

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ БЕЗВОДНЫХ СОЛЕЙ

Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ

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

Если мы обратимся к русской химической литературе, то, начиная с 1913 г. будем все чаще и чаще встречать термин «физико-химический анализ», как название некоторой отрасли химического знания. В иностранной же литературе этот термин совсем не употребляется.

Физико-химический анализ возник, как отдельная отрасль химии в нашей стране, хотя работы, которые можно и должно отнести к ней, ведутся в широких масштабах во всех странах света. Что же привело ученых нашей страны к выделению этого раздела химии?

Уже в 18 веке появились отрывочные данные об измерениях некоторых свойств водных растворов (чаще всего, удельного веса и температуры кристаллизации).

В 1829 г. Купефером в России была получена первая, как мы скажем сейчас, диаграмма ликвидус системы из металлов олова и свинца, а 3-мя годами раньше (1823 г.) Шерелем было проведено аналогичное исследование для смеси олеиновой и маргариновой кислоты.

В течение 19 века подобные исследования велись все шире, накапливая экспериментальный материал, по многочисленным свойствам растворов и сплавов. Некоторое обобщение его стало возможным лишь после разработки Гиббсом, а потом Розебомом теории гетерогенных равновесий и появления теории растворов Вант-Гоффа и Аррениуса

Однако, несмотря на проникновение в химические лаборатории достижений Гиббса, Розебома и Вант-Гоффа, накопленный материал представлялся разрозненным, характеризующим ту или иную систему, или системы из определенного круга веществ. Например, кривые растворимости отдельных солей в воде рассматривались как нечто, не имеющее отношения к диаграммам плавкости систем из металлов.

Многочисленные исследования отдельных свойств гомогенных смесей (растворов) также оставались мало связанными между собою.

В 1913-ом году Н. С. Курнаков впервые сформулировал ту общую задачу, которая решалась или намечалась во всех перечисленных работах; эта задача — изучение превращений в химических системах путем измерения физических свойств и построения диаграмм «состав—свойство». Таким образом, эта задача связана с использованием определенного метода. Поэтому под физико-химическим анализом иногда понимают только метод,

отвлекаясь от тех результатов, которые этим методом получаются для тех или иных объектов. Н. С. Курнаков обрисовал область применения физико-химического анализа, как метода: это — сплавы, растворы, вообще то, что называется системами — двойными, тройными и т. д. В настоящее время практика привела к расширенному толкованию термина «физико-химический анализ»: это не только метод, но и то, что им получается для познания природы систем; а дальнейшее расширение — это понимание под физико-химическим анализом вообще учения о химических системах, независимо от того, какие методы для этого применялись (хотя, надо отметить, трудно указать метод исследования систем, в котором не учитывалась бы зависимость какой-либо величины от состава).

Заслуга Н. С. Курнакова состояла именно в обобщении, в открытом провозглашении общности столь далеких одна от другой областей, как например, смеси газов и шлаки, природные рассолы и металлические сплавы.

Н. С. Курнаков подчеркнул связь всех свойств системы между собою, то общее, что есть в зависимости любого свойства от состава и состояния, а также отметил и существование индивидуальных черт этой зависимости для многих свойств отдельных классов систем.

Дальнейшая разработка этих вопросов — одна из важнейших и наиболее общих задач физико-химического анализа. В физико-химическом анализе для записи зависимости свойств от составов и связи свойств системы между собой широко используется графическое изображение. Исследование геометрических особенностей получаемых фигур приводит к открытию новых физических явлений. Используются фигуры не только двух- и трехмерные, но и более высоких измерений, последние — в виде проекций в трехмерное пространство.

Включение в область физико-химического анализа так называемых систем из одного компонента, на наш взгляд, уже слишком расширяет понятие. Такое расширение нерационально, потому что стирается граница между физико-химическим анализом и химией органической и неорганической как учением об индивидуальных веществах. Но практически исследование зависимости свойств или состояний индивидуальных веществ от факторов равновесий обычно относят также к физико-химическому анализу, поскольку для построения диаграммы свойств—свойство системы эти данные необходимы.

