

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Н. К. Воскресенская

Выдвинутое Д. И. Менделеевым представление об „особых точках“ как характеристике определенных химических соединений¹, подчиняющихся закону кратных отношений, развилось в настоящее время в учение о химической диаграмме состав—свойств, причем число свойств, привлекаемых для суждения о строении системы, непрерывно возрастает. Однако до сих пор наиболее непосредственным и ярким проявлением химического взаимодействия в системе является тепловой эффект, несмотря на все ограничения, налагаемые на этот признак вторым началом термодинамики. Поэтому измерение тепловых эффектов должно иметь соответствующее место среди других методов физико-химического анализа.

Это положение побудило Институт общей и неорганической химии организовать в 1935 г. самостоятельную термо-химическую лабораторию.

До настоящего времени, хотя и произведено необходимое число разнообразных термо-химических измерений, калориметрические методы физико-химического анализа систематически почти не разрабатывались.

Даже по калориметрии наиболее доступного для изучения объекта—двойных жидких систем—имеющийся литературный материал при всей своей обширности не дает возможности вывести с достаточной полнотой типы диаграмм теплот смешения, эволюцию этих типов с изменением взаимодействия компонентов, а также установить связь между диаграммами других свойств.

Многочисленные системы, исследованные по теплотам смешения, не дают примера предельного случая, когда получается бинарное, недиссоциированное в жидкой фазе соединение, что соответствует сингулярному типу диаграммы состав—свойств².

Так называемые иррациональные системы, характеризующиеся образованием отчасти диссоциированного соединения и имеющие на диаграммах свойств более или ме-

нее размытые максимумы, минимумы или точки перегиба, представлены в литературе по теплотам смешения довольно богато. Сюда относятся изученные Д. И. Коноваловым³ системы амины — жирные кислоты; система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, для которой Томсен измерял теплоты смешения, а Д. И. Менделеев⁴ впервые правильно истолковал полученные результаты; системы H_2O — спирты, подробно изучавшиеся Бозе⁵.

Но большая часть литературного материала относится к системам, близким к идеальным, лишенным четко выраженного химизма.

Большим дефектом имеющихся в литературе данных по теплотам смешения является отсутствие сопоставления диаграмм различных свойств. Удельный объем, упругость пара, теплоемкость почти исчерпывают список свойств, рассматриваемых в связи с теплотами смешения. Между тем, как писал еще Д. И. Менделеев, — „лишь с изучением многих свойств растворов можно будет сделать уверенное суждение об их строении“⁶, притом необходимо детальное сопоставление диаграмм; и обычно делаемое указание, что тот или иной знак теплового эффекта смешения соответствует определенному типу диаграммы некоторого свойства, никак не может считаться достаточным.

Мы попытались проследить на системах, характеризующихся различной устойчивостью образующегося соединения, начиная с предельного случая, когда оно не диссоциировано в жидкой фазе, эволюцию диаграмм теплот смешения, а также ее соотношения с диаграммами других свойств — вязкости и молекулярного сжатия. Вискозиметрия является наиболее разработанным методом физико-химического анализа жидкостей, позволяющим улавливать наиболее тонкие изменения в молекулярной структуре жидкостей, вызванные смешением⁷. Сжатие также довольно хорошо характеризует процессы, протекающие при смешении; прямая линия для этого свойства, как показали обстоятельные исследования Бирона, получается лишь весьма редко (изофлюидные жидкости).

Измерения были произведены несколько лет назад А. А. Арсеньевым, А. В. Семченко и Я. М. Вейсбродом под руководством Н. С. Курнакова и до сих пор оставались неопубликованными.

Были изучены теплоты смешения для трех серий систем, послуживших ранее для установления основных понятий физико-химического анализа: о сингулярной точке, рациональной и иррациональной диаграмме^{7, 8, 9}.

Пять исследованных систем горчичные масла — вторичные амины дают до сих пор наиболее яркий пример взаимодействия в жидкой фазе, сравнительно мало осложненного побочными процессами.

