

И. Д. СОКОЛОВА, В. Б. ЛАЗАРЕВ, И. Б. МАРКИНА,  
О. Л. РЫБАКОВА, В. А. СОКОЛОВ

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАФОСФАТОВ  
ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком И. В. Таманевым 20 II 1974)

Имеющиеся в литературе данные по электропроводности расплавленных конденсированных фосфатов скудны и разноречивы (<sup>1-3</sup>). В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального определения удельной электропроводности  $\kappa$  расплавленных метафосфатов Na, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd.

В связи с высокоплавкостью и коррозионной активностью расплавленных метафосфатов, для измерения их  $\kappa$  использовалась установка с платиновой цельнометаллической ячейкой, подобная описанной (<sup>4, 5</sup>). Точность измерения сопротивления составляла около 3%, измерения проводились при частотах 100 кГц, ячейка калибровалась по расплавленным NaCl, KCl (<sup>7</sup>), константа ячейки при 900° составляла 0,50 см<sup>-1</sup>. При измерениях  $\kappa$  использовались метафосфаты, полученные обезвоживанием продажных или специально синтезированных нами однозамещенных ортофосфатов. Температуры плавления всех изученных веществ соответствовали указанным в литературе в пределах 5–10° С.

Полученные нами величины  $\kappa$  NaPO<sub>3</sub> в интервале 800–900° С в пределах погрешности определения (разброс порядка  $\pm 1,5$ –2,0%) совпадают с данными (<sup>4</sup>), отличаясь от данных (<sup>3</sup>) на 20–25%. Величины  $\kappa$  метафосфатов бария и цинка, по-видимому, на 3–4% ниже данных (<sup>4</sup>).

Температурная зависимость  $\kappa$  всех изученных солей описывается квадратичными уравнениями, коэффициенты которых рассчитывались методом наименьших квадратов. Стандартное отклонение отдельного измерения оценивалось как  $S_0 = 2\sqrt{(\kappa_{\text{эксц}} - \kappa_{\text{выч}})^2 / (n - p)}$ , где  $n$  – число экспериментальных точек,  $p$  – число коэффициентов в уравнении (табл. 1).

Эквивалентная электропроводность  $\lambda = \kappa M / \rho$  (где  $M$  – эквивалентный вес,  $\rho$  – плотность расплава) рассчитывалась по имеющимся в литературе

Таблица 1

Коэффициенты уравнений температурной зависимости удельной электропроводности  $\kappa = a + bt + ct^2$  ( $t, ^\circ\text{C}$ )

| Соль                              | $a$    | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^6$ | $S_0$    | Интервал температур, °С | Число точек |
|-----------------------------------|--------|----------------|----------------|----------|-------------------------|-------------|
| NaPO <sub>3</sub>                 | –2,010 | 4,814          | –1,616         | 0,01590  | 660–900                 | 31          |
| RbPO <sub>3</sub>                 | –0,680 | 1,183          | 0,200          | 0,00586  | 845–960                 | 14          |
| CsPO <sub>3</sub>                 | –0,040 | –0,133         | 0,813          | 0,00559  | 742–930                 | 18          |
| Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,938  | –2,152         | 1,246          | 0,000741 | 982–1058                | 53          |
| Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,415  | –1,143         | 0,769          | 0,000554 | 982–1070                | 41          |
| Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1,111  | –2,585         | 1,528          | 0,000643 | 890–975                 | 20          |
| Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,333  | –0,760         | 0,437          | 0,000202 | 905–1058                | 49          |
| Cd(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,323  | –1,012         | 0,768          | 0,000804 | 910–1004                | 22          |

данным для  $\rho$   $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  (<sup>7</sup>),  $\text{CsPO}_3$  (<sup>8</sup>),  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  \* (<sup>4</sup>). Для остальных солей  $\rho$  оценивалась приближенно (<sup>9</sup>), с использованием  $\rho$  галогенидов, нитратов и других соединений (<sup>7</sup>, <sup>10</sup>). Принято:  $\rho_{\text{RbPO}_3} = 2,58 - 0,5 \cdot 10^{-3}$  ( $t - 825^\circ \text{C}$ ),  $\rho_{\text{Ca}(\text{PO}_3)_2} = 2,47 - 0,5 \cdot 10^{-3}$  ( $t - 970^\circ \text{C}$ ),  $\rho_{\text{Sr}(\text{PO}_3)_2} = 2,90 - 0,5 \cdot 10^{-3}$  ( $t - 970^\circ \text{C}$ ). Уравнения  $\lg \lambda - 1/T^\circ \text{K}$  оказались линейными для всех изученных веществ; по уравнению Аррениуса вычислены энергии активации эквивалентной электропроводности  $\Delta E_\lambda$  (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уравнений температурной зависимости эквивалентной электропроводности  $\lg \lambda = A_0 + B_0/T^\circ \text{K}$ ;  $\lambda = A e^{-\Delta E_\lambda/RT}$

