

С. С. С. Р.
№ 60 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х. № 60

Труды Химического Института имени Л. Я. Карпова
Выпуск 3

15-го ноября 1924 г.

СБОРНИК РАБОТ
ПО ЧИСТОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ДИРЕКТОРА ИНСТИТУТА
А. Н. БАХА

МОСКВА — 1924

О распределении азотнокислого серебра между водой и анилином.

А. Фрумкина и Р. Кульварской.

Обычно принимается, что коэффициент распределения бинарных солей между водой и неводными растворителями всегда превышает единицу. Допущение это действительно подтверждается как всеми, впрочем немногочисленными, непосредственными определениями таких коэффициентов ¹⁾, так и измерениями растворимости. Теоретически Мальмштрем ²⁾ и Баур ³⁾, предполагая, что энергия ионов имеет исключительно электростатистический характер, пришли к тому выводу, что коэффициент распределения электролита между двумя растворителями должен равняться отношению кубов их диэлектрических постоянных. Как известно, и этот вывод нашел некоторое подтверждение в исследованиях Вальдена ⁴⁾. Определенные заключения о величинах коэффициентов распределения можно сделать и на основании измерений электромоторных сил, так как э. м. с. Е цепи: Me/MeX в воде (C_1)/ MeX в неводном растворителе (C_2)/ Me , при некоторых упрощающих предположениях ⁵⁾ относительно разности потенциалов на границе между обоими растворами, равна $RT \ln \frac{C_1}{C_2 k}$, где k коэффициент распределения соли MeX между водой и неводным растворителем. Поэтому, если $k > 1$ и $C_1 = C_2$, то $E < 0$, иначе говоря, металл Me при переходе от воды к неводному растворителю делается благороднее, как это обычно и наблюдается. Однако, из измерений Каленберга ⁶⁾,

¹⁾ См., напр., Dhar u. Datta. Zeitschr. f. Elektr. 19, 583 (1913); Donnan и Garner. Journ. chem. Soc. 115, 1313 (1913); Riesenfeld. Zeitschrift f. phys. Chem. 41, 347 (1902); Hill. Journ. Am. Chem. Soc. 43, 254 (1921).

²⁾ Zeitschr. f. Elektr. 11, 797 (1905).

³⁾ Zeitschr. f. Elektr. 11 936 (1905); 12, 725 (1906).

⁴⁾ Elektrochemie nichtwässriger Lösungen 1924 стр. 430—434.

⁵⁾ См., напр., Фрумкин «Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы» 1919 стр. 215.

⁶⁾ Journ. phys. Chem. 3, 379 (1899)

Абегга и Нойштедта ¹⁾, Гиббонса и Гетмана ²⁾ и Мортимера и Пирса ³⁾, над растворами AgNO_3 в анилине, пиридине, пропиламинe и ацетонитриле следует, что в этих растворах серебро значительно менее благородно, чем в воде, иначе говоря, в этом случае величина k должна быть меньше единицы, и соль должна стремиться перейти в неводную фазу. Чтобы проверить этот вывод, мы предприняли ряд непосредственных измерений коэффициента распределения азотнокислого серебра между водой и анилином. Полученные числа не могут быть количественно сравнены с результатами электромоторных измерений, так как коэффициент распределения относится конечно к воде, насыщенной анилином, и анилину насыщенному водой, электромоторные же измерения к чистым растворителям. С качественной же стороны опыт вполне подтвердил наши ожидания: оказалось, что азотнокислое серебро действительно почти полностью переходит в анилиновую фазу. Измерения производились следующим образом: 20—40 куб. см. водного раствора AgNO_3 взбалтывались в течение 20 минут с 10—20 куб. см. анилина, после чего оба слоя отделялись центрифугированием. Для анализа отмеренные объемы обеих жидкостей выпаривались до суха, полученный остаток прокаливался, растворялся в азотной кислоте и титровался по Фольгардту $1/10$ — $1/50$ н. KCNS , в случае надобности из микробюретки. Контрольные опыты показали, что те же результаты получаются, если исходить из анилинового раствора азотнокислого серебра.

