

М. А. КЛОЧКО

**О СВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВАМИ МАКСИМАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ
В СИСТЕМАХ СОЛЬ — ВОДА**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 31 X 1951)

При исследовании электропроводности двойных систем соль (или кислота) — вода мы наблюдали в каждой системе близкое совпадение состава максимума электропроводности с составом эвтектической точки.

Для проверки этого наблюдения на более обширном материале мы сопоставили наши, а также литературные данные по проводимости двойных систем соль (кислота, основание) — вода, исследованных в более или менее значительном интервале концентраций, с результатами изучения плавкости — растворимости этих систем, сравнивая в каждой системе составы интересующих нас замечательных точек диаграмм — максимуму проводимости и эвтектической (криогидратной).

Приведенные в табл. 1 и 2 литературные данные по эвтектическим точкам взяты из справочников Сейделла (1), Ландольта (2) и Гмеллина (3), а по проводимости — из работ Кольрауша (4, 10), Гопала (8), А. И. Рабиновича (9) и других авторов.

Расхождения между данными различных авторов для составов эвтектических точек одних и тех же систем часто достигают 3—4% весовых или 1—2% мольных; еще более значительны расхождения для составов максимальной проводимости. Так как в некоторых случаях расхождения при сопоставлении составов этих двух замечательных точек могут суммироваться, то точность при использовании для этого сопоставления данных различных авторов не превышает, вероятно, 6—7% вес. или 2—3% мол. В табл. 1 и 2 мольные проценты вычислены нами.

Из табл. 1 видно, что в 24 системах расхождения между составами максимальной проводимости и эвтектической точки меньше ошибок опыта, а для 13 систем эти расхождения, вероятно, близки к границам ошибок опыта — тем более, что для части этих систем (Б, №№ 4, 7, 8 и 11) составы эвтектических точек не уточнены. Все соли, входящие в эти системы, образуют кристаллогидраты, с числом молекул воды в каждом больше единицы (за исключением LiOH, у которого кристаллогидрат имеет одну молекулу воды).

Рассматривая данные по системам, где максимум проводимости не совпадает с составом эвтектической точки (т. е. расхождения превышают возможные ошибки опыта) (табл. 2, А) или вовсе отсутствует (табл. 2, Б), мы видим, что почти во всех случаях, где составы этих замечательных точек даны с определенностью (системы с солями калия, аммония, серебра и таллия), соответствующие соли не образуют гидратов. Только 2 соединения дают гидраты с одной молекулой воды (AgClO_4) или с половиной молекулы (H_3PO_4), а NaCl имеет гидрат, устойчивый ниже 0°.

Составы, отвечающие максимальной проводимости при 18—25°, находятся в эвтектической области

№№ п/п	Формула соли	Число молекул воды в кристаллогидрате при т-ре		Эвтектика				Максимум проводимости			Литература
		эвтект.	25°	т-ра в °	состав		т-ра в °	состав			
					% вес.	% мол.		% вес.	% мол.		

А. Расхождение меньше 2% мол. или 6% вес. соли

1	LiOH	1	1	-18	11,2	8,67	18	11,0	8,51	(4)
2	NaOH	7	1	-28	19,0	9,04	18	15,2	7,47	(4)
							50	19,7	9,97	(6)
3	KOH	4	2	-66	30	12,1	18	28,1	11,2	(4)
							55	31,5	12,8	(5)
4	LiCl	5	1	-66	24,4	11,8(6)	18	21,2	10,3	(4)
5	NaNO ₃	7?	0	-18,1	38,1	11,5	18	40	12,4	(4)
6	Na ₂ S ₂ O ₃	5	5	-11	30	4,66	60	26,4	3,93	(7)
7	NaC ₂ H ₃ O ₂	3	3	-18	23,3	6,26	18	21,8	5,77	(4)
							25	24,0	6,48	(8)
8	K ₂ CO ₃	6	2	-36,5	39,5	7,85	18	34,3	5,13	(4)
9	CuSO ₄	5	5	-2,0	16,9	2,23	25	22,5	3,17	(8)
10	MgCl ₂	12	6	-33,6	20,6	4,67	18	19,4	4,36	(4)
11	Mg(NO ₃) ₂	9	6	-31,6	32,3	5,48	18	28	4,50	(4)
12	MgSO ₄	7	6	-3,5	17	2,97	18	17,3	3,03	(4)
13	CaCl ₂	6	4	-55	29,8	6,47	18	24	4,87	(4)
14	Sr(NO ₃) ₂	4	4	-5,8	24,5	2,70	18	26	2,90	(4)
15	ZnSO ₄	7	6	-6,4	27,2	4,00	18	23,7	3,35	(4)
16	CdBr ₂	4	4	-4,4	32,9	3,15	25	34,5	3,37	(8)
17	Cd(NO ₃) ₂	9	4	-16	36,9	4,26	18	31,4	3,37	(4)
							25	35,0	3,95	(8)
18	HBr	4		-66	41	13,4	18	36	11,1	(4)
19	HNO ₃	3		-43	32,7	11,9	18	29,7	10,8	(4)

