

K-14038

К-14038

П 264 526 / 84

ВІСНИК  
ХАРКІВСЬКОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ

№ 84

ХІМІЯ

ВИПУСК 3



ВИДАВНИЦТВО  
ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

1972

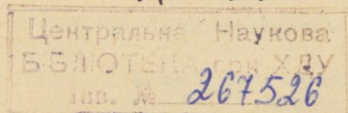
ВІСНИК  
ХАРКІВСЬКОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ

№ 84

ХІМІЯ

ВИПУСК 3

K-14038



K

ВИДАВНИЦТВО  
ХАРКІВСЬКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРА  
ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені О. М. ГОРЬКОГО  
Харків 1972

Друкується за рішенням Вченої ради хімічного факультету (протокол № 14 від 16 грудня 1969 р.).

Збірник містить статті, присвячені дослідженню розчинів електролітів у неводних та змішаних середовищах, вивченню електродних процесів, визначенню констант іонізації. Розглядаються в ньому також іонообмін та комплексоутворення в полімерах.

Редакційна колегія:

проф. *О. М. Шкодін* (відповідальний редактор), проф. *Л. П. Адамович*, доц. *В. В. Александров*, доц. *В. П. Корнієнко*, проф. *В. Ф. Лаврушин*, проф. *В. М. Толмачов*, ст. наук. співробітник *В. О. Подолянко* (секретар).

Адреса редакційної колегії:

Харків—77, пл. Дзержинського, 4, Харківський державний університет, хімічний факультет.

---

**ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 84

**Хімія**

Выпуск 3

(на українском языке)

Редактор *О. М. Відміш*  
Техредактор *Л. Т. Момот*  
Коректор *Л. П. Пипенко*

---

Передано до складання 26.X 1971 р. Підписано до друку 8.VI 1972 р. БЦ 50180. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Обсяг: 5,5 фіз. друк. арк., 5,5 умовн. друк. арк., 6,6 обл.-вид. арк. Замовлення 3069. Тираж 1000. Ціна 66 коп.

---

Харківська друкарня № 16 Обласного управління по пресі.  
Харків, Університетська, 16.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОРУШІЙНИХ СИЛ ЛАНЦЮГА Pt(H<sub>2</sub>)|HCl|AgCl, Ag В н-АМІЛОВОМУ СПИРТІ В ІНТЕРВАЛІ 20—70° С

Т. А. Березна, В. В. Александров

Електрорушійна сила ланцюга Pt(H<sub>2</sub>)|HCl|AgCl, Ag (I) досить добре вивчена в метиловому [1], етиловому [2], ізопропіловому, бутиловому, ізоаміловому спиртах [3]. Останнім часом з'явилась робота [1], де е. р. с. ланцюга (I) вимірювалась в інтервалі 20—80° в н-аміловому спирті. Але у цій роботі не враховувався факт неповної дисоціації хлористого водню. З літературних джерел відомо, що вже в етанолі  $pK_{\text{HCl}} = 1,95$ . В н-аміловому спирті, діелектрична проникність якого при 25° С  $\epsilon = 15,3$ , дисоціація HCl, очевидно, ще менша.

Завданням даної роботи було визначити величини стандартних іонних е. р. с. з урахуванням ступеня дисоціації HCl і одержані величини використати для розрахунку термодинамічних характеристик сольватації іонів хлористого водню.

Було проведено вимірювання е. р. с. ланцюга (I) в інтервалі концентрацій  $6 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-2}$  *m* хлористого водню від 20 до 70° С через 5°. Термостатування проводилось з точністю  $\pm 0,05^\circ$  С. Вихідні розчини HCl готувались насиченням н-аміловому спирту газоподібним хлористим воднем. н-Аміловий спирт двічі переганявся під вакуумом. Чистота його контролювалась за густиною, показником заломлення та електропровідністю.

Розрахунок стандартних іонних е. р. с. провадився з допомогою метода, який викладено в [4], на основі рівняння, що пов'язує е. р. с. ланцюга (I) з концентрацією HCl:

$$E = E_{01} - \theta \lg K_{\text{HCl}} - \theta \lg (1 - \alpha) - \theta \lg m_{\text{HCl}} - \theta \lg \gamma_{\text{HCl}}, \quad (1)$$

де

$$\theta = \frac{2,3RT}{nF},$$

$$E_{01} + \theta pK_{\text{HCl}} = E_0^*. \quad (2)$$

Одержані в процесі розрахунку величини  $E_{01}$  були використані

для визначення за співвідношенням (2) величин  $pK_{HCl}$ . Значення  $E_{0i}$ ,  $E_0^*$  та  $pK_{HCl}$  зведені в табл. 1.

Таблиця 1

$t^\circ C$	$-E_{0i}$	$-E_0^*$	$pK_{HCl}$
20	0,1607	0,006	2,68
25	0,1692	0,011	2,68
30	0,1786	0,015	2,73
35	0,1892	0,022	2,74
40	0,2010	0,024	2,85
45	0,2115	0,030	2,88
50	0,2209	0,036	2,88
55	0,2318	0,040	2,95
60	0,2472	0,043	3,09
65	0,2550	0,045	3,13
70	0,2621	0,048	3,13

Величини  $E_{0i}$  в н-аміловому спирті менші, ніж у воді; зміна температури на  $50^\circ$  приводить до зміни  $E_{0i}$  на 100 мв. На рис. 1

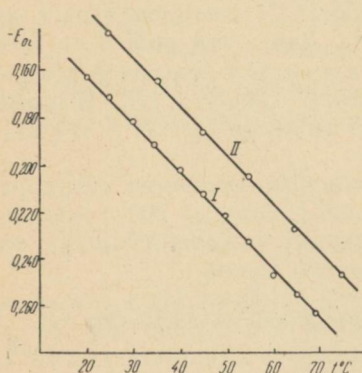


Рис. 1. Залежність  $E_{0i}$  ланцюга  $Pt(H_2)|HCl|AgCl, Ag$  в н-аміловому спирті від температури: I —  $E_{0i}$  визначені з урахуванням ступеня дисоціації  $HCl$ ; II —  $E_{0i}$  визначені без урахування ступеня дисоціації.

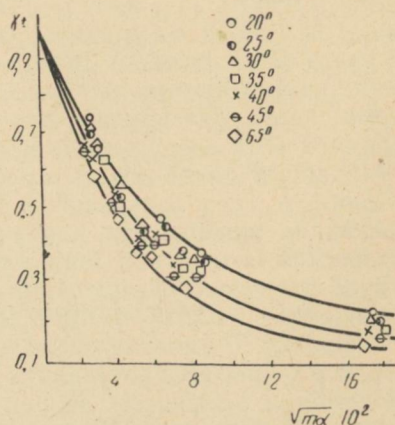


Рис. 2. Залежність коефіцієнтів активності  $HCl$  від  $\sqrt{m\alpha}$  в н-аміловому спирті при різних температурах.

