации расплавов в указанной последовательности.

6. Системы как со сложным рельефом поверхностей первичной кристаллизации (Rb, Ba || NO₂, NO₃, Cs, Ba || NO₂, NO₃), так и с простым (Na, K || NO₂, NO₃), имеют однородную структуру расплавов, что свидетельствует о потере индивидуальности компонентами систем и образующихся соединений и подтверждает их полную диссоциацию в расплавах, поэтому они не отражаются как индивиды на изотермах свойств.

7. Кривые энергий активации ионной миграции для боковых сторон и диагональных сечений системы Na, K || NO₂, NO₃, а также RbNO₂—RbNO₃ и CsNO₂—CsNO₃ при температурах, близких к кристаллизации, имеют небольшие положительные отклонения от прямолинейности, что указывает на увеличение ассоциации компонентов этих систем при их смешении.

В случаях, когда компоненты образуют твердые растворы, мерой отклонения их смесей от идеальных может служить отклонение их энергий активации от аддитивных значений.

8. Ассоциация ионов в расплавах солей характерна как для систем со сложным характером взаимодействия компонентов в твердом состоянии, так и с простым, и является общим свойством расплавленных солей.

9. Методами растворимости, вязкости, плотности, электропроводности и показателей преломления изучены две тройные водные системы: RbNO₂—Ba(NO₂)₂—H₂O и CsNO₂—Ba(NO₂)₂—H₂O при 25°. Изотермы всех свойств этих си-

стем имеют по четыре ветви, отвечающие кристаллизации из растворов чистых компонентов и соединений. Примечательно, что в системе RbNO₂—Ba(NO₂)₂—H₂O из растворов кристаллизуются соединения 2RbNO₂·Ba(NO₂)₂ и RbNO₂·2Ba(NO₂)₂, т. е. того же состава, что и из расплавов.

В системе CsNO₂—Ba(NO₂)₂—H₂O из растворов кристаллизуются соединения 2CsNO₂·Ba(NO₂)₂·H₂O и CsNO₂·2Ba(NO₂)₂·H₂O, т. е. в виде монокристаллогидратов.

В эвтонических и переходных точках все изученные нами свойства растворов имеют экстремальные значения, что можно объяснить наличием в составах, отвечающих этим точкам, «квазивтектических структур».

10. Новый экспериментальный материал, представленный в диссертации, имеет несомненное значение для развития теории физико-химического анализа, физической химии растворов и расплавов солей, как справочный материал, а также для прикладной электрохимии. Некоторые составы легкоплавких смесей могут найти применение для соляных ванн, как теплоносители, горячие смазки и др.

ПО СОДЕРЖАНИЮ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ
СЛЕДУЮЩИЕ СТАТЬИ:

1. Т. А. Андреева, П. И. Проценко. Взаимная система из нитратов и нитритов натрия и калия. Материалы второй научной конференции аспирантов. Издательство РГУ, 50, 1960.
2. П. И. Проценко, Т. А. Андреева. Взаимная система из нитратов и нитритов рубидия и бария. Авторефераты научно-исследовательских работ за 1959 г. Издательство РГУ, 1960.
3. Т. А. Андреева, П. И. Проценко. Электропроводность взаимной системы из нитратов и нитритов натрия и калия. Материалы третьей научной конференции аспирантов. Изд-во РГУ, 91, 1961.
4. Т. А. Андреева, П. И. Проценко. О типе некоторых комплексных соединений нитритов. Авторефераты научно-исследовательских работ за 1960 г. Изд-во РГУ, 1961.
5. П. И. Проценко, Т. А. Андреева. Взаимная система из нитритов и нитратов цезия, бария. Ж. Неорган. химия, VI, 1375 (1961).
6. Т. А. Андреева, П. И. Проценко. Взаимная система из нитритов и нитратов рубидия, бария. Изв. высш. учебн. завед. Химия и химич. технология. 4, 892, (1961).
7. П. И. Проценко, Т. А. Андреева. Теплоты образования некоторых двойных соединений нитритов. Ж. Неорг. химия, 7, 66. (1962).
8. П. И. Проценко, Т. А. Андреева. Электропроводность компонентов тройной взаимной системы из нитритов и нитратов рубидия и бария. Физико-химический анализ солевых систем. Изд-во РГУ, 127, 1962.
9. П. И. Проценко, Т. А. Андреева. Электропроводность расплавов смесей компонентов системы Cs, Ba || NO₂, NO₃. Ж. Неорган. химии, 7, (1962).
10. П. И. Проценко, Т. А. Андреева. Взаимная система из нитратов и нитритов рубидия и бария. Сборник аннотаций научно-исследовательских работ высших учебных заведений. Выпуск I, изд. МГУ, стр. 176, 1962.
11. П. И. Проценко, Т. А. Андреева. Физико-химический анализ систем RbNO₂-Ba(NO₃)₂-H₂O и CsNO₂-Ba(NO₃)₂-H₂O при 25°.

Авторефераты научно-исследовательских работ за 1961 г. Изд-во РГУ, 1962.

Материалы диссертации докладывались: на Второй научной конференции аспирантов РГУ в апреле 1960 г.; на третьей научной конференции аспирантов в апреле 1961 г.; на расширенном заседании кафедры общей и неорганической химии Ростовского-на-Дону государственного университета в ноябре 1961 г.; на заседании кафедры общей химии РИСИ в апреле 1962 г.; на научно-технической конференции кафедры общей химии РИСХМа в апреле 1962 года.

№ 118

Вопросы культуры
и искусства
в Ростовской области
в 1962 году

2r.