

РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Общий отдел)

М. А. Ключко

Неводные растворы исследуются в ИОНХ различными методами физико-химического анализа, что позволяет не только разрабатывать теоретические положения учения о растворах, но и наметить некоторые практические применения изучаемых систем.

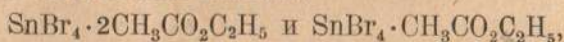
1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Неводные растворы представляют собой наиболее обширный класс однородных химических систем, находящихся в жидком состоянии при обыкновенной или близких к ней температурах.

Включая в качестве компонентов химические индивиды самых различных групп от чистых металлов (растворы в жидком аммиаке) и до сложных органических соединений, неводные растворы являются самым универсальным объектом физико-химического анализа. Если к этому присоединить относительно большую доступность для исследования неводных растворов благодаря сравнительно невысокой температуре, при которой существуют эти однородные жидкие системы, а также и то обстоятельство, что обобщения, выведенные при их изучении, могут быть в значительной мере распространены и на системы, образованные компонентами высокоплавкими (состоящими из металлов, силикатов и т. д.), то станет понятным тот интерес, который проявлял к этим системам акад. Н. С. Курнаков. На этих системах им были разъяснены виды изотерм электропроводности, вязкости, кривых плавкости, соответствие различных элементов этих кривых составу соединений (сингулярные точки, максимумы и минимумы) и связь диаграмм различных свойств между собой.

В последнее время Э. Б. Штернин под руководством Н. С. Курнакова изучила внутреннее трение, электропро-

водность, плавкость и удельный вес двойной жидкой системы — бромное олово—уксусноэтиловый эфир. Эта система образует 2 соединения состава:



диссоциированные в жидком состоянии; оба соединения находят отражение на кривой плавкости: первое в виде скрытого максимума, второе в виде явного. Максимум кривой вязкости с понижением температуры приближается к ординате первого соединения; второе соединение сказывается только в некотором изломе кривой вязкости, что зависит от его диссоциации в растворе. Максимум электропроводности не отвечает составу химического соединения (рис. 1).

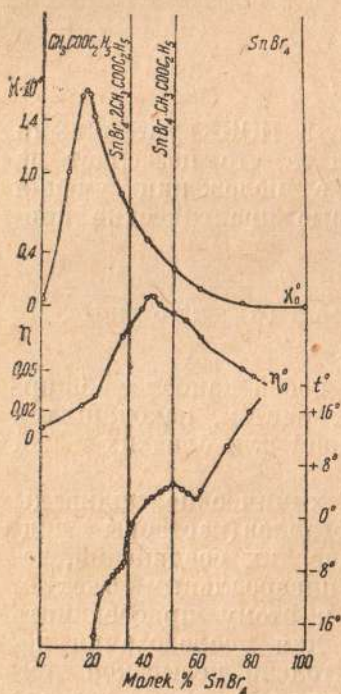


Рис. 1. Кривая плавкости и изотермы электропроводности и внутреннего трения системы $\text{SnBr}_4 - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

ния физико-химического анализа ясно намечены, можно перейти к применению данных этого раздела химии к изучению систем, представляющих интерес либо с точки зрения других разделов нашей науки, либо со стороны практической, используя в то же время опытный материал для дальнейшей разработки теории физико-химического анализа. Этот подход к изучаемому материалу сформули-

вается только в некотором изломе кривой вязкости, что зависит от его диссоциации в растворе. Максимум электропроводности не отвечает составу химического соединения (рис. 1).

В настоящее время Э. Б. Штернин изучает тройную систему: метафенилендиамин — бензойная кислота — салициловая кислота методами физико-химического анализа. Такие системы, состоящие из двух органических кислот и одного основания, изучаются полностью впервые. При создании физико-химического анализа как самостоятельного раздела общей химии выбор объектов исследования диктовался почти исключительно теоретическими соображениями: выбирались системы, в которых можно было предполагать наличие того или иного свойства, резко выявляющегося на диаграмме „состав — свойство“ (например отсутствие диссоциации образующегося химического соединения — в наличии сингулярной точки и т. д.). В настоящее время, когда основные положения

рован акад. Н. С. Курнаковым в следующих словах: „Мы должны изучать теоретические положения на системах, имеющих практическое значение“.

Исследуемые в лаборатории неводных растворов двойные и более сложные системы, образованные солями металлов первых трех групп периодической системы и различными жидкими при обыкновенной температуре химическими индивидами, представляют интерес с точки зрения теоретической и прикладной электрохимии. Для электрохимического изучения раствора мы должны прежде всего иметь сведения о границах (температурных и концентрационных) его существования; эти сведения получают при термическом анализе данной системы; затем необходимы точные данные по электропроводности различных составов данной системы; последнее свойство связано с вязкостью, которая в свою очередь требует данных по удельному весу изучаемых растворов. Таким образом, подготавливаясь к электрохимическому изучению системы, мы собираем материал, который сам по себе представляет большой интерес с точки зрения физико-химического анализа. Больше того, применение методов физико-химического анализа вносит яркий свет в самую электрохимию, именно в объяснение явления электропроводности. Рассмотрим в качестве примера бинарную систему бромистый алюминий — нитробензол. Электропроводность этой системы при 18° изучалась В. А. Плотниковым. Изотерма этого свойства имеет максимум, не отвечающий составу какого-либо соединения. Когда это свойство было снова изучено В. А. Плотниковым и М. А. Бендецким (Клочко) при четырех температурах ($10, 18, 25$ и 50°), то было найдено, что максимум на изотермах смещается с повышением температуры в область более высоких концентраций бромистого алюминия. М. А. Клочко изучил электропроводность, вязкость и удельный вес для растворов этой системы от 0 до 100% AlBr_3 и от 5 до 100°C . Оказалось, что максимумы изотерм электропроводности с повышением температуры смещаются к составу эктектики данной системы; составу максимума на изотермах электропроводности отвечает излом в повороте кривых вязкости; кроме двух максимумов на изотермах электропроводности этой системы обнаружен еще минимум, в точности отвечающий составу дистектики на кривой плавкости (50 молекулярных % AlBr_3), не смещающийся с повышением температуры. Минимум электропроводности отвечает составу определенного химического соединения (рис. 2).

