

✓ К-14038
П292656

ВЕСТНИК

ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 175

ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1 р. 30 к.



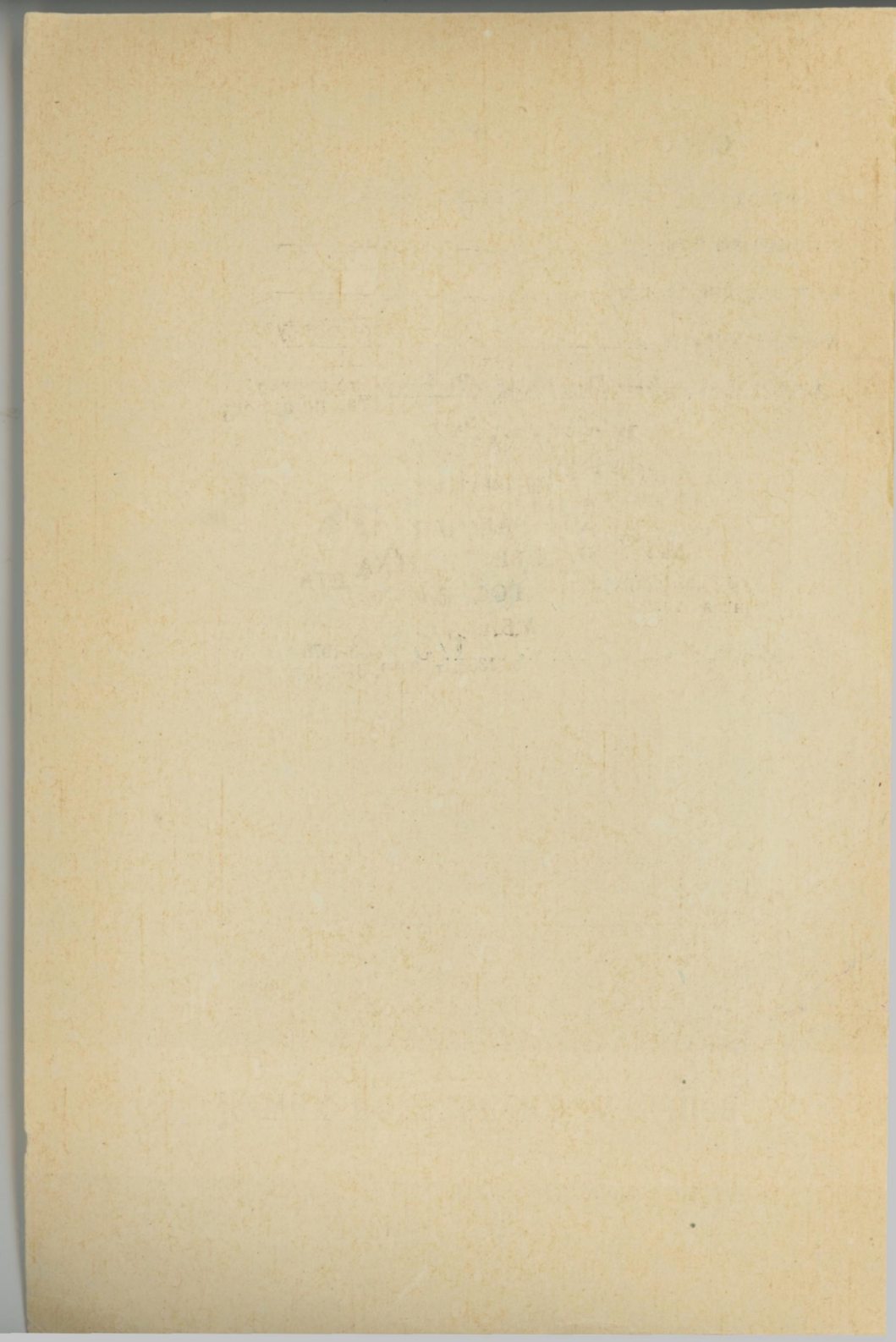
Вестн. Харьк. ун-та, 1978, № 175, 1—114+7.

V.N. Karazin Kharkiv National University



00273904

1



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
№ 175

ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «ВИЩА ШКОЛА»

1978

Вопросы физической химии. Вестн. Харьк. ун-та, № 175. Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, 114+7 с.

Вестник посвящен памяти академика Н. Н. Бекетова. Рассмотрены результаты исследования в области физической химии, комплексообразования, кинетики электродных процессов. Выявлены зависимости физико-химических параметров от строения ароматических систем и их гетероциклических аналогов.

Списки лит. в конце статей.

Редакционная коллегия: А. М. Шкодин (отв. ред.), В. А. Подолянко (отв. секр.), В. В. Александров, Д. Н. Грицан, В. Ф. Лаврушин. Печатается по решению Ученого совета химического факультета от 18 февраля 1977 г.

Адрес редакционной коллегии: 310077, Харьков-77, пл. Дзержинского, 4, госуниверситет, химический факультет, тел. 40-17-73.

Редакция естественнонаучной литературы

**ПРИНЦИП ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ БЕКЕТОВА И ЕГО
ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Харьковский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. А. М. Горького достойно отмечает 150-летие выдающегося деятеля мировой науки Николая Николаевича Бекетова. Изложению и анализу его научного наследия посвящено множество работ прославленной Харьковской химической школы, основателем которой был Н. Н. Бекетов.

Рассмотрим значение одной из идей, внесенных в науку трудами Бекетова, — идеи химического равновесия, частично выражаемой законом действующих масс.

Когда в науке появляется крупная идея, пробуждается интерес к работам, подготовившим почву для данного открытия. Однако иногда в трудах далеких предшественников усматривают не тот смысл, который вкладывали в них сами авторы. Так, другу Лавуазье, Бертолле приписывают мысли о химическом равновесии. Но Бертолле интересовалась идея о том, что состав продукта реакции зависит от количественного соотношения взятых реагентов. Не случайно Н. С. Курнаковым введены в науку понятия бертоллида — фазы переменного состава и дальтонида — вещества постоянного стехиометрического состава. Работы Бертолле вызвали в свое время полемические выступления Пруста, защищавшего важность и общность закона кратных отношения Дальтона.

Еще в середине XVIII в. М. В. Ломоносов рассматривал теплоту реакции как мерилу энергии химического сродства. На этом основывается его метод различения процессов растворения, родственных испарению (например, растворения сахара в воде) и сопровождающихся охлаждением, а также процессов химического взаимодействия (например, растворения цинка в соляной кислоте), сопровождающихся выделением тепла. Следует учитывать, что строгое определение понятия энергии сформировалось в науке лишь в середине XIX века. Даже бессмертное творение Гельмгольца (1847 г.), впервые полноценно

изложившего закон сохранения энергии, носило название «Закон сохранения силы».

Многие химики отмечали, что некоторые реакции протекают не до конца и наступает стадия, когда реагирующие вещества еще не израсходовались полностью, но дальнейшего накопления продукта реакции не наблюдается. Еще Лаплас и Лавуазье, а также Бертолле проводили приближенные оценки тепловых эффектов реакции, допуская наличие какого-то соответствия между силами химического сродства и этими тепловыми эффектами. У Ломоносова связь между теплотой реакции и силами химического сродства мотивировалась ясными и последовательными идеями молекулярно-кинетической теории тепла. Между тем не только Бертолле (1801 г.), но и значительно позднее Карно (1824 г.) и даже Фурье (1826 г.) исходили из представлений о теплоте как теплороде.

Большой труд и осторожность требуются для выяснения зарождения корней новых научных идей, чтобы воссоздаваемая история этих идей не превратилась в причудливую игру воображения изыскателя. В специальной монографии по истории химической термодинамики говорится: «...подготовка к возникновению химической термодинамики протекала в основном в связи с вопросом о мере химического сродства. Уже с конца XVIII — начала XIX в. выделяются два направления — теория химического равновесия и термохимия. Лавуазье наметил, а Бертолле разработал статистические представления о химическом равновесии» [1, с. 213]. Из подобных слов историка науки создается впечатление, что химическая термодинамика возникла примерно на полстолетия раньше термодинамики вообще, до работ Карно, Клаузиуса, Гельмгольца и других, а статистическая теория химических равновесий — на 75 лет раньше зарождения молекулярной статистики. Следует остерегаться подобных неосторожных деклараций. Нередко научные идеи действительно имеют свою предысторию. Иногда высказываются предположения, альтернативные догадки, заключения об особенностях частного явления. Но для развития науки особое значение имеют работы, в которых впервые выявляются новые принципы высокой достоверности и большой общей значимости.

Такой капитальной работой явились исследования Н. Н. Бекетова по вытеснению одних элементов другими, выполненные им в 1859 году. В них принцип химического равновесия получил столь ясное и убедительное выражение, что признание его общей значимости стало неизбежным. Огромная выразительность и убедительность опытов Бекетова связана прежде всего с тем, что он осуществил обратное течение таких известных реакций, как растворение металлов в кислотах и выделение CO_2 при действии кислоты на карбонаты. Сотни лет эти реакции использовались химиками и технологами. Сама мысль о проведении этих реакций в обратном направлении казалась почти

парадоксальной. В 1836 г. Либих само понятие кислоты определял как обозначение вещества, способного водород замещать на металлы.

Опыты Бекетова отличались изяществом и убедительностью благодаря применению в качестве главного реагента газа, ограниченно растворимого в данной жидкости. Простым повышением или понижением давления реакцию удавалось проводить в обоих направлениях.

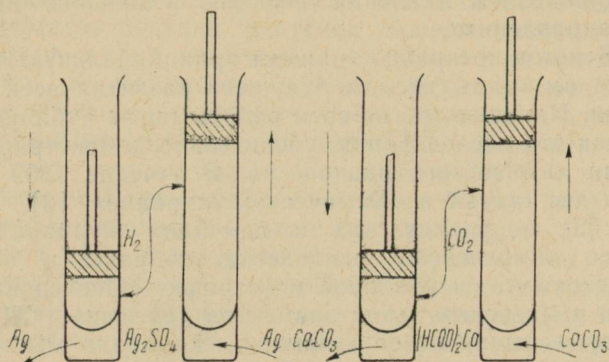
Н. Н. Бекетов прекрасно понимал принципиальную важность сделанного им открытия для будущего развития всей физической химии. Никакие другие свои работы он не публиковал так широко, как эти исследования, убедительно демонстрировавшие проявления химического равновесия. В течение 1859 г. было издано по две статьи в «Химическом журнале» [2], «Горном журнале» [3], во французских и немецких журналах [4—7]. Работы по химическому равновесию собраны и обобщены Н. Н. Бекетовым в специальной монографии «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими» (СПб, 1865).

Некоторые выдающиеся химики высказывали мысли о возможности химических равновесий, однако толковали это как выражение особенностей изучаемых веществ. В других случаях химическое равновесие трактовалось по аналогии с механическим равновесием сил, предположительно действующих в противоположных направлениях между частицами изучаемой системы. Когда работы Н. Н. Бекетова с изумительной ясностью показали химическое равновесие на примере давно известных классических реакций, это заставило многих исследователей изменить отношение к идее химического равновесия. Впервые химическое равновесие предстало как фундаментальный закон химических явлений, имеющий, по-видимому, широкое, а возможно, и общее значение.

Уже на следующий 1860 г. во французском журнале, где была напечатана статья Н. Н. Бекетова, появилась работа П. Фавра, в которой автор, применяя методику Бекетова, изучает явления химического равновесия. А в 1861 г. Д. И. Менделеев с обычной для него ясностью и глубиной говорит о химическом равновесии при образовании и омылении эфиров как о равенстве скоростей встречных реакций [8]. Вскоре идея химического равновесия становится одним из фундаментальных принципов в трактовке Д. И. Менделеевым природы растворов.

Если более ранние работы А. Сент-Клер Девиля по термической диссоциации имели характер исследований взаимодействия веществ с теплотодом, то в 60-х годах XIX в. они достаточно определенно заявили о влиянии температуры на химические равновесия. В 1864 г. К. Бруннер продолжил работы Бекетова по вытеснению металлов водородом из растворов их солей [9]. Большой круг явлений химического равновесия при взаимном обмене ацетатов и хлоридов в растворах исследовал

К. Д. Сушин (1868 г.). Работы Гульдберга и Вааге, вышедшие в 1867 и 1875 гг., способствовали количественному выражению химического равновесия. Авторы убедительно показали количественную определенность и ценность понятия концентрации и его преимущества перед количественно менее определенным понятием действующей массы.



Принцип химического равновесия Бекетова.

Постепенно принцип химического равновесия получает признание и распространение. Появляются обширные и систематические исследования в этой области А. Сент-Клер Девиля, А. Л. Потылицына, П. Д. Хрущева и других исследователей [10].

Следует подчеркнуть, что принцип химического равновесия, т. е. закон обратимости химических реакций, является необходимой предпосылкой, открывающей возможность применения законов термодинамики к химическим явлениям. Классическая термодинамика рассматривает именно и только обратимые переходы, чередования равновесных состояний.

Некоторые авторы излагают термодинамический «вывод» закона действующих масс и основных понятий химического равновесия. Это нельзя истолковать иначе, как недоразумение. Само применение термодинамики к химическим явлениям становится возможным и допустимым только при наличии и доказанности принципа химического равновесия. Нетермодинамическое, экспериментальное или кинетическое доказательство принципа химического равновесия является предпосылкой термодинамической теории этих явлений.

Н. Н. Бекетов, работая в основном со стеклянной аппаратурой, применял газы под повышенным давлением, превосходившим в некоторых опытах 100 атмосфер. Такая работа требовала высокого мастерства экспериментатора. Но техника этих измерений имеет исторический интерес. Мы ограничимся схемой, напоминающей только основную идею знаменательных опытов Бекетова (рисунок).

Сотни лет было известно, что металл растворяется в кислотах, выделяя водород и образуя соль. Н. Н. Бекетов, повышая давление водорода, заставлял металл выпадать в осадок за счет перехода соли в кислоту. Сотни лет было известно, что при действии кислоты на карбонаты выделяется CO_2 . Н. Н. Бекетов, повышая давление CO_2 , заставлял карбонат мирно сосуществовать с кислотой.

Н. Н. Бекетов обратил внимание на то, что повышение давления H_2 или CO_2 увеличивает концентрацию этих газов и это позволяет плавно смещать химическое равновесие. Утверждение принципа химического равновесия имело значение важнейшей и обязательной предпосылки для создания химической термодинамики.

Чтобы сформулировать термодинамическую теорию химического равновесия, необходимо было учесть, что повышение давления газов требует затраты работы. Потребовалось 26 лет, чтобы Вант-Гофф в 1885 г. предложил уравнение изохоры реакции. Этому блестящему достижению Вант-Гоффа предшествовали промежуточные этапы большой научной значимости.

Для последующего развития термодинамики в целом и химической термодинамики в частности большое значение имело введение системы термодинамических потенциалов в работах Ф. Массье [11]. Некоторая абстрактность новых понятий затрудняла и тормозила их применение в научных исследованиях. Поэтому важная роль принадлежит работам Г. Гельмгольца (1881—1883), в которых он на примере термодинамики гальванического элемента с полной ясностью и наглядностью показал, что электрическая энергия элемента получается в результате изменения свободной энергии, а не внутренней энергии системы. В работах изложен физический смысл и ценность понятия свободной энергии, одного из потенциалов Массье. Они способствовали пробуждению интереса к исследованиям Гиббса, в которых теория термодинамических потенциалов рассмотрена подробно и систематически и выявлены преимущества метода термодинамических потенциалов и его применимость к широкому кругу явлений равновесия.

Появлению классических работ Вант-Гоффа предшествовали и способствовали труды Дебрэ (1867—1868 гг.), Горстмана (1869—1873 гг.), в которых количественно прослеживалось влияние температуры на химические равновесия с участием газов и отмечалась аналогия с уравнением Клайперона — Клаузиуса. Исходя из принципа химического равновесия и термодинамических идей Гельмгольца, Вант-Гофф дал количественное выражение для энергии химических реакций и для зависимости от температуры. Данная им трактовка основных понятий термодинамики химических равновесий изложена столь основательно и ясно, что до настоящего времени она приводится в курсах физической химии и химической термодинамики.

Исследуя способы интегрирования уравнения изохоры химической реакции Вант-Гоффа, Нернст открыл те явления, которые известны под названием тепловой теоремы Нернста.

В результате статистической трактовки химического равновесия М. Планк открыл метод сумм состояний, что в свою очередь привело к созданию статистической термодинамики и квантовой химии.

Следовательно, принцип химического равновесия имеет огромное значение в становлении и развитии современной науки.

