

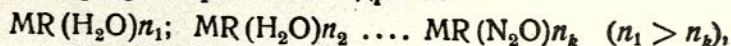
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СНИЖЕННЫХ ГАЗАХ

XI. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГАЛОИДОВ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В. А. Плесков

Хотя знание электродных потенциалов галоидов в жидком аммиаке, несомненно, представляет большой интерес, работ, посвященных экспериментальному исследованию этого вопроса, до настоящего времени не произведено. Объясняется это прежде всего невозможностью непосредственного определения, так как все галоиды реагируют с жидким аммиаком несравненно быстрее, чем с водой. Косвенное же определение — при помощи электродов II рода, затрудняется тем, что, как правило, все галоидные соли более или менее растворимы в жидком аммиаке; это обстоятельство, наряду с неизученностью коэффициентов активности аммиачных растворов, делает точное определение потенциалов галоидов пока что неосуществимым.

Ввиду того что за последнее время появился ряд работ, посвященных количественному определению растворимости различных солей в жидком аммиаке,* представлялось небезынтересным воспользоваться данными о растворимости для приближенного подсчета потенциалов галоидов. Как известно, напряжение разложения (термодинамическое) насыщенного раствора данной соли не должно зависеть от свойств растворителя, поскольку оно отвечает свободной энергии образования твердой соли из элементов. Сказанное справедливо, если состав твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором, остается неизменным. Как-раз в случае воды и жидкого аммиака эта оговорка имеет существенное значение, так как оба растворителя обладают значительной склонностью к образованию гидратов и аммиакатов и при вычислениях электродных потенциалов необходимо учитывать свободную энергию образования соответствующих соединений. Если соль MR (где M — одновалентный металл, а R — галоид) образует кристаллогидраты:



обладающие (при данной температуре) упругостью диссоциации

$$p_1, p_2 \dots p_k$$

и если p_{H_2O} — упругость водяного пара над насыщенным раствором соли при той же температуре, то свободная энергия образования наивысшего, находящегося в равновесии с раствором гидрата $MR(H_2O)n_1$ из безводной соли и жидкой воды, очевидно равна

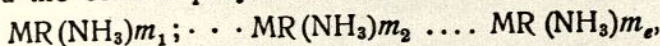
$$A_{H_2O} = RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_1} \right)^{n_1 - n_2} + RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_2} \right)^{n_2 - n_3} + \dots + RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_k} \right)^{n_k}$$

или

$$A_{H_2O} = RT [n_1 \ln p_{H_2O} - (n_1 - n_2) \ln p_1 - (n_2 - n_3) \ln p_2 - \dots - n_k \ln p_k] \quad (1)$$

* См. А. Шатенштейн. Сжиженные газы, как растворители. 1934 г.

Если та же соль образует аммиакаты



обладающие упругостью диссоциации $p'_1, p'_2 \dots p'_e$, то совершенно аналогично свободная энергия образования высшего находящегося в равновесии с раствором аммиаката $MR(NH_3)m_e$ из свободной соли и жидкого аммиака равна

$$A_{NH_3} = RT[m_1 \ln p_{NH_3} - (m_1 - m_2) \ln p'_1 - (m_2 - m_3) \ln p'_2 \dots - m_e \ln p'_e], \quad (2)$$

где p_{NH_3} — упругость аммиака над раствором. Далее, если E_{H_2O} и E_{NH_3} суть напряжения разложения насыщенных растворов соли в воде и жидком аммиаке, то очевидно, что