Соответственно сказанному о предмете и задачах физико-химического анализа, в нем можно выделить часть, изучающую закономерности и вопросы, которые относятся к любому объекту, независимо от его природы, к системам и солевым, и газовым, и металлическим и т. д. Эта часть, которую можно назвать «общим» физико-химическим анализом, рассматривает,

например, общий строй химических диаграмм, разработавшийся Н. С. Курнаковым и названный им топологией химических диаграмм; учение о концентрациях, о зависимости формы кривых от способов выражения свойств и составов; о связи кривых производных свойств (например температурного коэффициента) с составом (эти вопросы разрабатываются В. Я. Аносовым, Н. Л. Ярым-Агаевым, М. А. Решетниковым и др.); о связи между некоторыми свойствами; о связи выхода реакций с концентрациями и константами равновесия (работы Н. И. Степанова, Е. А. Черкашина) Некоторые из этих зависимостей и связей чисто математические, другие обусловлены термодинамикой. К последним вопросам относятся также учение о фазовых равновесиях. Другие свойства, например электропроводность, не могут рассматриваться с общей точки зрения, независимой от природы веществ. Поэтому все, что связано с последними свойствами, уже относится к специальным разделам физико-химического анализа.

Перечисляя некоторые из разделов, обычно принимаемых в физико-химическом анализе:

1. металлические системы,
2. растворы, жидкие и твердые,
3. газовые системы,
4. безводные солевые системы,
5. водно-солевые гетерогенные системы,
6. системы, содержащие редкие элементы и т. д.

Приведенное деление не вполне выдержано, потому что в нем использовано одновременно несколько классификационных признаков.

Остановимся на работах по системам, состоящим из безводных солей. Это, прежде всего, работы по гетерогенным равновесиям с участием жидкой фазы, по превращениям в твердом состоянии, по выяснению условий образования тех или иных твердых фаз. Системы из безводных солей стали объектом более или менее систематического исследования с конца прошлого века. Сначала изучалась почти исключительно плавкость солевых систем, как объектов, удобных для проверки и иллюстрации учения о гетерогенных равновесиях, бурно развившегося в конце прошлого и начале настоящего века. Но еще до первой мировой войны расплавленные соли приобрели практическое значение благодаря развитию электрометаллургии алюминия и других легких металлов. Вместе с тем появился интерес к свойствам солевых расплавов и стали интересоваться местом расплавленных смесей солей в теории растворов.

В последние годы интерес к расплавленным солям несомненно вырос.

Число работ в мировой литературе в пятидесятые годы увеличилось скачкообразно.

Причиной тому является, во-первых, расширение их применения в связи с введением в технику многих новых металлов, не употребляющихся до тех пор, а также с созданием новых сплавов. Отсюда возникла потребность в новых составах для электролиза, для флюсов и т. д.

Новые требования к качествам металлоизделий вызвали новые методы термообработки, для которых все чаще обращаются к солевым расплавам. Развитие атомной промышленности заставило искать солевые расплавы с определенными свойствами. Расширяется использование расплавленных солей как термостойких жидкостей, в качестве нагревающей или охлаждающей среды. Наметились новые области применения расплавов; как экстрагирующих жидкостей, как растворителей, в которых производится синтез технически важных тугоплавких веществ (например, неорганических сегнетоэлектриков и полупроводников), или выращивание монокристаллов с соответствующими оптическими и др. свойствами.

Во-вторых, новые идеи о жидкостях, которые в настоящее время сближаются с кристаллическими телами, в применении к расплавленным солям обещают оказаться особенно плодотворным и потому стимулируют исследования в этой области.

В нашей стране исследования систем из расплавленных солей были начаты в начале нашего столетия Н. С. Курнаковым с сотрудниками, главным образом с С. Ф. Жемчужным. Эти работы привлекли тогда внимание широких кругов исследователей всего мира, и ч. вопросы, в них освещавшиеся, стояли в то время в центре внимания физико-химиков и возникали многие научные школы, занимавшиеся их разработкой. В работах Н. С. Курнакова был отмечен ряд мало изученных или неизвестных в то время явлений: например, распад твердых растворов с образованием новых химических соединений.

В последующие годы, начиная с 20-х годов, школа академика Н. С. Курнакова в области безводных солей занималась преимущественно исследованием реакций обмена при кристаллизации расплавленных солей, т. е. взаимными системами. Большая часть фактического материала, имеющегося в мировой литературе в этой области, получена трудами ученика Н. С. Курнакова — А. Г. Бергмана с сотрудниками.