Между компонентами происходит реакция по схеме: $R-N=C=S + R'_2HN = CS(NHR)(NR'_2)$, которая приводит к образованию замещенных тиомочевин. Эти системы для всех свойств давали изотермы из двух ветвей, пере-

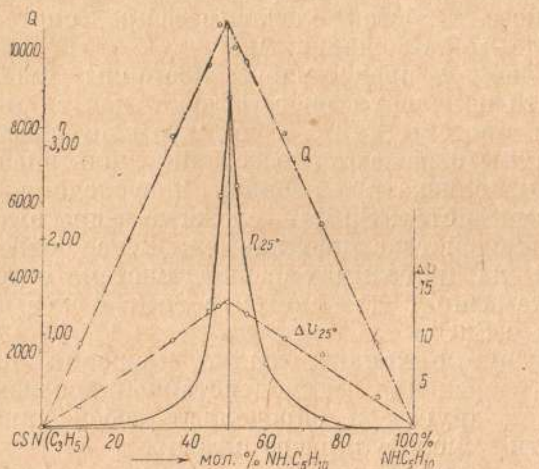


Рис. 1. Сингулярная диаграмма для теплот смешения, молекулярного объема и вязкости системы $CSN(C_3H_5) - NH.C_5H_{10}$

секающихся в точке, отвечающей отношению компонентов 1:1.

Рис. 1 представляет типичную для этой серии рациональную диаграмму, причем, кроме теплот смешения, на нее нанесены кривые вязкости и молекулярного объема.

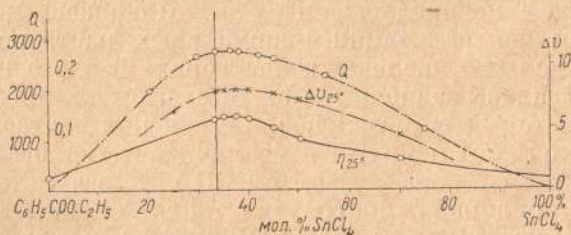


Рис. 2. Изотермы теплот смешения, вязкости и молекулярного объема иррациональной системы $SnCl_4 -$ бензоиноэтиловый эфир

Вторая серия, хлорное олово — сложные эфиры этилового спирта, характеризуется образованием соединений типа $SnCl_4 \cdot 2E$. В одной из четырех исследованных нами

систем этой серии (с эфиром бензойной кислоты) образуется и второе соединение $\text{SnCl}_4 \cdot \text{E}$. Эти системы хорошо демонстрируют переход от сингулярных систем к иррациональным. Система $\text{SnCl}_4 - \text{HCOO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ сингулярная. С повышением молекулярного веса кислотного радикала, входящего в состав сложного эфира, системы становятся все более иррациональными.

На рис. 2 представлены изотермы теплот смешения, вязкости и молекулярного объема для типичной иррациональной системы $\text{SnCl}_4 -$ бензойноэтиловый эфир. Как видно, диаграммы отражают образование лишь одного соединения.

Весьма близка к описанной и последняя серия изученных нами систем: $\text{SnBr}_4 -$ сложные эфиры этилового спирта, но взаимодействие протекает еще менее полно, почему максимумы на диаграммах свойств систем, содержащих одни и те же эфиры, для систем с SnBr_4 менее четки, чем для систем с SnCl_4 .

Полученные кривые теплот смешения хорошо характеризуют изменения взаимодействия при переходе от одних систем к другим и определяют собой характер кривых вязкости и молекулярного сжатия.

При сопоставлении максимальных величин теплот смешения, максимальных отклонений от значений, вычисленных по правилу смешения, для молекулярного сжатия (в процентах от вычисленных значений) и для вязкости (в виде отношения значения, найденного и вычисленного по правилу смешения), отчетливо выявляется уменьшение химизма при переходе от систем с горчичными маслами к системам с SnCl_4 и SnBr_4 . При этом наблюдается полный параллелизм в изменении свойств внутри систем SnCl_4 и SnBr_4 .