Легко прослеживается, но не всегда отмечается в литературе влияние идей химической термодинамики в развитии электронной теории металлов и полупроводников на формирование методов квантовой статистики Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна.

Химическая термодинамика могла возникнуть, развиваться и получить значение продуктивнейшего метода в становлении современной науки, опираясь на предварительное надежное обоснование принципа химического равновесия. В этом обосновании очень крупную и, по-видимому, решающую роль сыграли работы Н. Н. Бекетова. Настоящая конференция позволяет напомнить историю этого научного подвига.

Когда в Советском Союзе в двадцатых годах впервые налаживалось производство электрических лампочек накаливания, вольфрам нужной чистоты, допускающей протяжку вольфрамовых волосков, был получен методом Н. Н. Бекетова: действием водорода под давлением на растворы солей вольфрама.

Интерес к изучению свойств индивидуальных веществ при высоких давлениях первоначально развивался под влиянием успехов теплотехники и связан с именами таких выдающихся исследователей, как Ренье, Амага, Тамман, Бриджмен.

Внимание к химическим реакциям под высокими давлениями обуславливалось заметным влиянием трудов Н. Н. Бекетова. Не случайно создатель первого в мире специального института высоких давлений Н. Н. Ипатьев выполнил ряд исследований по выделению металлов действием водорода при высоких давлениях.

Обширные исследования многокомпонентных систем, интересующих химическую промышленность, выполнены под руководством И. Р. Кричевского. Л. Ф. Верещагин, получивший углерод не только в виде алмазов, но и в металлической модификации, разрабатывает проблему получения металлического водорода с помощью давлений до 15 млн. атмосфер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кипнис А. Я. Развитие химической термодинамики в России. М., «Наука», 1964. 210 с.
2. Бекетов Н. Н.— «Хим. журн.», 1859, т. 1, с. 213; т. 2, с. 24.

3. Бекетов Н. Н.—«Горн. журн.», 1859, т. 1, с. 610; т. 3, с. 154.
4. Beketoff N. — «Compt. Rend.», 1859, т. 48, с. 442.
5. Beketoff N. — «Bull. soc. chim. France.», 1859, т. 1, с. 23.
6. Beketoff N. — «Lieb. Ann.», 1859, т. 110, с. 312.
7. Beketoff N. — «J. für prakt. Chem.», 1859, т. 78, с. 315.
8. Менделеев Д. И. Органическая химия. СПб, 1861.
9. Brunner K. — Pogg. Ann., 1864, т. 122, с. 153.
10. Соловьев Ю. И. Очерки по истории физической химии. М., «Наука», 1964. 320 с.
11. Massien F. — Compt Rend., 1869, т. 69, № 858, p. 1057.

УДК 541.13

Н. Е. ХОМУТОВ, д-р хим. наук

РАБОТЫ Н. Н. БЕКЕТОВА И СОВРЕМЕННОЕ УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ СРОДСТВЕ

Н. Н. Бекетов занимался разработкой практически всех важнейших разделов физической химии (термохимии, электрохимии, фотохимии, учения о растворах). Особенно большой интерес он проявил к учению о химическом сродстве [1—10].

Полученные им результаты, высказанные соображения, многие наблюдения не потеряли значения и в настоящее время для теории химического сродства, химического равновесия, кинетики.

Химическое сродство — одно из старейших и одновременно одно из важнейших понятий современной химии. Сам термин дошел до нас из глубокой древности. На разных этапах развития науки в понятие, обозначаемое термином «химическое сродство», вкладывался различный смысл. Эволюция представлений о химическом сродстве кратко описана автором [11, 13—14].

Во второй половине прошлого столетия в связи с бурным развитием химии сильно возрос интерес к проблеме химического сродства. Многие ученые стремились постичь природу химических элементов и их взаимодействия, а также выявить влияние экспериментальных условий на химическое взаимодействие.

С целью разработки проблемы химического сродства Н. Н. Бекетов в 1859—1865 гг. провел обширные исследования взаимного вытеснения одних элементов другими из их химических соединений. В изучении реакции взаимного вытеснения Н. Н. Бекетов видел возможность выяснить влияние таких физических условий, как давление и температура, на течение химических реакций. Он полагал, что, зная эти явления, можно установить общие законы химического взаимодействия.

В качестве главного объекта своих экспериментальных исследований Н. Н. Бекетов выбрал изучение восстановительной способности водорода при обыкновенной температуре, которое практически не было известно в литературе того времени. Он полагал, что в этих исследованиях можно выяснить «металлич-

ность» водорода и его место в ряду других металлов. С помощью водорода представлялось также удобным определить влияние давления на химическое взаимодействие. В гораздо меньшей степени исследованы в работе [3] другие случаи восстановления (кремния — цинком, бария — алюминием и др.).

С целью изучить влияние давления проведены также опыты по взаимодействию углекислоты с растворами солей кальция. Наиболее подробно Н. Н. Бекетов исследовал восстановление серебра и ртути из их солей.

На основе полученных экспериментальных данных Н. Н. Бекетов сделал выводы фундаментального значения:

1. Обыкновенный водород в газообразном состоянии или в растворе может выделять некоторые металлы из растворов солей в кислотах.

2. Это действие водорода зависит от давления газа и от крепости металлического раствора или, другими словами, от химической массы восстанавливающего тела.

Таким образом Н. Н. Бекетов установил характер влияния давления и концентрации компонентов на химическое сродство. Далее он отметил, что некоторые ученые (например, Бунзен) рассматривают сродство как функцию только физических условий. Н. Н. Бекетов считал такую точку зрения неправильной.

Во второй части работы [3] подробно обсуждается природа химического сродства. Н. Н. Бекетов высказывает мысль, что «химическое действие, проявляющееся между малейшими частицами, должно быть в совершенной зависимости от масс и взаимного расстояния этих частиц, т. е. от внутреннего строения материи, которое по преимуществу и определяет химический характер данного элемента» [3, с. 32].

Во второй части работы [3] ученый проводит мысль, что химические взаимодействия зависят как от природы взаимодействующих веществ, так и от физических условий, в которых протекает это взаимодействие. Предложенный В. Гиббсом [15] термодинамический подход в 1876—1878 гг. для оценки направления самопроизвольного течения химических реакций и детально развитая в 1885—1887 гг. Вант-Гоффом [16] количественная термодинамическая теория химического сродства полностью подтвердили эту идею. Согласно Вант-Гоффу, химическое сродство участников реакции в газовой фазе определяется соотношением

$$\text{химическое сродство} = RT \ln K - RT \ln \frac{\prod P_i^{v_i} \text{ продукты}}{\prod P_i^{v_i} \text{ реагенты}}, \quad (1)$$

которое показывает, что сродство зависит от природы реакции и от экспериментальных условий. Первое слагаемое в уравнении (1) характеризует преимущественно природу веществ — участников реакции, а второе — преимущественно экспериментальные условия осуществления реакции. Классический термо-

динамический метод не позволил раскрыть детальную связь между средством и природой реагирующих веществ. Квантостатистическая термодинамика показала, что константа равновесия определяется соотношением

$$K = \frac{\prod (z_i^0)^{\nu_i} \text{ продукты}}{\prod (z_i^0)^{\nu_i} \text{ реагенты}} \exp\left(-\frac{\Delta U_0^0}{RT}\right). \quad (2)$$

Соотношение (2) содержит отношение произведения сумм состояний продуктов к произведению сумм состояний реагентов в стандартных условиях и экспоненциальную функцию от соотношения теплового эффекта реакции при абсолютном нуле к температуре. Суммы состояний в стандартных условиях зависят от температуры, молекулярных масс, моментов инерции и собственных частот колебаний (колебательных постоянных). Два последних типа молекулярных констант зависят в конечном счете от масс атомов, их расстояния и взаимного расположения в молекулах. Это следствие из современной квантостатистической теории химического равновесия и химического средства подтверждает правильность утверждения, высказанного Н. Н. Бекетовым еще в 1865 году.

Из соотношений (1), (2) следует, что важный вклад в величину химического средства вносит величина теплового эффекта реакции ΔU_0^0 при 0 К, представляющая разность энергий атомизации реагентов и продуктов. Энергии атомизации зависят от межатомных расстояний, атомных масс, силовых постоянных. Таким образом квантостатистическая теория химического взаимодействия подтверждает интуитивные предположения Н. Н. Бекетова о важной роли атомных масс и межатомных расстояний в химических соединениях на величины их взаимного средства.

Н. Н. Бекетов в своих исследованиях, и особенно в работе [4], проявляет большой интерес к проблеме избирательности в химических реакциях, в частности к проблеме парного взаимодействия химических элементов. Он считает, что один из главнейших вопросов химии формулируется так: почему каждый элемент при соединении с другим элементом выделяет определенное количество тепла [2, с. 32]? Эта функция попарного взаимодействия элементов ранее химиками называлась избирательным средством. Природа избирательного средства оставалась в центре внимания Н. Н. Бекетова в течение многих лет [9].

В настоящее время наиболее прямым, простым и строгим методом измерения химического средства является метод, основанный на измерении ЭДС химических реакций. Метод ЭДС оказался особенно плодотворным в реакциях вытеснения одних элементов другими. В работах Н. Н. Бекетова многократно повторяется мысль о целесообразности применения измерений

ЭДС для оценки химического сродства. Н. Н. Бекетов почти одновременно с Гиббсом подошел к пониманию правильной связи электрической энергии, создаваемой химической реакцией в гальваническом элементе, и ее химической энергией.

В 1879 г. Н. Н. Бекетов развивает мысль, что обыкновенной формой, в которой выделяется химическая энергия, является динамическое электричество [4]. Легкость, с которой химическое движение проходит по проводнику в виде динамического электричества, перенося на значительное расстояние химическое явление со всеми его характерными признаками, невольно наводит на мысль необыкновенного сходства, если не тождества этих двух форм проявления динамизма в материи [4]. Поясняет эту мысль на примерах работы гальванических элементов, в которых легко протекают химические реакции, практически не идущие при отсутствии контакта металлов. На современном языке это означает, что, по Бекетову, за меру изменения химической энергии системы в ходе реакции следует принять электрическую энергию гальванического элемента, работающего на этой реакции. Для объяснения различий химических элементов и их сродства одного к другому Н. Н. Бекетов обращается к периодической системе элементов Менделеева [10] и делает ряд интересных выводов. Он указывает на необходимость дальнейшего установления связи между взаимным химическим сродством элементов и их положением в периодической системе Д. И. Менделеева.

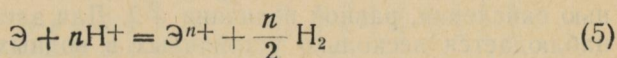
Поставленная Н. Н. Бекетовым проблема химического сродства в реакциях взаимного вытеснения одних элементов другими, ее связь с системой элементов Д. И. Менделеева к настоящему времени может рассматриваться лишь частично решенной. Поэтому она продолжает оставаться актуальной и в настоящее время. Термодинамическая теория дает два важных уравнения, связывающие ЭДС с химическим сродством:

$$\text{химическое сродство} = -\Delta G = nFE, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \text{химическое сродство}}{\partial T} \right)_p = \Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

Уравнение (3) означает, что мерой химического сродства является изменение энергии Гиббса в ходе реакции и ЭДС химической реакции. Уравнение (4) означает, что характер влияния температуры на сродство определяется знаком величины изменения энтропии в ходе реакции или температурным коэффициентом ЭДС. Для одной и той же реакции величина и знак энтропии реакции зависят от соотношения давлений и концентраций компонентов реакций. Следовательно, влияние температуры на химическое сродство может иметь различный характер в зависимости от соотношения давлений и концентраций участников химической реакции. Влияние природы элемен-

тов на химическое сродство в реакциях их взаимного вытеснения в растворах в настоящее время характеризуется положением элементов в ряду стандартных потенциалов. Химическое сродство элементов к ионам водорода или восстановительная способность элементов ΔG в водных растворах связаны с величиной электродных потенциалов E реакций

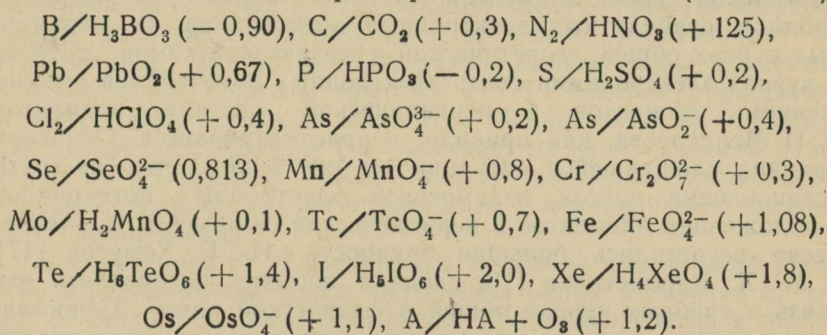


термодинамическим соотношением (3).

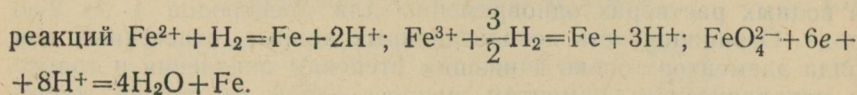
Величина сродства реакции (5) с обратным знаком является также мерой термодинамической способности водорода вытеснять элементы из их окисленных форм в водных растворах. Для оценки термодинамической возможности протекания различных реакций в водных растворах, в том числе взаимного вытеснения одних элементов другими, широко используются таблицы стандартных электродных потенциалов. В современных курсах общей, теоретической и физической химии, а также в курсах электрохимии связь электродных потенциалов с положением элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, как правило, не рассматривается. Основная причина сложившейся ситуации состоит в том, что на пути установления четкой взаимосвязи электродных потенциалов с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева встретились большие трудности. Н. Е. Хомутов [17] и М. Х. Карапетьянц [18] сделали попытку рассмотреть эту связь в учебных курсах общей и физической химии. Сопоставление нормальных и стандартных электродных потенциалов с положением элементов в системе Д. И. Менделеева проводилось неоднократно. В большинстве случаев сопоставление ограничивалось металлами с использованием стандартных электродных потенциалов одно-, двух- и трехвалентных их состояний в водных растворах одновременно для электродов 1- и 2-го рода. Ограниченность использованных данных, отнесенных для ряда элементов только к низшим степеням окисления и только к металлическим элементам, явилось одной из причин, помешавших получить четкие формулировки закономерностей в этой области. Другая причина состоит в том, что сопоставлялись разнотипные электроды. Для неметаллических элементов и некоторых металлов электроды первого рода не реализуются экспериментально из-за необратимости реакции (1) и из-за термодинамической неустойчивости ионов Э^{n+} в растворе.