Таким образом получается возможность однозначного истолкования элементов диаграммы электропроводности и ее связи с диаграммами других свойств.

В настоящее время заканчивается изучение тройной

системы $\text{AlBr}_3 - \text{KBr} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ методами электропроводности, вязкости и удельного веса (М. А. Клочко и М. Я. Васильев) и методом термического анализа (М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе).

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Легкие металлы (щелочные, щелочноземельные, бериллий и алюминий) получают в технике электролизом соответствующих расплавленных солей. Процесс этот имеет ряд существенных дефектов с точки зрения расхода энергии и

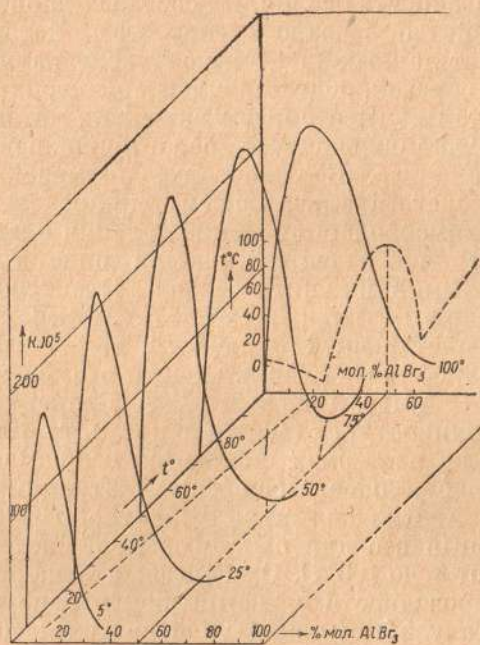


Рис. 2. Изотермы электропроводности бинарной системы $\text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

вещества и требует применения высокой температуры. Из водных растворов эти металлы в свободном состоянии не выделяются, но в литературе имелись некоторые работы по их получению электролизом неводных растворов. Так как наличие в одной системе условий, необходимых для последнего процесса: 1) перевод в раствор соединения данного металла, 2) раствор проводит ток, 3) при электролизе этого раствора выделяется именно данный металл, 4) вы-

деляющийся металл не реагирует с раствором, — явление крайне редкое, то опыты, описание которых имеется в литературе, производят впечатление случайных и несистематических.

Первое и второе затруднения были устранены приемом „комплексного растворения“ (М. А. Ключко). Известно, например, что иод, плохо растворимый в воде, значительно лучше растворяется в ней в присутствии иодистого калия, что связано с образованием соединения полииодида. Точно таким же образом удастся растворить в нитробензоле и других растворителях галоидные соли щелочных и щелочно-земельных металлов в присутствии галоидных солей алюминия в том случае, если обе соли образуют соединения. Причем вовсе необязательно наличие выделенного химическим путем соединения — достаточно, чтобы на существование последнего были однозначные указания на диаграммах состав — свойство. Тут наглядно выступают роль и значение предварительного изучения подлежащих электрохимическому исследованию систем методами физико-химического анализа.

Так как при наличии в растворе солей двух металлов (один — первой или второй группы периодической системы, другой — алюминий) нельзя заранее сказать, какой из них выделится при электролизе, то приходится прибегнуть к изучению потенциалов разложения. Опыт показал, что выделяется тот металл, потенциал разложения которого, вычисленный по формуле Томсона $E = \frac{Q}{0,239 F}$ [где Q — теплота образования соли данного металла, E — потенциал разложения, $F = 96\,500$ кулонов (фарадей)], близок к найденному экспериментально. Так, при электролизе тройных систем $MeBr - AlBr_3 - C_6H_5NO_2$ (где $Me = Li, Na, K, Rb$) найдено (М. А. Ключко), что выделяется щелочной металл, а не алюминий; потенциалы разложения этих систем близки к 4 вольтам, что согласуется с величиной E , вычисленной по формуле Томсона. Если же в эту формулу вставить теплоту образования бромистого алюминия, то получается величина порядка 1,8 в. Кроме бромидов, подвергались электролизу хлориды, которые в некоторых случаях показали лучшие выходы.

В настоящее время ведутся детальные опыты по выделению металлического лития из неводных растворов и проводятся ориентировочные исследования по выделению легких металлов II группы.

Так как формула Томсона верна только в первом приближении (в том случае, если температурный коэффициент потенциала разложения невелик), то представлялось интересным определить величину этого температурного коэф-

циента. М. А. Клочко совместно с Л. Д. Цицишвилли изучили изменения потенциалов разложения ряда неводных растворов в зависимости от изменения концентрации и температуры и влияние третьего компонента на величину потенциала разложения. Температурный коэффициент потенциалов разложения галонидных солей I и III группы имеет отрицательное значение и значительную абсолютную величину, которая, однако, уменьшается с повышением температуры. Точное определение потенциалов разложения неводных растворов дает подход к расчету теплот растворения и комплексообразования.