

[7]. В нашем случае подобный процесс существенно уменьшался за счет использования буферных электролитов, кроме того, конструкция камеры позволяла исключить взаимодействие переносимых ионов с продуктами электролиза. Полученные в работе экспериментальные результаты позволяют рекомендовать осуществление тщательного выбора режимов разделения по напряженности поля также и в условиях, существенно уменьшающих окислительно-восстановительные превращения, причем для каждого полимера-носителя имеется оптимальный режим осуществления процесса.

Таким образом, показано существенное влияние режимов воздействия электрического поля на электромиграционное разделение ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} на целлюлозных носителях в форме: ГЦ-мембрана, МКЦ, КМЦ-мембрана и МКЦ, КМЦ на основе бумаги. Показано влияние на процесс разделения предварительной обработки исследуемых полимеров-носителей электрическим полем определенной напряженности.

Список литературы

1. Ермоленко И. Н., Капуцкий Ф. Н., Лазарева Т. Г. и др. / А. с. 1116375 СССР // БИ. 1984. № 36.
2. Ермоленко И. Н., Капуцкий Ф. Н., Лазарева Т. Г. и др. / А. с. 1154616 СССР / БИ. 1985. № 17.
3. Ермоленко И. Н., Лонгин М. Л. // Ж. аналит. хим. 1964. Т. 19. Вып. 4. С. 225.
4. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 6. С. 30.
5. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Науч. конференц. по аналит. хим. Прибалт. республик, БССР и Калининградской области: Тез. докл. Таллин, 1982. С. 80.
6. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск, 1959. С. 71.
7. Ермоленко И. Н., Лонгин М. Л., Соколова В. И. // Ж. аналит. химии. 1969. Т. 24. Вып. 4. С. 517.

УДК 541.133

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Р. А. ВЕЧЕР,
Г. С. ПЕТРОВ, А. А. ВЕЧЕР

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Тетрафторобораты щелочных металлов обладают в твердом состоянии полиморфными фазовыми превращениями, сопровождающимися значительными тепловыми эффектами и приводящими к появлению более симметричных структур [1, 2]. При изучении соединения NaBF_4 методом ДСК в режимах нагрева и охлаждения авторы [3] обнаружили явно выраженный гистерезис температуры и энтальпии фазового превращения орторомбическая модификация \rightleftharpoons ромбоэдрическая модификация. Для других тетрафтороборатов щелочных металлов подобные исследования не проводились. С этой точки зрения весьма полезную информацию об особенностях термического поведения тетрафтороборатов может дать измерение их электропроводности. Ранее измерения электропроводности твердых тетрафтороборатов щелочных металлов не проводились.

Образцы для исследований готовили следующим образом: KBF_4 марки ч.д.а. был переплавлен в графитовом тигле в атмосфере осушенного аргона при температуре 823 К; NaBF_4 получен перекристаллизацией реактива марки ч. д. а. из подкисленного плавиковой кислотой водного раствора. Рентгенограммы препаратов показали хорошее согласование с литературными данными.

Измерение электропроводности проводили на поликристаллических образцах, спрессованных в таблетки диаметром 8 и толщиной 2—3 мм, плотностью 90—95 % от рентгенографической с помощью моста переменного тока Е8-2 при частоте 1000 Гц. Измерения проводили в атмосфе-

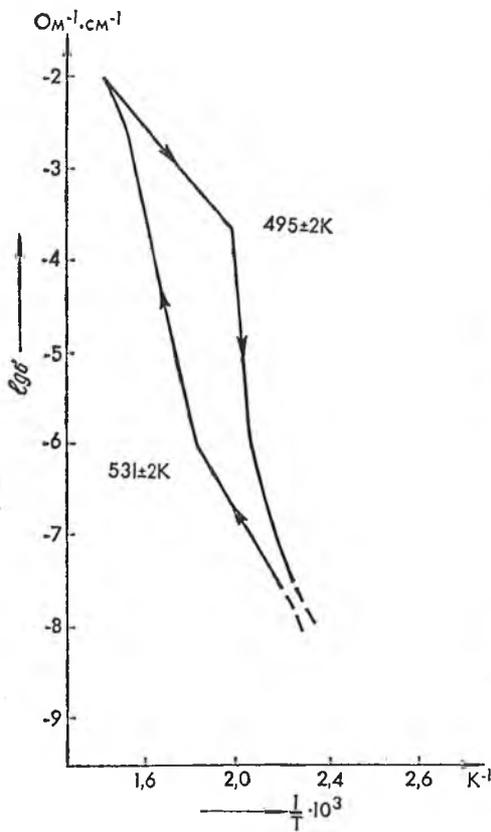


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от температуры для соединения NaBF_4