В последние годы много работ посвящено исследованию равновесий в 4-х и 5-ти компонентных и более сложных солевых системах с возможностью нескольких реакций обмена; системы содержат до 16 солей. Теория таких систем разрабатывалась В. П. Радищевым, Н. С. Домбровской, А. Г. Бергманом и Бухаловой и др.

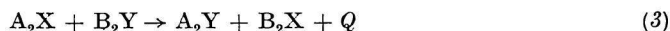
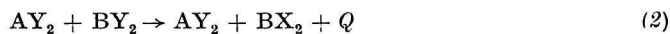
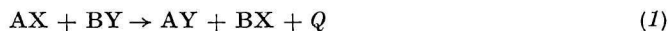
В этих работах введено понятие об «обратимости» взаимных систем, первоначально связанное с представлением о существовании в расплаве реакции, приводящих к кристаллизации тех или иных фаз. Степень обратимости систем характеризуется на диаграмме ликвидус углом пересечения изотерм с диагоналями квадрата составов. Элементарные соображения показывают, что чем полнее сдвинута в одну сторону реакция обмена в расплаве, тем острее этот угол, тем более необратима реакция. Однако, прямых доказательств образования молекул в расплавах нет. Вероятно, правильнее говорить о преимущественном расположении ионов.

Наибольшее число систем укладывается в закономерность, указанную еще в начале нашего века Н. А. Каблуковым реакция солевого обмена идут в сторону выделения тепла, если вычислять тепловой эффект по теплотам образования твердых солей при 25°. Это условие отличает правило Каблукова от известного принципа Бертра.

Закономерность Каблукова оправдывается в десятках последующих работ. Она имеет всего несколько исключений.

Правило Каблукова следует из соотношений между  $\Delta Z$  и  $\Delta H$ , которые определяются теоремой Нерста, а также значениями  $\Delta S$  и  $a, b, c$  — коэффициентов уравнений теплоемкости. В случае, если кривая  $\Delta H$  расположена выше кривой  $\Delta Z$  (при термодинамическом правиле знаков), знак  $\Delta Z$  при всех температурах будет совпадать со знаком  $\Delta H^*_{298^\circ}$  и таким образом правило Каблукова окажется верным при всех температурах; лишь в случае обратного расположения кривых  $\Delta H$  и  $\Delta Z$ , последняя может при достаточно высоких температурах отличаться по знаку от  $\Delta H_{298^\circ}$ . Однако, возможности этого тем меньше, чем ниже лежит  $\Delta H$  при 298°, т. е. чем более экзотермична реакция обмена при 298°. Таким образом, для предсказания направления реакций солевого обмена оказывается важным найти закономерности, которым подчиняется знак теплового эффекта реакций обмена.

Автором были выведены уравнения для определения тепловых эффектов реакций типа



Эти уравнения выведены из соотношений между энергиями решеток и радиусами, в наиболее простой форме выражаемыми первоначально формулой Капустинского; формула же Капустинского — получается при подстановке некоторых эмпирических коэффициентов в формулу Борна для энергии решеток кристаллов.

\*  $\Delta H_{298^\circ}$  отрицательно.

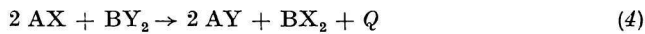
Приведенные реакции характеризуются тем, что в них ионы одинакового знака имеют одинаковую валентность. Тепловые эффекты (соот. выделению тепла) выражаются уравнением:

$$Q = K \frac{(a + x + b + y)(a - b)(y - x)}{(a + x)(b + y)(a + y)(b + x)},$$

где  $K$  — коэффициент, имеющий свое значение для каждой из трех приведенных реакций;  $a, b, x, y$  радиусы ионов, обозначенных теми же заглавными буквами.

Исследование этого уравнения показывает, что все приведенные экзотермические реакции направлены в сторону соединения больших катионов с большими анионами и наоборот.

Аналогичные уравнения были выведены для тепловых эффектов реакций, в которых два одноименных иона имеют не одинаковые заряды:



Из исследования уравнения следует, что если радиусы анионов равны, то тепловой эффект равен 0. Если же  $y > x$ , то реакция (4) окажется экзотермической, если  $a \geq b$ . Это значит, что экзотермическая реакция направлена в сторону соединения большего катиона с большим анионом и наоборот. Неравенство  $a \geq b$  ( $a$  — радиус одновалентного,  $b$  — двухвалентного иона) имеется для тринадцати из двадцати комбинаций, которые можно получить из пяти щелочных и четырех двухвалентных катионов (Mg, Ca, Sr, Ba).

