

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. П. МИЩЕНКО и А. М. СУХОТИН

**ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
ПРИ 25°**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 26 IV 1954)

Для развития теории растворов электролитов существенно накопление опытных данных, характеризующих влияние не только природы электролита, но и растворителя.

В области изучения электрохимических свойств неводных растворов мы располагаем результатами значительного числа измерений, но данные по термохимическим свойствам этих растворов почти отсутствуют. Это вызвано, в первую очередь, рядом затруднений, связанных с калориметрическим изучением неводных растворов ⁽¹⁾. В литературе имеются только работы ⁽²⁻⁸⁾, посвященные измерениям теплот растворения щелочногалоидных солей в органических растворителях и их смесях с водой.

Пиккерниг ⁽²⁾ измерил теплоту растворения NaJ в этиловом спирте при одной концентрации. Лемуан ⁽³⁾ определил теплоты растворения LiCl в метиловом и этиловом спиртах при нескольких высоких концентрациях. Вальден ⁽⁴⁾ изучил теплоты растворения KJ в метиловом спирте и ацетоне при одной концентрации и этиловом спирте и ацетонитриле при 3—4 концентрациях. Эти три работы выполнены с такой малой точностью (до 50—60%), что полученные данные не представляют особого интереса.

Вольфенден с сотр. ^(5, 6) измерили теплоты растворения LiCl, NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr и KJ в метиловом спирте и LiCl, NaBr, NaJ и KJ в этиловом спирте. Кроме того, растворялся NaCl в смесях метилового спирта и воды. Сланский ⁽⁷⁾ определил тепловые эффекты растворения LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, NaJ, KBr и KJ в метиловом спирте и в его смесях с водой. Наконец, Бобтельский и Лариш ⁽⁸⁾ измерили теплоту растворения KJ в смесях воды и этилового спирта. Хотя точность измерений указанных авторов достигает 3—15% *, разнообразие выбранных растворителей невелико и никем не охарактеризована зависимость теплоты растворения от концентрации соли.

Нами в специально сконструированном для этой цели микрокалориметре ⁽¹⁾ проведено при 25° измерение интегральных теплот растворения NaJ в ацетоне, метилэтилкетоне, аллиловом спирте, фурфуроле, пиридине, пиперидине и ацетонитриле. Кроме того, изучены теплоты растворения NaCl, NaBr, NaJ и KJ в формамиде. За исключением растворов в ацетоне и фурфуроле, все измерения произведены для нескольких концентраций электролитов, в указанных двух растворителях — только при одной концентрации. Точность полученных интегральных теплот раство-

* В работе Сланского точность определения тепловых эффектов даже значительно ниже. Для ряда солей она не превышает 100—150%. Однако для некоторых объектов она достигает 3%.

рения ΔH_m около 1%. Исключение составляют измерения ΔH_m иоди-стого натрия в пиперидине и ацетонитриле; трудности, связанные с полу-чением этих растворителей в достаточно чистом виде, не позволили достичь точности больше 10% (соответствующие значения в табл. 1 и 2 заключены в скобки).

В работе были использованы метилэтилкетон, аллиловый спирт, ацето-нитрил, пиперидин и формамид фирмы Кальбаума; ацетон «из бисуль-фитного соединения», фур-фурол и пиридин марки ч.

Все эти растворители очи-щались фракционированной перегонкой. Бралась фрак-ции, имевшие табличные тем-пературы кипения и показате-ли преломления. Кроме того, метилэтилкетон сушился над CaCl_2 и затем над ме-таллическим кальцием. Аце-тонитрил подвергался осушке P_2O_5 по методу Вальдена и Бирра ⁽⁹⁾. Пиридин осу-шался кристаллической щело-чью и карбидом кальция. Аллиловый спирт и пипери-дин с момента изготовления и до использования храни-лись в запаянных ампулах. Фурфурол сохранялся в склянке из темного стекла; при измерениях применялись только свежеперегнанные порции. Формамид очищал-ся перегонкой под вакуумом