К изложенной работе примыкает произведенное Н. К. Воскресенской¹⁰ по предложению В. И. Николаева исследование теплот нейтрализации 4-нормальных растворов KOH и HNO_3 в кислых и щелочных растворах. Теплота нейтрализации оказалась зависящей от того избытка кислоты или щелочи, который остается после смешения растворов, причем избыток того и другого увеличивает тепловую эффект (свыше 1000 кал. на 1 г-экв. KNO_3). В результате получилась сингулярная диаграмма теплот смешения псевдобинарной системы растворов KOH и HNO_3 с ветвями, пересекающимися в точке, которая отвечает эквивалентному отношению кислоты и щелочи, и слегка выпуклыми от оси абсцисс вследствие выделения теплоты смешения образующегося раствора KNO_3 с избыточными растворами KOH и HNO_3 .

В последнее время термо-химическая лаборатория занялась вопросами, тесно связанными с деятельностью Отдела

соляных равновесий ИОНХ, касающимися термохимии водных электролитных систем, в первую очередь тройных.

Гетерогенные равновесия в водных тройных системах определяются изменением растворимости солей под взаимным влиянием, причем найти общие закономерности, управляющие этим явлением, не представляется пока возможным. Предположения, что более растворимая соль вытесняет менее растворимую или что соль, сильнее понижающая упругость пара воды, вытесняет другую, не всегда подтверждаются фактами^{11, 12}.

Несомненно, что процессы, влияющие на растворимость одной соли в присутствии другой, находят свое отражение и в теплотах растворения. Диаграмма растворимости связана с теплотами образования тройных растворов из компонентов, и замечательные точки этой диаграммы могут быть охарактеризованы однозначно с энергетической стороны. Наиболее известным выражением между энергетическими данными и диаграммой растворимости является уравнение Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln S}{dT} = - \frac{Q}{RT^2},$$

где S — растворимость в мол.-объемных единицах,

Q — последняя теплота растворения в почти насыщенном растворе, причем эта теплота при принятом нами способе написания формулы положительна, если соответствует выделенному теплу,

T — температура,

R — газовая постоянная.

Как известно, к более или менее концентрированным растворам электролитов оно применимо лишь качественно. Но и такое ограниченное его использование часто бывает невозможно из-за отсутствия соответствующих данных. Так, входящая в него теплота Q может отличаться от обычно определяемых интегральных теплот растворения даже по знаку.

Это же уравнение должно определять и характер полимеры равновесий тройных систем. Однако, если для самой элементарной термодинамической обработки, даже бинарных систем, не хватает экспериментальных данных, так как они охватывают для большей части солей лишь ограниченную область концентраций и относятся обычно к одной температуре, то для тройных систем соответствующий материал исчерпывается всего несколькими работами.

Наиболее близко подошли к интересующему нас вопросу Голлута и Вернер и К. Друккер. Первые опубликовали

в 1927 г.¹³ работу, которая имела целью сопоставить влияние KNO_3 на растворимость KCl (и обратно) с влиянием KNO_3 на теплоту растворения KCl (и обратно).

Авторы нашли, что теплота растворения с повышением концентрации присутствующей в растворе другой соли уменьшается.

Они приводят формулу, связывающую уменьшение растворимости и теплоты растворения с гидратацией соли, находящейся в растворе, причем обращают внимание, что под гидратацией они понимают не образование определенных химических соединений, но воздействие на молекулы воды электростатического поля ионов, вследствие чего уменьшается подвижность и способность к взаимодействию части молекул воды,

Их формула:

$$Q_0 = \frac{W_0}{W-x} \cdot \frac{\gamma_0}{\gamma}$$

где Q_0 — интегральная теплота растворения соли в чистой воде,

Q — интегральная теплота растворения соли в растворе другой соли,

γ_0 — растворимость соли в чистой воде,

γ — растворимость соли в растворе другой соли определенной концентрации,

W — число молей воды в литре раствора,

x — число молей воды, связанных с имеющимися в растворе ионами другой соли.