$$E_{NH_3} - \frac{A_{NH_3}}{F} = E_{H_2O} - \frac{A_{H_2O}}{F}. \quad (3)$$

Приняв во внимание, что

$$E_{NH_3} = E_R^{NH_3} - E_M^{NH_3} - \frac{2RT}{F} \ln C_{NH_3} f_{NH_3}$$

и аналогично

$$E_{H_2O} = E_R^{H_2O} - E_M^{H_2O} - \frac{2RT}{F} \ln C_{H_2O} f_{H_2O}$$

(где $E_R^{H_2O}$ и $E_R^{NH_3}$ — нормальные потенциалы галоида R в воде и NH_3 , $E_M^{H_2O}$ и $E_M^{NH_3}$ — такие же потенциалы, металла M, C_{H_2O} и C_{NH_3} , f_{H_2O} и f_{NH_3} — концентрации и средние ионные коэффициенты активности насыщенных растворов в обоих растворителях), мы окончательно получаем уравнение

$$E_R^{NH_3} = E_R^{H_2O} + (E_M^{NH_3} - E_M^{H_2O}) + \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_{NH_3} f_{NH_3}}{C_{H_2O} f_{H_2O}} + \frac{A_{NH_3} - A_{H_2O}}{F}, \quad (4)$$

позволяющее вычислить нормальный потенциал галоида R в жидком аммиаке при условии знания всех остальных величин. Следует указать, что аналогичное уравнение, не учитывающее, однако, энергии образования гидратов и аммиакатов, было получено Фреденгагеном¹. Как будет, однако, показано ниже, результаты, полученные последним, несомненно, ошибочны.

Особо следует остановиться на растворах галоидоводородных кислот. В этом случае в жидком аммиаке мы имеем дело с растворами аммонийных солей ($HR + NH_3 = NH_4R$), и ион NH_4^+ в жидком аммиаке является аналогом иона гидроксония H_3O^+ . Пусть $p_{HR}^{H_2O}$ — парциальная упругость кислоты HR над ее водным раствором. Если предположить, что над насыщенным раствором соли NH_4R в жидком аммиаке также имеется некоторая (весьма малая) равновесная упругость той же кислоты $p_{HR}^{NH_3}$, то свободная энергия образования NH_4R из NH_3 и HR, которая в данном случае есть не что иное, как свободная энергия перевода 1 моля HR из водного раствора в аммиачный, очевидно будет равна

$$A_{NH_4R} = RT \ln \frac{p_{HR}^{H_2O}}{p_{HR}^{NH_3}}.$$

Упругость $p_{HR}^{NH_3}$ нетрудно вычислить из упругости пара твердого NH_4R , если предположить, что последний при испарении пол-

ностью диссоциирует на $\text{HR} + \text{NH}_3$ (что справедливо ввиду крайней малости упругости пара при низкой температуре).

Именно в отсутствии жидкого аммиака упругости NH_3 и NR над твердой солью равны

$$p_{\text{HR}} = p_{\text{NH}_3} = \frac{1}{2} p_{\text{NH}_4\text{R}}$$

($p_{\text{NH}_4\text{R}}$ — упругость пара NH_4R) и по условию равновесия

$$p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HR}} = K = \frac{1}{4} p_{\text{NH}_4\text{R}}^2.$$

Отсюда искомая упругость $p_{\text{HR}}^{\text{NH}_3}$ над насыщенным раствором в жидком аммиаке очевидно равна

$$p_{\text{HR}}^{\text{NH}_3} = \frac{K}{p_{\text{NH}_3}} = \frac{p_{\text{NH}_4\text{R}}^2}{4 p_{\text{NH}_3}},$$

где p_{NH_3} — упругость аммиака над раствором. Для NH_4Cl $p_{\text{HR}}^{\text{NH}_3}$ имеет порядок около $4 \cdot 10^{-20}$ атм при 0° . Таким образом уравнение (4) в данном случае приобретает вид

$$E_{\text{R}}^{\text{NH}_3} = E_{\text{R}}^{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{H}_2}^{\text{NH}_3} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_{\text{NH}_3} f_{\text{NH}_3}}{C_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{4p_{\text{HR}}^{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_4\text{R}}^2}. \quad (5)$$

Если (как это имеет место в действительности) аммонийные соли в свою очередь образуют аммиакаты, то в уравнение должен быть введен соответствующий дополнительный член.