В данной работе проведено более полное и совершенное сопоставление стандартных электродных потенциалов с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы выражены в виде функции от атомных номеров элементов для

всех семи периодов (рис. 1). На рис. 1 приведены данные как для металлов, так и для неметаллических элементов. Как правило, использован потенциал системы $\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}$, в которой n равно номеру группы в системе Д. И. Менделеева. В тех случаях, когда ион \mathcal{E}^{n+} неустойчив, в водном растворе использован электродный потенциал системы — устойчивое кислородное соединение элемента / \mathcal{E} . Кислородное соединение взято со степенью окисления, равной величине $+2$. Для элементов, у которых наблюдается несколько устойчивых в водных растворах ионов или кислородных соединений с различными степенями окисления, приведено соответственно несколько значений электродных потенциалов. Наибольшее число использованных электродных потенциалов взято из работы [31]. Для ряда элементов в литературе отсутствовали значения стандартных электродных потенциалов. Они были вычислены из термодинамических или электрохимических данных. К их числу относятся следующие системы, потенциалы которых приведены в скобках (в вольтах):



Надписи над точками содержат символ иона или молекулы соединения элемента, которое участвует в электродной реакции. Например, для элемента 26 (железо) приведены три точки Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeO_4^{2-} . Они изображают стандартные потенциалы



В каждой из реакций, для которых приведены стандартные электродные потенциалы, восстановленной формой является элемент в стандартном состоянии, а окисленной формой — его ион или кислородное соединение также в стандартном состоянии. Из рис. 1 видно, что во втором и третьем коротких периодах стандартные потенциалы (и окислительная способность) ионов и соединений монотонно (почти линейно) увеличиваются с возрастанием порядкового номера. Во втором периоде ряд потенциалов заканчивается на кислороде, для которого приведен E^0 реакции $\text{F}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{HF} + \text{O}_2$, в ней участвует кислород со степенью окисления $+2$. Для элементов второго периода —

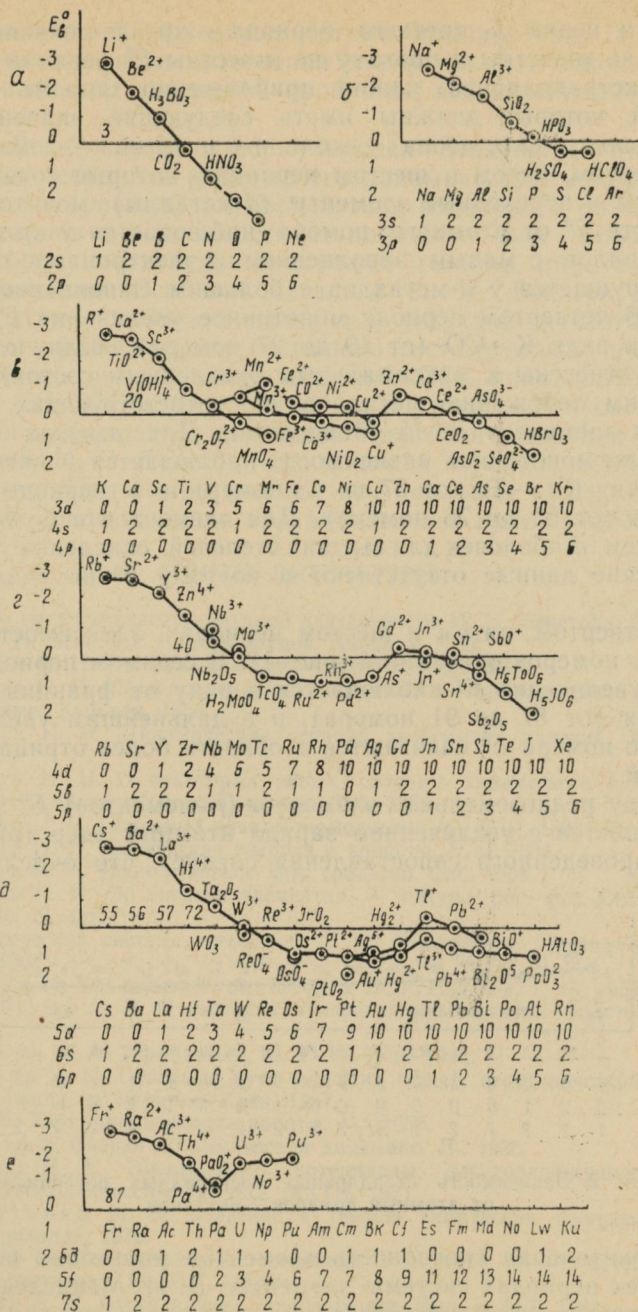


Рис. 1. Зависимость стандартных электродных потенциалов от порядкового номера элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

фтора и неона и третьего периода — аргона окислительные формы не известны и поэтому не известны E^0 реакции (1). Однако экстраполяцией можно приближенно оценить E^0 этих реакций, которые должны иметь следующие значения: для фтора около +3 в, неона — около +4 и аргона — около +2 в. В четвертом, пятом и шестом периодах, которые содержат *sp*-элементы и переходные элементы (*d*-металлы), монотонная зависимость E^0 от атомного номера наблюдается у *sp*-металлов и *d*-металлов с малым заполнением *d*-электронных оболочек. Она нарушается у *d*-металлов с большим заполнением *d*-оболочек. В четвертом периоде монотонное увеличение E^0 наблюдается в ряду К—СО (от 19 до 27 номера), если используемые E^0 отнесены к максимальным окисленным состояниям, отвечающим положению металлов в соответствующих группах системы элементов Д. И. Менделеева. Для высших степеней окисления монотонная зависимость наблюдается в пятом периоде в ряду Rb — Tc (от 37 по 43 номер) и в периоде в ряду Cs — Os (от 55 до 76 номера). Для элементов с большим заполнением *d*-оболочек для высших степеней окисления термодинамические данные отсутствуют и поэтому E^0 не удалось вычислить.

В четвертом, пятом и шестом периодах зависимости E^0 от атомных номеров однотипны (рис. 1). В седьмом периоде монотонное увеличение E^0 наблюдается в ряду от франция до протактиния (от 87 до 91 номера), и с дальнейшим увеличением атомного номера E^0 сдвигаются в область более отрицательных значений.

В ряду редкоземельных элементов (*f*-элементов) E^0 монотонно изменяется с увеличением заряда атомных ядер (рис. 2).

Из проведенного сопоставления следует, что окислительно-

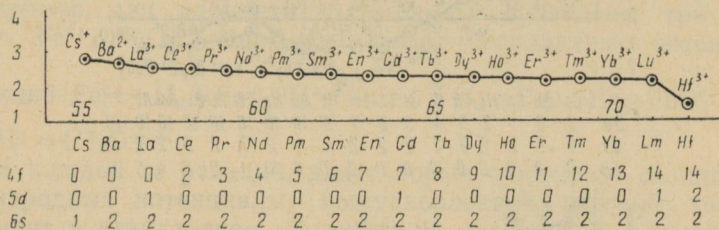


Рис. 2. Зависимость стандартных электродных потенциалов от атомных номеров *f*-металлов.

восстановительная способность элементов монотонно изменяется во всех периодах системы элементов Д. И. Менделеева, если рассматриваются равновесия $\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}$, где *n* равно номеру группы, в которой находится элемент. Установленные закономерности в зависимостях E^0 от зарядов атомных ядер элементов одновре-

менно являются и закономерностями стандартного сродства в реакциях взаимного вытеснения элементов. Эти закономерности—важный этап в решении проблемы, поставленной Н. Н. Бекетовым.

Н. Н. Бекетов четко сформулировал понятие обратимости химических реакций и раскрыл его динамическую природу. Он установил, что реакции взаимодействия водорода с растворами солей металлов в зависимости от давления газа могут идти либо в сторону вытеснения водородом металла, либо в обратном направлении. Особенно детально Н. Н. Бекетов изучил взаимодействие карбоната кальция с уксусной кислотой. Он нашел, что к равновесному состоянию системе можно привести двумя путями: либо изменяя давление CO_2 , либо изменяя содержание CH_3COOH . Тем самым он показал, что в состоянии равновесия наблюдается равенство скоростей прямой и обратной реакций. Н. Н. Бекетов ясно понимал ограниченность принципа Бертолле. При этом он указал, что тепловой эффект может быть мерой сродства лишь при абсолютном нуле (-273°).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В память пятидесятилетия научной деятельности Н. Н. Бекетова. Сборник работ Н. Н. Бекетова. Список трудов. Харьков, 1904.
2. Бекетов Н. Н. Речи химика 1862—1903 гг. Спб, 1908.
3. Бекетов Н. Н. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими. Харьков, 1865.
4. Бекетов Н. Н. Динамическая сторона химических явлений. Харьков, 1866.
5. Бекетов Н. Н. О некоторых новых случаях химического сочетания и общие замечания об этих явлениях. Спб, 1853.
6. Бекетов Н. Н. Основные начала термохимии. М., Б. м. 1890.
7. Бекетов Н. Н. Химическая энергия в природе. Б. м. 1894.
8. Бекетов Н. Н. Избирательное хим. сродство. Спб, 1888.
9. Бекетов Н. Н. Об энергии элементов. — «Журн. рос. физ.-хим. о-ва», 1908, т. 40, № 451.
10. О периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Научное обозрение. П., 1902.
11. Хомутов Н. Е. Сродство химическое в БСЭ. Изд. 2-е, т. 40, 1957, 390 с.
12. Потеялицын А. Л. О способах измерения химического сродства. Спб, 1888.
13. Каблуков И. А. Термохимия. М. Г. Н. Т. И. 1931.
14. Турченко Я. И. Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине. Киев, 1957.
15. Гиббс В. Термодинамические работы. М., 1950.
16. Вант Гофф. Очерки по химической динамике. Л., 1936.
17. Хомутов Н. Е. Электродные потенциалы, электродвижущие силы и химические равновесия. М., Изд. МХТИ, 1971.
18. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., «Высшая школа», 1970.
19. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
20. Хомутов Н. Е. Итоги науки. Электрохимия. Вып. 1, № 7, 1964.

**СООТНОШЕНИЕ ОБЪЕМНОГО И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРИНЦИПА
В ТВОРЧЕСТВЕ Н. Н. БЕКЕТОВА**

1. Известно, что для первой половины прошлого века в области изучения физико-химических свойств вещества господствовала система, опирающаяся в основном на пространственные представления. При этом важнейшим свойством, доступным наиболее широким по масштабам измерениям, являлся объем (плотность). Именно на этом пути в области исследования газов были достигнуты наиболее значительные результаты, позволившие сформулировать основы атомно-молекулярной теории (законы Авогадро и Гей — Люссака).

Однако последующее распределение объемно-плотностных исследований на конденсированные фазы показало, что в этом случае никаких более или менее общих выводов достичь не удается. Удавалось получить лишь более или менее ограниченные аддитивные или корреляционные соотношения между отдельными соединениями исходных элементов или в ряду гомологов.

Все это способствовало развитию критического отношения к возможностям и перспективам такого рода исследований, сомнению в их возможности решать фундаментальные вопросы природы вещества. В целом можно говорить, таким образом, о своеобразном кризисе упрощенных пространственных представлений.

Этот кризис усугубляется еще и тем обстоятельством, что к концу первой половины прошлого столетия было полностью опровергнуто представление о теплороде. Последнее, как известно, позволяло в какой-то мере рассматривать тепловые явления в рамках объемно-пространственной схемы, поскольку объем теплородной оболочки определял одновременно плотность тела и его теплосодержание.

Начало научной деятельности Н. Н. Бекетова относится к периоду перелома — времени, когда старая объемно-статическая система взглядов полностью себя исчерпала. В то же время динамические представления еще не получили, по крайней мере в химии, должного развития.

2. Н. Н. Бекетов принадлежал к молодой русской физико-химической школе. Представители этой школы, заявившие о себе уже в 50-е годы рядом важных и оригинальных работ, прямо начали с отрицания упрощенных статических взглядов на вещество. Крупнейший представитель русской физико-химической школы Д. И. Менделеев в своей магистерской диссертации «Удельные объемы» критически оценивает попытки построения формальных математических соотношений между объема-

ми или плотностями твердых и жидких тел и их составом. Д. И. Менделеев как химик-неорганик стремится найти выход из кризиса объемно-статических представлений на пути поисков сопоставления связи между закономерностями в плотностях или объемах, с одной стороны, и химическими свойствами элементов, образующих соединения, — с другой. Таким образом, закономерности изменения объемов по ряду соединений становились интересными не сами по себе, а как критерий сходства или различия химических соединений или элементов. Именно на этом пути великий ученый открывает позднее Периодический закон, обходя, однако, вопрос о связи структуры и свойств и не опираясь ни на какие модели.

З. Н. Н. Бекетов, как физикохимик по преимуществу, избрал с самого начала иное направление, опирающееся на физическую модель, основным моментом которого следует считать введение кроме понятия объема еще и массы *. Важность массы атомов и молекул как коренного свойства вещества особенно подчеркивалась представителями русской физико-химической школы. Масса атомов как критерий сопоставления рядов сходных элементов легла в основу периодической зависимости, открытой Менделеевым. Тем не менее для Бекетова представление о массе было главным понятием, определившим возможность перехода от статической картины химических представлений к более совершенной — динамической. Действительно, тесная связь массы со скоростью движения частиц позволила Бекетову построить модель, объясняющую связь реакционной способности и массы реагирующих атомов с помощью представления об *элементарном движении*.

Эта последняя концепция имеет исключительно важное значение для развития основных физико-химических идей и может рассматриваться как важный этап перехода от статической картины химических явлений к динамической. Бекетов одним из первых попытался построить модель физико-химических явлений, опираясь не только на размеры и расстояния частиц, но и на их взаимное перемещение, характер внутреннего движения.

Введение представления об элементарном движении представляет собой, несомненно, своеобразное продолжение и развитие ломоносовской традиции в трудах русской школы химиков. Бекетов хорошо знал и высоко ценил труды М. В. Ломоносова и поэтому идеи об элементарном движении могут рассматриваться как своеобразное возрождение на новой основе представлений Ломоносова о корпускулярном движении, определяющем все разнообразие физико-химических превращений вещества.

* Н. Н. Бекетов. Избранные произведения по физической химии. Сб. под ред. Н. А. Измайлова. Харьков, Изд-во при Харьк. ун-те, 1955.

4. Бекетов не ограничился простой формулировкой нового понятия, но стремился найти способ его опытного обоснования и измерения. Именно в этой связи он обращается к рассмотрению термохимических данных. Термохимия, ставшая позднее основным научным направлением Бекетова, уже в его докторской диссертации (1865 г.) представляла собой не только метод исследования вещества. Тепловые эффекты здесь были впервые использованы для выяснения проблемы связи строения и реакционной способности веществ. Созданная ученым модель позволяла установить связь между изменением объема в процессе превращения и тепловым эффектом. Здесь с помощью еще несовершенной модели удалось перекинуть мост между двумя типами свойств — объемным и энергетическим.

В последующих своих работах Бекетов продолжает развивать и усовершенствовать представление об элементарном движении. Стремясь избежать односторонности и схематизма, он во всех случаях подчеркивает ограниченность принятой модели, невозможность с ее помощью объяснить все особенности химического превращения (в частности, избирательное сродство). Именно поэтому особенно интересным представляются его указания на тесную связь элементарного движения с электричеством, сделанные им в 1879 году.

5. Рассматривая судьбу представления об объеме в истории физической химии, следует отметить его различную роль в определенных эпохи. Так, в период господства статических пространственных представлений объем был основным физико-химическим свойством, на которое опирались все теоретические концепции о структуре вещества. При этом существовала надежда с помощью измерения объема не только установить особенности структуры веществ, но и связать структуру со свойствами, поскольку в простейшем случае сближение атомов и большая плотность должны служить указанием на большую силу взаимодействия, следовательно, на инертность вещества в химическом отношении, и наоборот.

Развитие динамических представлений о веществе показало, что такой взгляд на объем слишком упрощенный. Объем при всей своей наглядности как физико-химическое свойство чрезвычайно сложен. Если речь идет о макрообъеме, объем сложнейшим образом связан как со структурой вещества (молекул или кристаллов), так и с его реакционной способностью. Объемный параметр как характеристика сродства очень мало чувствителен, но и требует для своего применения соблюдения ряда специфических условий (сохранения неизменными внутренней энергии и энтропии). Таким образом, в ходе развития физической химии выяснилось, что гораздо более конструктивным свойством в плане исследования физико-химических процессов может быть энергия. Именно энергетические параметры (тепловые эффекты, ЭДС, давление и др.) стали основой

развития физической химии во второй половине прошлого века. На этой основе получила развитие и термодинамическая картина химических явлений.

В плане рассматриваемого здесь вопроса указанный переход можно обосновать как смену системы представлений, опирающихся на пространственно-статическую схему, в основе которой лежит динамический принцип.

Подобный переход, как нам кажется, имеет параллели в истории науки и представляет собой аспект имевших место в прошлом смен конкурирующих картин природы. Речь идет о картезианской и ньютоновой картинах мира. Действительно, можно обнаружить глубокую аналогию между представлениями Декарта о близкодействии и упоминавшейся пространственной системой описания физико-химических процессов. Здесь в основе лежит представление о форме частиц, находящихся в соприкосновении друг с другом. Этой картине противопоставит ньютоновская система, опирающаяся на идею далекодействия и силового взаимодействия, что имеет явную аналогию в энергетической системе описания физико-химических явлений.

Таким образом, тот перелом в подходе к изучению физико-химических процессов, который произошел в середине прошлого столетия, имеет глубокие корни в сфере общих методологических принципов естествознания. Н. Н. Бекетов, как ученый-мыслитель, один из первых понял необходимость такого перелома и своими трудами в значительной степени способствовал переходу физической химии и всего учения о веществе на новые рубежи.

УДК 541.13

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук

РОЛЬ ИДЕЙ Н. Н. БЕКЕТОВА В ФОРМИРОВАНИИ ОСНОВ ЭЛЕКТРОДИКИ И СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Прошло более 120 лет с тех пор, как 28-летний Н. Н. Бекетов прибыл из Петербурга в Харьковский университет и полный сил, энергии и творческих замыслов начал работу на кафедре химии. Несмотря на трудности, большая научная, педагогическая и общественно-просветительская деятельность Бекетова с каждым годом приобретала все более широкий размах и слава о ней распространилась по всей стране. Замечательные результаты 32-летней активной всесторонней деятельности Бекетова в Харьковском университете освещены в работах [1—5].