наведена залежність  $E_{0i}$  ланцюга (I) від температури в н-аміловому спирті. Тут же для порівняння наведені величини  $E_0$  з роботи [1]. Різниця між величинами  $E_0$ , визначеними з урахуванням та без урахування ступеня дисоціації, в середньому становить 25 мв.

З рівняння

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E_{0i} - E_0'}{2\theta}$$

були розраховані середні іонні концентраційні коефіцієнти активності HCl. Залежність  $\gamma_{\pm}$  при різних температурах від концентрації представлена на рис. 2. Як бачимо, з ростом температури спостерігається незначне зменшення коефіцієнтів активності. Концентраційна залежність коефіцієнтів активності при цьому залишається такою ж. Значить, характер міжіонної взаємодії з ростом температури практично не змінюється. Але при підвищенні температури зміна взаємодії іонів з молекулами розчинника можлива. Тракувати температурні коливання коефіцієнтів — досить важка справа, тому що коефіцієнт активності є ізотермічною характеристикою. Порівняти активності речовини або коефіцієнти активності при різних температурах можна в єдиній температурній шкалі активностей.

В. В. Александров та В. І. Лебідь [5, 6] запропонували рівняння для оцінки активності речовини, вираженої в єдиній температурній шкалі активностей:

$$\ln a_0^T = \frac{\Delta\mu_0^T}{298R} + \frac{T}{298} \ln a^T, \quad (3)$$

де  $\Delta\mu_0^T$  — температурні зміни хімічного потенціалу речовини в розчині. Їх можна виразити так:

$$\Delta\mu_0^T = \sum A_x^{298} - \sum A_x^T = \Delta \sum A_x^T. \quad (4)$$

Нами був проведений розрахунок середніх активностей і коефіцієнтів активності іонів HCl у *n*-аміловому спирті при різних температурах в єдиній температурній шкалі активностей. Активності і коефіцієнти активності HCl збільшуються з ростом температури, що можна пояснити зменшенням вільної енергії іонів HCl в розчині. На рис. 3 наведено зміну коефіцієнтів активності HCl від температури, розрахованих в єдиній температурній шкалі.

Визначені в роботі термодинамічні характеристики сольватації іонів HCl  $\Delta G_c$ ,  $\Delta H_c$ ,  $\Delta S_c$ , а також величини енергій пересольватації подані в табл. 2.

Величини  $\Delta G_c$  менші, ніж у воді; з ростом температури вони зменшуються. Ентропія та теплота сольватації іонів HCl

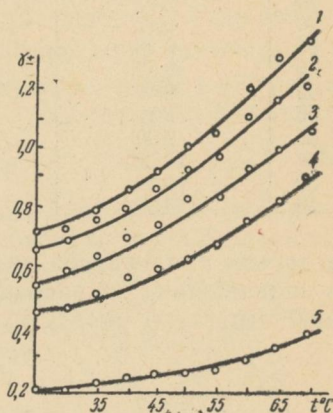


Рис. 3. Залежність середніх іонних коефіцієнтів активності HCl, розрахованих в єдиній температурній шкалі, від температури:  
 1 —  $m=0,00008177$ ; 2 —  $m=0,001091$ ; 3 —  $m=0,002379$ ;  
 4 —  $m=0,003808$ ; 5 —  $m=0,04980$ .

$t^{\circ}\text{C}$	$\Delta\Sigma A_{\text{хіон}}^{\text{H}_2\text{O}-\text{сп}}$ ккал/моль	$-\Delta G_c$ ккал/моль	$-\Delta H_c$ ккал/моль	$-\Delta S_c$ е. о.
20	8,90	329,48	349,99	70
25	9,03	329,17	350,03	70
30	9,17	328,85	350,06	70
35	9,33	328,50	350,06	70
40	9,52	328,12	350,03	70
45	9,68	327,78	350,04	70
50	9,81	327,45	350,06	70
55	9,96	327,11	350,07	70
60	10,22	326,65	349,96	70
65	10,32	326,34	350,00	70
70	10,37	326,09	350,10	70

з ростом температури залишаються незмінними. Їх незмінність з підвищенням температури можна пояснити незначною зміною структури спирту в досліджуваному інтервалі температур.

## ЛІТЕРАТУРА

1. С. А. Панькова. Автореф. канд. дисс. Днепропетровск, 1969.
2. Г. Харнед и Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, М., 1952.
3. Н. А. Измайлов, В. В. Александров. Ж. физ. химии, 31, 2619 (1957).
4. В. В. Александров, Т. А. Бережная, Л. К. Осипенко. «Электрохимия», 6, 1462 (1970).
5. В. В. Александров. Зб. «Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния веществ», вып. 1, 34, М., 1962.
6. В. И. Лебедь. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1966.

### СТАНДАРТНІ Е. Р. С. ЛАНЦЮГА $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ І СОЛЬВАТАЦІЯ ХЛОРИСТОГО ВОДНЮ В СУМІШАХ ДІОКСАНУ З ВОДОЮ

*Н. Ф. Гриньова, В. В. Александров*

У даній роботі визначались стандартні е. р. с. ланцюга  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$  (I) розчинів  $\text{HCl}$  у сумішах діоксану з водою, що містили 70, 76 і 82 ваг. % діоксану, методом, запропонованим у роботі [1]. Значення е. р. с. ланцюга (I) наведено в табл. 1, де вказано і величини дисперсії та ступені дисоціації, розраховані на основі даних про е. р. с.

Метод екстраполяційного встановлення стандартних е. р. с. полягає в тому, що за допомогою рівняння

$$E = E_0^* - \theta \lg(1 - \alpha) - \theta \lg m_{\text{HCl}}, \quad (1)$$

задаючи різні значення  $E_0^*$ , розраховують ступені дисоціації  $\alpha$ . Шляхом екстраполяції наборів значень

$$E'_0 = E + 2\theta \lg ma, \quad (2)$$

які відповідають різним  $E_0^*$  на нульове значення  $ma$ , знаходять величину  $E_{01}$ , що характеризує роботу реакції в гальванічному елементі з утворенням еквівалентної кількості іонів  $H_{\text{сол}}$  і  $Cl'_{\text{сол}}$  у стандартних умовах. Значення  $E_0^*$  і справжній ряд ступенів дисоціації обирають на основі збігу тангенса кута нахилу прямої  $E_0' - \sqrt{ma}$  для розведених розчинів і величини, яку дає теорія Дебая. Зв'язок між  $E_0'$  і  $E_{01}$  визначає рівняння:

$$E'_0 = E_{01} - 2\theta \lg \gamma_{\pm}. \quad (3)$$

У табл. 1 наведено величини іонних коефіцієнтів активності, розрахованих з рівняння (3). На рисунку дається приклад екстраполяційного обчислення  $E_{01}$ . Криві I, II, III відповідають різним значенням  $E_0^*$ , але всі вони сходяться в одній точці [1]. Лише одна з них (II) відповідає дійсним значенням  $\alpha$ ,  $K_a$ ,  $\gamma_{\pm}$ .