и чистота его контролирова-

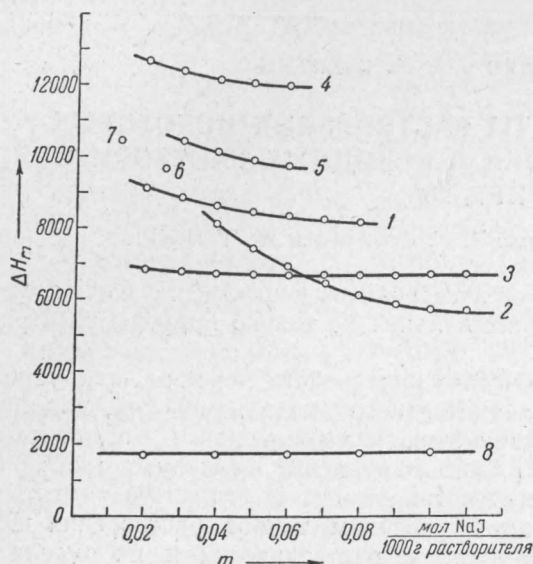


Рис. 1. Зависимость интегральных теплот рас-творения NaI в ряде растворителей от концен-трации соли при 25°. Растворитель: 1 — метилэтил-кетон; 2 — аллиловый спирт; 3 — ацетонитрил; 4 — пиридин; 5 — пиперидин; 6 — ацетон; 7 — фурфурол; 8 — вода

лась по температуре замерзания. Примененный препарат замерзал при +2,5°, что, по литературным данным ^(10, 11), свидетельствует о его доста-

Таблица 1

Интегральные теплоты растворения NaI в различных растворителях при 25° в кал/моль (цифры получены из сглаженных кривых)

Концен-трация m в моль NaI, 1000 г раство-рителя	Р а с т в о р и т е л ь							
	метил-этилкетон	аллиловый спирт	ацетонит-рил	пиридин	пиперидин	ацетон	фурфурол	вода
0,0145	—	—	—	—	—	—	—10360	—
0,02	—9170	—	(—6850)	—12700	—	—	—	—1714
0,027	—	—	—	—	—	—9560	—	—
0,03	—8880	—	(—6780)	—12400	(—10400)	—	—	—
0,04	—8660	—8150	(—6740)	—12200	(—10150)	—	—	—1725
0,05	—8480	—7450	(—6710)	—12100	(—9900)	—	—	—
0,06	—8340	—6910	(—6670)	—12000	(—9750)	—	—	—1730
0,07	—8220	—6450	(—6660)	—	—	—	—	—
0,08	—8140	—6100	(—6650)	—	—	—	—	—1735
0,09	—	—5830	(—6640)	—	—	—	—	—
0,10	—	—5690	(—6630)	—	—	—	—	—1740
0,11	—	—5640	(—6620)	—	—	—	—	—

точной чистоте. Крайняя гигроскопичность формамида заставляла все дальнейшие операции с ним проводить в сухой камере.

Соли NaCl, NaBr и KJ очищались перекристаллизацией препаратов марки х. ч. Иодистый натрий трижды перекристаллизовывался из препарата ч.д.а., причем фильтрование велось через пористые стеклянные фильтры. Во избежание пожелтения растворов при перекристаллизации температура не превышала 50°. Кристаллы после отсасывания маточного раствора промывались на фильтре небольшим количеством воды и затем чистым этиловым спиртом. Соль сушилась до постоянного веса при 100—110°. Анализ показал, что содержание NaJ в конечном продукте равно 99,95% и его водный раствор обладает строго нейтральной реакцией. Соль хранилась над P₂O₅ и операции с нею проводились в сухой камере.

Полученные значения интегральных теплот растворения ΔH_m сведены в табл. 1 и 2, а их зависимость от концентрации изображена на рис. 1 и 2. Для сравнения в табл. 1 и на обоих графиках включены теплоты растворения тех же солей в воде по литературным данным.