С 1864 г. Бекетов начал чтение курса лекций по физической химии для студентов созданного им физико-химического отделения в Харьковском университете, т. е. за двадцать с лишним

лет до того, как этот предмет стал преподаваться за границей, написал первый учебник по этому курсу. Бекетов не просто возродил созданную гением Ломоносова в 1751—1752 гг. физическую химию, он заложил прочный фундамент современной физической химии, оставив нам богатое научное наследие и глубокие идеи, некоторые из них впоследствии стали зародышами новых научных направлений.

Бекетов внес выдающийся вклад во все важнейшие разделы создаваемой им новой науки. Над курсом лекций по физической химии он работал более двадцати лет. В вышедшей в 1886 г. книге «Физико-химия» основательно и глубоко рассмотрены последние достижения во всех областях этой науки, включая и оригинальные результаты собственных исследований.

Всесторонне обсуждены Бекетовым в этой книге и электрохимические проблемы: «Связь между химическим процессом и электрическими явлениями» и «Действие электричества на химические соединения». Сам факт включения этих вопросов в круг рассматриваемых в курсе «Физико-химия» проблем свидетельствует о том, что Бекетов считал их фундаментальными вопросами электрохимии, а их формулировка красноречиво говорит о четкой и ясной позиции его в этих вопросах.

Оценивая роль Бекетова в решении этих проблем, необходимо иметь в виду, что электрохимия в то время была еще в начальной стадии развития, еще шел спор о механизме возникновения тока в электрохимических системах, причем господствующей была «теория соприкосновения».

Известно, что в споре между Гальвани и Вольта по вопросу о месте и источнике возникновения электричества в знаменитом опыте Гальвани с лягушкой участвовали многие ученые. Вольта целым рядом своих опытов сумел убедить почти всех в справедливости своей «теории соприкосновения» и она фактически стала общепринятой. Однако Бекетов считал, что «...в настоящее время теория Вольты должна уступить место другой теории. При более тщательном исследовании оказалось, что Вольта и Гальвани дали неправильное объяснение подмеченным ими явлениям. Мы здесь разумеем химическую теорию» [6, с. 176].

Развивая эту мысль, Бекетов приходит к выводу, что «... причина тока есть химический процесс. Раз есть химическое действие, является ток, нет его — нет и тока. Таким образом, по химической теории причина электрического тока заключается не в прикосновении двух разнородных металлов, а в химическом действии одних тел на другие, такой химический процесс есть причина тока» [6, с. 176].

Критикуя сторонников «контакта», к которым принадлежало большинство немецких ученых, не признававших химической теории, Бекетов указывал: «Придерживаясь теории контакта, немецкие ученые как бы не замечают того противоречия

с законом эквивалентности сил, какое при этом происходит. С их точки зрения выходит, что от простого соприкосновения, т. е. из ничего, выходит сила, могущая производить работу, причем эту силу мы можем увеличивать до бесконечности без всякой с нашей стороны затраты, так как для этого стоит только увеличить поверхности соприкасающихся металлов» [6, с. 177]. Подчеркивая далее, что «силы, подобно материи, не творятся и не пропадают, а только видоизменяются», он правильно, материалистически обосновывал свою критику». «Чтобы получить новую силу, нужно затратить какую-либо другую силу, эквивалентную первой. Электричество, как энергия, должно подчиняться тому же закону. Из существующих теорий только химическая теория удовлетворяет закону сохранения сил» [6, с. 178].

Позиция Бекетова в вопросе о причинах возникновения электрического тока и источнике электрической энергии была поддержана многими учеными. Это обстоятельство способствовало дальнейшему прогрессу наших знаний в области электрохимии и привело впоследствии к формированию новой науки — электродики, занимающейся изучением химии электродных процессов.

В разделах «Действие электричества на химические соединения» и «Закон Фарадея» Бекетов приводит много интересных фактов и оригинальных трактовок, он отмечает и придает большое значение тому факту, что электричество вызывает такие реакции, которые при обыкновенных условиях не идут; представляют интерес его взгляды на механизм электролитических процессов.

Крен электрохимии в сторону электродики, начавшийся в послебекетовский период, обусловлен непрерывным расширением области ее практического применения и необходимостью дальнейшего совершенствования электрометаллургии, гальванотехники, электрохимической размерной обработки металлов, защиты металлов от коррозии, электросинтеза, хемотроники, электрохимических методов анализа и контроля. Без преувеличения можно сказать, что в настоящее время электродика стала основой дальнейшего научно-технического прогресса в ряде областей промышленности и техники.

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений новейшей электродики является электрохимическая кинетика, изучающая механизм и скорости электродных процессов на границе между ионными системами и металлами или полупроводниками (электродами) и закономерности, которым они подчиняются.

Проявляя большой интерес к энергетической стороне химических превращений, Бекетов много внимания уделил термохимическим исследованиям, в основе которых лежало изучение прочности химических соединений.

Эти исследования привлекали внимание Бекетова потому, что термохимия, по его словам, позволяет «изучить условия, при которых внешняя энергия переходит в химическую». А последняя, по мнению Бекетова, отличается от других форм энергии тем, что ее нельзя ничем иным, кроме химических реакций, обнаружить и удалить. «Нужно изучить, — говорит он, — какие условия способствуют переходу света, теплоты, электричества в химическую энергию, как и обратно, т. е. выделение всех этих родов сил при химических процессах» [6, с. 228].

Вопросы термохимии в «Физико-химии» разработаны Бекетовым глубоко и основательно. В разделах, посвященных термохимическим проблемам, красной нитью проходит его концепция о связи между электрическими и термохимическими явлениями. Он подробно разбирает условия проведения реакций, при которых «выделение энергии может проявляться в виде тока или в виде теплоты, смотря чему благоприятствует условие реакции» [6, с. 179].

Здесь Бекетов вплотную подошел к вопросу о тепловых эффектах электрохимических процессов. Об этом говорит и заголовков одного из разделов его курса физико-химии «Эквивалентность между током и термохимическими явлениями, происходящими в батарее».

Однако в то время электрохимия еще не готова была решать подобные задачи. Предпринимались лишь отдельные попытки изучения электрохимических систем методами термохимии.

Автором настоящего сообщения совместно с сотрудниками лаборатории электродных процессов Института химии Харьковского университета А. М. Булгаковой, Г. Л. Шатровским, В. И. Лариным и др. была установлена возможность ориентировочной оценки тепловых эффектов электродных процессов на основе экспериментально измеряемых величин температурных скачков ΔT_0 , возникающих на границе раздела электрод — раствор, и создана установка для автоматической регистрации изменения их во времени.

Кривые изменения локальной температуры T_0 у поверхности электродов в процессе электролиза подобны кривым нагревания в термографии. Однако температура системы в последнем случае изменяется в результате подвода тепла извне и за счет тепловых эффектов физико-химических превращений в системе, возникающих в результате нагревания, а изменения температуры в приэлектродной зоне обусловлены тепловыми эффектами электродных реакций. Такие автоматически записанные кривые $\Delta T_0 - t$ или $T_0 - t$ были названы нами электротермограммами, а новый метод исследования — электротермографией.

По площади, ограниченной кривой $\Delta T - t$, осью времени и ординатами, соответствующими началу и концу изучаемого процесса, можно оценить величину суммарного теплового эф-

фекта электродного процесса. Оценка величины теплового эффекта может быть выполнена также по наклону электротермограмм, построенных в координатах $\Delta T - \sqrt{t}$, где t — время электролиза. Была сделана попытка установить аналитический вид временной зависимости температуры электрода, получить расчетные формулы, с помощью которых можно производить расчеты тепловых эффектов по электротермограммам без предварительного моделирования.

Вместе с тем измерение истинной локальной температуры в приэлектродной зоне, а также ее изменений в процессе электролиза (температурных эффектов) представляет и самостоятельный интерес. В нашей лаборатории проведены электротермографические исследования как катодных, так и анодных процессов для различных электродных систем; результаты их изложены в монографии [7].

В последнее время метод электротермографии привлек внимание многих исследователей в нашей стране и за рубежом. Несомненно, что его совершенствование, накопление экспериментального материала и его теоретический анализ будут способствовать дальнейшему развитию электродики и ее практических приложений.

Одним из наиболее известных и важных трудов Бекетова является его докторская диссертация «Исследование явлений вытеснения одних элементов другими», которую он успешно защитил в 1865 году. В этой работе, поражающей богатством идей и обилием фактов, Бекетов рассматривает весьма важные вопросы общей и физической химии, в том числе и вопрос о связи химических превращений с тепловыми явлениями. Он показал, что водород, обладая восстановительными свойствами, способен вытеснять многие металлы из растворов их солей, а действие газа пропорционально давлению или массе; обосновал теоретически условия вытеснения элементов более тяжелых более легкими; открыл алюмотермический метод получения металлов и термохимически обосновал его; установил вытеснительный ряд активности металлов, с которым полностью совпал предложенный в 1892 г. Тамманом и Нернстом электрохимический ряд металлов.

Диссертация Бекетова, впервые напечатанная отдельным изданием в 1865 г. (Харьков), сразу обратила на себя внимание ученых. Многие из высказанного в ней не потеряло своего значения и до настоящего времени.

Основываясь на установленных Бекетовым закономерностях, можно допустить, что реакция вытеснения металлов водородом может иметь место и при электролизе водных растворов некоторых солей.

Известно, что при невысоких скоростях электролиза осаждение металла происходит обычно в результате непосредственно катодного восстановления гидратированных ионов металлов

или их комплексов и включения адатомов на вакантное место кристаллической поверхности. В этом случае при прочих благоприятных условиях обычно образуется монолитный осадок металла.

Однако при предельных или более высоких плотностях тока, когда на катоде выделяется не только металл, но и водород, причем последний, диффундируя от поверхности электрода вглубь раствора и находясь в активном состоянии, может восстанавливать частицы, находящиеся за пределами плотной части двойного электрического слоя. Образовавшиеся зародыши новой фазы или их конгломераты электрофоретически переносятся к катоду, в этом случае катодный осадок получается рыхлым вследствие нарушения нормальных условий электрокристаллизации металла [8].

Вероятно, только этим можно объяснить установленный многими учеными факт, что и при предельном токе образование рыхлого дисперсного отложения металла происходит не сразу после включения тока: вначале на катоде выделяется плотный осадок и только по истечении времени τ («переходное время») осаждается металл в некомпактной форме.

Следует отметить, что при электроосаждении металлов в качестве такого промежуточного восстановителя может выступать не только водород, но и другие электрохимически генерируемые вещества.

Так, в нашей лаборатории Д. С. Шун, Г. В. Пенцовой и др. было показано, что невозможность электролитического выделения плотных слоев свинца, кадмия, меди и других металлов из растворов нитратов связана с участием в процессе осаждения металла медиаторов-восстановителей (NO_2^- , N_2H_4 , NH_2OH и др.), образующихся в результате катодного восстановления NO_3^- ионов [7—11].

Н. Н. Бекетов был не только крупной фигурой в науке, но и выдающимся учителем. Мы не можем назвать другого ученого Харьковского университета, современника Бекетова, который воспитал бы столько крупных ученых. Третье и четвертое поколения химиков, работающие ныне в Харьковском университете после Н. Н. Бекетова, законно гордятся тем, что основы современной физической химии были заложены им в нашем университете, и делают все возможное, чтобы внести свой сильный вклад в разработку актуальных проблем этой науки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измайлов Н. А. Руководство по физической химии. «Физико-химия» Н. Н. Бекетова. — Материалы по истории отечественной химии. Изд-во АН СССР, 1950, с. 67.
2. Измайлов Н. А. Академик Н. Н. Бекетов — основоположник современной физической химии. — «Усп. химии», 1952, т. 21, вып. 8, с. 996—1011.

3. Хотинский Е. С. Николай Николаевич Бекетов. — В кн.: Из истории отечественной химии. Харьков, Изд-во при Харьк. ун-те, 1952, с. 5—35.
4. Измайлов Н. А. Развитие физической химии в Харьковском университете за 150 лет его существования. — «Тр. хим. ф-та и Ин-та химии Харьк. ун-та», 1955, т. 13, с. 113—146.
5. Турченко Я. И. Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине. Киев, Изд-во Киевск. ун-та, 1957. 434 с.
6. Бекетов Н. Н. Избранные произведения по физической химии. Харьков, Изд-во при Харьк. ун-те, 1955. 275 с.
7. Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Харьков, Изд-во при Харьк. ун-те, 1974. 144 с. Авт.: Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Г. В. Пенцова, Г. Л. Шатровский.
8. Грицан Д. Н. Исследование процесса электроосаждения порошкообразных металлов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. М., 1958. 24 с.
9. Шун Д. С. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на периодические явления и смачивание при электроосаждении металлов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1963. 16 с.
10. Пенцова Г. В. Исследование влияния дибutilнафталинсульфоната натрия на электроосаждение кадмия и свинца из растворов нитратов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1973. 32 с.
11. Усунення шкідливого впливу NO_3^- -іонів при електроосаженні кадмію за допомогою дибutilнафталінсульфонату натрію. ДАН УРСР, сер. Б, 1971, № 6, с. 543—545. Авт.: Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, В. Д. Калутін, Л. Д. Грицан.

УДК 541.1

В. С. ВЯЗОВКИН, канд. филос. наук

РОЛЬ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПОСТРОЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ КАРТИНЫ ПРИРОДЫ

Отдавая дань научным заслугам Н. Н. Бекетова, нельзя не отметить его философской прозорливости. Гениальный ученый как бы предвидел процесс интеграции естественнонаучного знания, переход химиков от познания отдельных природных явлений к установлению закономерных связей природы. Для химии такой процесс означал прежде всего тесную связь с принципами физики. Не случайно поэтому Н. Н. Бекетов был одним из первых физикохимиков, которые начали «перепахивать» границы между «двумя цветущими полями химии и физики» [1]. Его курсы «Отношение физических и химических явлений между собой» и «Физическая химия», которые он читал более ста лет тому назад в Харьковском университете, стали началом классического этапа в развитии физической химии.

Современная физическая химия как наука, «объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики» [2], представляет собой теоретический фундамент процесса химического познания. Ее принципы и законы служат базисом самых различных форм теоретического знания в химии, в том числе и высшей его формы — химической картины природы.

Химическая картина природы является предельной формой систематизации химического знания. Ее объектом служат не

отдельные химические явления и процессы, а природа в целом, взятая со стороны ее химического содержания. Химическая картина природы есть обобщенное знание химической науки о природе, построенное на основе принципов материалистической философии. Она представляет собой суммирующий взгляд химика-исследователя на природу как бы через призму химических представлений и выступает поэтому как конкретное воплощение его мировоззрения. Такой целостный взгляд на реальный химический мир позволяет раскрыть сущность химической формы движения материи, определить ее место и роль в едином движении объективной реальности. Именно на этом уровне абстракции может быть решена одна из важнейших задач химии — «представить в качестве единого процесса эволюцию веществ неорганической, органической и антропогенной природы» [3].

В этом интегральном теоретическом образе химического мира можно выделить несколько основных аспектов. Во-первых, химическая картина природы формулирует обобщенное знание о том, что представляют собой все природные объекты с точки зрения химии и выделяет при этом основные типы этих объектов. Во-вторых, химическая картина природы содержит в себе знание о происхождении всех выделенных типов природных объектов, их естественной эволюции. В-третьих, она вырабатывает обобщенное представление о строении объектов природы. В-четвертых, она выявляет в наиболее общем виде зависимость химического поведения природных объектов от их строения. Далее, она формулирует наиболее общие закономерности природных процессов как процессов химического движения. И, наконец, химическая картина природы включает в себя наиболее общее знание о специфических объектах, синтезируемых практической деятельностью химика, вносящего значительный вклад в создание «второй природы».

Как форма научного знания химическая картина природы представляет собой достаточно сложную понятийную систему, основными элементами (атомами) которой служат понятия различной степени общности. Прежде всего, в ней используются важнейшие естественнонаучные категории, основную часть которых составляют фундаментальные понятия химии — термины, отражающие самые существенные и общие свойства химических объектов и процессов («химическая связь», «химическое равновесие», «реакционная способность» и т. д.). Кроме того, химическая картина природы оперирует общенаучными понятиями (например, «симметрия», «структура») и философскими категориями.