Для остальных семи комбинаций направление экзотермической реакции будет различна. Если опять положим  $y > x$ , то реакция (4) будет экзотермической, если  $3a^2 \geq 2b^2$ . В этом случае она направлена в сторону соединения большого катиона с меньшим анионом.

Если отношение радиуса одновалентного и двухвалентного катиона еще меньше, если  $3a^2 < 2b^2$ , но  $3a > 2b$  или даже  $3a < 2b$ , то направление изотермических реакций начинают играть роль размеры анионов.

Аналогичное исследование выполнено для реакции:



Так как приведенные закономерности основаны на уравнении, допускающем только электростатические силы в энергии решетки, то понятно сфера их приложимости для определения знаков тепловых эффектов, а вместе с тем и направлений реакций обмена. Эти закономерности имеют силу только для солей с ионными связями; чем меньше роль таких связей, тем больше ошибка в расчете тепловых эффектов.

И. Н. Беляев для определения направления реакций обратился к полярности связей. Рассмотрев большой экспериментальный материал,

он пришел к заключению, что реакции между галогенидами и галогенидами и окислами металлов четных рядов периодической системы направлены в сторону образования соединений из близкими электроотрицательностями ионов. Если же один металл четного ряда периодической системы, а другой нечетного, то образуются соединения из элементов с большой разницей электроотрицательностей.

Сопоставлением ряда диаграмм взаимных систем (включающих кислород-содержащие анионы), для солей которых оценить полярность связей затруднительно, также удалось получить ряд закономерностей.

Отношение разностей полярностей компонентов

$$\frac{P_{AX} - P_{BY}}{P_{AY} - P_{BX}} = D \text{ и отношение } \frac{P_{AX}}{P_{BY}} = H$$

оказалось связанным с степенью обратимости реакции обмена (т. е. с характером изотерм на диаграмме ликвидуса), а также с образованием двойных солей. С помощью  $D$  и  $H$  И. Н. Беляев, таким образом, предложил путь к предсказанию характера диаграмм ликвидуса, а не только направления реакций. Эти закономерности выведены чисто-эмпирически. Представляет интерес найти их теоретическое обоснование.

Рассмотрение гомогенных солевых систем, т. е. жидких фаз, уже давно ведется в нашей стране, где изучаются различные свойства расплавленных солей. В настоящее время наибольшее внимание привлекает исследование термодинамических свойств.

Особенностью систем из расплавленных солей является существование в них заряженных частиц, благодаря чему всегда существует некоторая упорядоченность. Как показал еще в 1946 г. Темкин если эта упорядоченность состоит только в том, что около каждого катиона находится анионы и наоборот, независимо от различий катионов (соответственно анионов), то уравнение активности соли  $A_{v_K} X_{v_A}$  двойной смеси выражается так:

$$\alpha_{A_{v_K} X_{v_A}} = N_K^{v_K} N_A^{v_A}$$

где  $N$  — ионные доли соли.

Впоследствии автором доклада был выведен ход кривых  $\alpha$ -мольная доля в зависимости от второго компонента.

Аналогичная работа была выполнена на западе Кордесом, несколько позднее.

Оказалось, что в системах из солей с общим анионом активность совпадает с мольной долей, если в каждой соли есть лишь один ион, не являющийся общим с другой солью; если же не общий ион входит хотя бы в одну соль в количестве двух, то активность отклоняются от мольных долей.

Учет этого обстоятельства очень важен для правильного использования результатов определений активности.

В нашей стране много работ последних лет посвящена экспериментальному исследованию активностей солевых расплавов.

Метод ЭДС широко используется Украинской АН, в работах Д е л и м а р с к о г о и М а р к о в а. Рассмотрение активности приводит к суждению о строении расплавленных солей — о расположении простых ионов, о существовании комплексных ионов. Сходные работы ведутся в Ленинградском электротехническом институте А л а б ы ш е в ы м п Л а н т р а т о в ы м.

