

Политермы удельной электропроводности галогенидов таллия, серебра и свинца прямолинейны во всем изучавшемся интервале температур. Линейный ход политерм проводимости и кривых полулогарифмической зависимости $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для этих смесей свидетельствует о неизменности энергии активации ионной миграции с изменением температуры. Это указывает на постоянство структурных составляющих расплавов галогенидов серебра, таллия и свинца в функции температуры.

Большие значения энергии активации ионной миграции у галогенидов таллия и свинца по сравнению с хлоридом серебра обусловлены, по-видимому, увеличением ассоциации ионов при повышении концентрации хлорид- и бромид-ионов, ионов таллия и свинца. Сказанное объясняется особенностями строения ионов таллия, серебра, связанного с положением их в периодической системе Д. И. Менделеева.

На основании экспериментальных данных высказано предположение, что расплавы галогенидов серебра, таллия и свинца — ионные жидкости с биионным характером проводимости. Это значит, что в переносе электричества в расплаве принимают участие как катионы, так и анионы.

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский,
Г. И. Салонец, В. И. Дубовик,
Р. В. Павлинов

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ И ПОВЕДЕНИЯ РАСПЛАВА ФОСФАТА РТУТИ

(Белорусский технологический институт)

Сведения о свойствах трехзамещенного ортофосфата ртути в литературе отсутствуют. В связи с этим, в данной работе исследованы его основные физико-химические свойства (использованы методы дифференциального и термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и восходящей бумажной хроматографии).

Установлено, что нагрев безводного трехзамещенного орто-

фосфата ртути в интервале 100—600°С не приводит к существенным изменениям этого соединения.

При повышении температуры до 700°С отмечается наступление эффекта предплавления, приводящего к ослаблению энергии кристаллической решетки фосфата. Следствием такого теплового разупорядочения химических связей в фосфате является частичное его разложение с выделением в газовую фазу кислорода и паров ртути.

На этой стадии процесса, завершающейся плавлением фосфата при 710—720°С, отмечено интересное явление накопления в образовавшемся расплаве кислородных соединений фосфора. На определенном этапе этого процесса повышение концентрации оставшегося ортофосфатного аниона обуславливает его полимеризацию, характеризующуюся появлением линейных пиро-, триполи- и тетраполифосфатов (по-видимому, вплоть до образования соединений, близких по составу к ультрафосфатам).

Последующее повышение температуры приводит к тому, что при определенном составе расплава наступает этап распада полимеризованного фосфата ртути, характеризующийся выделением в газовую фазу не только кислорода и паров ртути, но и фосфора (в виде фосфорного ангидрида).

Показано, что охлажденный расплав исходного кристаллического фосфата ртути представляет собой рентгеноаморфную фазу.

Определены значения криоскопической константы в бинарной смеси хлорид натрия—фосфат ртути. Показано, что величина этой константы несколько уменьшается с увеличением концентрации фосфата ртути, что, очевидно, связано с отклонением расплава от идеальности при увеличении концентрации фосфата. Поэтому значение криоскопической константы рассчитано путем экстраполяции к нулевой концентрации и определено равным 87. Эта величина отличается от теоретического значения (18,7) в пять раз, что позволяет предполагать наличие в бинарной смеси хлорид натрия—фосфат ртути пяти новых частиц (по-видимому, ионов полифосфатов, определенных методом бумажной хроматографии).