С помощью связей между указанными понятиями в химической картине природы воплощается научное знание двух уровней — эмпирического и теоретического. Первый включает в себя два вида структурных элементов: статистические науч-

ные факты, не имеющие пока объяснения в рамках существующих теоретических представлений («парадоксальные факты»); эмпирические и полуэмпирические закономерности. Существование данного структурного элемента свидетельствует о несовершенстве современной химической картины природы. Как известно, эмпирические зависимости не имеют достаточного теоретического объяснения, но тем не менее находят довольно широкое распространение в химии, что объясняется рядом причин [4]. Разумеется, из всего обилия эмпирических зависимостей в состав химической картины природы входят лишь самые значительные, обладающие наиболее высокой степенью обобщения (например, уравнение скорости реакции Аррениуса). Кроме того, тенденция ее развития такова, что количество и значение эмпирических закономерностей, входящих в ее структуру, непрерывно уменьшается. В идеальном случае эмпирические зависимости будут «сняты» теориями, раскрывающими сущность явлений соответствующей сферы химической реальности.

Теоретический уровень знания, сконцентрированного в химической картине природы, включает в себя следующие основные структурные элементы: фундаментальные естественнонаучные принципы, лежащие в основе всех теоретических представлений химии; наиболее существенные химические проблемы; научные гипотезы, дающие вероятностное решение этих проблем; основные химические законы и теории, которые могут объединяться в «блоки теорий» — концептуальные системы химии.

В формирование понятийной структуры химической картины природы вносят определенный вклад все отрасли химического знания. Однако физической химии принадлежит в этом процессе особое место, ибо она служит «поставщиком» самых фундаментальных принципов и законов для химической картины природы. Эта особенность объясняется тем, что сам предмет физической химии делает ее теоретические представления наиболее близкими к предельно обобщенному взгляду на химические объекты и процессы, характерному для химической картины. Действительно, с момента своего возникновения физическая химия изучала не только химическую форму движения материи, но и взаимные переходы между химическими процессами, с одной стороны, и механическими, тепловыми, электрическими и т. п. — с другой. Своей целью она ставит выяснение детального механизма химических превращений и стремится к этой цели путем создания теорий, в максимальной степени учитывающих все многообразные факторы реального химического процесса. Именно этот синтетический, целостный взгляд физической химии на объект своего исследования делает ее наиболее фундаментальной отраслью современной теоретической химии.

Все перечисленные структурные компоненты химической картины природы базируются на обобщениях, выдвигаемых

различными разделами физической химии. Прежде всего, химическая картина пользуется для выражения фиксируемого ею знания многими понятиями, содержательное значение которых раскрывается физической химией. Так, смысл понятия «химическая связь» останется не раскрытым в полной мере, если не будут учтены физико-химические представления об энергетических критериях устойчивости системы, а также сведения о типах химических связей. Категория «равновесие», занимающая очень важное место в понятийной структуре химической картины природы, также раскрывается на основе принципов химической термодинамики, одного из важнейших разделов физической химии. Число подобных примеров можно легко увеличить.

Следует отметить, что основные эмпирические зависимости, входящие в структуру химической картины природы, также являются, как правило, результатом физико-химических обобщений. Это связано с тем, что именно эмпирические закономерности физической химии обладают наибольшей степенью обобщения (по сравнению с эмпирическими выводами других разделов химии) и используют параметры, с помощью которых может быть описан любой химический процесс независимо от его конкретной природы.

Наконец, принципы и законы физической химии составляют основное содержание теоретического уровня химической картины природы. Выработка предельно обобщенных представлений о типах природных объектов и их строении, об их химическом поведении и его законах немислима, скажем, без учения об агрегатных состояниях, без законов химической термодинамики и химической кинетики. Поэтому можно без преувеличения сказать, что физическая химия составляет тот теоретический фундамент, на котором строится современная химическая картина природы. Теоретическое достоинство физической химии служит и будет служить в будущем неисчерпаемым источником фундаментальных идей, способных выполнять роль теоретического базиса для развертывания разнообразных систем химического знания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев Ю. И. Об основных этапах и направлениях развития физической химии. — В кн.: Очерки по истории химии. М., АН СССР, 1963, с. 6.
2. Краткая химическая энциклопедия, т. 5. М., «Советская энциклопедия», 1967. 431 с.
3. Жданов Ю. А. Некоторые проблемы химической эволюции. — В кн.: Философские вопросы химии. Ростов н/Д, 1972. 23 с.
4. Добротин Р. Б. Эмпирические соотношения современной химии. М., «Знание», 1974. 12 с.

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Н. Н. БЕКЕТОВА

В с. Алферьевке Пензенской губернии в 66 км от г. Пензы у помещика Пензенской и Саратовской губерний Николая Алексеевича Бекетова и его жены Екатерины Андреевны 31 декабря 1826 г. родился третий сын Николай [1, 2].

Отец Н. Н. Бекетова мичман Балтийского флота Николай Алексеевич Бекетов в 1816 г. в 23-летнем возрасте «... по прошению за болезнью уволен от службы по невыслужению законных пяти лет без всякой награды» [3] и поселился в с. Алферьевке [4] (Новопоселенной Бекетовке) в бассейне р. Хопра [5] — теперь это Телегинский р-н Пензенской области.

Материальное положение помещика Н. А. Бекетова было далеко не блестящим; имение, доставшееся ему от отца Алексея Матвеевича, заложили еще «... в 1817 году в Петербургском опекунском совете... да в Пензенском приказе общественного презрения в 1821 году» [6]. Вследствие этого у отца накопилось много долгов, против него возбуждались судебные дела о «взыскании с мичмана Бекетова денег» [7] (1839—1859). В связи с этим Н. А. Бекетов вынужден был стать совместно «... с почетным гражданином г. Сердобска Шнугиным» [7] питейным откупщиком. В конце концов он потерял свое состояние.

Сыновей отец ориентировал на военную, а не на гражданскую службу, считая ее высокооплачиваемой. Средний брат Андрей, окончивший ранее два курса университета, после двух лет военной службы был уволен по приказу Николая I в запас и снова поступил в университет, окончив его в Казани. Впоследствии он стал видным ученым, ботаником-дарвинистом, академиком. Некоторое время работал в Харьковском университете.

Н. Н. Бекетов обучался сначала дома, потом в 1-й С.-Петербургской гимназии, а затем в 1844 г. поступил на естественный «разряд» Петербургского университета. Тогда вместе с братом Андреем он возглавил «кружок братьев Бекетовых», объединивший прогрессивную молодежь того времени. Среди них были известные писатели Д. В. Григорович, А. Н. Плещеев, Ф. М. Достоевский. Есть сведения о знакомстве Н. Н. Бекетова с Т. Г. Шевченко.

После второго курса Н. Н. Бекетов перевелся в Казанский университет и закончил его в 1849 году. Затем снова возвратился в Петербург, работал в лаборатории знаменитого Н. Н. Зинина и подготовил свою магистерскую диссертацию, которую защитил в 1853 году.

Диссертация «О некоторых новых случаях химического сочетания и общие замечания об этих явлениях» [8] относилась к органической химии, однако имела физико-химическую направленность. Об условиях жизни и работы молодого Бекетова

можно иметь представление из его письма к отцу в 1853 г.: «... с небольшим жалованием (10 руб. в месяц, а впрочем может быть и прибавят) и еще с теми занятиями для журнала я могу без нужды (имея даже под руками лабораторию — это уже роскошь, нравственная потребность) дожидаться места» [5].

В другом письме к отцу он писал: «... хотя это Вам будет и не приятно ... но я имею только одно в виду — остаться в своей колее, потому что, если я могу где-нибудь успеть, так только в ней, а я все-таки еще надеюсь на успех» [5].

С 20 июля 1855 г. он начал работать в Харьковском университете, занимался организацией учебного процесса и вел напряженную научную работу. После заграничной командировки (1858—1859) в 1865 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими», был утвержден в звании профессора и работал потом в Харьковском университете в течение 32-х лет.

Докторская диссертация Н. Н. Бекетова имела существенное значение для развития физической химии. В ней он затронул основные вопросы свойств материи, вопросы химического сродства в связи с физическими свойствами элементов и с атомно-молекулярной механикой [9].

Проводились также опыты по выяснению восстанавливающего действия металлов: цинка в атмосфере водорода на соединения бария, кремния, алюминия; алюминия на соединения бария, кальция, калия, а также и магния на фтористый алюминий.

В качестве главнейших итогов этих исследований можно отметить следующие.

1. Сжатый водород вытесняет металлы из раствора их солей, а «платина более чем давление способствует вытеснению некоторых металлов».

2. Химическое действие газов зависит от давления и в зависимости от величины его может совершаться в обратном направлении (откуда видно, что Бекетов очень близко подошел к вопросу о химических равновесиях).

Установлен «восстановительный ряд металлов» — водород в нем занимает место после свинца и восстанавливает следующие за ним металлы: медь, ртуть, серебро, палладий, золото и платиновые металлы; что цинк, алюминий и магний восстанавливают некоторые металлы из их соединений.

Исключительный интерес представляет теоретическая часть этой работы Н. Н. Бекетова. В ней ученый высказал свою точку зрения на понятие химического состава: «Сродством выражаются только те особенные химические свойства, которые в известной степени независимы от внешних условий и вместе с ними определяют направление химического действия» [9].

Он сформулировал и эмпирическое правило равенства паев

(эквивалентов): «Наиболее прочными оказываются те соединения, в которых вес обоих паев наиболее приближается к единице» [9], например:

AlO	MgO	KO	PbO	AgO
9 : 8	12 : 8	39 : 8	103 : 8	110 : 8
1,12 : 1	1,5 : 1	5 : 1	13 : 1	13,5 : 1

Здесь, как известно, прочность соединения с кислородом уменьшается слева направо — соединение алюминия с кислородом более прочное, чем соединение серебра.

Установленный Бекетовым «вытеснительный ряд металлов» говорит о глубине и правильности его научного предвидения. Использование им алюминия в качестве восстановителя металлов впоследствии нашло большое практическое применение в виде широко известной алюминотермии и металлотермии.

Большая заслуга принадлежит Н. Бекетову в организации осенью 1864 г. физико-химического отделения («разряда») на физико-математическом факультете Харьковского университета. Просуществовало оно до нового реакционного устава 1884 года. Последний выпуск состоялся в 1888 году. Ранее нигде такого отделения не было.

С 1865 г. Н. Н. Бекетов начал систематическое чтение курса, названного им «физико-химия», которое сопровождалось лабораторными занятиями студентов (определение плотности пара, молекулярных весов, спектроскопия и др.). Ни в России, ни на Западе такой курс не читался. Известно, однако, что М. В. Ломоносов впервые читал «Курс истинной физической химии» в 1752—1754 годах. Поэтому с полным правом Н. Н. Бекетова можно считать прямым продолжателем М. В. Ломоносова — он первым после Ломоносова читал курс физической химии.

Впоследствии в 1913 г. профессор Харьковского университета, бывший ученик Н. Н. Бекетова И. П. Осипов, на заседании, посвященном памяти Н. Н. Бекетова, говорил: «Харьковский университет может гордиться тем, что в нем, первом из европейских университетов, благодаря удивительному провидению и глубокой учености преподавателя организовано было систематическое преподавание этого предмета» [10].

Таким образом, в Харьковском университете в середине 60-х гг. XIX в. состоялось окончательное становление и официальное обоснование физической химии как самостоятельной науки. Со временем Н. Н. Бекетов приобрел известность в химических кругах. Вместе с другими профессорами он был инициатором организации «Общества опытных наук» при Харьковском университете. Оно начало существовать в 1872 г. с двумя секциями — физико-химической и медицинской. Через 22 года физико-химическая секция выделилась в самостоятельное «Харьковское общество физико-химических наук», а в настоящее

время — это Харьковское отделение Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева.

В 1870 г. Н. Н. Бекетов начал изучение окисей щелочных металлов, впервые получил их в чистом виде, изучил их термохимические свойства. За эти работы в области термохимии в 1878 г. Бекетов избран в члены-корреспонденты Академии наук, в 1880 г. утвержден в звании заслуженного профессора, а в 1886 г. избран в число академиков С.-Петербургской Академии наук. В 1909 г. он избран почетным членом Чешской Академии наук.

Кроме работ теоретического характера Бекетов не чуждался разработки и решения прикладных вопросов. Например, в 1879 г. он совместно с А. Д. Чирковым разработал способ получения серы из гипса Артемовского (Донбасс) месторождения [11].

Бекетов проводил также большую общественную работу и популяризацию химических знаний в широких слоях населения. Каждую неделю читал в университете общедоступные лекции по химии.

В истории физической химии Н. Н. Бекетов заслуженно занимает почетное место [12].

«Несомненно, — писал впоследствии профессор В. Ф. Тимофеев, — влиянию научного облика Николая Николаевича мы обязаны и тем явлением, что научная деятельность химиков Харькова тем, в противоположность другим университетским городам, главным образом, в области физической химии» [13].

В 1886 г. в Харьковском университете был издан учебник физической химии Н. Н. Бекетова. Он представлял собой литографические записки его лекций и состоял из двух частей. Современные учебники по физической химии по своей структуре в основном близки к структуре «физико-химия» Н. Н. Бекетова, который был оригинальным учебным руководством по этой дисциплине.

В лекциях Н. Н. Бекетов излагал результаты своих работ в данной области, указывал на практическое значение той или иной закономерности и давал примеры из практики (например, о светописи, о теплотах сгорания древесины, о значении спектроскопии для анализов, о свойствах сплавов и др.).

Н. Н. Бекетов придерживался материалистических взглядов, в частности, он говорил, что происходит бесконечное и непрерывное изменение в развитии мира, это — вещественная реальность.

Судя по лекциям, он был всегда осведомлен о достижениях химической науки того времени, во многом опережал современную ему мировую науку. За время существования физико-химического отделения многие ученики Бекетова стали профессорами и научными работниками.

Питомцы физико-химического отделения [14] принимали

участие в становлении и развитии физической химии в Харьковском университете. Особо следует отметить научную и педагогическую деятельность хотя бы некоторых из них.

Осипов И. П. (1858—1918). Научная деятельность его касалась вопросов строения органических соединений [15] и термохимии [16]; один из первых историков химии в Харьковском университете. В течение 27 лет был душой Харьковского общества физико-химических наук [17, 18].

Тимофеев В. Ф. (1858—1923). Вместе с И. П. Осиповым неоднократно поднимал вопрос о восстановлении физико-химического отделения в Харьковском университете, но безуспешно. Удалось только добиться самостоятельной кафедры физической химии, был первым руководителем ее до 1923 г., читал курс истории химии. Научная работа его была направлена на изучение неводных растворов [19, 20]. В течение девяти лет он работал в Киеве (в Политехническом институте, был его директором), в университете вел большую общественную работу, а также способствовал популяризации химии [21], принимал меры для создания в Харькове института физической химии. По поручению Правительства УССР в 1922 г. В. Ф. Тимофеев стал организатором и первым директором Украинского института прикладной химии.

Чернай Н. А. (1849—1914). В лаборатории Н. Н. Бекетова выполнил ряд работ: «О воспламенении газовых смесей (1875 г.) — его магистерская диссертация. Вел педагогическую работу в университете с 1881 г., в Харьковском технологическом институте с 1886 года.

Турбаба Д. П. (1863—1933). С 1894 г. читал курс физической химии в Харьковском университете, в 1897—1898 гг. — термодинамику и физическую химию в Харьковском технологическом институте. Научная работа его относилась к изучению водных растворов [22] и некоторых каталитических превращений [23]. Работал в Томском технологическом институте (1900—1920), Самарском университете (1920—1923) и Симферопольском университете (1923—1933).

Пильчиков Н. Д. (1857—1908). Активно работал в физико-химической секции общества опытных наук. Известны работы его в области электрохимии [17] (1889—1896), а также по химии коллоидов. Его монография «Материалы по вопросу о применении термохимического потенциала к изучению электрохимической механики» издана в 1896 г., был профессором физики в Одесском университете и в Харьковском технологическом институте. Украинский поэт.

Эльтеков А. П. (1846—1894). Под влиянием Н. Н. Бекетова ставил своей целью синтез и исследование свойств новых соединений. В 1884 г. представил в Харьковский университет магистерскую диссертацию [24], после защиты которой совет университета единогласно присудил ему степень доктора химии.

Он установил закономерность, известную как «правило Эльтекова». Был профессором Харьковского университета и Харьковского технологического института, но в них почти не работал вследствие болезненного состояния. Был приглашен А. М. Бултеровым в Петербург, но этим не воспользовался. В Киевском университете был зачислен ординарным профессором в 1891 г., однако вскоре тяжело заболел и умер в Ялте от «грудной чахотки» 7 июля 1894 года. Узнав о смерти А. П. Эльтекова, его бывшие слушатели решили «почтить память своего профессора каким-либо добрым делом в пользу народа». На собранные ими средства была открыта «Библиотека А. П. Эльтекова» в селе Алтыновка Кровелецкого уезда Черниговской губернии (ныне Сумская область, УССР).