Ниже приведены результаты подсчета нормальных потенциалов хлора, брома и иода, проведенные по уравнениям (4) и (5), причем для NH_4Br и NH_4I вычисления проведены при 25° , а для всех остальных солей — при 0° .

Данные о растворимости и коэффициентах активности в воде взяты из таблиц Ландольта. Растворимость в жидком аммиаке взята для KCl , KBr , KJ , AgCl , AgBr , AgJ , NaCl , NaBr и NJ из работ Лингарда и Стефани²; для NH_4Cl , NH_4Br и NH_4J — из работ Гунта³ и Гунта и Бончека⁴, причем данные этих авторов пересчитаны на содержание соли в молях в литре. В случае солей с большей растворимостью плотности растворов, знание которых необходимо для пересчета, находились по правилу аддитивности (из плотностей растворителя и твердых солей). Ошибка, вводимая при этом, допустима ввиду приближенности всего расчета. Парциальные упругости галоидоводородных кислот над их водными растворами взяты из работ Цейсберга⁵ (HCl) и Бейтса и Кишмана⁶ (HBr и HJ). Упругости пара аммонийных солей экстраполированы по уравнениям, приведенным в работе Смита и Кальверта⁷, причем для NH_4Cl и NH_4Br приняты во внимание теплоты превращения β -модификаций в α -модификации, стабильные при низкой температуре. В случае концентрированных растворов упругость пара последних корректировалась при помощи закона Рауля, точность которого в данном случае вполне достаточна, поскольку все изменение потенциала, обязанное понижению упругости пара растворов, не превышает $0,01$ — $0,02$ В. Лишь для растворов аммонийных солей в жидком аммиаке, упругость пара которых понижена весьма сильно, были приняты во внимание экспериментальные данные Гунта и Ларсона⁸.

Поскольку коэффициенты активности аммиачных растворов неизвестны, их пришлось оценить приблизительно, руководствуясь работами Плескова и Монозона⁹, Эллиота¹⁰ и данными об электропроводности. Упругости диссоциации кристаллогидратов и аммиакатов взяты из International Critical Tables, причем в некоторых случаях, оговоренных ниже, пришлось прибегнуть к экстраполяции (из-за отсутствия данных для 0°). Следует отметить, что при расчете не принималось во внимание образование твердых растворов, наблюдающееся в случае некоторых аммиакатов, опять-таки ввиду приближенности расчета.

При вычислении использованы следующие значения нормальных потенциалов металлов в жидком аммиаке, отнесенные к нормальному водородному электроду в воде (взяты из работы Плескова и Монозона¹¹):

Металл:	K	Na	Ag	H ₂
E_{NH_3}	-2,73	-2,59	+0,08	-0,75 V

Ввиду того что данные эти были получены для -50° и изменением их при переходе к 0° (или 25°) пришлось пренебречь, а также, принимая во внимание все остальные приближения, отмеченные выше, точность вычисления потенциалов можно оценить около 0,05—0,1 V.

1. Хлор

Использованы данные о растворимости AgCl, KCl, NaCl и NH₄Cl. При 0° существуют следующие кристаллосольваты:

AgCl 3 NH₃ ($p=0,34$ ат); AgCl 1,5 NH₃ ($p=0,055$ ат)

AgCl · NH₃ ($p=0,022$ ат); NH₄Cl 3 NH₃ ($p=1,36$ ат)

ТАБЛИЦА I

Соль	c_{H_2O}	f_{H_2O}	c_{NH_3}	f_{NH_3}	$E_{Cl}^{NH_3}, V$
AgCl	$2 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,012	0,50	1,24
NaCl	5,40	0,80	1,270	0,05	1,31
KCl	3,50	0,50	0,011	0,50	1,27
HCl	1,12	0,86	6,200	0,02	1,29

$$(p_{H_2O}^{HCl} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ ат})$$

В среднем 1,28

2. Бром

Использована растворимость AgBr, NaBr, KBr и NH₄Br. Кристаллосольваты при 0°: AgBr 3 NH₃ ($p=1$ ат); AgBr 1,5 NH₃ ($p=0,12$ ат); AgBr NH₃ ($p=0,039$ ат); NaBr 5,25 NH₃ ($p_{\text{экстр.}} = 1,3$ ат); NaBr 2 H₂O ($p_{\text{экстр.}} = 0,002$ ат); NH₄ Br NH₃ ($p=1,7$ ат при 25°).