У табл. 2 відбиті  $E_{01}$  і  $E_0^*$ . Остання величина відповідає кривій з тангенсом кута нахилу

$$2\theta \frac{1,814\sqrt{d_0} 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Екстраполяційну величину  $E_{01}$  визначали за методом найменших квадратів з довірною імовірністю 0,95.

На основі  $E_{01}$  і  $E_0^*$  були розраховані термодинамічні характеристики сольватації іонів і молекул HCl у відповідних розчинниках. Ці дані теж відбиті в табл. 2.  $\Delta G_c$  встановлено з рівняння:

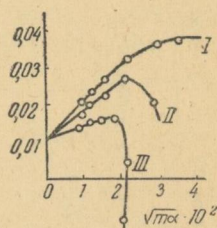
$$\Delta G_c^M = \Delta G_c^{H_2O} + \Delta \sum A_{xi}, \quad (4)$$

$$\Delta \sum A_{xi} = (E_{01}^{H_2O} - E_{01}^M) \cdot E. \quad (5)$$

Значення  $\Delta G_c^{H_2O}$  при 25° С брали з роботи [2]—338,2  $\frac{\text{ккал}}{2 \cdot \text{моль}}$ .

Величину  $pK_a$  хлористого водню знаходили за допомогою рівняння:

$$E_0^* = E_{01} + \theta pK_a, \quad (6)$$



Екстраполяційне визначення стандартної е. р. с. ланцюга (I) в суміші, що містить 76 ваг. % діоксану. Криві I, II, III розраховані при значеннях  $E_0^*$ :

I — 0,1810 в; II — 0,1980 в; III — 0,2100 в.

Значення е. р. с. ланцюга (I) при 25° С в сумішах діоксану з водою

$m \cdot 10^3$ моль/кг	Розчинник								
	82 ваг. % діоксану			76 ваг. % діоксану			70 ваг. % діоксану		
	$E, \text{ в}$	$\alpha$	$\gamma \pm$	$E, \text{ в}$	$\alpha$	$\gamma \pm$	$E, \text{ в}$	$\alpha$	$\gamma \pm$
0,05	$0,4726 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$	0,772	0,843						
0,10	$0,4461 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	0,679	0,803	$0,4960 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	0,911	0,852	$0,5409 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	0,983	0,898
0,12				$0,4868 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$	0,898	0,842	$0,5305 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	0,980	0,881
0,17	$0,4276 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	0,609	0,757						
0,25	$0,4136 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$	0,543		$0,4577 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$	0,842	0,784	$0,4980 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	0,964	0,845
0,50	$0,3856 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	0,303		$0,4307 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	0,773	0,722	$0,4675 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	0,942	0,783
1,00				$0,4017 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	0,647		0,43716*	0,904	0,700
1,50				$0,3852 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	0,552				
2,00				$0,3740 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	0,490		0,40796*	0,851	0,618
5,00							0,37130*	0,750	0,505

\* Літературні дані [5].

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики розчинів у суміші діоксану з водою

Розчинник	$E_{0i}, \text{ в}$	$E_0^*, \text{ в}$	$\Delta \Sigma A_x \frac{\text{ккал}}{2 \cdot \text{екв}}$	$-\Delta G_e$ іонів $\frac{\text{ккал}}{2 \cdot \text{екв}}$	$-\Delta G_{\text{мол}} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\text{p}K_a$	$\epsilon$
82 ваг. % діоксану . .	$0,0583 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$	0,181	6,48	331,72	5,24	4,05	9,58
76 ваг. % діоксану . .	$0,0102 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	0,198	4,90	333,30	5,63	3,20	13,60
70 ваг. % діоксану . .	$0,0613 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	0,200	3,72	334,48	5,68	2,35	17,69

а величину енергії сольватації молекул — за рівнянням:

$$-\Delta G_{\text{мол}} = zFE_0^* - \Delta G_{\text{реш.}}^{\text{АдСл}} + (\Delta G_{\text{jH}} - \Delta G_{\text{jAg}}) + (\Delta G_{\text{дH}_2} - \Delta G_{\text{дHCl}}) - \Delta G_{\text{S}_{\text{Ag}}}, \quad (7)$$

де  $\Delta G_{\text{реш.}}$ ,  $\Delta G_{\text{j}}$ ,  $\Delta G_{\text{д}}$ ,  $\Delta G_{\text{s}}$  є зміна ізобарного потенціалу при утворенні решітки, при іонізації, дисоціації і сублимації відповідно для речовин, указаних в індексах (3).

Аналіз одержаних даних показує, що метод визначення стандартних е. р. с., запропонований одним з нас в роботі [1], дозволяє встановити величини  $E_{01}$  та  $E_0^*$  тільки на основі даних про е. р. с. ланцюгів без переносу, не використовуючи даних про константи дисоціації досліджуваного електроліту, здобутих іншими методами. Крім цього, знаючи е. р. с., можна оцінити величини констант дисоціації  $pK_a$ .

Одержана нами величина стандартного потенціалу ланцюга (I) в 82% суміші діоксану з водою досить добре збігається з результатом 0,0614 в, вказаним в роботі [4]. На два мілівольти відрізняється від даних Харнеда значення  $E_{01}$  для суміші, що містить 70 ваг. % діоксану.

Цікаво, що енергія сольватацій і іонів, і молекул (іонних пар) хлористого водню зменшується при збільшенні вмісту діоксану в суміші. Самі ж величини енергії сольватації молекул на 330 ккал менші, ніж енергія сольватації пари іонів.

Крім того, зміна енергії сольватації пари іонів при переході від 70% до 82% суміші діоксану з водою також значно більша, ніж молекул, і становить 2,76 ккал/г·екв., зміна енергії сольватації молекул дорівнює лише 0,44 ккал/моль.

З цього виходить, що зміна констант дисоціації хлористого водню із збільшенням вмісту діоксану в суміші є наслідком зменшення енергії сольватації іонів. Зменшення енергії сольватації молекул мало б привести до підвищення дисоціації хлористого водню, але ріст  $pK_a$  за рахунок цього невеликий — всього 0,32. Загальна зміна становить 1,7 одиниць  $pK_a$ .

## ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, Т. А. Бережная, Л. К. Осипенко. «Электрохимия», 6, 1462 (1970).
2. С. А. Панькова. Температурная зависимость термодинамических свойств хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях. Канд. дисс., Днепропетровск, 1969.
3. Т. А. Бережная, В. В. Александров. «Вестник Харьковского университета», сер. химическая, № 2, вып. 1971.
4. S. S. Danyluk, H. Taniguchi, G. J. Janz. «Journ. Phys. Chem», 61, 1679 (1957).
5. H. Harned, F. Walker. «Journ. Am. Chem. Soc.», 61, 48 (1939).

# РОЗЧИННІСТЬ ТА ЕНЕРГІЯ СОЛЬВАТАЦІЇ БРОМІДУ КАЛІЮ В ЗМІШАНИХ РОЗЧИННИКАХ ВОДА—МУРАШИНА КИСЛОТА ПРИ 25°С

К. Ф. Іванова, В. М. Фесенко

При 25°С визначена розчинність КВг в сумішах Н<sub>2</sub>О—НСООН методом потенціометричного титрування з індикаторним срібним електродом. Як титрант використано водний розчин АgNO<sub>3</sub>. Результати подано нижче:

мольний % НСООН	моль КВг на 1000 г розчинника
0,0	4,870
1,0	4,755
3,0	4,659
6,5	4,375
14,0	3,997
28,0	3,311
48,0	2,708
61,0	2,400
69,0	2,341
78,0	2,412
88,0	2,500
100,0	2,673

Вони збігаються з літературними для суміші 0—65 мол. % НСООН [1] і для 100%-ної НСООН [2].

Дані про розчинність були використані для розрахунку енергії сольватації КВг у всьому інтервалі змішаного розчинника за формулою

$$\Delta G_{\text{сол}}^M = \Delta G_{\text{сол}}^{\text{H}_2\text{O}} + 2,3 \nu RT \lg \frac{m^M}{m^{\text{H}_2\text{O}}},$$

де  $\Delta G_{\text{сол}}^M$ ,  $\Delta G_{\text{сол}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m^M$ ,  $m^{\text{H}_2\text{O}}$  енергії сольватації і гідратації КВг та його розчинність у змішаному розчиннику і воді відповідно. Коефіцієнти активності насичених розчинів визначені на основі впливу КВг на розчинність важкорозчинної солі. Їх значення лежать в інтервалі від 0,001 (в чистій воді) до 0,004 (у чистій НСООН), що підтверджує правильність раніше зробленого припущення про близькість величин у насичених розчинах певного добре розчинного електроліту в різних розчинниках [3].

У таблиці представлені залежності енергії, ентальпії та ентропії сольватації іонів КВг від складу розчинника.

У величинах  $\Delta H_{\text{сол}}$ ,  $\Delta G_{\text{сол}}$ ,  $\Delta S_{\text{сол}}$  спостерігаються екстремуми при одному і тому ж складі змішаного розчинника, який відповідає ~ 70 мол. % кислоти. Цьому ж складові розчинника відповідає мінімальне значення розчинності бромиду калію і мінімальне значення екзотермічності ентальпії розчинення [5].

Мольний % HCOOH	$-\Delta H \pm \frac{\text{ккал}}{\text{сол МОЛ}}$	$-\Delta G \pm \frac{\text{ккал}}{\text{сол МОЛ}}$	$-\Delta S_S$ е. о.
100	161,6	148,7	43,3
88	161,6	148,4	44,6
78	161,7	148,2	45,3
69	161,7	148,1	45,6
61	161,7	148,2	45,3
48	161,5	148,7	42,9
28	160,9	149,5	38,3
14	160,0	150,2	32,9
6,5	158,7	150,6	27,2
2,9	157,8	150,8	23,4
1,2	157,3	150,8	21,5
0,0	157,0	151,0	20,1

Причину появи мінімуму екзотермічності ентальпії розчинення легко пояснити, якщо допустити найбільше порушення структури розчинника. Отже, такому складові розчинника повинна відповідати і найбільш екзотермічна ентальпія сольватації, бо мобілізація молекул розчинника в сольватну оболонку іона відбувається з рідкого середовища, де молекули зв'язані найслабкіше. З цієї ж причини у даному розчинникові ентропія сольватації найбільш негативна, що, в свою чергу, зумовлює збільшення абсолютного значення ентропії розчинення і зменшення розчинності [4].

Стабілізуючої дії на структуру рідкої води малими добавками мурашиної кислоти ми не спостерігали, хоч цієї дії можна було сподіватись, бо молекули кислоти за своїми розмірами можуть входити в порожнечу структури рідкої води [7]. Відсутність стабілізуючої дії та руйнуючу дію малих добавок мурашиної кислоти на структуру рідкої води можна пояснити тим, що означена кислота в області малих та помірних концентрацій у воді є електролітом середньої сили. Іони, які з'являються внаслідок дисоціації самої мурашиної кислоти, справляють руйнуючу дію, властиву іонам, на структуру рідкої води і цим самим демаскують або нейтралізують стабілізуючий вплив недисоційованих молекул кислоти.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. И. Н. Ципарис. Исследование процесса экстрактивной ректификации и применение солей в качестве разделяющих агентов. Автореф. докт. дисс., 1966.
2. T. Pavlopoulos, H. Strehlow. «Z. phys. Chem.», 202, 474, 1954.
3. Е. Ф. Иванова. Исследование э.д.с. цепей без переноса в ряду спиртов. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1954.

4. Е. Ф. Иванова, В. Н. Фесенко. «Журн. физ. хим.», 43, № 4, 1006 (1969).

5. Е. Ф. Иванова, Е. Н. Глазкова, В. Н. Фесенко, В. С. Черный. Высаливание — всаливание веществ из растворов. Материалы Второго Всесоюзного Симпозиума 9—12 июня 1970 г. Каунас, стр. 1979.

6. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. «Химия», Л., 1968.

7. Г. А. Крестов. Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворителей. Автореф. докт. дисс., М., 1965.

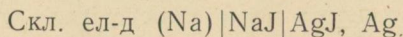
8. Г. Г. Маленков. Исследование структурных особенностей воды и некоторых водных систем. Автореф. канд. дисс., М., 1966.

## ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЙОДИСТОГО НАТРІЮ В СУМІШАХ ДИМЕТИЛФОРМАМІДУ З ВОДОЮ

*В. В. Александров, Г. О. Измайлова*

Вплив добавок неелектроліту на цілий ряд властивостей систем із змішаними розчинниками може залежати від зміни структури води, в яку додали неелектроліт. Ці зміни повинні відбитися на термодинамічних величинах сольватації — енергіях, ентальпіях і, в першу чергу, ентропіях.

