

В. И. НИКОЛАЕВ, С. И. ГОЗДЕК, Г. Н. БОНДАРЕНКО и Т. И. АРНОЛЬД

ЯВЛЕНИЯ ДЕГИДРАТАЦИИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ K_4FeCu_6 ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ НАСЫЩЕНИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 17 IX 1946)

Растворимость K_4FeCu_6 в воде изучалась многими авторами с давних пор (впервые Th. Thomson в 1818 г.), но лишь в 1927 г. R. H. Vallance (1) точно установил наличие на политермической кривой растворимости точки превращения при $17,7^\circ C$, отвечающей переходу α -модификации $K_4FeCu_6 \cdot 3H_2O$ в β -модификацию, $\beta K_4FeCu_6 \cdot 3H_2O$.

По данным же E. Fabris (2) была зафиксирована на кривых нагревания и охлаждения вторая точка превращения 3-водного гидрата,

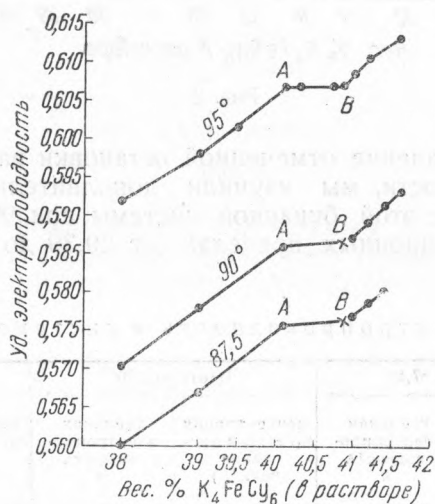


Рис. 1. Удельная электропроводность в системе $K_4FeCu_6 - H_2O$

вероятно, в безводную соль K_4FeCu_6 (или низший гидрат — точно не установлено) при температуре $87,3^\circ$ и при концентрации в $41,23\%$ K_4FeCu_6 в растворе.

Нами изучались свойства концентрированных водных растворов K_4FeCu_6 в пределах концентраций от $38,00$ до $41,6\%$.

Были изучены и подвергнуты рассмотрению изотермы удельной электропроводности (при $87,5; 90$ и 95°), изотермы удельного веса (и удельного объема) и внутреннего трения при 90° (табл. 1).

Как можно видеть на рис. 1, изотерма удельной электропроводности при $87,5^\circ$ в точке А при концентрации $40,10\%$ K_4FeCu_6 , т. е. за 1% (с небольшим) до состояния насыщения, дает резкий излом —

остановку на протяжении линии АВ. То же повторилось на изотермах удельной электропроводности при 90 и 95°.

Все растворы были ненасыщенными, твердой фазы при указанных температурах не выделяли.

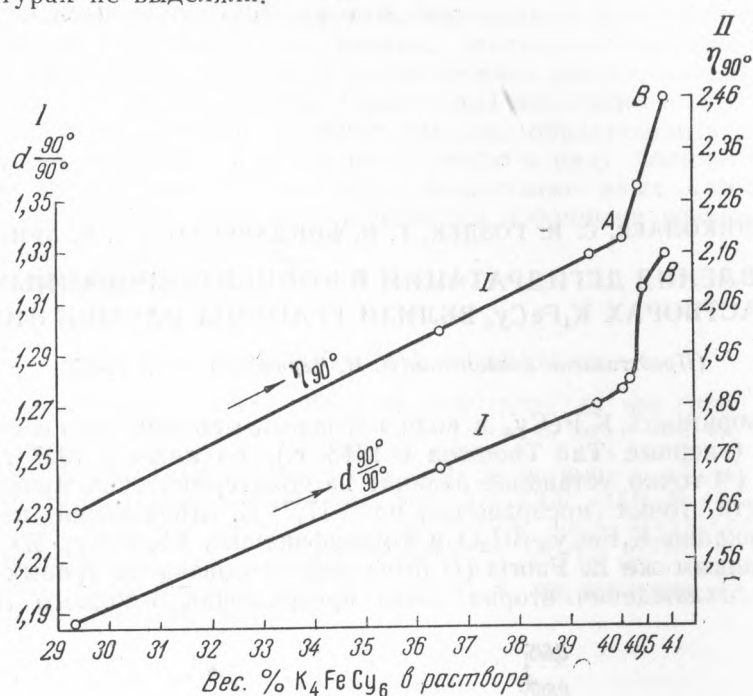


Рис. 2

Чтобы понять значение отмеченной остановки на изотермах удельной электропроводности, мы изучили дополнительно удельные веса и внутреннее трение этой бинарной системы при 90° приблизительно в тех же концентрационных пределах (от 29,39 до 40,95% K_4FeCy_6).

