

В. А. ХИТРОВ и Н. Н. ХИТРОВА

**К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРООКИСЕЙ НАТРИЯ И КАЛИЯ
С НЕКОТОРЫМИ СОЛЯМИ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 13 XI 1952)

Вопрос о взаимодействии гидроокисей щелочных металлов с солями в отсутствие растворителя относится к числу малоизученных. Из небольшого числа работ, посвященных этому вопросу, нужно отметить статьи М. С. Максименко (1), Н. А. Решетникова, А. Г. Бергмана и В. А. Хитрова (2), Г. Г. Диогенова (3). За рубежом к выяснению взаимодействия щелочей с солями в расплавах иногда обращались Леблан и Карье (4), Нейман и Бергве (5) и некоторые другие.

В настоящей статье мы остановимся на вопросе о химизме взаимодействия между гидроокисями натрия и калия с солями этих металлов в расплавах. Еще в 1911 г. М. С. Максименко, изучая систему $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$, обнаружил, что компоненты системы образуют два конгруентно плавящихся соединения состава $\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$ и $2\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$. Значительно позже, в 1940 г., А. Г. Бергман и Н. А. Решетников, изучая системы $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{OH}, \text{NO}_3$ и $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{OH}, \text{NO}_2$ визуальнополитермическим методом, констатировали образование соединений $\text{KOH} \cdot \text{KNO}_3$ и $\text{KOH} \cdot \text{KNO}_2$. За последнее время стали известны работы Г. Г. Диогенова (3), открывшего тем же методом инконгруентно плавящееся соединение $\text{LiOH} \cdot \text{LiNO}_3$.

Изучая вопрос о взаимодействии гидроокисей калия, натрия и лития с некоторыми солями этих металлов в расплавах визуальнополитермическим методом, мы обнаружили в ряде случаев, что между компонентами некоторых систем имеет место химическое взаимодействие, приводящее к образованию соединений. Таким образом нами обнаружены следующие соединения:

- 1) $\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, плавящееся инконгруентно при 480° ;
- 2) $2\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$, плавящееся конгруентно при 419° ;
- 3) $4\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$, плавящееся конгруентно при 338° ;
- 4) $6\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$, плавящееся инконгруентно при 325° ;
- 5) $\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$, плавящееся конгруентно при 516° .

Кроме того, в нашей лаборатории Т. А. Поливановой констатировано образование соединения в системе $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MoO}_4$ состава $2\text{KOH} \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4$, плавящееся инконгруентно при 580° . Полученные нами экспериментальные данные представлены на рис. 1 и 2.

Образование соединений и их состав были установлены нами не только визуальнополитермически, но и термографически на значительном числе составов. Для этой цели мы использовали пирометр системы Н. С. Курнакова с простой и дифференциальной записями. Для осуществления программного термографирования нами был использован потенциал-регулятор с фотоэлементом и тиратроном.

Вопрос о природе соединений солей с гидроокисями щелочных металлов выяснен совершенно недостаточно. Нами здесь будет развита точка зрения, высказанная впервые А. Г. Бергманом и сводящаяся к тому, что подобного рода соединения следует рассматривать как кислые соли высших орто-кислот. Так, открытые М. С. Максименко соединения

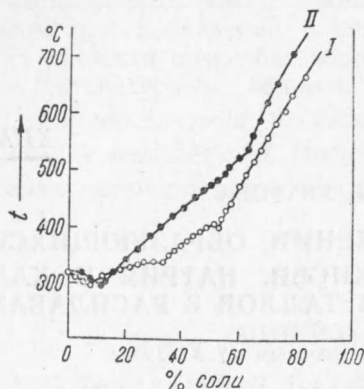


Рис. 1. Двойные системы: I — NaOH—Na₂SO₄, II — NaOH—Na₂CrO₄

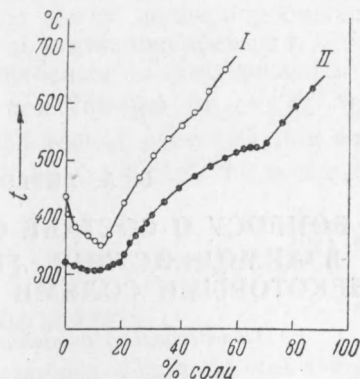
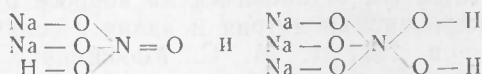


Рис. 2. Двойные системы: I — NaOH—Na₂MoO₄, II — KOH—K₂MoO₄

NaOH·NaNO₃ и 2NaOH·NaNO₃ можно рассматривать как кислые соли гипотетических орто-азотных кислот H₃NO₄ и H₅NO₅ и придать им следующую структуру:



Сами же кислоты H₃NO₄ и H₅NO₅ можно считать моно- и, соответственно, дигидратом азотной кислоты (HNO₃·H₂O и HNO₃·2H₂O). В подобной трактовке нет ничего необычного, если вспомнить хорошо известный в химии пример с иодной кислотой HJO₄, образующей соли состава Me₅JO₆, т. е. являющейся пятиосновной, в связи с чем ей можно придать структуру H₅JO₆ (HJO₄·2H₂O). Аналогичный случай имеет место и для теллуровой кислоты H₂TeO₄·2H₂O или H₆TeO₆. В томасшлаке имеется соль состава Ca₄P₂O₉, которую легко произвести от кислоты H₈P₂O₉, являющейся гидратированной формой орто-фосфорной кислоты 2H₃PO₄·H₂O.

Поэтому мы можем рассматривать полученные нами соединения как кислые соли соответствующих орто-кислот и записать их следующим образом: Na₃HSO₅; Na₄H₂CrO₆; Na₆H₄CrO₈; Na₈H₆MoO₁₀; Na₃HMoO₅; K₄H₂MoO₆.

Приведенная трактовка вопроса, очевидно, не может считаться исчерпывающей. Вопрос о строении подобного рода соединений, теоретически чрезвычайно интересный, заслуживает дальнейшего изучения и постановки новых экспериментов. Обращает на себя внимание тот факт, что, как правило, соединения с гидроокисью натрия более многочисленны, чем с KOH.

Воронежский государственный педагогический институт

Поступило
9 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Максименко, Изв. Электротехнич. ин-та, в. 6, 48 (1911). ² В. А. Хитров, Изв. Воронежск. гос. пед. ин-та, **10**, 1, 49 (1948). ³ Г. Г. Диогенов, ДАН, **78**, № 4, 697 (1951). ⁴ M. Le-Blanc, C. F. Carrier, Z. Elektrochem., **10**, 569 (1904). ⁵ B. Neumann, E. Bergve, Z. Elektr. u. ang. phys. Chem., **20**, 271 (1914).