По этой формуле авторы вычисляли число молей воды, связанных в растворе с солью, в присутствии которой производилось растворение, и получили хорошее согласование с соответствующими данными некоторых авторов, найденными на основании других соображений и другими методами. Нельзя не заметить, что в этом согласовании трудно видеть достаточно убедительное доказательство правильности вывода Голлута и Вернера, так как степень гидратации определяется до сих пор различными методами далеко не однозначно^{14, 15, 16, 17}, и пока еще нельзя отдать предпочтение какой-нибудь из указываемых цифр.

В некотором противоречии с основными положениями, принятыми при выводе формулы, стоит непосредственное объяснение, даваемое авторами уменьшению теплового эффекта при растворении в растворе другой соли, а именно, что разрушение кристаллической решетки идет отчасти

за счет взаимодействия ионов раствора с ионами решетки, почему поглощение тепла при растворении в растворе оказывается меньше, чем при растворении в чистой воде.

Обширное исследование Друккера (1934 г.)¹⁸ посвящено теплотам растворения KCl в растворах 28 других электролитов, как имеющих общий ион с KCl, так и построенных из других ионов. Оказалось, что во всех случаях отрицательный тепловой эффект растворения KCl уменьшается независимо от отношения к воде присутствующей в растворе соли. На основании своего материала Друккер заключил, что главной причиной изменения теплоты растворения является изменение состояния воды под влиянием растворенной соли. Ион, попадая в воду, вызывает деполимеризацию сложных молекул воды, что сопровождается поглощением тепла. Если же соль растворяется в растворе, то часть водных молекул уже разложена, почему растворение соли, той же самой или другой, сопровождается меньшим действием на воду, т. е. меньшим поглощением тепла. Подтверждение этой точки зрения Друккер нашел в параллелизме рядов солей, расположенных в порядке убывания их воздействия на теплоту растворения KCl и на температуру максимальной плотности воды.

Ввиду крайней скудости литературного материала по термодинамике тройных соляных систем мы, прежде чем приступить к детальному изучению какой-либо одной системы, поставили ближайшей задачей обследование разнообразных комбинаций солей, чтобы наметить общую картину возможных влияний электролитов на теплоту растворения.

К. С. Пономаревой изучено 18 комбинаций электролитов, причем на определенное количество воды всегда бралось одно и то же количество растворяемой соли (0,05 г-мол. соли на 15 г-мол. воды) при изменяющейся концентрации второй соли (от 0,2 до 1 г-мол. на 15 г-мол. воды).

Результаты измерений представлены на рис. 3 и 4, причем по оси абсцисс отложено число молей соли, находящейся в растворе и соответствующей 15 г-мол. воды. Табл. 1 дает сводку качественных результатов, причем в графе 4 дается знак теплоты растворения соли, находящейся в растворе; он относится к той форме (гидрату или безводной соли), которая стабильна при данной температуре (25°).

Эти данные позволяют прежде всего ответить на вопрос: можно ли рассматривать водный раствор двух солей, не реагирующих между собой, как смесь двух комплексов, каждый из которых представляет собой раствор соли в части воды и при смешении которых может произойти частичное перераспределение воды, сопровождаемое тепловым эффектом, или раствор представляет собой тройной комплекс,

