

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. УСАНОВИЧ, Т. СУМАРОКОВА и Ю. НЕВСКАЯ
КРИОСКОПИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 6 V 1954)

Криоскопические исследования играют большую роль при изучении природы растворов и процессов комплексообразования. Применительно к этим целям были разработаны методы физико-химического анализа, построенные на криоскопических определениях.

В. В. Удовенко ⁽¹⁾ предложил метод построения диаграмм молекулярный вес — состав, позволяющий глубоко проникать в понимание процессов, происходящих при смешении двух веществ. Я. А. Фиалков и И. Д. Музыка ⁽²⁾ для решения тех же задач предложили иной способ построения диаграммы физико-химического анализа. Он состоит в том, что в качестве свойства по оси ординат откладывается не молекулярный вес, а изменение депрессии, вызываемое прибавлением все возрастающих количеств одного вещества к другому, растворенному в каком-либо криоскопическом растворителе.

Оба метода направлены на выяснение процессов (комплексообразования, ассоциации и электролитической диссоциации), возникающих при смешении двух веществ в третьем индифферентном растворителе, с которым смешиваемые вещества, а также продукты их взаимодействия образуют гомогенные растворы.

Наша работа имеет целью применение криоскопии для количественного анализа. Мы подвергли криоскопическому исследованию реакции образования комплексных соединений как растворимых, так и нерастворимых в том или ином криоскопическом растворителе.

Таким образом, в настоящем сообщении речь идет о криоскопических исследованиях, в круг которых включены реакции осаждения. Такого рода криоскопические определения противоречат всей установившейся практике, так как криоскопия основана на исследовании гомогенных растворов и кристаллизации из них одного лишь растворителя. Однако при ближайшем рассмотрении вопроса можно убедиться, что образование нерастворимого соединения легко проследить криоскопическим методом.

В самом деле, как будет меняться депрессия, если к раствору одного вещества прибавлять все возрастающие количества другого вещества, которые с первым образуют соединение, нерастворимое в данном криоскопическом растворителе? Очевидно, что по мере осаждения растворенного вещества путем введения осадителя депрессия будет все время уменьшаться и в предельном случае, когда образующееся соединение практически нерастворимо в растворителе, депрессия в эквивалентной

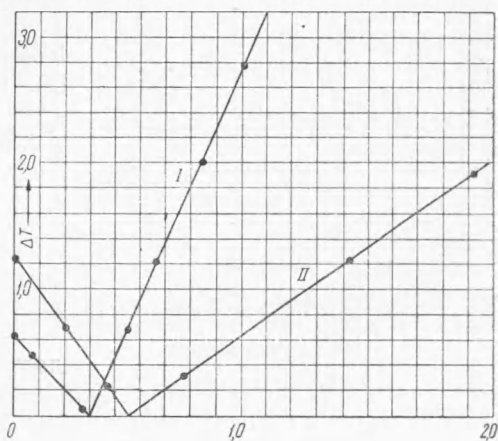


Рис. 1. Кривые титрования хлорного олова пиридином (I) и пиридина хлорным оловом (II)

точке станет равной нулю. Дальнейшее прибавление осадителя должно вновь приводить к появлению и росту депрессии.

Если по оси ординат откладывать, как это делает Фиалков и сотр., величину депрессии, а по оси абсцисс — количества прибавляемого осадителя, то графически этот процесс выразится двумя прямыми, пересекающимися в эквивалентной точке. Если образующееся соединение растворимо, то эквивалентной точке будет отвечать соответствующая величина депрессии ($\Delta T > 0$), но диаграмма и в этом случае будет состоять из двух ветвей, пересекающихся в эквивалентной точке.

Для анализа смеси двух веществ необходимо подобрать такой комплексобразователь, который либо реагирует лишь с одним из компонентов смеси, либо дает с одним из компонентов соединение, растворимое в данном растворителе, а с другим — нерастворимое, либо же, наконец, дает с компонентами соединения разного стехиометрического состава.

На рис. 1 мы приводим результаты криоскопического титрования пиридина хлорным оловом и хлорного олова пиридином в криоскопическом растворителе дихлорбензоле. Аналогичные результаты были получены при титровании диоксана и фурфурола хлорным оловом.

На рис. 2 приведены результаты криоскопического титрования хлорным оловом пиридина и хинона при совместном их присутствии.

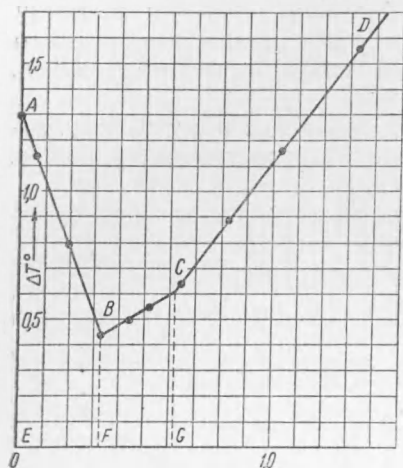


Рис. 2. Кривая титрования хлорным оловом пиридина и хинона при совместном присутствии

часть участка на кривой криоскопического титрования AB , отрезок же EF соответствует содержанию пиридина в растворе. При дальнейшем прибавлении хлорного олова в растворе идет образование комплексного соединения хлорного олова с хиноном, хорошо растворимого в дихлорбензоле. Процесс комплексобразования заканчивается в точке C . Дальнейшее прибавление хлорного олова приводит к увеличению депрессии, пропорциональному вводимой навеске хлорного олова. Отрезок FG отвечает содержанию хинона в растворе.

Результаты, полученные путем криоскопического титрования, хорошо удовлетворяют требованиям аналитической точности.

Криоскопический метод титрования, как нам кажется, открывает очень широкие возможности для количественного анализа органических веществ, так как можно подобрать соответствующие реакции комплексобразования или осаждения для представителей самых различных классов соединений.

Из приведенных нами примеров вытекает также возможность селективного разделения смесей органических веществ. Пользуясь хлорным оловом, мы количественно отделили этиловый эфир от фурфурола и бензальдегида, ацетон и хинон от диоксана.

Публикуемые нами предварительные данные были получены в связи с изучением комплексных соединений хлорного и бромного олова с органическими кислород- и азотсодержащими соединениями. Однако нам кажется очевидным, что этот метод имеет общее значение.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Удовенко, ЖОХ, 11, 276 (1941). ² Я. А. Фиалков, И. Д. Мухоморова, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 19, 314 (1949).

Поступило
6 V 1954