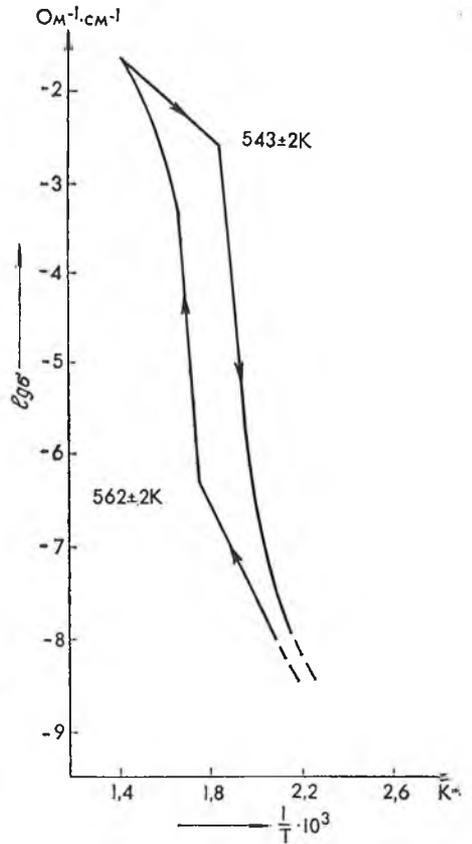


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от температуры для соединения KBF_4

ре осушенного аргона. Скорость нагрева образцов изменяли от 1 до 2,5 град./мин.

Типичная зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры для ячеек $\text{Ag,C}|\text{NaBF}_4|\text{C,Ag}$ и $\text{Ag,C}|\text{KBF}_4|\text{C,Ag}$ показана на рис. 1 и 2 соответственно.

Из рис. 1 видно, что при нагревании NaBF_4 происходит резкое увеличение электропроводности при температуре 531 ± 2 К, что связано с полиморфным фазовым превращением соединения. Температура фазового превращения из данных электропроводности удовлетворительно согласуется с рядом известных значений (сводка известных литературных данных приведена в работе [1]). При дальнейшем повышении температуры вплоть до температур, близких к температуре плавления (641 К [4]), никаких других особых точек на зависимости $\lg \sigma - 1/T$ не наблюдается, что служит подтверждением ранее высказанного мнения [5] об отсутствии у NaBF_4 второго полиморфного превращения в кубическую фазу, существование которой характерно для тетрафторборатов других щелочных металлов. При охлаждении образца высокие значения электропроводности сохраняются до температуры 495 ± 2 К, после чего электропроводность резко падает. На основании экспериментальных данных нами рассчитаны значения энергии активации проводимости для низко- и высокотемпературных фаз NaBF_4 , которые составили 0,9 и 0,7 эВ соответственно.

Аналогичное поведение обнаружено нами у тетрафторбората калия (см. рис. 2). Температура фазового превращения этого соединения из орторомбической фазы в кубическую составляет, по нашим данным,

562±2 К при нагреве образца и 543± 2 К при его охлаждении. Энергия активации проводимости составляет 0,9 эВ для высокотемпературной и 1,2 эВ для низкотемпературной фазы.

Таким образом, проведенное в настоящей работе измерение электропроводности твердых тетрафтороборатов натрия и калия позволило подтвердить наличие обнаруженного ранее [3] гистерезиса температуры фазового превращения NaBF_4 и указало на существование аналогичного гистерезиса для KBF_4 . Этот факт позволяет во многом объяснить существующее в литературе заметное расхождение данных различных авторов по величинам энтальпии и температуры фазовых превращений тетрафтороборатов натрия и калия. Отметим также, что гистерезис температуры полиморфного фазового превращения обнаруживается и у структурных тетрафтороборатах перхлоратов щелочных металлов [6, 7].

Сравнение наших данных по электропроводности с результатами измерения электропроводности твердых перхлоратов щелочных металлов [8] показывает, что электропроводность высокотемпературных форм тетрафтороборатов заметно превышает соответствующие характеристики для перхлоратов. Величины энергии активации проводимости соответствующих фаз сравнимы с энергиями активации перхлоратов, однако уменьшение энергии активации проводимости для высокотемпературных фаз по сравнению с низкотемпературными, характерное для тетрафтороборатов натрия и калия, более соответствует процессам разупорядочения их структуры, приводящим к высоким значениям электропроводности.

Список литературы

1. Stromme K. O. // Acta Chem. Scand. 1974. V. A28. P. 546.
2. Cantor S., McDermott P., Gilpatrick L. D. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4600.
3. Amirthalingam V., Karkhanavala M. D., Rao U. R. K. // Z. Kristallogr. 1980. B. 152. S. 57.
4. Бухалова Г. А., Волкова В. К. // Физ.-хим. исслед. некоторых солевых и оксидных систем / Ростовский инж.-строит. ин-т. Черкассы, 1979. 5 с. Деп. в ОНИИТЭ-ХИМ 07.05.79. (97—101). № 2687/79.
5. Dworkin A. S., Bredig M. A. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V 15. P. 505.
6. Pai Verneker V. R., Rajeshwar K. // Thermoch. Acta. 1975. V. 13. P. 301.
7. Rajeshwar K., Pai Verneker V. R., Du Bow J. // Combust. and Flame. 1980. V. 37. P. 251.
8. Rajeshwar K., Nottenburg R., Pai Verneker V., Du Bow J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 6678.