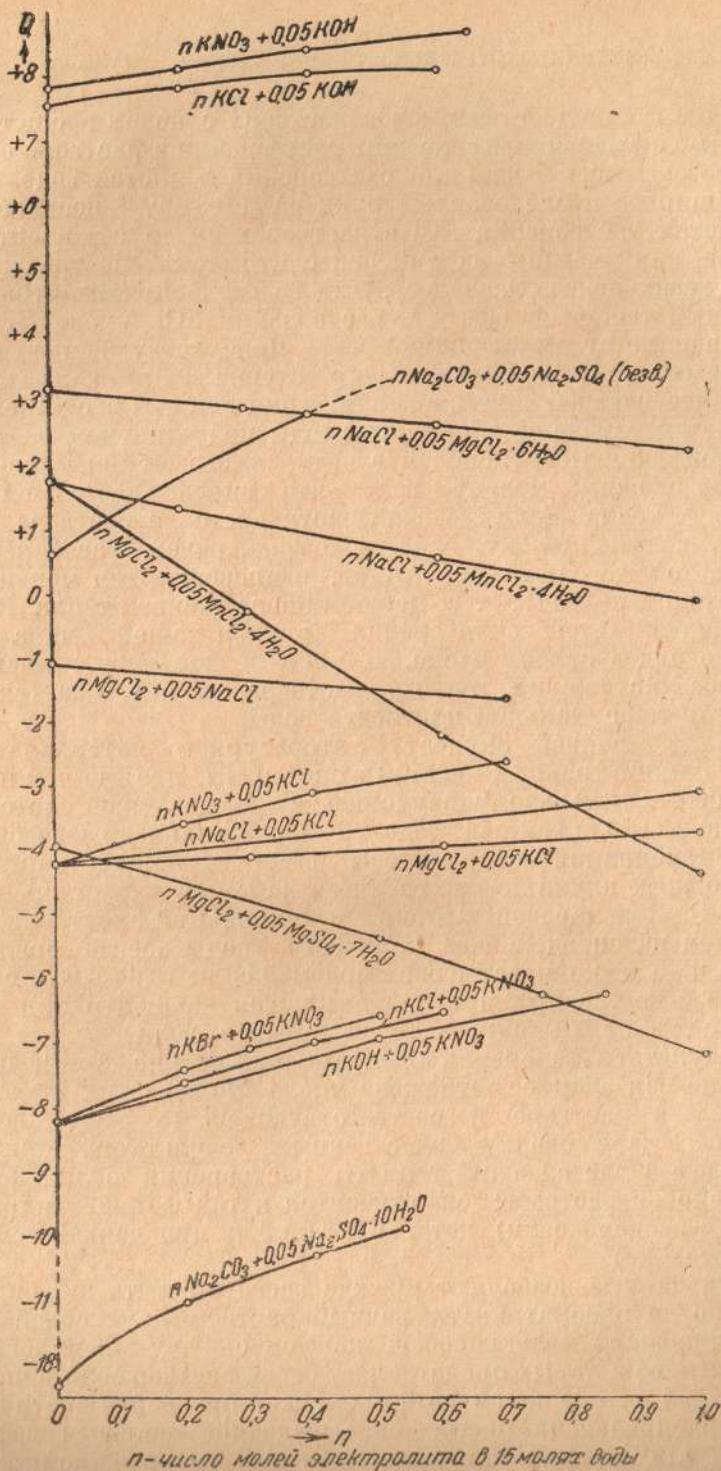


Рис. 3. Теплоты растворения солей в растворах второй соли

ТАБЛИЦА 1

Влияние электролитов на теплоту растворения

Растворяемая соль	Знак теплоты растворения	Растворенная соль	Знак теплоты растворения	Изменение теплоты растворения
1	2	3	4	5
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	+	$MgCl_2$	+	Умен. много
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	+	$NaCl$	-	Умен. мало
KOH безв.	+	KCl	-	Увел. мало
KOH безв.	+	KNO_3	-	Увел. много
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	+	$NaCl$	-	Умен.
Na_2SO_4 безв.	+	Na_2CO_3	-	Увел.
KNO_2	-	KOH	-	Умен. мало
KNO_2	-	KCl	-	Умен. больше
KNO_2	-	KBr	-	Умен. много
KCl	-	KNO	-	Умен. много
KCl	-	$MgCl_2$	+	Умен. мало
$NaNO_2$	-	$NaCl$	-	Умен. мало
$NaNO_2$	-	NaBr	-	Умен. больше
$NaNO_2$	-	NaJ	-	Умен. много
NaCl	-	$MgCl_2$	+	Увеличен.
NaCl	-	$BaCl_2$	-	Умен.
NaCl	-	$CaCl_2$	-	Умен. — Увел.