| Соль                       | $A_0$ | $B_0$   | $A$               | $\Delta E_\lambda$ ,<br>ккал/моль |
|----------------------------|-------|---------|-------------------|-----------------------------------|
| $\text{NaPO}_3$            | 3,036 | -1572,6 | 1086              | $7,20 \pm 0,35$                   |
| $\text{RbPO}_3$            | 3,070 | -1784,2 | 1175              | $8,16 \pm 0,47$                   |
| $\text{CsPO}_3$            | 3,001 | -1699,5 | 1002              | $7,78 \pm 0,29$                   |
| $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ | 5,843 | -7292,0 | $6966 \cdot 10^2$ | $33,37 \pm 0,79$                  |
| $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ | 5,243 | -6373,8 | $1750 \cdot 10^2$ | $29,16 \pm 0,48$                  |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | 5,045 | -5948,9 | $1109 \cdot 10^2$ | $27,22 \pm 0,97$                  |
| $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ | 5,879 | -7990,8 | $7568 \cdot 10^2$ | $36,56 \pm 0,47$                  |
| $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ | 4,688 | -5313,7 | $4875 \cdot 10$   | $24,31 \pm 0,61$                  |

Как и в расплавах других солей щелочных металлов, в расплавленных метафосфатах  $\lambda$  уменьшается от литиевой соли к цезиевой. Очевидно, степень диссоциации и подвижность  $\text{Me}^+$  в расплавах метафосфатов щелочных металлов достаточны для обеспечения относительно высокой проводимости, несмотря на высокополимерный характер, по-видимому, неподвижного аниона. В расплавах метафосфатов щелочноземельных металлов  $\lambda$  меняется по ряду  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 > \text{Sr}(\text{PO}_3)_2 > \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , как и у хлоридов тех же металлов (<sup>11</sup>). Необычно малые величины  $\lambda$  метафосфатов двухвалентных металлов ( $0,005 - 0,05 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) по сравнению с  $\lambda$  расплавов большинства солей (<sup>7</sup>), и высокие значения их  $\Delta E_\lambda$  ( $25 - 35$  ккал/моль) указывают на усложнение процессов проводимости в присутствии поливалентных катионов. Это, возможно, связано с уменьшением степени диссоциации и вследствие этого с образованием пространственной анионной структуры за счет связей  $\text{O} - \text{Me} - \text{O}$  между соседними анионными цепями.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
18 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Arndt, A. Gessler, Zs. Electrochem., В. 14, 662 (1908). <sup>2</sup> В. П. Кочергин, З. А. Шаверина, И. В. Мардипосова, Неорганические материалы, т. 4, № 3, 436 (1968). <sup>3</sup> K. P. Muller, Glastechn. Ber., В. 42, № 1, 4, № 2, 44 (1969). <sup>4</sup> S. Zusa, I. D. Sokolova et al., Rev. Rom. Chem., v. 17, № 9, 1497 (1972). <sup>5</sup> Б. К. Шурдумов, Сборн. Всесоюз. конфер. по физико-химическому анализу солевых систем и их применению в народном хозяйстве, Ростов-на-Дону, 1972, стр. 322. <sup>6</sup> K. Matiašovský, B. Lillebuen, V. Dánek, Rev. Rom. Chem., v. 16, № 2, 163 (1971). <sup>7</sup> Справочник по расплавленным солям, т. 1, Л., 1971. <sup>8</sup> Е. Л. Кривоязов, Б. Ф. Джурицкий и др., Неорганические материалы, т. 8, № 9, 1646 (1972). <sup>9</sup> М. Х. Каранетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических величин, «Наука», 1965, стр. 15. <sup>10</sup> A. J. G. Boyer, D. J. Gray, T. R. Meadowcroft, J. Phys. Chem., v. 71, № 5, 1442 (1967). <sup>11</sup> Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, Укр. хим. журн., т. 19, № 3, 255 (1953).

\* В работе (<sup>4</sup>), стр. 1499, содержится опечатка, в действительности уравнения температурной зависимости  $\rho$  рассчитаны для  $t^\circ \text{C}$ , а не  $T^\circ \text{K}$ . При расчетах  $\lambda$  как в этой работе, так и в работе (<sup>1</sup>), использованы правильные значения  $\rho$ .