Щербачев А. А. (1828—1897). Работал в устроенной им деревенской лаборатории, поддерживая связь с химической лабораторией Харьковского университета. Известны его работы совместно с Н. Н. Бекетовым в области растворов (60-е годы), по кристаллогидратам. В 1887 г. переехал в Петербург, где работал в химической лаборатории Академии наук, которой заведовал Н. Н. Бекетов. В 1894 г. совместно с Н. Н. Бекетовым получил металлический цезий [25].

Хрущов П. Д. (1849—1909). Выдающийся ученый в области физической химии и химической термодинамики. Учился и работал за границей, по возвращении поселился в Харькове и под влиянием Н. Н. Бекетова начал свои исследования в химической лаборатории университета в области физической химии. Однако из-за тесноты помещения и отсутствия необходимых условий организовал в с. Карасевке (недалеко от Харькова) образцовую физико-химическую лабораторию, приспособленную для термохимических работ. Позже он оборудовал ее для работ по электрохимии [26] и для спектральных исследований.

В своей лаборатории П. Д. Хрущов с сотрудниками (А. А. Мартынов, А. П. Ситников, В. П. Пашков, М. Л. Симонов, Г. Е. Тимофеев, А. С. Федоров) выполнили ряд ценных научных работ. С 1889 по 1897 г. он читал в Харьковском университете различные специальные курсы. В 1902 г. вышла в свет его последняя большая экспериментальная работа «Криоскопические исследования» [27].

После переезда в Петербург Н. Н. Бекетов кроме работы в химической лаборатории Академии наук занимался также и педагогической деятельностью, в частности, читал лекции на Высших женских курсах. Большое участие он принимал и в жизни русского физико-химического общества [28]. Был председателем Первого Менделеевского съезда, проходившего в Петербурге с 20 по 30 декабря 1907 г., и почетным председателем Распорядительного комитета Второго Менделеевского съезда.

Начатые термохимические работы в Харькове Н. Н. Бекетов

продолжал и в Петербурге. Кроме того, он занимался также вопросами, которые относились к проблеме сложности атома, возникшими в связи с изучением значений радиоактивности в конце XIX и в начале XX века.

Еще в 1873 г. Н. Н. Бекетов высказал мнение о сложности атомов и возможности превращаемости их, а в 1879 г. он писал о предполагаемом внутреннем строении их [29]. Позже в Петербурге он указывал на возможность разрушения атомов при нахождении для этого «энергичных деятелей», синтеза элементов, т. е. имел в виду процессы, как позднее установила астрофизика, происходящие в космическом пространстве [30—33].

Таким образом, еще в период господства взглядов о неделимости атомов Бекетов высказал противоположные идеи о том, что атомы элементов образовались из первичной материи с выделением огромного количества энергии и являются поэтому сложными и очень прочными системами.

Он резко высказался против идеалистических взглядов энергетиков: «... наш ум вряд ли может себе представить энергию без материи, т. е. представить живую силу без движения какой-нибудь хотя бы бесконечно малой массы» [33].

Н. Н. Бекетов высоко ценил труды Д. И. Менделеева, особенно его периодический закон и периодическую систему элементов, ясно высказав об этом свои взгляды в некрологе на общем собрании Академии наук, посвященном памяти Д. И. Менделеева 3 февраля 1907 г. [34].

Последней печатной работой Н. Н. Бекетова был некролог, посвященный Вант-Гоффу [35]. В нем Бекетов, очевидно, имея в виду то, что закон Вант-Гоффа об осмотическом давлении применим только к разбавленным растворам и что ему не подчиняются растворы электролитов, писал: «Однако оказалось, что во многих случаях, а именно для электролитов, т. е. для солей, получались числа, не соответствующие их молекулярному весу. Тут на помощь пришла теория Аррениуса об электролитической диссоциации на ионы».

Умер выдающийся ученый, химик-новатор, занимающий почетное место в истории физической химии и мировой науки, прекрасной души человек Николай Николаевич Бекетов 13 декабря 1911 года. Вместе со своими учениками и последователями он подготовил почву для нового этапа развития физической химии и вообще химической науки в нашей стране после Великой Октябрьской социалистической революции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пензенский обл. архив, ф. 196, оп. 2, инв. 282, л. 76 об.
2. Саратовский обл. архив, ф. 19, д. 1285.
3. Пензенский обл. архив, ф. 196, оп. 2, инв. 282, л. 90.
4. Пензенский обл. архив, ф. 196, оп. 2, инв. 282, л. 110.
5. Пензенский обл. архив, ф. 196, оп. 1, инв. 667, л. 123, 124.
6. Пензенский обл. архив, ф. 196, оп. 2, инв. 282, л. 112—119.

7. Пензенский обл. архив, ф. 29, инв. 188.
8. Бекетов Н. Н. О некоторых новых случаях химического сочетания и общие замечания об этих явлениях.— В кн.: В память 50-летия ученой деятельности Н. Н. Бекетова. Харьков, 1904, с. 1—60.
9. Бекетов Н. Н. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими.— В кн.: В память 50-летия ученой деятельности Н. Н. Бекетова. Харьков, 1904, с. 61—133.
10. Осипов И. П. Николай Николаевич Бекетов — профессор и академик.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва», 1913, т. 45.
11. Бекетов Н. Н. О добывании серы из гипса. Харьков, 1880.
12. Кузьменко С. Н. Николай Николаевич Бекетов и его место в истории физической химии.— «Успехи химии», 1948, т. XVII, вып. 1, с. 131—143.
13. Тимофеев В. Ф. Научная деятельность Н. Н. Бекетова.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва». 1913, т. 45.
14. Физико-математический факультет Харьковского университета за первых сто лет его существования (1805—1905). Библиографический словарь профессоров и преподавателей. Харьков, 1908.
15. Осипов И. П. Материалы по вопросу об изомерии кислот фумаровой и маленовой. Харьков, Изд-во ун-та, 1888, с. 1—118.
16. Осипов И. П. Теплота горения органических соединений в ее отношениях к явлениям гомологии, изомерии и конституции. Харьков, Изд-во ун-та, 1893.
17. Труды общества физико-химических наук при Харьковском университете. Отчеты о заседаниях (1894—1916). Харьков, 1917.
18. 30-летие научной, педагогической и общественной деятельности И. П. Осипова. Харьков, Изд. физ.-хим. о-ва при Харьк. ун-те, 1910.
19. Тимофеев В. Ф. Исследования над растворимостью веществ в органических растворителях. Харьков, Изд-во ун-та, 1894.
20. Тимофеев В. Ф. О теплоте образования неводных растворов (оттиск).— «Изв. Киевск. политехн. ин-та», Киев, 1904.
21. Комарь Н. П. Жизнь и деятельность профессора В. Ф. Тимофеева.— В кн.: Из истории отечественной химии. Харьков, Изд-во при Харьк. ун-те, 1952, с. 132—159.
22. Турбаба Д. П. Материалы по исследованию водных растворов по удельному весу. Харьков, 1863.
23. Турбаба Д. П. Превращение альдегида в паральдегид и обратно под влиянием катализаторов.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва», 1888.
24. Эльтеков А. П. Материалы по вопросу о молекулярных перемещениях между углеводородами ряда этилена и между предельными спиртами. Харьков, 1884.
25. Бекетов Н. Н., Щербачев А. А. О новом способе приготовления металлического цезия.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва», т. XXVI (приложение), с. 16.
26. Хрущов П. Д. Об изучении некоторых вопросов химической статистики путем измерения электропроводности растворов.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва», 1889, т. XXI, 1, вып. 3, с. 91.
27. Хрущов П. Д. Криоскопические исследования.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва», 1902, т. 34, вып. 1, с. 152—323.
28. Козлов В. В. Всесоюзное химическое общество им. Д. Менделеева. М., «Наука», 1971, с. 1—560.
29. Бекетов Н. Н. Динамическая сторона химических явлений. Речи химика. Спб, 1908.
30. Бекетов Н. Н. О превращении химических элементов. Научное обозрение, 1902.
31. Бекетов Н. Н. О химической энергии в связи с явлениями, представляемыми радием.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва», 1903, т. 35, с. 189.
32. Бекетов Н. Н. Радий как посредник между настоящею весомою материею и эфиром.— «Журн. рус. физ.-хим. о-ва», 1904, т. 36, с. 329.
33. Бекетов Н. Н. Попытка объяснения свойств радия. Известия Академии наук. Спб, 1909.

34. Бекетов Н. Н. Дмитрий Иванович Менделеев (некролог). — «Изв. АН», 1907, Спб, с. 52.
 35. Бекетов Н. Н. Я. Г. Вант-Гофф (некролог). — «Изв. АН», 1911, т. 5, Спб, с. 295.

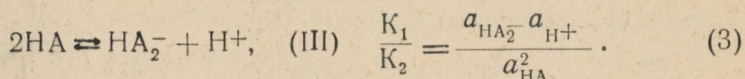
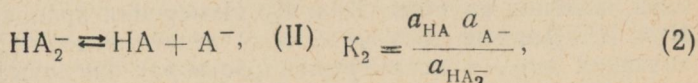
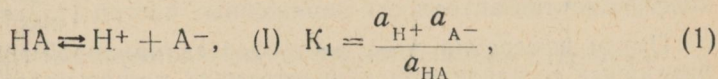
УДК 541.13

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
 А. И. ЗУДОЧКИНА

О ДИССОЦИИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СМЕСИ 90% ДИОКСАНА — 10% ВОДЫ

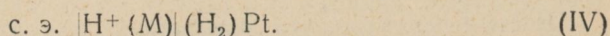
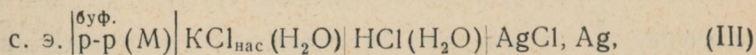
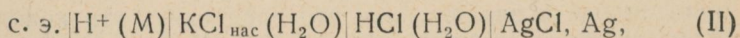
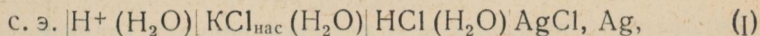
В литературе в настоящее время имеется значительное число работ, в которых диссоциацию слабых кислот в неводных растворителях рассматривают с учетом образования не только простых ионов, но и комплексных, типа HA_2^- , образующихся за счет гомосопряжения [1—4].

В этом случае процесс диссоциации выражается с помощью следующих равновесий с соответствующими константами K_1 и K_2 , которые определены в разных работах различными экспериментальными методами:



В настоящей работе исследована диссоциация салициловой кислоты в смеси, массовое содержание диоксана в которой равно 90% и воды — 10%. Эта смесь обладает большой растворяющей способностью и имеет относительно низкую диэлектрическую проницаемость ($\text{ДП} = 5,6$).

В качестве метода выбран метод э. д. с. цепей с жидкостным соединением. Исследованы следующие цепи:



Очистку диоксана производили по известной методике [5]. Растворы салициловой кислоты готовили весовым методом с последующим разбавлением. Интервал исследованных моляльных

концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$. Исходный раствор хлористого водорода получали насыщением растворителя газообразным HCl. Применяли стеклянный электрод марки ЭСЛ, хлорсеребряный электрод изготавливали термоэлектролитическим способом. Термостатирование осуществлялось в воздушном термостате, измерения проводились при $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$. Водородную функцию стеклянного электрода проверяли в водных растворах и в названном выше растворителе путем измерения э. д. с. цепей I и IV в буферных растворах [6, 7].

Уравнение, связывающее значения констант K_1 и K_2 с экспериментально измеряемыми

$$\frac{a_{\text{H}^+}^2}{m_0} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} m_0, \quad (4)$$

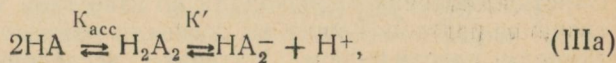
получено совместным решением уравнений для констант диссоциации K_1 и K_2 и уравнения, выражающего условие электронейтральности. Предполагалось, что начальная концентрация кислоты (m_0) равна равновесной ее концентрации, так как кислота очень слабая. Кроме того, сделано допущение о равенстве коэффициентов активности заряженных частиц ($\gamma_{\text{HA}_2^-} = \gamma_{\text{A}^-} = \gamma_{\text{H}^+}$).

Путем измерения p_{H^+} растворов салициловой кислоты при различных ее начальных концентрациях можно надеяться получить значения констант K_1 и K_2 . Измерения проводили в цепях II и III. Данные об э. д. с. этих цепей позволяют рассчитать значения p_{H^+} в исследуемых растворах кислоты. В таблице приведены результаты эксперимента.

m_0	$E_{\text{II}} b$	p_{H^+}	a_{H^+}	$\frac{a_{\text{H}^+}^2}{m_0} \cdot 10^{13}$
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,1455	5,91	$1,23 \cdot 10^{-6}$	1508,0
$5,07 \cdot 10^{-3}$	0,1729	6,45	$3,55 \cdot 10^{-7}$	248,1
$2,57 \cdot 10^{-3}$	0,1877	6,75	$1,78 \cdot 10^{-7}$	123,1
$6,49 \cdot 10^{-4}$	0,2236	7,45	$3,55 \cdot 10^{-8}$	19,4
$3,23 \cdot 10^{-4}$	0,2468	7,90	$1,26 \cdot 10^{-8}$	4,9
$1,61 \cdot 10^{-4}$	0,2607	8,15	$7,08 \cdot 10^{-9}$	3,1
$8,08 \cdot 10^{-5}$	0,2759	8,45	$3,55 \cdot 10^{-9}$	1,6

Анализ этих результатов и попытка оценить значения K_1 и K_2 привели нас к заключению, что определить эти константы порознь не представляется возможным. Из этих данных получено значение $\frac{K_1}{K_2}$, а значение K_1 оказалось статистическим нулем.

Весьма вероятно, что диссоциация кислоты идет по следующей схеме:



откуда

$$K_{\text{асс}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{A}_2}}{a_{\text{HA}}^2} \quad (5)$$

и

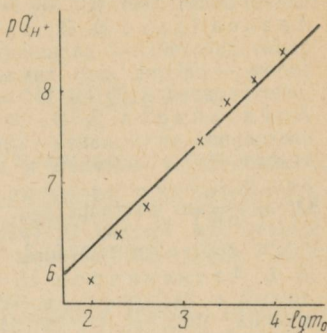
$$K' = \frac{a_{\text{HA}_2^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{A}_2}} \quad (6)$$

Подставляя значение $a_{\text{H}_2\text{A}_2}$ в (6), запишем

$$K' = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HA}_2^-}}{K_{\text{асс}} a_{\text{HA}}^2} \quad (7)$$

Сопоставляя (3) и (7), получаем

$$\frac{K_1}{K_2} = K' K_{\text{асс}} \quad (8)$$



Зависимость $p a_{\text{H}^+}$ от $-\lg m_0$ растворов салициловой кислоты в смеси 90% диоксиана — 10% воды.

Таким образом, определяемое экспериментально отношение $\frac{K_1}{K_2}$ представляет собой произведение константы ассоциации салициловой кислоты на константу диссоциации двойников с образованием комплексного иона и иона водорода.

Если допустить, что концентрация простых ионов A^- мала по сравнению с концентрацией комплексных ионов и $\gamma_{\text{HA}_2^-} = \gamma_{\text{H}^+}$, выражение (7) запишем в виде

$$K' = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{m_0^2} \quad (9)$$

Если допущение о том, что $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}_2^-]$ правильно, из уравнения (7) после преобразования следует

$$p a_{\text{H}^+} = -\frac{1}{2} \lg \frac{K_1}{K_2} - \lg m_0 \quad (10)$$

(на рисунке приведена эта зависимость).

Определенная по экспериментальным данным величина $-\lg \frac{K_1}{K_2} = -\lg (K_{\text{асс}} K')$ оказалась равной $p \frac{K_1}{K_2} = 8,58 \pm 0,23$. Наличие строгой линейной зависимости $p a_{\text{H}^+}$ от $-\lg m_0$ с тангенсом угла наклона, очень близким к единице, подтверждает допущение о том, что концентрация простых ионов A^- очень мала (константа K_1 — статистический нуль). Это обстоятельство склоняет нас к мысли, что в растворе на ионы диссоциируют непосредственно ассоциированные молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Jr. — «J. Am. Chem. Soc.», 1965, vol. 87, N 20, p. 4428—4432.
2. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Jr. and Bhowmik S. — «J. Am. Chem. Soc.», 1968, vol. 90, N 1, p. 23—28.
3. Александров В. В., Зудочкина А. И., Зайцева Л. П. Исследование диссоциации салициловой кислоты в пропаноле-2 и его смеси с бензолом. — «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, № 2, с. 480. (Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 4956—72. Деп. от 3 ноября 1972 г.).
4. Александров В. В., Зудочкина А. И., Перфильев А. В. Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси пропанол-2 (50%)—гексан (50%) методом э. д. с. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1974, вып. 5, с. 3—8.
5. Органические растворители. ИЛ, 1958. 361 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.
6. ГОСТ 10171—62. Растворы буферные образцовые. М., Стандартгиз, 1962.
7. В. В. Александров, Н. Ф. Гринева. Термодинамика хлористого водорода и кислотность в 90%-ной смеси диоксиана с водой. — «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, № 11, с. 2949. (Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 6378—73. Деп. от 28 июля 1973 г.).

