

УДК 621.039.325:54-145.4

## ОБМЕН ЛИТИЙ — КАЛИЙ В АМАЛЬГАМНО-ПИРИДИНОВОЙ СИСТЕМЕ

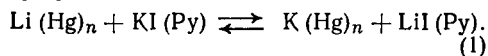
Д. А. КНЯЗЕВ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ, Г. Д. КЛИНСКИЙ, А. В. ЛЕВКИН

(Кафедра неорганической и аналитической химии ТСХА,  
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР)

Исследование реакций элементного обмена в амальгамно-неводных системах представляет интерес с точки зрения выяснения влияния природы растворителя на физико-химические характеристики реакций обмена и установления возможности практического использования последних. К числу принципиальных трудностей относится значительное разложение амальгам щелочных и щелочно-земельных металлов при контакте со многими неводными растворителями, сравнимое по скорости с собственно элементным обменом. Применение дипольных апротонных растворителей, в том числе пиридина (Py), практически снимает данную проблему, однако замена растворителя сопряжена с изменением как кинетических, так и термодинамических свойств системы. Информа-

ция по этому вопросу достаточно скудна, а элементный обмен в амальгамно-пиридиновой системе вообще не описан.

Настоящая работа посвящена исследованию равновесных параметров обмена Li—K при реакции



Py марки «ч. д. а.» сушили над свежеплавленным КОН с последующей фракционной перегонкой при атмосферном давлении. Отбор чистой фракции проводили при температуре 115,5—115,6°. Йодид калия (ос. ч.) сушили в вакууме при 400—450° в течение 5—10 ч и растворяли в очищенном Py. Приготовленный раствор дегазировали вакуумированием для удаления растворен-

Т а б л и ц а 1

Растворимость иодидов К и Li в пиридине

Соль	Растворимость, моль/л, при температуре			
	20°	40°	60°	75°
KI	0,016	0,011	0,0071	0,0066
LiI	1,06	1,32	1,68	1,99

ных в нем азота и кислорода, химически активных по отношению к амальгаме Li, затем насыщали осушенным аргоном. Содержание воды в пиридиновом растворе KI во всех случаях не превышало 0,01 % мас., что контролировалось потенциометрическим титрованием по Фишеру.

Амальгаму Li готовили растворением металлического Li чистой 99,9 % в очищенной ртути и вводили, как и раствор KI в Ru, в герметичный стеклянный термостатируемый реактор с пропеллерной мешалкой, при этом был исключен контакт амальгамы и раствора с атмосферной влагой. Предварительно реактор длительное время продували осушенным аргоном. Интенсивное перемешивание системы обеспечивало быстрое (в течение 1-й минуты контактирования фаз) достижение равновесного состояния. В пробах амальгамы и раствора определяли содержание обменивающихся металлов с помощью пламенного спектрофотометра «Flarho-4» и атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-1. Найденные концентрации использовали для расчета коэффициента разделения элементов, который в данном случае совпадает с концентрационной константой равновесия, по формуле [2]

$$\alpha = K_p = \frac{[LiI][K(Hg)_n]}{[KI][Li(Hg)_n]} \quad (2)$$

Предварительно устанавливали растворимость иодидов K и Li в безводном Ru в широком интервале температуры (табл. 1). Иодид Li сушили в условиях, аналогичных описанным выше. Растворимость солей определяли методом изотермического насыщения, причем подход к состоянию равновесия осуществляли как при нагревании, так и при охлаждении системы.

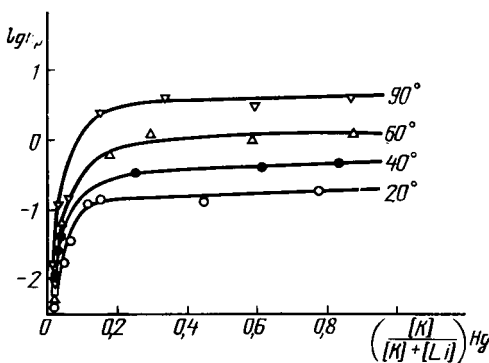
Данные о растворимости KI удовлетворительно согласуются с литературными: 0,016 моль/л при 10° [8]; в случае LiI имеется некоторое расхождение с данными Л. А. Смирновой [5] — 2,00 моль/л при 19,5°.

Таким образом, низкая растворимость KI в Ru ограничивает общее количество K в равновесной системе. Этим предопределялась методика проведения экспериментов —

Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость  $K_p$  обмена Li—K в амальгамно-пиридиновой системе

	20°	40°	60°	90°
$K_p$	0,13	0,38	1,00	3,93
$\lg K_p$	-0,886	-0,420	0	0,594

Зависимость  $K_p$  от мольной доли калия в смешанной амальгаме.