3. Иод

Использованы данные о растворимости AgJ, NaJ, KJ и NH₄J. Кристаллосольваты при 0°: AgJ NH₃ ($p=0,77$ ат); AgJ 0,5 NH₃ ($p=0,004$ ат); NaJ 4,5 NH₃ ($p=0,16$ ат); NaJ 2 H₂O ($p_{\text{экстр.}} =$

$= 0,00045 \text{ ат}$); NH_4J NH_3 ($p = 0,32 \text{ ат}$ при 25°); KJ 4 NH_3 $p_{\text{экстрем.}} = 2,5 \text{ ат}$. Существование этого аммиаката при 0° предположительно).

ТАБЛИЦА 2

Соль	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	C_{NH_3}	f_{NH_3}	$E_{\text{Br}}^{\text{NH}_3} \text{ V}$
AgBr	$4 \cdot 10^{-7}$	1,00	0,22	0,10	1,06
NaBr	6,0	1,20	3,30	0,03	1,09
KBr	3,8	0,55	1,28	0,05	1,11
HBr	5,2	6,14	9,10	0,02	1,07

($p_{\text{HBr}}^{\text{H}_2\text{O}} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ ат}$)

В среднем 1,08

ТАБЛИЦА 3

Соль	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	C_{NH_3}	f_{NH_3}	$E_{\text{J}}^{\text{NH}_3} \text{ V}$
AgJ	$1 \cdot 10^{-8}$	1,00	4,3	0,01	0,74
NaJ	7,3	1,00	4,3	0,03	0,72
KJ	5,3	0,70	4,9	0,03	0,68
HJ	4,9	6,35	8,6	0,02	0,68

($p_{\text{NJ}}^{\text{H}_2\text{O}} = 7,5 \cdot 10^{-8} \text{ ат}$)

В среднем 0,70

Примечание. Малое значение коэффициента активности AgJ в NH_3 (жидком аммиаке) принято ввиду резко пониженной электропроводности концентрированных растворов этой соли в NH_3 ¹².

Обсуждение результатов.

Как видно из вышеприведенных таблиц, несмотря на то, что растворимости различных солей меняются в весьма широких пределах, значения потенциала отдельных галоидов, полученные с учетом энергии образования соответствующих кристаллосольватов, отличаются от средней величины лишь на 0,02—0,04 V, причем данные для галоидоводородных кислот прекрасно сходятся с остальными. В таб. 4 дана сводка полученных результатов, причем указаны величины сдвига потенциалов при переходе от жидкого аммиака к воде.

ТАБЛИЦА 4

Галоид	Cl	Br	J
E_{NH_3}	1,28	1,08	0,70
$E_{\text{H}_2\text{O}}$	1,36	1,08	0,58
$E_{\text{NH}_3} - E_{\text{H}_2\text{O}}$	-0,08	0,00	0,12

Бросается в глаза, что, несмотря на явный ход сдвига (от слабо отрицательного у хлора, к слабо положительному у иода), в общем потенциалы галоидов в обоих растворителях близки друг к другу. Это в свою очередь указывает на приблизительное совпадение энергий сольватации галоидных анионов в воде и в жидком аммиаке.