У нашій роботі на основі величин енергії пересольватації, одержаних із стандартних е. р. с. ланцюга



та літературних значень енергії гідратації, були розраховані енергії, ентропії і ентальпії сольватації NaJ в 2,7; 9,5 і 19,8%-них (мол.) сумішах ДМФ з водою в інтервалі температур 10—60°С.

ДМФ марки х. ч. висушувався обезводненим MgSO<sub>4</sub>, а потім піддавався перегонці під вакуумом. Густина очищеного ДМФ  $d_4^{25} = 0,9443$ , питома електропровідність  $\kappa = 1,8 \cdot 10^{-6}$ . Йодистий натрій брали марки «особливо чистий». Вихідний розчин NaJ готували ваговим методом, а решту розчинів одержували шляхом розбавлення вихідного. Для вимірювань використовувалися свіжоприготовані розчини. В роботі застосовувався скляний електрод марки ЕСЛ-51-05 і йодосрібні електроди, створені термічним методом.

Вимірювання проводились на високоомному потенціометрі Р-307 з використанням як нуль-інструмента лампового підсилювача ЛПУ-0,1.

Температура при вимірюваннях е. р. с. була постійною в межах  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Відтворюваність результатів — 0,2—0,5 мв.

Стандартні е. р. с. досліджуваного ланцюга були одержані екстраполяцією на безконечне розведення величин:

$$E'_0 = E - 2\theta \lg m, \quad E''_0 = E'_0 + 2\theta A \sqrt{m}, \quad \theta = \frac{2,3RT}{zF}$$

Експериментальні нахили прямих  $E'_0 - \sqrt{m}$  збіглися з теоретичними при всіх температурах і складах сумішей.

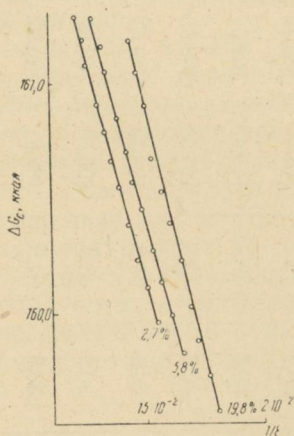


Рис. 1. Залежність енергії сольватації NaJ від  $1/\epsilon$  при різних температурах в сумішах ДМФ з водою.

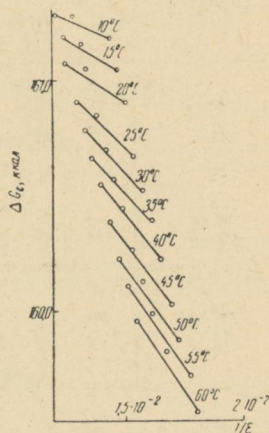


Рис. 2. Залежність енергії сольватації NaJ від  $1/\epsilon$  сумішей ДМФ з водою.

За одержаними даними були розраховані концентраційні коефіцієнти активності при різних температурах за рівнянням:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E'_0 - E}{2\theta}$$

Температурні відмінності  $\gamma_{\pm}$  в інтервалі температур 10—60°С не перевищують помилок експерименту.

За змінами стандартних е. р. с. досліджуваного ланцюга при переході від води до змішаних розчинників були знайдені енергії пересольватації іонів NaJ ( $\Delta\Sigma A_x$ ) і первинний ефект середовища ( $\lg \gamma_0$ ).

$$\Delta\Sigma A_x = (E_0^M - E_0^{H_2O})zF, \quad \lg \gamma_0 = \frac{E_0^M - E_0^{H_2O}}{2\theta}$$

Енергії пересольватації підвищуються незначно при переході від 2,7% до 19,8%-ної суміші ДМФ з водою, а з підвищенням температури також дещо зростають.

Термодинамічні характеристики сольватації NaJ

14

t°C	$-\Delta G_c \frac{\text{ккал}}{2 \cdot \text{моль}}$				$-\Delta S_c \text{ е. о.}$				$-\Delta H_c \frac{\text{ккал}}{2 \cdot \text{моль}}$			
	H <sub>2</sub> O [3]	2,7% ДМФ	9,5% ДМФ	19,8% ДМФ	H <sub>2</sub> O [3]	2,7% ДМФ	9,5% ДМФ	19,8% ДМФ	H <sub>2</sub> O [3]	2,7% ДМФ	9,5% ДМФ	19,8% ДМФ
10	161,30	161,28	161,27	161,17	21,5	21,6	22,2	23,3	167,38	167,39	167,55	167,76
15	161,20	161,18	161,15	161,03	22,3	22,6	25,9	30,1	167,62	167,69	168,61	167,70
20	161,10	161,07	161,04	160,89	23,1	25,1	29,4	31,0	167,87	168,42	169,65	169,97
25	160,97	160,90	160,84	160,66	23,7	26,0	30,0	32,4	168,03	168,65	169,78	170,32
30	160,83	160,78	160,69	160,51	24,0	28,4	30,2	33,4	168,10	169,39	169,84	179,63
35	160,72	160,66	160,56	160,38	25,0	29,1	30,6	33,9	168,42	169,62	169,98	170,82
40	160,60	160,54	160,44	160,22	25,4	29,1	30,6	33,9	168,55	169,65	170,02	170,83
45	160,44	160,38	160,23	160,02	25,6	29,1	30,6	33,9	168,58	169,63	169,99	170,80
50	160,30	160,22	160,12	159,87	26,0	29,1	30,6	33,9	168,70	169,62	170,00	170,82
55	160,18	160,10	159,98	159,71	26,3	29,1	30,6	33,9	168,81	169,64	170,02	170,83
60	160,04	159,95	159,81	159,54	26,7	29,1	30,6	33,9	168,93	169,64	170,00	170,83

Для розрахунку енергій сольватації NaJ у досліджуваних сумішах були використані літературні значення [1] енергій гідратації  $\Delta G_r$  і одержані нами величини  $\Delta \Sigma A_x$ :

$$\Delta G_c = \Delta G_r + \Delta \Sigma A_x$$

Як видно з таблиці, енергії сольватації NaJ зменшуються з ростом температури трохи швидше, ніж енергії гідратації, а із збільшенням вмісту ДМФ падають незначно.

Величини  $\Delta G_c$  лінійно залежать від оберненої величини діелектричної проникності в одному й тому ж розчиннику при зміні температури (рис. 1). Така ж залежність спостерігається в різних розчинниках для всіх досліджених температур (рис. 2).

