

Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ и Н. Н. ПАЦУКОВА

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ  $KCl \cdot ZnSO_4$ ,  
 $KBr \cdot ZnSO_4$ ,  $KJ \cdot ZnSO_4$

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 IX 1952)

Исследованные нами соли содержат по четыре различных иона. Число подобных солей очень невелико. Исследованные нами по составу аналогичны так называемому ангидрокаиниту  $KCl \cdot MgSO_4$  (1).

Указанные в заглавии соли были найдены Н. П. Лужной и И. П. Верещетиной на диаграммах плавкости соответствующих систем (2). Все три соли образуют на диаграммах плавкости явные дистектические максимумы. По данным Н. П. Лужной и И. П. Верещетиной, на кривых электропроводности расплавов двойных систем составом, отвечающим этим солям, соответствуют резко выраженные экстремумы.

Мы изучили теплоты образования этих солей путем сравнения теплот растворения смеси солей-компонентов с теплотами растворения двойных солей.

Опыты велись в калориметре с изотермической оболочкой (25°). Калориметр был снабжен мешалкой, приводимой в движение мотором с редуктором при помощи гибкого вала.

Температура калориметра измерялась платиновым термометром сопротивления (11,1 ом при 25°), включенным в потенциометрическую схему (потенциометр по Диссельгорсту) с точностью до 0,0003°.

Влияние термоэлектрических токов исключалось путем возвращения нити в трубе на нулевое деление шкалы при выключенном в потенциометре и платиновом термометре токе (применялся бестермоточный инверсионный переключатель системы В. А. Соколова).

После опыта растворения измерялась теплоемкость системы приблизительно в том интервале температур, в котором шел опыт растворения.

Для определения теплоемкости растворов калориметр был снабжен марганциновым нагревателем (с сопротивлением 13,5 ом), заключенным в платиновый чехол. Работа тока учитывалась при помощи секундомера и потенциометрической схемы для измерения силы и напряжения (потенциометр малого сопротивления завода Эталон).

Вводилась поправка на теплообмен во время главного периода опытов по формуле Ренью — Пфаундлера. Она не превышала 3% от наблюдаемого изменения температуры, в большинстве случаев была меньше 1%. Главный период опытов растворения продолжался 2—2,5 мин., опыты определения теплоемкости — 3—5 мин.

Предварительно мы провели четыре измерения теплоты растворения  $KCl$  с целью оценки работы нашего прибора. Препарат  $KCl$  марки х. ч. был дважды перекристаллизован и слабо прокален до постоянного веса.

Мы получили для теплоты растворения при концентрации 1 моль  $KCl$  на 468 мол. воды значение  $4196 \pm 8$  кал/моль, что при учете теплоты раз-

бавления по (3) соответствует  $4194 \pm 8$  кал/моль при концентрации 1 моль на 200 мол.  $H_2O$ . Это значение совпадает с рекомендуемым как стандартное  $4194 \pm 3$  кал/моль (4).

KBr очищался так же, как KCl. KJ перекристаллизовывался 4—5 раз до полного исчезновения следов свободного иода. Для приготовления безводного сульфата цинка соль марки х. ч. дважды перекристаллизовывалась, сушилась до постоянного веса (2 дня) над 25% серной кислотой, затем в течение месяца над  $P_2O_5$ , после чего прокаливалась при  $450^\circ$ . Потеря веса, вызванная сушением над  $P_2O_5$  и прокаливанием, соответствовала 43,833—43,878 вес. %, т. е. потере 7 мол. воды (теоретически 43,854%).

Для приготовления двойных солей количества галогенидов калия и безводного сульфата, отвечающие составу двойных солей, сплавлились при температурах, возможно меньше превышавших температуры плавления двойных солей.

Как смеси, так и двойные соли растворялись с выделением тепла.

В табл. 1 приведены результаты наших измерений.

Таблица 1

Определение теплот образования двойных солей

С о л ь	Теплота растворения в кал/моль		Теплота образования из простых солей в кал/мол
	смесь	двойная соль	
KCl·ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	$14952 \pm 36$ (5 опытов)	$8275 \pm 20$ (4 опыта)	$6657 \pm 56$
KBr·ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	$14348 \pm 66$ (3 опыта)	$8070 \pm 24$ (4 опыта)	$6278 \pm 90$
KJ·ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	$14223 \pm 34$ (5 опытов)	$9044 \pm 26$ (5 опытов)	$5178 \pm 60$

Ион J' значительно более поляризуем, чем ион Cl'. Если бы поляризационные эффекты играли преобладающую роль в образовании этих двойных солей, то можно было бы ожидать, что вступление иона J' в решетку, содержащую ион Zn<sup>++</sup>, обладающий заметными поляризационными свойствами, будет сопровождаться большим тепловым эффектом, чем вступление иона Cl'.

Последовательность значений теплот образования совпадает с той (по данным (5)), которая наблюдается для галоидоплатинатов калия, образование которых хорошо укладывается в электростатическую схему, и отличается от последовательности для двойных галоидных солей калия и ртути, а также для ацидокомплексных соединений ртути типа  $K[Hg(CN)_2Cl]$ .

Вопрос о существовании в рассматриваемых нами двойных солях комплексных ионов как отдельных структурных единиц остается открытым. Известно много двойных солей, в которых, по крайней мере в твердом состоянии, по данным рентгеноструктурного анализа таких ионов нет (например, соль  $KF \cdot MgF_2$  и ряд других солей типа перовскита (6), соль  $LiSO_4 \cdot K_2SO_4$  (7)).

Образование комплексных ионов не необходимо ни для дистектического максимума на диаграмме плавкости, ни для экстремумов кривых вязкости и электропроводности расплавов.

При плавлении может в значительной мере сохраниться кристаллическая структура твердой соли (понятно, в статистическом смысле, с учетом способности ионов к трансляционному движению). Составам, отвечающим соединениям, будет отвечать максимум энергии активации их вязкого течения. Кривые же электропроводности в значительной мере определяются кривыми вязкости.

Однако большая склонность расплавов систем из галогенидов калия

и сульфата цинка к переохлаждению указывает на большую разницу в строении твердых и расплавленных двойных солей (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>). Потому не исключена возможность, что при их плавлении возникают отдельные комплексные ионы, может быть, очень сложные, отсутствующие в твердой соли.

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

Поступило  
9 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Jäneske, Zs. phys. Chem., 80, 1 (1912). <sup>2</sup> Н. П. Лужная, И. П. Верещетина, ЖПХ, 22, 952 (1949); Тр. 2-й Всесоюзн. конфер. по электрохим., 280, 1949. <sup>3</sup> E. Lange, J. Monheim, Zs. phys. Chem., 150, 349 (1930). <sup>4</sup> К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович, ЖПХ, 22, 1078 (1949). <sup>5</sup> К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, изд. АН СССР, М., 1951. <sup>6</sup> Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950, стр. 659 и след. <sup>7</sup> Strukturber., 1, 376, Leipzig (1931). <sup>8</sup> В. И. Данилов, М. А. Левашевич, ЖЭТФ, 10, 814 (1940). <sup>9</sup> Э. Е. Вайнштейн, Е. А. Порай-Кошиц, Усп. хим., 12, в. 6, 409 (1943).