Метод ЭДС, при всем своем изяществе, имеет лишь ограниченные возможности, так как он практически применим только к хлоридам и бромидам.

Таких ограничений не имеет метод расчета активности по кривым растворимости с помощью уравнения Шредера:

$$\ln \alpha = \frac{\lambda (T - T_0)}{R T T_0}$$

Однако, этот метод ограничен областью концентраций: он может характеризовать непосредственно активность компонента только в насыщенных им растворах и не позволяет строить изотермы, если не прибегнуть к некоторым допущениям. Непосредственное же использование метода привело автора доклада к следующим результатам:

Кривые двойных систем с общим анионом тем больше приближаются к ходу, соответствующему уравнению Шредера, чем ближе характеристики катионов отвечают тем, которые требуются для образования твердых растворов (понятно, однако, что если твердые растворы образуются, то ход кривых не отвечает уравнению Шредера); при одинаковом заряде катионов, чем ближе их радиусы. Если катионы имеют заряды один и два, то кривые располагаются тем ниже по отношению к идеальной, чем больше разница в отношениях  $\frac{Z}{r}$  катионов. Такое расположение кривых соответствует определенной тенденции расположения катионов: вблизи катиона А больше шансов найти катион В, чем А. Оно охарактеризовано как тенденция к образованию соединения и отвечает тому, что установлено как условие увеличения термоустойчивости двойных солей, содержащих катионы типа благородных газов.

Кривые растворимости оказываются расположенными выше идеальной (кроме, случаев образования твердых растворов) в системах, в которых имеется тенденция к расслаиванию. Она связана с различием в природе солей, т. е. в характере связи, в наличии бесконечных анионов в одной из



солей, в резком различии решеток компонентов системы. Соответственно, системы трех упомянутых классов можно характеризовать различием коэффициентов активности насыщающего компоненты.

Эти выводы близки к тем, которые получаются при исследовании методом ЭДС галогенидных расплавов.

В последние годы в нашей стране начали систематически изучать взаимодействие солевых расплавов с тугоплавкими веществами. В Ростовском Университете И. Н. Беляевым с обширным коллективом получено методом термического анализа и рентгенографически много данных о взаимодействии с солевыми расплавами двуокиси титана и метатитанатов. Эти работы привели к разработке способов получения монокристаллов метатитаната бария и к разностороннему исследованию свойств этого важного для современной техники сегнетоэлектрика.

В Академии Наук СССР автором с сотрудниками изучается растворимость ряда окислов солевых расплавах, путем изотермического насыщения, определением катиона окисла в расплаве наиболее чувствительными методами, с рентгено-фазовым исследованием затвердевших сплавов. При взаимодействии хлоридов и сульфатов щелочных металлов с окислами  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CeO_2$  новых фаз не обнаружено. Растворимость наибольшая у  $BaO$ . Растворы оказались правильными. Взаимодействие же с этими солями пятиокиси ниобия неизменно приводит к образованию метаниобата, растворимость которого в солевых расплавах выражается долями %. Наибольшей оказалась растворимость в криолите и метафосфате натрия: констатировано образование новых твердых фаз.

Растворимость окислов в метафосфате натрия изучается также в Академии Наук Украинской ССР. Интересен метод определения содержания окисла по концентрации ионов кислорода, находимой по кривой ЭДС — количество прибавленного окисла. Этот метод позволяет определить лишь сравнительно большие растворимости, приближающиеся к %.

Имеющее большое, часто решающее значение для применения расплавов, отношения их к металлам изучается в нескольких пунктах нашей страны, разными методами и с разными ближайшими целями. В Воронежском Университете, под руководством А. П. П а л к и н а планомерно изучается взаимодействие металлов с солевыми расплавами методами термографии с применением химического анализа. Результаты представляются как обычные диаграммы гетерогенных равновесий систем с реакциями вытеснения. Введение в систему двух, трех металлов позволяет расположить их в ряд, характеризующий их реакции с солями. Подобные работы приводились еще раньше в Академии Наук под руководством покойного академика Г. Г. У р а з о в а. В настоящее время в нескольких пунктах СССР исследуется коррозионное действие солевых расплавов.

Общий вывод из приведенных работ: взаимодействие не отвечает ряду напряжений, но перестановки не велики — на 1—3 места. Эти заключения следуют также из непосредственных измерений потенциалов металлов солевых расплавах. Такие измерения проводятся в Академии Наук Украинской ССР Д е л и м а р с к и м с сотрудн., где получен обширный материал.