За значеннями  $\Delta G_c$  іонів NaJ, як функції температури, графічним диференціюванням були визначені ентропії сольватації:

$$-\left(\frac{\partial \Delta G_c}{\partial T}\right)_p = \Delta S_c$$

У всіх сумішах ентропії сольватації більш негативні, ніж ентропії гідратації, і з підвищенням вмісту ДМФ їх абсолютне значення зростає. Очевидно, це пояснюється тим, що молекули ДМФ мають значно більший розмір, ніж розмір порожнеч в ажурній сітці води, і тому навіть невеликі добавки ДМФ руйнують структуру води [2]; утворення хімічних сполук між водою і ДМФ [3] веде також до відхилення структури води від квазікристалічної.

У всіх сумішах абсолютне значення  $\Delta S_c$  спочатку підвищується (10—30°С), а потім практично не змінюється з ростом температури.

Ентальпії сольватації були знайдені за співвідношенням:

$$\Delta H_c = \Delta G_c + T \Delta S_c$$

Ентальпії сольватації із збільшенням вмісту ДМФ збільшуються, тобто екзотермічність сольватації зростає (рис. 3).

#### ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Лебедь, В. В. Александров. «Электрохимия», 1, 1359 (1965).
2. О. Я. Самойлов, И. Б. Рабинович, К. Т. Дудникова. «Журн. структури. хим.», 6, 768 (1965).
3. Н. Peters, E. Tappe. «Monatster, Dtsch. Acad. Wiss», Berlin, 9, 692 (1967).

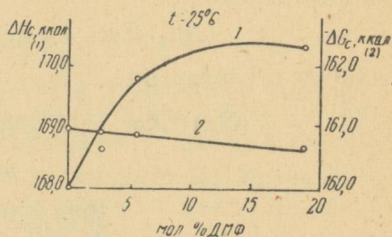
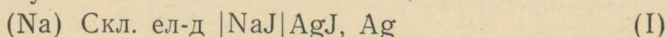


Рис. 3. Залежність енергії та ентальпії сольватації від складу, змішаного розчинника.

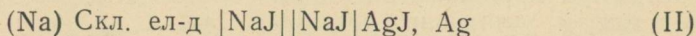
# КОЕФІЦІЄНТИ АКТИВНОСТІ ЙОДИСТОГО НАТРІЮ В СУМІШАХ ДИМЕТИЛФОРМАМІДУ З ВОДОЮ ПРИ 25° С

В. В. Александров, Г. О. Ізмайлова

У нашій роботі наводяться результати визначення коефіцієнтів активності NaJ в 10-, 30- і 50%-них (ваг.) сумішах ДМФ з водою при 25° С. Для визначення їх використовувалися ланцюг без переносу



і ланцюг з переносом



$m_1 \quad m_2$

50% ДМФ 50% ДМФ.

Електроди застосовувались скляні, марки ЕСЛ-51-05 і йодосрібні. Скляні електроди виявляють натрієву функцію в сумішах ДМФ з водою. У роботі [1] наведено дані, які показують, що на оборотність катіон-чутливих електродів мало впливає розчинник. Їх оборотність залежить від природи і концентрації розчиненої речовини. Ланієр [2] використав скляні електроди з натрієвою функцією для визначення коефіцієнтів активності NaCl в сумішах ДМФ з водою (до 90% ДМФ). Його дані добре погоджуються з даними, одержаними іншими методами. Відомостей про сталу роботу йодосрібних електродів у сумішах ДМФ з водою в літературі немає. Наші вимірювання показали сталість і відтворюваність потенціалів цих електродів у 10%-ній суміші до концентрації NaJ, що дорівнює 1,4 *m*, в 30%-ній — 0,05 *m*, в 50%-ній — 0,04 *m*. При вищих концентраціях відтворюваність не спостерігалася, що пояснюється розчиненням AgJ у сумішах ДМФ з водою в присутності J<sup>-</sup> за рахунок комплексоутворення AgJ<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Експериментальна частина описана в попередньому повідомленні [3].

Стандартна е. р. с. ланцюга (I) була одержана екстраполяцією величин  $E_0'$  і  $E_0''$  на безкінечне розведення.

За одержаними даними були розраховані концентраційні коефіцієнти активності  $\gamma_{\pm}$  і первинний ефект середовища  $\lg \gamma_0$  (розрахункові рівняння наведено у попередньому повідомленні).

Для розширення інтервалу концентрацій в 50%-ній суміші ДМФ з водою був використаний ланцюг з переносом (II). Рідинне з'єднання здійснювалось за допомогою шліфів. Для елімінації рідинно-дифузійного потенціалу використовувався насичений розчин KCl в 50%-ній суміші.

Електрорушійна сила ланцюга (II) визначалась з рівняння:

$$E = E_0 + \theta \lg a_1 a_2 \pm E_j, \quad \theta = \frac{2,3RT}{zF},$$

де  $a_1$  — активність іонів натрію в лівому розчині,  
 $a_2$  — активність іодид іонів у правому розчині,  
 $E_j$  — дифузійний потенціал.

Оскільки  $a_1 = m_{Na^+} \gamma_{Na^+}$ ,  $a_2 = m_{I^-} \gamma_{I^-}$ , рівняння набуває такий вигляд:

$$E = E_0 + \theta \lg m_{Na^+} + \theta \lg m_{I^-} + \theta \lg \gamma_{Na^+} + \theta \lg \gamma_{I^-} \pm E_j.$$

Останні три члени не можна визначити незалежно, через те були зроблені такі нетермодинамічні припущення:  $E_j \rightarrow 0$  при  $m_1 \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}$  при малій іонній силі (значення  $\gamma_{\pm}$  взяли з експериментальних даних, одержаних з е. р. с. ланцюгів без переносу).

Стандартну е. р. с. ланцюга (II) одержували внаслідок екстраполяції на безконечне розведення величин:

$$E'_0 = E - \theta \lg m_1 - \theta \lg a_2, \quad E'_0 = E'_0 + \theta AV \sqrt{m_1},$$

де  $a_2$  — активність стандартного розчину ( $m_2 = 0,03$ ;  $\gamma_2 = 0,802$ ).