в котором главная масса воды одновременно подвержена действию обеих солей, но не распределена в той или иной пропорции между солями в зависимости от их природы.

Такая постановка вопроса является совершенно формальной и независимой от каких бы то ни было предположений о механизме растворения.

Если в растворе одной соли растворять другую, то по первому предположению часть воды от первой соли „переходит“ ко второй, т. е. раствор первой как бы концентрируется, что сопровождается тепловым эффектом, знак которого будет обратным знаку теплоты разведения этой соли.

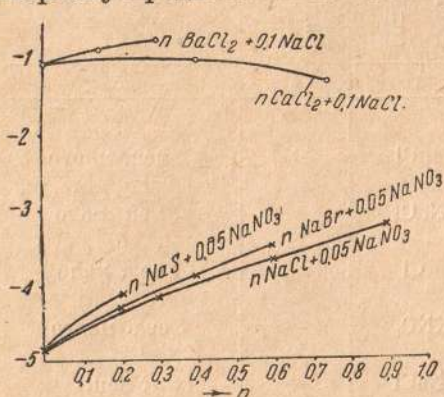


Рис. 4. Теплоты растворения солей в растворах второй соли с одноименным ионом

одинаковые знаки, и увеличена, если эти знаки разные, независимо от того, в какой последовательности растворяются соли.

Второй взгляд на природу тройных систем требует следующих соотношений:

$A + aq = A \cdot aq + Q_1$, и $B + A \cdot aq = A \cdot B \cdot aq + q_2$, с другой стороны: $B + aq = B \cdot aq + Q_2$ и $A + B \cdot aq = A \cdot B \cdot aq + q_1$.

В этих формулах A и B означают соли, Q_1 и Q_2 — теплоты их растворения в чистой воде, q_1 и q_2 — теплоты растворения в растворе другой соли.

Отсюда: $Q_1 + q_2 = Q_2 + q_1$.

Следовательно, если Q_1 и Q_2 имеют одинаковые знаки и по абсолютной величине $q_2 < Q_2$, то $q_1 < Q_1$, что сходно с выводом и из первого представления о тройных системах. Но если Q_1 и Q_2 имеют разные знаки, то по абсолютным значениям q_1 и q_2 будут отличаться от Q_1 и Q_2 в различные стороны, что уже не согласуется с выводом из первого представления.

Как видно из приведенной ранее таблицы, подтверждается второе представление, а не первое. Знак изменения абсолютной величины теплоты растворения не определяется знаком теплоты растворения соли, присутствующей в рас-

твор первой как бы концентрируется, что сопровождается тепловым эффектом, знак которого будет обратным знаку теплоты разведения этой соли. В тех случаях, когда теплота разведения имеет тот же знак, что и теплота растворения, окажется, что при растворении соли в растворе другой теплота растворения будет по абсолютной величине уменьшена, если теплоты растворения обеих солей имеют

творе, и, кроме того, зависит от того, какая соль растворяется последней.

8 солей, теплота растворения которых нами определялась, можно разделить на 2 класса: к первому относятся те, в растворении которых процессы гидратации не играют роли, ко второму — те, теплота растворения которых зависит именно от этих процессов. К числу первых относятся соли, характеризующиеся значительным отрицательным тепловым эффектом ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, KCl , KNO_3 , NaNO_3). Для них, независимо от склонности к гидратации присутствующей в растворе соли, теплота растворения уменьшается. Вторая категория состоит из солей, растворяющихся с выделением тепла ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или лишь с незначительным поглощением тепла. Когда растворяется безводный Na_2SO_4 , он ведет себя как электролиты 2-й группы. В растворе же Na_2SO_4 должен быть отнесен к 1-й группе. KOH , вероятно, принадлежит ко 2-й группе, даже если его растворять в виде устойчивого при 25° бигидрата. При растворении электролита 2-й группы в растворе соли 1-й категории положительный тепловой эффект возрастает, отрицательный — уменьшается. При растворении же в растворе соли 2-й категории теплота растворения изменяется в обратную сторону. Для $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при растворении в растворе MgCl_2 получается вместо положительной теплоты растворения отрицательная. Возможно, что в этом случае происходит частичная дегидратация кристаллогидрата, так же как при растворении $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, для которого в присутствии MgCl_2 отрицательная теплота растворения увеличивается вдвое.