Практические требования, предъявляемые к расплавленным солям, имеют несколько общих черт: нужны термостойкие жидкости с возможно более низкой температурой плавления, возможно меньшей упругостью пара, не взаимодействующие с теми или иными металлами.

Совмещение этих требований оказывается затруднительным. Наиболее легкоплавкие смеси, содержащие галогениды 3, 4, 5 групп периодической системы, летучи и взаимодействуют с металлами: другие же соли имеют более высокие температуры плавления. На сегодняшний день наибольшее совмещение свойств (даже и последнего, если в качестве металлов иметь в виду стали) найдено в пнитрито-нитратной смеси, которая плавится при 142°. Детальное исследование ее термического разложения, проведенное в Академии Наук СССР автором с сотрудниками показало, что она, по сравнению с другими смесями с близкими температурами плавления, устойчива до 550—600° в смысле сохранения состава и температуры кристаллизации; кроме того, газообразным продуктам ее разложения является пассивный газ-почти чистый азот. Однако, разложение ее идет настолько интенсивно, что применение ее в качестве, например, теплоносителя рационально лишь в производствах, где получаемый продукт настолько ценен, что может окупить расход солей.

### Выводы

1. В 1913 году сформулировал К у р н а к о в общую задачу т. наз. физико-химического анализа, а именно: изучение превращений в химических системах путём измерения различных физических свойств системы и построения диаграмм «состав—свойство».

В дальнейшем под «физико-химическим анализом» понимают часто учение о химических системах вообще.

В физико-химическом анализе можно выделить часть, изучающую закономерности и вопросы, которые относятся к любому объекту, независимо от его природы. Эту часть можно назвать «общим физико-химическим анализом». Некоторые закономерности общего физико-химического анализа чисто математические, другие связаны с термодинамикой и т. д.

2. В последние годы много интересуются системами из безводных солей, гл. обр. в связи с развитием техники. Среди них выделилась обширная

область т. наз. взаимных систем. Главное внимание привлекает вопрос обратимости в этих системах, т. е. направление реакции солевого обмена. При этом пользуются закономерностью, указанной К а б л у к о в ы м. Автором были выведены уравнения для определения тепловых эффектов реакций во взаимных системах на основании формулы для энергии решеток. В уравнениях выступает связь между тепловым эффектом реакции и радиусами ионов реагирующих веществ. Закономерности тем точнее, чем больше роль ионных связей у солей.

3. Были найдены интересные закономерности между полярностью компонентов и характером диаграммы ликвидуса. Большое внимание уделяется исследованию термодинамических свойств жидких смесей различных солей. Автором исследовался вопрос применимости уравнения Шредера для расчёта активности и были сформулированы некоторые правильности.

4. Систематически изучается взаимодействие солевых расплавов с тугоплавкими веществами а также растворимость окислов в солевых системах.

Весьма интересны и важны с практической точки зрения исследования, посвящённые вопросам взаимодействия металлов с солевыми системами.

## PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE DER WASSERFREIE SALZE ENTHALTENDEN SYSTEME

N. K. WOSKRESSENSKAJA

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften  
der UdSSR, Moskau

### Zusammenfassung

1. Im Jahre 1913 formulierte Kurnakow die allgemeine Aufgabe der s. g. physikalisch-chemischen Analyse, nämlich das Studium der Umwandlungen in chemischen Systemen auf Grund der Messung verschiedener physikalischen Eigenschaften des Systems und die Konstruktion der Diagramme „Zusammensetzung—Eigenschaft“.

Die physikalisch-chemische Analyse wird aber oft als eine Lehre über chemische Systeme überhaupt angesehen.

Aus dem Umfang der physikalisch-chemischen Analyse kann aber der Teil ausgehoben werden, der sich mit den Gesetzmässigkeiten und Fragen befasst, die sich auf beliebige Objekte beziehen ohne Rücksicht auf derer Beschaffenheit. Diesen Teil kann man als „allgemeine physikalisch-chemische Analyse“ bezeichnen. Gewisse Gesetzmässigkeiten der allgemeinen physikalisch-chemischen Analyse haben einen rein mathematischen Charakter, andere sind mit der Thermodynamik verknüpft, usw.