УДК 532.77+541.8+541.13

Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ, В. Ф. ПЕРЕСЕЛКО

КИСЛОТНОСТЬ СТАНДАРТНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — ВОДА В ЕДИНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЕ

Мерой кислотности раствора при заданной температуре является активность сольватированных ионов водорода. Экспериментально измеряемые величины a_{H^+} , с помощью которых характеризуют кислотность, представляют собой изотермические характеристики растворов, так как в качестве стандартного состояния ионов водорода выбрано состояние в бесконечно разбавленном растворе при определенной температуре. Изменение температуры приводит к необходимости выбора нового стандарта. Таким образом, активности вещества в растворах одинаковой концентрации, но при разных температурах, каждый раз относятся к новому стандартному состоянию и являются величинами, которые нельзя сравнивать между собой, поскольку они не отражают полностью всех тех изменений энергетического состояния, происходящих с растворенным веществом и растворителем под воздействием температуры. Для того чтобы такое сравнение можно было провести, необходимо иметь какую-либо точку отсчета, один стандарт, по отношению к которому определяется активность.

В работе [1] в качестве меры изменения кислотности с температурой предложено использовать величины изменения химического потенциала протона при переносе его из раствора любой концентрации при температуре T в стандартный раствор при стандартной температуре T_0 . Стандартным раствором при-

нято считать состояние протона в одноактивном идеальном растворе при 298,15 К.

Тогда по условиям стандартизации при 298,15 К шкала pA^T тождественна шкале pa_{H^+} . Величина кислотности раствора, выраженная в единой температурной шкале, находится по соотношению

$$pA^T = -\frac{\Delta\mu_{H^+}^T}{2,3RT_0} = -\frac{\Delta\mu_{OH^+}^T}{2,3RT_0} + \frac{T}{T_0} pa_{H^+}^T,$$

где $\Delta\mu_{H^+}^T$ — температурные изменения химического потенциала протона при переходе от стандартного раствора при температуре T к стандартному раствору при температуре T_0 (298,15 К); $pa_{H^+}^T$ — обычно определяемая величина кислотности при исследуемой температуре.

Для реализации такой шкалы необходимо иметь значения свободных энтальпий сольватации (ΔG_{CH^+}) протона в данном растворителе при различных температурах. Нами рассчитаны величины ΔG_C индивидуальных ионов H^+ и Cl^- в этиленгликоле и его смесях с водой в интервале температур 293,15 — 353,15 К на основании разделения суммарных первичных эффектов среды на ионные составляющие по методу Измайлова—Александрова [2], который заключается в определении констант реакции обмена протоном между водой и неводным компонентом. Полученные значения ΔG_C протона использованы для нахождения $\Delta\mu_{OH^+}^T$ по уравнению

$$\Delta\mu_{OH^+}^T = \Delta G_{CH^+}^T - \Delta G_{CH^+}^{298,15}.$$

Величины $pA_{H^+}^T$ исследуемых буферных систем измерены ранее [3] при 298,15 и 318,15 К. Результаты исследования тетраоксалатного, гидротартратного, о-гидрофталатного и фосфатного буферных растворов приведены в таблице, из которой видно, что с ростом температуры изменения обычной и единой температурной кислотности различны. Повышение температуры на 20° приводит к малым изменениям обычной кислотности, не превышающим 0,1 ед. pa_{H^+} для всех исследуемых буферных систем. В то же время величина pA^T различаются между собой в большей степени при изменении температуры. Следовательно, на основании величин pa_{H^+} нельзя решать вопрос об изменении кислотности растворов при изменении температуры.

Интересная особенность их заключается в том, что в кислых растворах значения pa_{H^+} буфера превосходят величины pA^T , а в щелочных — величины pA^T больше, чем pa_{H^+} . Температурные изменения обычной кислотности кислых растворов отражают изменения концентрации ионов водорода, связанные с изменением диссоциации кислот, а в щелочных

Величины pa_{H^+} и pa^T буферных растворов в системе этиленгликоль—вода
(1—298,15 К; 2—318,15 К)

Буфер	Содержание этиленгликоля в системе, %															
	H ₂ O		10		30		50		70		90		95		100	
	pa_{H^+}	pa^T	pa_{H^+}	pa^T	pa_{H^+}	pa^T	pa_{H^+}	pa^T	pa_{H^+}	pa^T	pa_{H^+}	pa^T	pa_{H^+}	pa^T	pa_{H^+}	pa^T
1	1,68	2,04	2,04	2,04	2,07	2,07	2,08	2,08	2,23	2,23	3,09	3,09	3,43	3,43	—	—
2	1,70	2,06	1,84	1,81	2,12	1,91	2,03	1,81	2,33	2,07	3,15	2,90	3,65	3,41	—	—
1	3,56	3,56	3,68	3,68	3,98	3,98	4,34	4,34	4,81	4,82	5,84	5,84	6,32	6,32	7,33	7,33
2	3,55	3,43	3,68	3,57	3,97	3,88	4,31	4,24	4,93	4,84	5,81	5,74	6,32	6,26	7,24	7,19
1	4,01	4,01	4,33	4,33	4,56	4,56	4,78	4,78	5,23	5,23	6,19	6,19	6,61	6,61	7,89	7,89
2	4,04	3,97	4,36	4,29	4,59	4,55	4,80	4,76	5,26	5,19	6,17	6,12	6,66	6,63	7,80	7,79
1	6,86	6,86	7,21	7,21	7,42	7,42	7,46	7,46	7,77	7,77	8,80	8,80	9,20	9,20	10,64	10,64
2	6,83	6,94	7,22	7,34	7,49	7,64	7,45	7,59	7,86	7,97	8,80	8,93	9,22	9,36	10,64	10,82

растворах — с изменением ионного произведения растворителя, а также с изменением обычных коэффициентов активности. Последние для разбавленных растворов, как правило, невелики. Изменения ионного произведения сильно подвержены влиянию температуры. Сравнение кислотности по величинам pa^T в кислых растворах указывает на повышение активности протона с ростом температуры, что можно объяснить уменьшением свободной энтальпии сольватации его. В щелочных растворах повышение температуры увеличивает не только активность протонов, но и активность анионов. Это должно приводить к увеличению значений pa^T , что и наблюдается в действительности по данным таблицы.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные по исследованию температурной зависимости кислотности неводных растворов. Измеренные нами величины pa_{H^+} буферных растворов в системе этиленгликоль — вода при двух температурах не дают полной картины изменения pa^T . Можно лишь отметить, что величина pa^T является результатом конкурирующего влияния в основном двух факторов: изменения константы диссоциации буферной

кислоты и энергетического состояния протона с изменением температуры.

Шкала pA^T дает возможность сравнивать кислотность при различных температурах лишь в пределах одного растворителя. Для сопоставления кислотности в различных растворителях при разных температурах необходима новая шкала — единая температурная шкала кислотности для различных растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

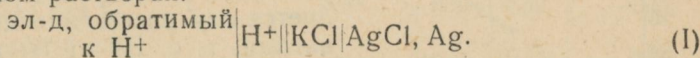
1. Александров В. В., Лебедь В. И. О единой температурной шкале кислотности в водных растворах.—«Журн. физ. химии», 1966, т. 40, № 3, с. 646—648.
2. Александров В. В., Измайлов Н. А. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. V. Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в спиртоводных смесях.—«Журн. физ. химии», 1958, т. 32, № 2, с. 404—411.
3. Александров В. В., Безпалый Б. Н., Близов В. В. Кислотность растворов в системе этиленгликоль — вода.—«Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология», 1975, т. 18, вып. 12, с. 1928—1931.

УДК 541.13

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук,
В. И. БОРОДЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ В СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ 10% ДИОКСАНА И 90% ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ СТАНДАРТОВ

Электрометрический метод определения кислотности растворов заключается в измерении э. д. с. цепи (I) в стандартном и исследуемом растворах:

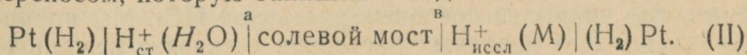


Величина p_{H^+} исследуемого раствора при условии сведения к минимуму диффузионного потенциала связана с э. д. с. цепи (I) соотношением

$$p_{\text{H}^+}^{\text{иссл}} = p_{\text{H}^+}^{\text{ст}} + \frac{E_{(I)}^{\text{иссл}} - E_{(I)}^{\text{ст}}}{2,3 RT/F}, \quad (\text{I})$$

где $p_{\text{H}^+}^{\text{ст}}$ относится к стандартному буферному раствору в том же растворителе, в котором необходимо определить p_{H^+} исследуемого раствора.

Однако в ряде работ [1—4] показано, что измерение кислотности в неводных растворителях может быть проведено с использованием водных стандартных буферных растворов. В этом случае определение $p_{\text{H}^+}^{\text{M}}$ сводится к измерению э. д. с. цепи с переносом, которую запишем в виде



Значение э. д. с. этой цепи связано с активностью ионов водорода в неводном исследуемом и водном стандартном растворах соотношением

$$E^M - E_{H_2O} = E_{0(H_2)}^{H_2O} - E_{0(H_2)}^M + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{H_2O}^{H_2O}}{a_{H_2O}^M} + E_j^M - E_j^{H_2O}, \quad (2)$$

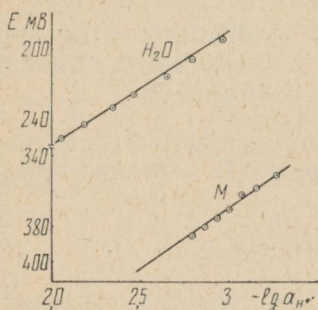
где $E_{0(H_2)}^{H_2O}$ и $E_{0(H_2)}^M$ — стандартные электродные потенциалы водородного электрода в воде и неводном растворителе; $E_j^M - E_j^{H_2O}$ — разность жидкостных потенциалов на границах а и б.

Из уравнения (2) получим

$$pa_{H_2O}^M = pa_{H_2O}^{H_2O} + \frac{E^M - E_{H_2O}}{2,3 RT/F} - \frac{\Delta E_{0(H_2)}^{H_2O-M} - \Delta E_j^{M-H_2O}}{2,3 RT/F}. \quad (3)$$

Разность $\Delta E_{0(H_2)}^{H_2O-M} - \Delta E_j^{M-H_2O}$ обозначают Δ .

Величину Δ можно определить разными методами [1, 5], однако мы остановились на методике [6], которая заключается в измерении э. д. с. цепи с переносом (1) в водных растворах хлористого водорода и в растворах HCl в исследуемой смеси. На графике зависимости $E - \lg a_{H_2O}$ для водных и неводных растворов HCl Δ определяется как расстояние между ординатами, т. е. $E^M - E_{H_2O}$ при любом значении $\lg a_{H_2O}$.



Зависимость $E - \lg a_{H_2O}$ для водных и неводных растворов HCl.

Растворы хлористого водорода в исследуемой смеси, содержащей 10% диоксана и 90% изопропилового спирта, готовили весовым разбавлением исходного раствора, полученного насыщением исследуемой смеси газообразным осушенным хлористым водородом.

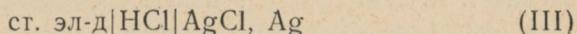
В качестве электрода, обратимого к ионам водорода, выбран стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07. Э. д. с. цепи (1) измеряли потенциометром Р-307 с ламповым потенциометром ЛПУ-01 в качестве нуль-инструмента. Воспроизводимость результатов — 0,5 мВ для неводных растворов и 0,2 мВ — для водных растворов HCl.

На рисунке представлена зависимость э. д. с. цепи (1) от $\lg a_{H_2O}$ для водных и неводных растворов HCl. Мы приняли, что $a_{H_2O}^M = a_{H_2O}^{\pm HCl}$. Для неводных растворов в связи с неполной диссо-

циацией хлористого водорода в исследуемой смеси величины $a_{\pm\text{HCl}}$ вычисляли следующим образом:

$$a_{\pm\text{HCl}} = m\gamma_{\pm}\alpha. \quad (4)$$

Значения $m\gamma_{\pm}\alpha$ рассчитывали на основании данных об э. д. с. цепи (III) в исследуемых растворах



с помощью уравнения

$$\lg m\gamma_{\pm}\alpha = \frac{E_{0i} - E}{20}, \quad (5)$$

где E_{0i} — стандартная э. д. с. цепи (III).

Величина Δ для исследуемой смеси, определенная графически, равна — 182,5 мв. Зная величину Δ , по формуле (3) получаем $pa_{\text{H}^+}^M$ буферных растворов, предложенных нами в данной смеси. Результаты представлены в таблице.

Буфер	Цепи без переноса	Цепи с переносом против водных стандартов с рН		
		1,68	6,86	$(\Delta pa_{\text{H}^+}^M)^{1/2}$
п-Толуолсульфокислота 0,005 м п-Толуолсульфонат лития 0,005 м	3,24	3,17	3,20	0,14
Пикриновая кислота 0,01 м Пикрат лития 0,01 м	3,89	3,74	3,78	0,01
Салициловая кислота 0,01 м Салицилат лития 0,01 м	8,59	8,48	8,52	—0,15
Уксусная кислота 0,01 м Ацетат натрия 0,01 м	—	10,35	10,38	0,16

Как видно из таблицы, $pa_{\text{H}^+}^M$ рассчитаны по данным об э. д. с. цепи (II) при использовании двух водных стандартных буферных растворов с рН=1,68 и рН=6,86. Полученные значения $pa_{\text{H}^+}^M$ хорошо согласуются между собой, разность не превышает 0,04 ед. рН.

Нами было проведено определение $pa_{\text{H}^+}^M$ буферных растворов по измерению э. д. с. цепей без переноса [7], результаты представлены в таблице.

Видно, что различия в величинах $pa_{\text{H}^+}^M$ по двум методам определения достигают 0,15 ед. рН, однако, учитывая трудности, связанные с расчетами $pa_{\text{H}^+}^M$ в средах со средними диэлектрическими проницаемостями, можно считать такие различия удовлетворительными.

В таблице приведены значения $(\Delta p_{\text{H}^+})_{1/2}$, т. е. изменение значений p_{H^+} при разбавлении буферного раствора в два раза. Изменения составляют в среднем 0,15 ед. p_{H^+} , что свидетельствует о достаточной буферной емкости предлагаемых буферных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bates Roger G., Paabo M., Robinson R. A. Interpretation of pH measurements in alcohol-water solvents. — «J. Phys. Chem.», 1963, vol. 67, N 9, p. 1833—1838.
2. Van Viteri G. I., Haas C. G. Studies on Coordination compounds. I. A method for Determining Thermodynamic equilibrium constants in mixed solvents. — «I. Am. Chem. Soc.», 1953, vol. 75, p. 451—455.
3. Douhèret G. Etude de la dissociation de composés organiques en milieux hydro-organiques. I. Détermination du potentiel de jonction Liquide et de l'effet de milieu sur l'ion hydrogène de ces systèmes, et étude de la dissociation de quelques couples acide-bases. — «Bull. Soc. chim. de France», 1967, t. 4, p. 1412—1419.
4. Александров В. В., Бурахович А. А. Определение кислотности в ацетоне и смесях ацетон — вода. «Журн. физ. хим.», 1970, т. 44, № 8, с. 2047—2049.
5. De-Ligny C. L., Miss. Rehbach M. The Liquid-junction potentials Between some buffer solutions in methanol and methanol-water mixtures and a saturated KCl solution in water at 25° C. — «Rec. trav. chim. de Pays Bas», 1960, vol. 79, N 7, p. 727—730.
6. Бурахович А. А. Кислотность некоторых растворов в смесях ацетон — вода, пропанол-2 — вода. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, Харьков, 1970. 25 с.
7. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Пер. с англ., изд. 2-е, Л., «Химия», 1972. 400 с.