Как показали Плесков и Монозон¹¹, для ионов Na^+ и K^+ расчет энергии сольватации, проведенный на основе электростатических представлений, приводит к аналогичному заключению. Поскольку радиусы анионов галоидов значительно превышают радиусы Na^+ и K^+ , в силу чего выигрыш энергии сольватации в аммиаке, обязанный большей поляризуемости последнего, делается незначительным, то а priori следовало бы ожидать меньших величин энергии сольватации галоидных анионов в NH_3 . Для уничтожения этого противоречия необходимо допустить, что при сольватации в жидком аммиаке значительную роль играют гомеополярные химические силы, действие которых специфично для различных ионов. Особенно ясно это выступает на примере иона J^- , энергия сольватации которого, несмотря на его большой размер, в аммиаке больше, нежели в воде. Несомненно, что с этим связана повышенная растворимость всех иодидов в жидком аммиаке. Наличие гомеополярных сил при сольватации катионов уже отмечалось в цитированной выше работе Плескова и Монозона.

В заключение следует остановиться на упомянутой выше работе Фреденгагена¹. Последний дает табличку нормальных потенциалов галоидов в жидком аммиаке

$$E_{\text{NH}_3} = \begin{matrix} \text{J} & \text{Br} & \text{Cl} & \text{F} \\ 1,51 & 1,26 & 1,06 & 0,77 \text{ V} \end{matrix}$$

из которой следует, что электролитическая упругость растворения иода в аммиаке чрезвычайно сильно повышена по сравнению с водой, и сам порядок расположения галоидов в ряду напряжения обращен. Не говоря уже о том, что данные о растворимости галоидных солей, полученные Фреденгагеном, и использованные им для расчета, во многих случаях (например для AgCl и AgBr), несомненно, не отвечают действительности (см. работу Джонсона и Крумбольца¹²), Фреденгаген совершенно не учел ни энергии образования кристаллосольватов, ни коэффициенты активности растворов, значительно отличающиеся от единицы. Кроме того, Фреденгагеном не были приняты во внимание изменения электродных потенциалов соответствующих металлов, происходящие при переходе от воды к жидкому аммиаку и имеющие у различных металлов весьма отличные значения. Ввиду этого величины потенциалов галоидов, вычисленные Фреденгагеном, несомненно, ошибочны.

Резюме

При вычислении нормальных потенциалов галоидов в жидком аммиаке по растворимости солей следует принимать во внимание свободную энергию образования кристаллосольватов. Дан способ расчета, в частности для растворов аммонийных солей. Показано, что нормальные потенциалы галоидов в жидком аммиаке сравнительно мало изменены по сравнению с водой, что говорит об ошибочности аналогичных расчетов, проведенных Фреденгагеном. Отмечена роль гомеополярных сил при явлениях сольватации ионов в жидком аммиаке.

Москва.
Физико-химический институт
им. Карпова.
Лаборатория сжиженных газов.

Поступило в редакцию
2 июня 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Fredenhagen, Z. physik. Chem., 128, 6, 1927.
 2. M. Sinhard u. M. Stephan, Z. physik. Chem. A 163, 185, 1933; 167, 87, 1933.
 3. H. Hunt, Journ. Am. chem. Soc., 54, 3509, 1932.
 4. H. Hunt a. J. Boncyk, Journ. Am. chem. Soc., 55, 3528, 1933.
 5. Zelsberg, Chem. Metallurg. Engin, 32, 236, 1925.
 6. Bates a. Kurschman, Journ. Am. chem. Soc., 41, 1991, 1919.
 7. A. Smith a. R. Calvert, Journ. Am. chem. Soc., 36, 1363, 1914.
 8. H. Hunt a. W. Larsen, Journ. physic. Chem., 38, 801, 1934.
 9. W. Pleskow u. A. Monossohn, Acta physicochimica URSS, 1, 713, 1935.
 10. Elliott, Journ. phys. Chem., 28, 611, 1924; T. Webb, Journ. Am. chem. Soc., 48, 2263, 1926.
 11. Плесков и А. Моноссон. Журн. Физич. Химии 6, 1290, 1935.
 12. E. Franklin a. C. Kraus, Journ. Am. chem. Soc. 127, 191, 1905.
 13. W. Johnson u. O. Krumboltz, Z. physik. Chem. A. 167, 249, 1933.
-