Влияние солей первой категории на теплоту растворения другого электролита может быть сведено или к изменению степени ассоциации воды или к взаимодействию их ионов с ионами решетки; вследствие этих обоих факторов отрицательные слагаемые в выражении для теплового эффекта растворения окажутся меньше¹⁹. Соли же второй категории, помимо этих действий, влияют еще своей гидратацией. Это влияние сказывается на солях, относящихся к той же категории. На основании этих выводов нам кажется, что формула, предложенная Голлута и Вернером, может иметь значение лишь для комбинации из солей 2-й категории.

Н. К. Воскресенской производится детальное изучение теплот растворения в системе $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - 7\text{H}_2\text{O}$. Оказалось, что теплота растворения $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в растворе MgCl_2 определенной концентрации сравнительно мало зависит от количества растворяемой соли. Теплота разбавления в 11 — 12 раз раствора, почти насыщенного $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и содержащего 33,2 мол. MgCl_2 и 22,37 мол. MgSO_4 на 1000 мол. H_2O , раствором с тем же содержанием MgCl_2 , но без MgSO_4 , т. е.

от концентрации $1\text{MgSO}_4 - 45 \text{ мол. H}_2\text{O}$ до $1\text{MgSO}_4 - 520 \text{ мол. H}_2\text{O}$, по нашим измерениям равна 520 кал. на 1 мол. MgSO_4 , в то время как по данным Томсена теплота разбавления раствора MgSO_4 в чистой воде от концентрации 1 мол. $\text{MgSO}_4 - 20\text{H}_2\text{O}$ до 1 мол. $\text{MgSO}_4 - 200 \text{ H}_2\text{O}$ составляет 393 кал. Как видно, MgCl_2 оказывает лишь незначительное влияние на теплоту разбавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Исследование по удельному весу водных растворов. 2. Н. С. Курнаков, растворы и сплавы (статья в дополнениях к Основам химии Д. И. Менделеева, т. II (1928), 515. Введение в физико-химический анализ (1925), 44. Известия Ин-та физико-химического анализа, т. II, вып. 2 (1924), 219. 3. Д. И. Коновалов, ЖРХО, XXV (1923), 224. 4. Д. И. Менделеев, ib. 5. Bose, Zeitschr. phys. Chem. 58 (1906), 583. 6. Д. И. Менделеев, ib. 7. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. СПб. Полит. Ин-та, т. XVIII (1912), 115. 8. N. Kurnakow u. S. Zemčuzny, Zeitschr. phys. Ch. 83 (1912) 481. 9. N. S. Kurnakow, Zeitschr. anorg. chem. 135. (1924), 81. 10. Н. К. Воскресенская, Известия Ин-та физ.-хим. анализа, т. X (печатается). 11. Н. К. Воскресенская, ЖОХ, т. IV, вып. 2 (1934), 153. 12. О. К. Явнатьева, Диссертация (рукопись). 13. J. Holluta u. H. Werner, Z. phys. Ch. v. 129 (1927), 262. 14. Lenard u. Buchböck, Zeitschr. phys. Ch. 55 (1906) 563. 15. P. Lenard, Ann. d. Physik (1920), 725. 16. E. W. Washburn, Zeitschr. phys. Ch. 66 (1909), 1, 513. 17. Riesenfeld und Reinhold. Z. phys. Ch. 66. (1909) 675. 82 (1915), 467. 18. C. Drucker. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, B. 11 A, № 018 (1934). Stockholm. 19. K. Fajans. Verhandlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. № 15/16, 539 (1919). 20. К. П. Мищенко и М. З. Пронина. Термохимические исследования водных растворов электролитов, ЖОХ, т. VI, вып. 1 (1936), 85.