варьируемыми параметрами являлись концентрация амальгамы Li и температура, а раствор KI в Ru имел фиксированную концентрацию, соответствующую насыщению при комнатной температуре. Во время нагревания амальгамно-пиридиновой системы до 90° кристаллизация иодида калия (вследствие отрицательного температурного коэффициента растворимости) не наблюдалась, поскольку его равновесные концентрации в растворе во всех случаях находились в пределах гомогенности системы.

На рисунке представлены изотермы константы равновесия  $K_p$  реакции элементарного обмена при 20, 40, 60 и 90° в зависимости от мольной доли K в смешанной амальгаме. Излом изотерм качественно соответствует описанному ранее [3] явлению концентрационной инверсии  $K_p$  обмена Li—K и Li—Ca в амальгамно-диметилформамидной системе, наиболее вероятной причиной которого признано образование в амальгаме смешанных интерметаллидов сложного состава. Установление аналогичной зависимости в амальгамно-пиридиновой системе может указывать на универсальность этого явления.

Анализ приведенных изотерм позволяет сделать вывод о температурной инверсии  $K_p$  при 60°, т. е. выше и ниже этой температуры направленность элементарного обмена Li—K в амальгамно-пиридиновой системе противоположная.

О температурной зависимости  $K_p$  для одного из экспериментов, при котором исходная концентрация амальгамы Li наименьшая — 0,005 моль/л (при концентрации KI в Ru 0,016 моль/л), и, следовательно, рассчитанная концентрационная  $K_p$  максимально приближена к термодинамической константе равновесия, можно судить по данным табл. 2. Отсюда вывод: реакция обмена эндотермична, а ее тепловой эффект, рассчитанный по уравнению Вант-Гоффа, равен —43,5 кДж/моль.

Полярнографические потенциалы полуволн  $E_{1/2}$  восстановления  $Li^+$  и  $K^+$  в Ru равны соответственно —2,17 и —1,91 В [6]. Столь высокое значение  $\Delta E_{1/2}$  (0,26В) ставит Ru в один ряд с диметилформамидом, диметилсульфоксидом, диметилацетамидом (0,26—0,34 В) и может свидетельствовать [1] о более сильной сольватации иона  $Li^+$ , чем ионов других щелочных металлов в

этих растворителях в отличие, например, от ацетонитрила (0,01 В) [7] и пропиленкарбоната (0,036 В) [9].  $K_p$  элементного обмена, рассчитанная по известной формуле [4] на

основе значений потенциалов полуоволн в пиридине, равна  $2,5 \cdot 10^4$  и значительно отличается от экспериментальных данных, что характерно и для других систем [2, 3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов С. И., Поваров Ю. М. Химические источники тока с электролитами на основе органических растворителей. — Электрохимия, т. 9 (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1974, с. 46—153. — 2. Иванов С. А., Князев Д. А., Клинский Г. Д. Обмен магний — кальций в системе амальгама-диметилформамидный раствор. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 4, с. 172—175. — 3. Князев Д. А., Клинский Г. Д., Доброневская З. П., Демин С. В. Измерение констант скорости и равновесия реакций элементного обмена в амальгамно-диметилформамидных системах. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 4, с. 206—212. — 4. Константи-

нов Б. П., Алимова И. А. Амальгамный обмен между K—Na. — ЖПХ, 1962, т. 35, № 9, с. 1908—1916. — 5. Смирнова Л. А. Растворимость иодистого лития в пиридине. — ЖНХ, 1978, т. 23, № 9, с. 2555—2556. — 6. Broadhead J., Elving P. J. — Anal. Chem., 1969, vol. 41, N 13, p. 1814—1818. — 7. Koltzoff I. M., Coetzee J. F. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, N 4, p. 870—874. — 8. Laszczynski S. — Berichte, 1894, Bd. 27, N 3, S. 2285—2288. — 9. Matsuura N., Umemoto K., Waki M., Takeuchi Z., Omoto M. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, vol. 47, N 4, p. 806—812.  
*Статья поступила 7 декабря 1984 г.*

#### SUMMARY

Element exchange in the system lithium amalgam—KI solution in pyridine has been studied. Equilibrium constant ( $C_e$ ) isotherms under 20, 40, 60 and 90 °C have been constructed. They prove the existence of both concentration and temperature inversion of  $C_e$  in the given system. Thermal effect of the reaction is  $-43.5$  kJ/mole. Solubility of potassium and lithium iodides in pyridine has been determined by method of isothermic saturation in the interval of 20—75 °C.