### Значення коефіцієнтів активності NaI

#### Розчинник

10% ДМФ (ваг.) 2,7% (мол.)		30% ДМФ (ваг.) 9,5% (мол.)		50% ДМФ (ваг.) 19,8% (мол.)			
$m$	$\gamma_{\pm}$	$m$	$\gamma_{\pm}$	$m$	$\gamma_{\pm}$	$m$	$\gamma_{Na^+}$
0,0004	0,985	0,0004	0,976	0,0009	0,960	0,0069	0,895
0,0011	0,960	0,0008	0,963	0,0010	0,953	0,0073	0,881
0,0014	0,961	0,0016	0,954	0,0014	0,951	0,0076	0,878
0,0048	0,928	0,0044	0,933	0,0017	0,936	0,0138	0,847
0,0097	0,914	0,0073	0,917	0,0021	0,936	0,0644	0,743
0,0219	0,852	0,0089	0,896	0,0023	0,926	0,0883	0,734
0,0350	0,828	0,0105	0,893	0,0028	0,922	0,1543	0,695
0,0437	0,825	0,0146	0,884	0,0036	0,908	0,3055	0,670
0,0478	0,825	0,0178	0,854	0,0043	0,897	0,3985	0,654
0,0699	0,790	0,0293	0,831	0,0056	0,884	0,5442	0,641
0,0994	0,786	0,0356	0,828	0,0066	0,875	0,6804	0,656
0,1988	0,754	0,0466	0,821	0,0072	0,870	1,0909	0,714
0,3213	0,746			0,0076	0,867	1,6602	0,826
0,3976	0,753			0,0094	0,862	1,7066	0,838
0,7038	0,765			0,0101	0,852	1,8416	0,860
0,9505	1,277			0,0112	0,859	2,0239	0,907
1,3901	3,108			0,0152	0,838	2,5861	1,129
				0,0172	0,840	4,0912	2,174
				0,0202	0,823		
				0,0304	0,804		
				0,0310	0,801		
				0,0392	0,780		

Одержана величина стандартної е. р. с. збіглася із значенням, знайденим безпосередньо з е.р.с. ланцюгів без переносу. Таким чином, надійність екстраполяції, за допомогою якої виключається дифузійний потенціал, перевірена експериментальним шляхом [4].

Концентраційні коефіцієнти активності були розраховані за рівнянням:

$$\lg \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{E_0' - E_0}{2\theta}.$$

Значення  $\gamma_{\text{Na}^+}$  наведено в таблиці. Вони збігаються із значеннями  $\gamma_{\pm}$ , знайденими безпосередньо з е.р.с. ланцюгів без переносу. Це говорить про те, що дифузійний потенціал вдалося елімінувати, застосувавши міст із насиченого КСІ в 50%-ній суміші.

Як видно з таблиці, із збільшенням кількості ДМФ (зменшення ДП)  $\gamma_{\pm}$  зменшується, що знаходиться у відповідності з теорією Дебая. Значення коефіцієнтів активності із збільшенням концентрації NaJ проходять через мінімум. Поява мінімуму на кривих залежності  $\lg \gamma_{\pm} - \sqrt{m}$  пояснюється зміною енергії сольватації з концентрацією, що уже відзначалось в літературі раніше. Із збільшенням кількості ДМФ мінімум згладжується і зсувається в бік збільшення концентрації. При високих концентраціях NaJ коефіцієнти активності значно більші одиниці.

Залежність первинного середовища від  $1/\varepsilon$  лінійна.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. G. A. Rechnitz, S. B. Lanostinick. *Talanta*, **11**, 973 (1964).
2. R. D. Lanier. «*J Phys. Chem.*», **69**, 2697 (1965).
3. В. В. Александров, Г. О. Измайлова. «Вісник Харківського університету», серія хім., вип. 3 (1972).
4. Г. Харнед, Б. Оуэн. *Физическая химия растворов электролитов*, ИЛ, М., 1962.

### КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ РЕФРАКЦІЇ ТА ЇЇ СКЛАДОВИХ ЧАСТИН ДЛЯ ДЕЯКИХ СОЛЕЙ У ВОДІ Й МЕТАНОЛІ

М. Т. Хименко

Об'єктом дослідження були солі різних карбонових кислот, аліфатичних (одноосновних та багатоосновних) і ароматичних, та тетраетиламоній-іодид, розчинені у воді й частково у метанолі. Солі привертають увагу великими аніонами, що легко поляризуються. Методику вимірювання описано в [1]. Обчислено не тільки лоренц-лоренцівську рефракцію, а й її доданки — функцію  $\lambda$ , що залежить від показника заломлення й концент-

рації, та  $\Phi$  — уявний молярний об'єм, помножений на постійну для даного розчинника величину [2, 3]. Концентраційний хід рефракції звичайний — лінійний, у розведеній області відхилення від лінійності.

У таблиці зведено значення коефіцієнтів рівнянь залежності рефракції та її доданків, здобуті на лінійних областях способом найменших квадратів. Для солей незаміщених одноосновних кислот жирного ряду рефракція у воді практично постійна. Найпомітніше впливає концентрація на рефракцію солей ароматичних кислот і оксалатів. Хід рефракції можна краще зба-

Залежність рефракції та її доданків від молярності на лінійних ділянках ( $R_c$  — середнє значення для речовин з практично постійною рефракцією)

Речовина	Розчинник	$R = R_0 + K_R m$		$R_c$	$\pi = \pi_0 + K_\pi m$		$\Phi = \Phi_0 + K_\Phi m$	
		$R_0$	$K_R$		$\pi_0$	$K_\pi$	$\Phi_0$	$K_\Phi$
Форміат літію . . . . .	вода	9,45	0,01	9,48	4,06	-0,07	5,41	0,08
Форміат літію . . . . .	метанол	8,11	0,22		7,21	-0,56	0,87	0,81
Форміат натрію . . . . .	вода	10,33	0	10,34	4,41	-0,12	3,92	0,13
Ацетат літію . . . . .	вода	13,09	-0,01	13,97	5,84	-0,07	8,15	0,07
Ацетат літію . . . . .	метанол	11,78	0,24		9,17	-0,55	2,62	0,79
Ацетат натрію . . . . .	вода	14,51	0,02	14,54	6,27	-0,17	8,25	0,19
Ізовалеріанат натрію . .	вода	26,10	0	26,09	11,46	-0,41	14,64	0,41
Монохлорацетат натрію	вода	19,12	0,13		8,97	-0,21	10,15	0,34
Дихлорацетат калію . . .	вода	26,14	-0,26		12,34	-0,42	13,80	0,16
Трихлорацетат натрію . .	вода	29,54	-0,01	29,52	11,46	-0,41	14,64	0,41
Бензоат натрію . . . . .	вода	34,58	-0,10		16,91	-0,25	17,69	0,15
Бензоат натрію . . . . .	метанол	34,92	0,03		20,20	-0,76	14,71	0,79
Бензоат натрію . . . . .	вода	34,67	0,07		16,69	-0,16	17,98	0,23
Саліцилат натрію . . . . .	вода	37,42	-0,13		18,27	-0,38	19,15	0,25
Саліцилат натрію . . . . .	метанол	37,38	0,14		21,57	-1,03	15,82	1,15
Саліцилат калію . . . . .	вода	39,42	-0,09		18,14	-0,31	21,29	0,23
Оксалат літію . . . . .	вода	16,81	0,28		11,65	-1,29	5,15	1,60
Оксалат амонію . . . . .	вода	26,19	0,73		13,33	-1,24	12,89	1,87
Сукцинат натрію . . . . .	вода	27,34	-0,13		14,93	-0,78	12,41	0,65
Сукцинат калію . . . . .	вода	31,21	-0,04		15,29	-0,85	15,92	0,81
Тартрат натрію . . . . .	вода	30,03	0,02	30,05	17,35	-0,10	12,68	0,10
Тартрат натрію, калію	вода	32,14	0,01	32,14	17,65	-1,17	14,49	1,18
Цитрат натрію . . . . .	вода	40,98	-0,11		24,57	-1,96	16,41	1,85
Цитрат калію . . . . .	вода	46,15	0,08		22,72	-1,08	23,43	1,16
Тетраетиламоній—іюдид	вода	58,94	-0,05		20,74	0,20	38,20	-0,25