Разделять слои нужно сейчас же после центрифугирования, так как при стоянии происходит мало-по-малу восстановление AgNO_3 анилином (жидкость темнеет). Применявшийся анилин был Кальбаумовский «Anilin aus Sulfat»; перед опытом он трижды перегонялся над натрием, пока не получалась совершенно бесцветная жидкость. Полученные результаты приведены в нижеследующей таблице; C_1 означает концентрацию AgNO_3 в водной, C_2 в анилиновой фазе. Температура при этих опытах колебалась в пределах 15° — 17° .

C_1	C_2	C_2/C_1
0,00533	0,900	173
0,00187	0,198	106
0,00082	0,0670	82
0,00051	0,0190	37
0,00026	0,00605	23
0,00012	0,00170	14

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 69, 486 (1909).

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 36, 1630 (1914).

³⁾ Journ. phys. Chem. 21, 275 (1917).

При переходе к более слабым растворам коэффициент распределения анилин/вода сильно падает; однако, и в самых разбавленных растворах происходит почти полное извлечение соли анилином. При опытах с более крепкими растворами при стоянии, в самых же крепких растворах сейчас же после взбалтывания, из анилинового слоя выделяются длинные белые иглы комплексного соединения азотнокислого серебра с анилином. Это же соединение образуется при растирании твердого AgNO_3 с безводным анилином; отсосав избыток анилина и промыв полученную массу петролевым эфиром, мы подвергли его элементарному анализу. При этом получились следующие результаты.

Найдено:		Вычисл. для $\text{AgNO}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$:	
I. C = 46,90%	II. C = 46,99%	C = 48,09%	
H = 4,63%	H = 4,78%	H = 4,72%	
Ag = 24,54%	Ag = 24,88%	Ag = 24,17%	

Повидимому, полученное соединение теряет некоторую часть анилина при промывании, чем и объясняется небольшое отклонение найденных значений от вычисленных.

Если мы вспомним еще, что и в водном растворе ион серебра дает с анилином весьма прочный комплекс $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2^+$ ¹⁾, то станет ясно, что причина извлечения азотнокислого серебра из водного раствора анилином кроется в сродстве иона серебра к анилину, как к производному аммиака. С такой чисто химической точки зрения этот случай распределения теряет свою аномальность. Последовательно проводя ее, мы должны, однако, в тех случаях, когда соль извлекается водой, объяснять и это извлечение силою сродства ионов к воде, а не ограничиваться ссылкой на величину диэлектрической постоянной воды. Высокое значение момента молекулярных диполей воды может конечно во многих случаях чрезвычайно способствовать присоединению ее молекул к ионам электролитов; однако, мы видим, что молекулы анилина, несмотря на чрезвычайно низкое значение его диэлектрической постоянной ($D = 7$), дают в случае иона серебра более прочные комплексы, чем молекулы воды. Если заменить серебро другим металлом, ион которого не образует комплексных соединений с анилином, то картина распределения совершенно меняется. Так, при взбалтывании анилина с нормальным раствором NaNO_3 в воде, анилиновый слой приобретает электропроводность $\kappa = 3,4 \cdot 10^{-6}$ (25°); так как κ для 0,002 норм. раствора AgNO_3 в анилине, насыщенном водой при той же t° , равна $6,6 \cdot 10^{-6}$, то концентрация NaNO_3 в анилиновом слое равна примерно 0,001 норм.,

¹⁾ Pawelka. Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 185 (1924).

т. е. $C_2 : C_1 = 1 : 1000$, что может служить хорошей иллюстрацией к тем теориям, по которым коэффициент распределения электролита между двумя растворителями не должен зависеть от его природы.

Мы сделали еще одно определение коэффициента распределения AgNO_3 между водой и орто-толуидином, при чем для растворов, находившихся в равновесии с кристаллами соответствующего комплексного соединения, получились следующие значения:

$$C_1 = 0,0061; C_2 = 0,364.$$

Попытка определить коэффициент распределения в случае диметиланилина не увенчалась успехом, так как последний сейчас же реагировал с AgNO_3 , с выделением серебра и окрашенного в зеленый цвет продукта окисления диметиланилина.

Химический Институт
имени Л. Я. Карпова.
Москва.