2. In den letzten Jahren wird eine grosse Aufmerksamkeit den wasserfreie Salze enthaltenden Systemen gewidmet, insbesondere im Zusammenhang mit dem Fortschritt der Technik. Von denen hat sich ein umfangreiches Gebiet der s. g. reziproken Systeme

abgesondert. Am meisten wird die Frage der Reversibilität in diesen Systemen studiert, d. h. die Richtung der Austauschreaktionen in den Salzen. Es wird hierbei von der durch K a b l u k o v ausgesprochenen Gesetzmässigkeit Gebrauch gemacht. Die Autorin hat Gleichungen für die Bestimmung der Wärmeeffekte der Reaktionen in reziproken Systemen unter Zugrundelegung der Formel der Gitterenergie abgeleitet. In den Gleichungen tritt die Abhängigkeit zwischen dem Wärmeeffekt der Reaktion und den Ionenradien der reagierenden Stoffe hervor. Die Gesetzmässigkeiten sind desto genauer, je grösser die Rolle der Ionenbindungen in den Salzen ist.

3. Es wurden merkwürdige Gesetzmässigkeiten zwischen der Polarität der einzelnen Bestandteilen und dem Charakter der Diagramme des Likvidus festgestellt. Grosse Aufmerksamkeit wird dem Studium der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Gemische verschiedener Salze gewidmet. Die Autorin hat die Anwendbarkeit der Schröderschen Gleichung für die Berechnung der Aktivität geprüft und formulierte einige Regeln.

4. Sehr interessant vom Standpunkte der Praxis sind die Forschungsarbeiten, die Probleme der gegenseitigen Wirkung von Metallen und Salz-Systemen lösen.

## FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ ANALÝZA SÚSTAV OBSAHUJÚCICH BEZVODÉ SOLI

N. K. VOSKRESENSKAJA

Ústav všeobecnej a anorganickej chémie Akadémie vied SSSR, Moskva

Súhrn

1. Roku 1913 sformuloval Kurnakov všeobecnú úlohu tzv. fyzikálno-chemickej analýzy, totiž štúdium premien v chemických sústavách na základe merania rôznych fyzikálnych vlastností sústavy a zostrojenia diagramov „zloženie—vlastnosť“.

Fyzikálno-chemická analýza sa však často považuje za náuku o chemických sústavách vôbec.

Vo fyzikálno-chemickej analýze je možné vyčleniť časť, ktorá študuje zákonitosti a otázky, ktoré majú vzťah k ľubovoľnému objektu, nezávisle od jeho podstaty. Túto časť možno nazvať „všeobecnou fyzikálno-chemickou analýzou“. Niektoré zákonitosti všeobecnej fyzikálno-chemickej analýzy majú čisto matematický charakter, iné sú spojené s termodynamikou atď.

2. Za posledné roky sa veľká pozornosť venuje sústavám obsahujúcim bezvodé soli, najmä v spojitosti s rozvojom techniky. Z nich sa vyčlenila rozsiahla oblasť tzv. recipročných sústav. Najviac sa študuje otázka reverzibility v týchto sústavách, t. j. smeru výmennej reakcie solí. Využíva sa pritom zákonitosť, ktorú vyslovil K a b l u k o v. Autorka odvodila rovnice pre určenie tepelných efektov reakcií v recipročných sústavách na základe vzorca pre energiu kryštálovej mriežky V rovniciach vystupuje závislosť medzi tepelným efektom reakcie a iónovými polomermi reagujúcich látok. Zákonitosti sú tým presnejšie, čím väčšia je úloha iónových väzieb v soliach.

3. Zistili sa pozoruhodné zákonitosti medzi polárnosťou zložiek a charakterom diagramov likvidusu. Veľká pozornosť sa venuje štúdiu termodynamických vlastností kvapalných zmesí rozličných solí. Autorka preskúmala možnosť použitia Schröderovej rovnice

na výpočet aktivít a sformulovala niekoľko pravidiel. Systematicky sa skúma vzájomné pôsobenie solných tavenín s ťažko tavitelnými látkami, ako aj rozpustnosť kysličníkov v sústavách solí.

4. Velmi zaujímavé z hľadiska praxe sú výskumy, zamerané na otázku vzájomného pôsobenia kovov a sústav solí.