Максимум электропроводности по данным нашей лаборатории

20	HClO ₄	3	1	-58,6	41,6	11,3	25	38,5	10
21	H ₂ SO ₄	8		-72,4	36,5	9,55	25	31,1	7,69
22	LiClO ₃	3	1	-40	37	10,4	25	36,8	10,3
23	LiNO ₃	3	3	-17,8	33	11,6	25	30,5	10,3
24	NiSO ₄	7	7	-4,15	20,6	2,93	25	24,5	3,64

Б. Расхождение меньше 5% мол., но больше 6% вес. соли

1	Ca(NO ₃) ₂	4	4	-28,7	~40,8	~7,0	18	26,7	3,85	(4)
2	NaJ	5	2	-31,5	39	7,13	25	52	11,5	(9)
3	MnSO ₄	7	1	-10,5	32,2	5,37	18	44,5	8,73	(10)
4	CdSO ₄	7	8/3	<-17	~44,3	~6,56	25	30	3,58	(8)
5	Li ₂ SO ₄	2	1	-16	27,3	5,80	18	16	3,03	(4)
6	KF	4	2	-21,8	21,5	7,82	18	33,7	13,6	(4)
7	KC ₂ H ₃ O ₂	1,5		<-18	~25,5	~5,91	18	35,6	9,21	(4)
8	CuCl ₂	2		<-20	~37,5	~7,35	25	24	4,06	(4)
9	Cu(NO ₃) ₂	6	6	-26,4	39	5,80	25	30	3,95	(8)
10	CdCl ₂	4	2,5	-10,2	43	6,90	25	25	3,18	(8)
11	MnCl ₂	4	4	<-20	~35	~7,15	25	23	4,10	(8)

Максимум проводимости по данным нашей лаборатории

12	Na ₂ SO ₄	10	10	-1,3	4,0	0,55	25	23,5	3,75
		7	0	-3,6	14,5	2,11			
13	HCl	3		-86	24,8	14	25	19,6	10,7

Расхождения между составами максимальной проводимости и эвтектики превышают 5% мол. соли или максимум проводимости не обнаружен при 18—25°

№№ п/п	Формула соли	Число молекул воды в кристаллогидрате при т-ре		Эвтектика			Максимум проводимости или макс. концентрация, для которой имеются данные по электропроводности			Литература
		эвтект.	25°	т-ра в °	% вес.	% мол.	т-ра в °	% вес.	% мол.	

А. Максимум обнаружен и отличается по составу от эвтектики больше, чем на 5% мол. соли

1	LiJ	3	3	—69	51,7	12,7	18	62 (?)	18 (?)	(4)
2	ZnCl ₂	4	1,5	—62	51	12,1	18	27	5,12	(2)
3	ZnBr ₂	3	2	<—15	~77,1	~21,2	25	28	3,02	(9)
4	ZnJ ₂	2	—	<—10	~80,5	~18,9	25	33	2,70	(9)
5	H ₃ PO ₄	1/2	1/2	—81	62,9	23,8	18	46,8	13,9	(4)

Максимум проводимости по данным нашей лаборатории

6	NH ₄ NO ₂	0	0	—16,1	42,8	14,4	25	51,9	19,5	(4)
7	AgClO ₄	1	1	—58,2	73,9	19,9	25	58,3	10,8	

Б. Максимум проводимости не обнаружен при 18—25°

1	NaCl	2	0	—21,6	22,6	8,26	18	26,4	9,9	(4)
2	KCl	0	0	—10,7	19,5	5,53	18	21	6,03	(10)
3	KJ	0	0	—23	52,2	10,6	18	58,5	13,3	(4)
4	KBr	0	0	—11,5	31,2	6,42	18	36	7,85	(2)
5	KNO ₃	0	0	—2,8	10,9	2,12	18	22	4,78	(2)
6	NH ₄ Cl	0	0	—15	19,6	7,59	18	27	11,1	(4)
7	AgNO ₃	0	0	—73	47,1	8,62	18	68	18,4	(4)
8	PIINO ₃	0	0	~3,8	~0,27	100	73	15,6	15,6	(9)

На основании приведенных выше данных можно высказать следующее положение:

В системах соль (кислота, основание) — вода изотермы проводимости, удаленные от температуры эвтектической точки не более чем на 75—100°, проходят через максимум, состав которого совпадает (в пределах 1—2% мол.) с составом эвтектической точки, если входящая в систему соль образует кристаллогидраты. Если соль не образует кристаллогидратов, то состав максимума не совпадает с составом эвтектической точки и находится преимущественно в области более высоких концентраций соли.