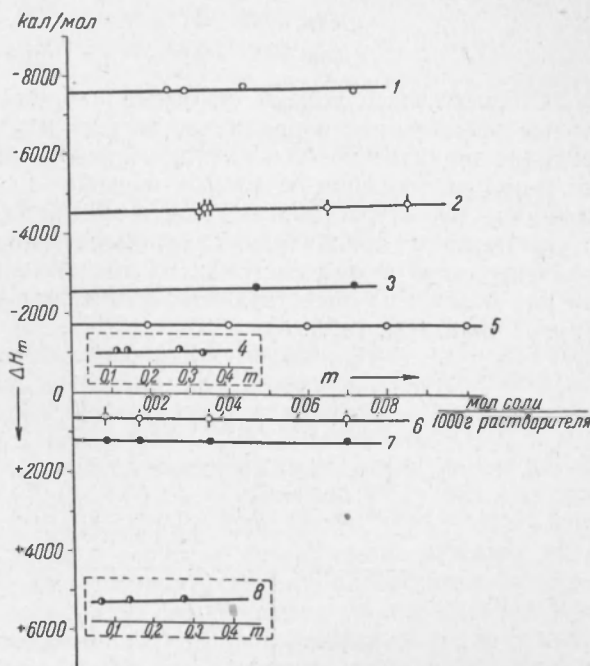


Рис. 2. Зависимость интегральных теплот растворения NaCl, NaBr, NaJ и KJ в формамиде от концентрации при 25°. 1 — NaJ + HCONH₂; 2 — NaBr + HCONH₂; 3 — NaCl + HCONH₂; 4 — KJ + HCONH₂; 5 — NaJ + H₂O; 6 — NaBr + H₂O; 7 — NaCl + H₂O; 8 — KJ + H₂O

Таблица 2

Интегральные теплоты растворения NaCl, NaBr, NaJ и KJ при 25° в формамиде

Соль	Концентрация раствора в мол. соли на 1000 г формамида	ΔH_m в кал/моль
NaCl	0,0474	—2661
	0,0717	—2716
NaBr	0,0332	—4594
	0,0353	—4669
	0,0657	—4682
	0,0861	—4830
	0,0256	—7657
NaJ	0,0447	—7774
	0,0727	—7769
	0,117	—1030
	0,144	—1053
KJ	0,144	—1053
	0,275	—1071

Из рис. 2 видно, что зависимость ΔH_m от концентрации для изученных солей в формамиде линейна. Это позволило нам провести соответствующую прямую и для NaCl, хотя теплота растворения этой соли

измерена только при двух концентрациях. Линейные зависимости $\Delta H_m = f(m)$ выражаются следующими уравнениями:

$$\text{для NaCl } \Delta H_m = -2610 - 1466 m;$$

$$\text{для NaBr } \Delta H_m = -4580 - 2000 m;$$

$$\text{для NaJ } \Delta H_m = -7600 - 2500 m;$$

$$\text{для KJ } \Delta H_m = -1000 - 257 m.$$

Опишем здесь только основные наблюдаемые закономерности. Тепловые эффекты растворения NaJ во всех изученных органических растворителях значительно более экзотермичны, чем в воде. Это же наблюдается и при растворении остальных изученных солей в формамиде. Экзотермичность теплот растворения NaJ в органических жидкостях резко падает с увеличением концентрации соли. Изменение теплоты растворения с концентрацией в этих системах по абсолютной величине в десятки и сотни раз больше соответствующего изменения в водных растворах и имеет другой знак (см. табл. 3).

Таблица 3

Средние значения $\frac{d(\Delta H_m)}{dm}$ для растворов NaJ в различных растворителях при 25° в области концентраций от 0,4 до 0,06 мол. NaJ на 1000 г растворителя

Растворитель	$\frac{d(\Delta H_m)}{dm}$ в $\frac{\text{ккал/мол}}{\text{мол}}$	Растворитель	$\frac{d(\Delta H_m)}{dm}$ в $\frac{\text{ккал/мол}}{\text{мол}}$
Аллиловый спирт . .	62000	Пиридин . .	10000
Пиперидин	20000	Ацетонитрил . .	3500
Метилэтилкетон . .	16000	Вода . . .	-250

Исключительно резкая зависимость изученных теплот растворения от концентрации может быть количественно объяснена неполнотой диссоциации NaJ в изученных растворителях.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
21 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Мищенко, М. З. Пронина, А. М. Сухотин, ЖПХ, 27, № 8, 929 (1954). ² Pickering, J. Chem. Soc., 53, 355 (1888). ³ Lemoine, C. R., 125, 603 (1897). ⁴ P. Walden, Zs. phys. Chem., 58, 479 (1907). ⁵ F. Askew, E. Bullock et al., J. Chem. Soc., 1368 (1934). ⁶ R. Mossa, J. Wolfenden, ibid., 118 (1939). ⁷ C. M. Slansky, J. Am. Chem. Soc., 62, 2430 (1940). ⁸ M. Bobtelsky, R. Larisch, J. Chem. Soc., 3612 (1950). ⁹ P. Walden, E. Birr, Zs. phys. Chem., A144, 269 (1929). ¹⁰ A. Brann, J. Am. Chem. Soc., 40, 793 (1918). ¹¹ Е. Н. Васенко, ЖФХ, 21, 361 (1947).