УДК 541.13

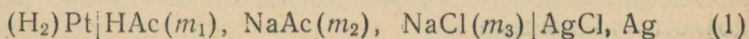
Н. В. БОНДАРЕВ,
В. И. ЛЕБЕДЬ, канд. хим. наук

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В СМЕСЯХ ВОДА — МЕТАНОЛ

Определены константы диссоциации ($K_{\text{дис}}$) уксусной кислоты в метанол-водных смесях, содержащих 30, 50, 85, 90 и 100% метанола, при интервале температур 10—45°С.

Харнед и Эмбри [1] ранее получили $K_{\text{дис}}$ уксусной кислоты в смесях вода — метанол, в которых массовое содержание метанола составляло 10 и 20%, из данных по электродвижущим силам (э. д. с.) в широком интервале температур. С целью выяснить, как влияют добавки органического компонента и изменение температуры на процесс диссоциации, в работе получены $K_{\text{дис}}$ уксусной кислоты при больших добавках метанола и в чистом метаноле.

Константы диссоциации определены электрометрическим методом с использованием гальванической цепи с буферным раствором



в смесях вода — метанол (30, 50, 85, 90 и 100% метанола) при температурах от 10 до 45°C через каждые 5° в интервале ионных сил 0,003—1,0.

Экспериментальная часть. Уксусную кислоту марки х. ч. очищали по методике [2]. Чистоту вещества проверяли по температуре плавления и по плотности ($t_{пл} = 16,6^\circ\text{C}$; $d_{25}^4 = 1,0437$).

Хлорид и ацетат натрия марки ч. д. а. готовили к работе по методике [3]. Метиловый спирт применяли очищенный и обезвоженный [2]. Чистоту контролировали по температуре кипения и плотности ($t_{кип} = 64,5^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, равном 759 мм рт. ст.; $d_{25}^4 = 0,78673$).

Хлорсеребряные электроды приготовлены термоэлектродлитическим методом [4]. Водородным электродом служила платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью [4]. Водород получали электролитически и очищали, как указано в работе [5]. Перед поступлением в ячейку с исследуемым раствором водород насыщался парами этого раствора, проходя через сатуратор.

Исходный раствор уксусной кислоты готовили весовым методом. Рабочие растворы готовили последовательным весовым разведением исходного раствора за сутки до измерений.

Измерение э. д. с. цепи (I) проводили на потенциометре Р-37-1 с прибором рН—340 в качестве нуль-инструмента. Ячейки с исследуемым раствором термостатировали в термостате У-8, точность термостатирования составляла $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Измеренные значения э. д. с. цепи (I) приведены к давлению водорода в 1 атм. Так как исследовались относительно разбавленные растворы уксусной кислоты, давление пара над раствором принимали равным давлению паров растворителя [6].

Равновесное значение потенциала при 10°C устанавливалось в течение 5—7 часов. При дальнейшем повышении температуры постоянство э. д. с. достигалось спустя 50—60 минут. Воспроизводимость результатов двух заполнений составляла $\pm 0,05\text{mv}$.

Расчет констант диссоциации. $K_{дис}$ уксусной кислоты в исследуемых смесях рассчитывали по методу Харнеда и Элрса [7]. Э. д. с. цепи (I) равна

$$E = E^0 - \theta \lg \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} m_{H^+} m_{Cl^-}. \quad (1)$$

С использованием закона действующих масс уравнение (1) приводится к виду

$$E = E^0 - \theta \lg \frac{(m_1 - m_{H^+}) m_3}{m_2 + m_{H^+}} = -\theta \lg \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{H^+} \gamma_{Ac^-}} \gamma_{HAc} K_a, \quad (2)$$

где E — измеряемая э. д. с. цепи (I); E^0 — стандартная э. д. с. цепи $(H_2)Pt|HCl|AgCl, Ag$ (данные по E^0 взяты из работы [8]); K_a — термодинамическая константа диссоциации уксусной кислоты; γ_{H^+} , γ_{Cl^-} , γ_{Ac^-} , γ_{HAc} — коэффициенты активности со-

ответствующих ионов и молекул; m_1, m_2, m_3 — моляльные концентрации соответственно HAc, NaAc, NaCl.

Так как $K_{\text{дис}}$ уксусной кислоты в изучаемых смесях порядка 10^{-5} и меньше, величины $(m_1 - m_{\text{H}^+})$ и $(m_2 + m_{\text{H}^+})$ в уравнении (2) заменим на m_1 и m_2 . В разбавленных растворах γ_{HAc} отношение коэффициентов активности хлорид иона γ_{Cl^-} и ацетат иона (γ_{Ac^-}) примем равными единице.

Тогда, согласно работам [8, 9],

$$\frac{E - E^0}{\theta} + \lg \frac{m_1 m_3}{m_2} = - \lg K'_a, \quad (3)$$

где K'_a — термодинамическая константа диссоциации HAc при заданной ионной силе раствора.

В табл. 1 представлены значения $\text{p}K'_a$ в смеси вода — метанол (30%) (при $t = 10 \div 45^\circ\text{C}$). Как видно из таблицы, величины $\text{p}K'_a$ остаются практически постоянными во всем интервале ионных сил. Аналогичные результаты получены для всех изученных смесей. Это позволило вычислить средние значения термодинамических констант диссоциации уксусной кислоты в исследуемых смесях для каждой температуры. При расчетах использовали метод наименьших выборок [10] при доверительной вероятности 0,95. Полученные $\text{p}K_{\text{дис}}$ в исследуемых смесях даны в табл. 2.

Зависимость $\text{p}K_{\text{дис}}$ от температуры запишем в виде

$$\text{p}K_a = \frac{A_1}{T} + A_2 + A_3 T. \quad (4)$$

Таблица 1

μ	10°C	15	20	25	30	35	40	45
1,0082	—	—	—	—	5,287	5,287	5,287	5,285
0,4751	—	—	—	—	5,279	5,272	5,271	5,285
0,2285	5,304	5,293	5,274	5,274	5,272	5,275	5,277	5,284
0,1149	5,317	5,305	5,282	5,282	5,281	5,284	5,289	5,288
0,0572	5,340	5,319	5,297	5,297	5,293	5,293	5,297	5,302
0,0443	5,337	5,317	5,292	5,292	5,287	5,289	5,293	5,297
0,0152	5,295	5,283	5,277	5,277	5,271	5,277	5,289	5,295
0,0083	5,312	5,297	5,285	5,285	5,281	5,287	5,290	5,299
0,0054	5,314	5,301	5,286	5,286	5,294	5,295	5,299	5,303
0,0030	5,297	5,292	5,289	5,289	5,289	5,294	5,300	5,305

μ — ионная сила раствора.

Аппроксимация экспериментальных данных проводилась по методу наименьших квадратов на ЭВМ-222 по разработанной нами программе. Коэффициенты уравнения (4) сведены в табл. 3. Различие между экспериментальными и рассчитан-

ными по уравнению (4) значениями pK_a не превышало 0,003 единицы pK .

Таблица 2

$t^\circ C$	30% метанола	50% метанола	85% метанола	90% метанола	100% метанола
10	$5,315 \pm 0,014$	$5,689 \pm 0,009$	$6,939 \pm 0,006$	$7,301 \pm 0,009$	$9,619 \pm 0,011$
15	$5,301 \pm 0,011$	$5,677 \pm 0,008$	$6,946 \pm 0,005$	$7,298 \pm 0,009$	$9,560 \pm 0,006$
20	$5,290 \pm 0,009$	$5,670 \pm 0,008$	$6,954 \pm 0,006$	$7,297 \pm 0,009$	$9,497 \pm 0,005$
25	$5,285 \pm 0,006$	$5,668 \pm 0,006$	$6,964 \pm 0,006$	$7,304 \pm 0,011$	$9,447 \pm 0,007$
30	$5,283 \pm 0,006$	$5,671 \pm 0,005$	$6,975 \pm 0,005$	$7,307 \pm 0,009$	$9,398 \pm 0,005$
35	$5,285 \pm 0,006$	$5,677 \pm 0,005$	$6,986 \pm 0,005$	$7,312 \pm 0,010$	$9,349 \pm 0,004$
40	$5,289 \pm 0,007$	$5,684 \pm 0,002$	$6,998 \pm 0,006$	$7,321 \pm 0,009$	$9,305 \pm 0,004$
45	$5,294 \pm 0,006$	$5,690 \pm 0,007$	$7,007 \pm 0,008$	$7,324 \pm 0,010$	$9,264 \pm 0,004$

Таблица 3

Состав смеси (массовое содержание метанола, %)	A_1	A_2	A_3
30	1862,41	-6,9610	0,020124
50	1804,38	-6,3963	0,020170
85	335,06	4,1343	0,005723
90	732,36	2,1944	0,008894
100	1827,20	0,2949	0,010140

Обсуждение результатов. Изменение $K_{дис}$ является сложной функцией состава растворителя и температуры. С увеличением содержания метанола константы диссоциации уксусной кислоты уменьшаются при всех температурах. Наиболее резкое изменение $K_{дис}$ наблюдается в области больших содержаний метанола.

По мере повышения температуры pK_a проходят через минимум при 20—30°C в смесях, содержащих до 50% метанола. При дальнейшем увеличении содержания метилового спирта экстремум исчезает, pK_a увеличиваются, затем происходит изменение характера зависимости, и в чистом метаноле pK_a уменьшаются во всей исследованной области температур.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации Н. А. Измайлова [9] $K_{дис}$ связана с природой кислоты (константой собственной кислотности K_K) и свойствами растворителя — энергией сольватации недиссоциированной ($U_{мол}$) и ионной части ($U_{сольв, H^+}$ и $U_{сольв, Ac^-}$):

$$pK_{дис}^{HAc} = pK_K - \frac{\sum U_{сольв, H^+} + U_{сольв, Ac^-}}{2,3 RT} + \frac{U_{мол}}{2,3 RT} \quad (5)$$

Используя уравнение Борна — Уэббса для энергии сольватации ионов, получаем

$$rK_{\text{дис}}^{\text{Нас}} = rK_{\text{к}} + \frac{e^2 N_0}{4,6RT} \sum \frac{1}{r_i} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) + \frac{U_{\text{мол}}}{2,3RT},$$

где r_i — радиус сольватированного иона; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Величина $rK_{\text{к}}$ не зависит от растворителя (точнее, от физических характеристик растворителя). Диэлектрическая проницаемость является сложной функцией состава растворителя и температуры. Добавки метилового спирта при постоянной температуре снижают ϵ , что приводит к возрастанию электростатических сил взаимодействия между катионами и анионами уксусной кислоты, т. е. создается благоприятная возможность образования ковалентных связей и константа диссоциации падает.

Изменение состава растворителя и температуры влияет также и на структуру самого растворителя. В области больших содержаний метанола возможен процесс пересольватации и изменения структуры сольватной оболочки, в связи с чем величина r_i является переменной. Энергия сольватации недиссоциированной части также не остается постоянной. Все эти факторы приводят к сложному характеру зависимости $rK_{\text{дис}}^{\text{Нас}}$ от температуры.

Влияние каждого фактора в отдельности можно определить только при наличии данных об энергиях сольватации недиссоциированной и ионной части электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harned H. S., Embree N. D. — «J. Am. chem. Soc.», 1935, vol. 57, p. 1669—1673.
2. Органические растворители. М., ИЛ, 1958. 518 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др.
3. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1947, 574 с.
4. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л., «Химия», 1968. 398 с.
5. Мюллер Г., Гнауик Г. Газы высокой чистоты. М., «Мир», 1968. 236 с.
6. Коновалов Д. П. Об упругости пара растворов. Л., Изд-во АН СССР, 1928. 301 с.
7. Harned H. S., Ehlers R. W. — «J. Am. chem. Soc.», 1939, vol. 54, p. 1350—1356.
8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963. 646 с.
9. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во ХГУ, 1969. 958 с.
10. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислоты и оснований. М. — Л., «Химия», 1964, с. 165—176.

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,
А. И. ГНИЛИЦКАЯ

КАЖУЩИЕСЯ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ В ВОДЕ, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ И ИХ СМЕСЯХ

Многообразие объемных свойств велико [1, 2], однако большинство работ посвящено исследованию кажущихся молярных объемов растворенного вещества φ_v , представление о которых основано на формальном аддитивном описании объема раствора V :

$$V = n_1 v_1^0 + n_2 \varphi_v,$$

где n_1, n_2 — число молей растворителя и растворенного вещества; V_0 — молярный объем чистого растворителя. Кажущиеся молярные объемы отражают всю сумму изменений, происходящих с растворителем и растворенным веществом при смешении, отнесенных к одному молю растворенного вещества.

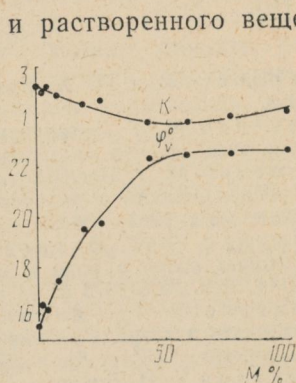
В работе изучены кажущиеся молярные объемы NaCl в воде, этиленгликоле и их смесях. Определены плотности растворов NaCl в интервале молярных концентраций 0,05—3. Методика измерений описана в [3]. Для концентрационной зависимости кажущегося молярного объема использована линейная функция квадратного корня из молярной концентрации c , введенная Мэссоном:

$$\varphi_v = \varphi_v^0 + k\sqrt{c},$$

где φ_v^0, k — постоянные величины, зависящие от природы растворителя и растворенного вещества. Методика расчета дана в работе [4].

Как видно из зависимостей коэффициентов формулы Мэссона (φ_v^0, k) для NaCl в воде, этиленгликоле и их смесях (рисунок), добавки этиленгликоля вызывают увеличение кажущегося молярного объема NaCl. Максимум достигается при содержании примерно 60% этиленгликоля в смеси. Затем кажущийся молярный объем NaCl практически остается постоянным. Такая же картина наблюдается и в глицерин-водных смесях [5].

Появление экстремальных точек на зависимостях коэффициентов формулы Мэссона, вероятно, связано с пересольватацией ионов. Многочисленные исследования показали, что зависимость



Зависимость коэффициентов формулы Мэссона (φ_v^0, k) от состава смешанного растворителя для хлорида натрия в воде, этиленгликоля и их смесях.

Мэссона соблюдается для сильных электролитов в водных растворах в широком интервале температур и концентраций (вплоть до насыщения). Правило \sqrt{c} выполняется и для других свойств — теплоемкостей, сжимаемостей, термического расширения электролита, парциально-молярного объема и т. д. Линейная функция квадратного корня из молярной концентрации выполняема для кажущихся молярных объемов электролитов в неводных и смешанных растворителях, что позволяет предположить определенную общность в поведении концентрированных растворов электролитов. В этой связи эмпирические зависимости, подобно формуле Мэссона, представляют большой теоретический интерес и могут быть использованы при построении теоретических концепций для концентрированных растворов [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетьяниц М. Х. Химическая термодинамика. М., «Химия», 1975. 583 с.
2. Хименко М. Т. Рефрактометрическое исследование растворов. Дис. на соиск. учен. степени, канд. хим. наук. Харьков, 1970. 299 с.
3. Хименко М. Т. Использование рефрактометрических данных для расчета поляризуемости и радиуса частиц в растворе. — «Журн. физ. химии», 1969, т. 43, с. 1861—1864.
4. Хименко М. Т., Бугаевский А. А. Кажущиеся молярные объемы некоторых солей в воде и метаноле. — «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, с. 2144. Деп. № 612073 от 14 мая 1973 г.
5. Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. Кажущиеся молярные объемы салицилата и хлорида натрия в воде и глицерин-водных смесях. — «Журн. физ. химии», 1977, т. 51, с. 278. Деп. № 2781-76 от 20 июля 1976 г.
6. Микулин Г. И. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л., «Химия», 1968. 372 с.

УДК 539.171

А. И. ГНИЛИЦКАЯ,
М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ К ВОДЕ НА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СИ-ИОНА

Для решения важнейших вопросов теории растворов (механизм и энергетика сольватации, структура растворов, расчет коэффициентов активности и т. д.) необходимы сведения о способности частиц к поляризации в различных средах. Количественной мерой этой способности является поляризуемость, определяемая как дипольный момент, индуцированный в данной частице внутренним полем с напряженностью, равной 1. Среди методов определения поляризуемости частиц следует выделить методы, основанные на рефрактометрических и диэлькометрических измерениях и соответствующих моделях и теориях диэлектриков [1—3]. Эти методы не только доступны и просты, но и позволяют оценивать одновременно с поляризуемостью эффективные размеры частиц, ионов и молекул.