Таблица

Удельная электропроводность в системе $K_4FeCy_6 - H_2O$

№ точки	Изотерма 87,5°		Изотерма 90°		Изотерма 95°	
	концентрация K_4FeCy_6 в растворе (вес. %)	удельная электропроводность k	концентрация K_4FeCy_6 в растворе (вес. %)	удельная электропроводность k	концентрация K_4FeCy_6 в растворе (вес. %)	удельная электропроводность k
1	38,00	0,5604	38,00	0,5701	38,00	0,5922
2	39,00	0,5671	39,00	0,5777	39,00	0,5935
3	40,10	0,5756	40,10	0,5864	—	—
4	41,00	0,5772	41,00	0,5872	39,50	0,6015
5	41,20	0,5787	41,20	0,5896	40,10	0,6072
6	41,40	0,5803	41,40	0,5920	40,25	0,6072
			41,60	0,5936	40,75	0,6072
					41,00	0,6091
					41,20	0,6113
					41,40	0,6129
					41,60	0,6162

На рис. 2 мы видим повторение явлений, отмеченных на изотермах удельной электропроводности. Особенно резко отмечается какое-то существенное изменение в структуре раствора при концентрации в

40,10% K_4FeCy_6 на изотерме внутреннего трения при 90° . Изотерма состоит из двух прямолинейных ветвей, пересекающихся в точке А.

Отчетливо это явление выступает и на рис. 3 (изотерма II), где графически выражен прирост величины внутреннего трения на единицу концентрации K_4FeCy_6 ($\Delta\eta/\Delta c$) по мере роста концентраций K_4FeCy_6 .

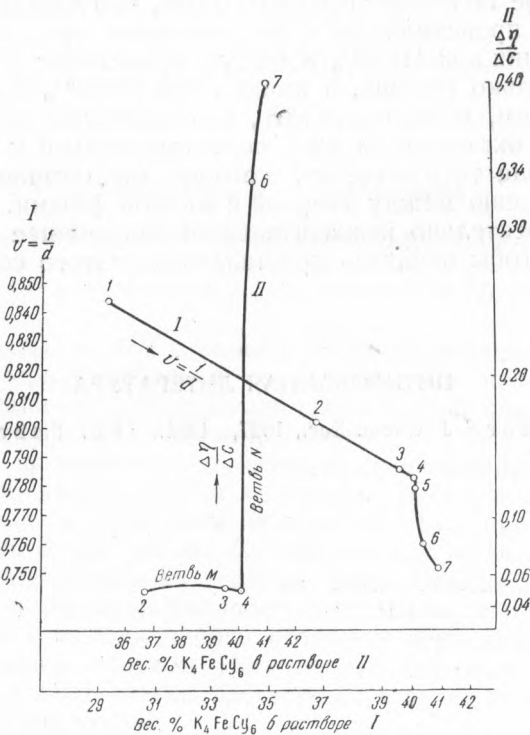


Рис. 3

Мы видим, как резко (почти под прямым углом по ветви N) и весьма значительно возрастает внутреннее трение на узком интервале концентраций от 40,10 до 40,95% K_4FeCy_6 (от точки 4 до точки 7).

Таблица 2

Удельный вес, удельный объем и внутреннее трение растворов K_4FeCy_6 при 90°

№ точки	K_4FeCy_6 в растворе (вес. %)	d_{90}^0	$v = \frac{1}{d}$	τ_{90}^0	$\frac{\Delta \eta}{\Delta c}$	Примечание
1	29,39	1,1848	0,844	1,6528	—	Вычислялось от точки 1 до точки 2, от точки 2 до точки 3 и т. д.
2	36,67	1,2430	0,804	1,9958	0,047	
3	39,58	1,2693	0,787	2,1500	0,053	
4	40,10	1,2775	0,783	—	—	
5	40,20	1,2819	0,780	2,1805	0,049	
6	40,45	1,3138	0,761	2,2639	0,333	
7	40,95	1,3285	0,752	2,4603	0,392	

На изотерме же удельных объемов ($1/d$) при 90° (кривая I) отмечается резкое и значительное уменьшение удельного объема от точки 4 до точки 7.

Итак, совокупность всех примененных нами методов исследования

приводит нас к констатированию в растворах K_4FeCu_6 , близких к состоянию насыщения, особого состояния, при котором: 1) происходит резкое уменьшение удельного объема раствора, 2) происходит весьма значительное увеличение внутреннего трения и 3) почти не меняется электропроводность раствора.

Все сказанное позволяет говорить о том, что дегидратация молекул $K_4FeCu_6 \cdot 3H_2O$, происходящая в твердой фазе при достижении раствором насыщения при 41,23% K_4FeCu_6 , происходит и в жидкой фазе, и притом несколько раньше, а именно при 40,10% K_4FeCu_6 .

Таким образом, можно полагать, что молекулы железисто-синеродистого калия оказываются уже подготовленными к кристаллизации несколько раньше того момента, который мы обычно считаем отвечающим равновесию между твердой и жидкой фазами. Но необходимо некоторое (относительно незначительное) дальнейшее концентрирование раствора, чтобы началась кристаллизация этого соединения.

Поступило
17 IX 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. H. Vallance, J. Chem. Soc., 1927, 1331. ² E. Fabris, Gazz., 61, 527, 533 (1931).