Найденную нами закономерность можно объяснить следующим образом. Изотермы проводимости в системах проводящая соль — вода (а также в системах кислота — вода, если в качестве второго компонента рассматривать образующееся проводящее соединение) относятся, согласно нашей классификации, к типу II², для которого характерно наличие максимума, связанного с ходом изменения вязкости в этих системах (11). Действительно, во всех исследованных в нашей лаборатории системах соль (кислота) — вода (табл. 1, А №№ 20—24, Б №№ 11—12,

табл. 2, А №№ 6—7) составу максимальной проводимости отвечает начало резкого возрастания значений вязкости.

Излом изотермы вязкости в области эвтектики для системы соль — вода был предсказан Н. В. Гевелингом ⁽¹²⁾.

Этот резкий подъем вязкости служит своеобразным показателем уменьшения подвижности ионов в системе, которое перекрывает увеличение проводимости за счет повышения концентрации ионов при увеличении содержания соли в растворе.

В результате наложения этих двух факторов проводимость после первоначального возрастания начинает уменьшаться, и на изотерме этого свойства появляется максимум.

Подъем вязкости и уменьшение подвижности ионов начинаются в эвтектическом составе, потому что он является границей двух различных по строению областей жидких растворов. Так, В. И. Данилов и В. Е. Неймарк указали, что жидкие растворы солей в областях, богатых водой, имеют структуру, близкую к структуре воды ⁽¹³⁾, а Бек, изучая концентрированные растворы солей лития, показал наличие структур, аналогичных структурам кристаллогидратов этих солей ⁽¹⁴⁾. В эвтектической же области имеются структуры, близкие к структурам чистых компонентов ⁽¹⁵⁾. С повышением температуры границы существования этих структур, повидимому, перемещаются вместе с максимумами проводимости в сторону соли; в этом же направлении они передвигаются и при отсутствии кристаллогидратов.

Найденная нами закономерность должна иметь место во всех системах, состоящих из непроводящего и проводящего компонентов, различающихся между собой по физико-химическим свойствам и, в частности, по величине вязкости, а также в системах из непроводящих компонентов, образующих проводящее соединение, если рассматривать части подобных систем от исходного компонента до этого соединения.

К таким «частичным» системам вполне применимо наше положение о соответствии между составами максимума проводимости и эвтектической точки (бромид алюминия — нитробензол ⁽¹⁶⁾, анилин — уксусная кислота ⁽¹⁷⁾).

В системах же из расплавленных солей, где оба компонента хорошо проводят и обладают величинами вязкости одного порядка, не наблюдается максимума проводимости, связанного с составом эвтектической точки.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
17 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Seidell, Solubilities, 3 ed., 1940. ² Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5 Aufg., 1923—1935. ³ Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8 Aufg., 1927—1940. ⁴ F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., 6 (242), 1 (1879). ⁵ П. Коротков и Н. Соколов, ЖОХ, 3, 670 (1933). ⁶ Н. К. Воскресенская и О. К. Янатьева, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 97 (1937). ⁷ Б. В. Бак, Тр. Сиб. физ.-техн. ин-та, № 1 (1935). ⁸ R. Gorai, Journ. Indian Chem. Soc., 20, 262 (1943). ⁹ А. И. Рабинович, Тр. Ин-та им. Карпова, 4, 41 (1925). ¹⁰ F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1916. ¹¹ М. А. Клочко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 629 (1940). ¹² Н. В. Гевелинг, Изв. сектора ФХА, 9, 63 (1936). ¹³ В. И. Данилов и В. Е. Неймарк, Phys. Zs. Sowietunion, 10, 673 (1936). ¹⁴ J. Beck, Phys. Zs., 40, 474 (1939). ¹⁵ В. И. Данилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 30 (1941). ¹⁶ М. А. Клочко, Изв. АН СССР, ОМОН, 641 (1937). ¹⁷ М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе, там же, 987 (1938).