гнути, розглянувши залежності її складових частин  $\pi$  і  $\Phi$ , які завжди мають протилежний напрямок зміни: якщо  $\pi$  в міру зростання концентрації падає,  $\Phi$  зростає і навпаки. Залежність функцій  $\pi$  і  $\Phi$  визначеніша й наочніша. Концентраційний хід рефракції розчиненої речовини є наслідком додавання обох ефектів і може показувати як зростання, так і падіння рефракції в міру зростання концентрації залежно від того, хід якої

складової частини переважає. Рефракція може також бути незалежною від концентрації (див. табл.). Висловлене Бродським та співробітниками припущення [3, 4], що характер концентраційної залежності рефракції визначає залежність уявного молярного об'єму солі, не завжди справджується. Якщо в метанолі хід рефракції справді визначає функція  $\Phi$ , то у воді здебільшого переважає функція  $\lambda$ . Із таблиці виходить, що  $R_0$  солей у воді і метанолі близькі, а доданки відрізняються набагато:  $\lambda_0$  у метанолі більше, а  $\Phi_0$  менше, ніж у воді. Оскільки доданки рефракції мають помітніший концентраційний хід і зазнають значніших змін під час переходу від розчинника до розчинника, вони можуть стати об'єктами самостійного вивчення.

Слід вказати, що значення  $R_0$ ,  $\lambda_0$ ,  $\Phi_0$  солей не відповідають нескінченному розведенню, бо екстраполяцію проведено з далекої області концентрації. Тим-то ці величини не мають певного сенсу. Проте вони корисні для вивчення рефракційного ефекту речовин у різних розчинниках.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, М. Т. Хименко. «Укр. хим. журнал», 30, 1266 (1964).
2. W. Geffcken. «Z. Phys. Chem.», В. 5, 81 (1929).
3. А. И. Бродский, Ж. М. Шершевер. «Ж. физ. химии», 5, 638 (1934).
4. А. И. Бродский, Ж. М. Шершевер, Н. С. Филиппова. «Ж. физ. химии», 7, 859 (1936); Ж. М. Шершевер, А. И. Бродский. «Ж. физ. химии», 8, 890 (1936).

### ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ В АЛІФАТИЧНИХ СПИРТАХ

О. М. Шкодін, П. Я. Галушков, І. М. В'юнник

В електростатичних теоріях залежність властивостей розчинів електролітів від розчинника виражається через його діелект-

Діелектрична проникність спиртів аліфатичного ряду

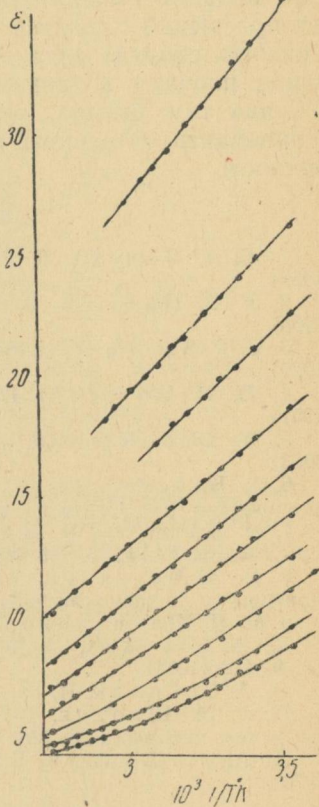
Спирт	ε															
	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C	90°C
Метилловий	35,5	33,7	32,6	32,0	31,1	30,3	29,2	28,6	28,1	27,2						
Етиловий	26,2	24,8	24,2	23,2	22,4	21,6	21,1	20,4	20,1	19,6	18,7	18,2				
Пропіловий	22,5	21,1	20,2	19,8	19,2	18,5	17,9	17,2								
Бутиловий	18,7	17,4	17,1	16,2	15,6	14,7	14,4	13,9	13,6	13,1	12,5	12,1	11,5	11,1	10,5	10,2
Аміловий	16,2	14,9	14,4	13,8	13,2	12,7	12,2	11,7	11,2	10,7	10,2	9,8	9,3	8,8	8,5	8,2
Гексилловий	14,2	13,3	12,9	12,2	11,7	11,3	10,8	10,2	9,8	9,2	8,8	8,6	8,0	7,8	7,3	7,1
Гептиловий	12,6	11,7	11,1	10,7	10,1	9,7	9,2	8,8	8,3	8,2	7,6	7,3	7,0	6,7	6,4	6,1
Октиловий	11,2	10,2	9,8	9,1	8,8	8,3	8,0	7,7	—	—	6,4	—	—	—	—	5,2
Ноніловий	9,7	8,6	8,1	7,8	7,3	7,1	6,8	6,4	6,2	5,9	5,6	5,4	5,2	5,0	4,8	4,7
Дециловий	8,8	7,9	7,8	7,1	6,9	6,5	6,3	6,0	5,7	5,4	5,3	5,0	4,8	4,6	4,5	4,4

ричну проникність. Вивчення розчинів електролітів в аліфатичних спиртах, як розчинниках однієї хімічної природи, в залежності від температури цікавить теорію розчинів електролітів. Проте систематичних даних про діелектричні проникності в спиртах аліфатичного ряду недостатньо. Літературна інформація присвячена, в основному, метиловому ( $-110^{\circ}, 55^{\circ}\text{C}$ ) [1], етиловому ( $0^{\circ}, 70^{\circ}\text{C}$ ) [2, 3], пропіловому ( $-145^{\circ}, 90^{\circ}\text{C}$ ) [4], бутиловому ( $-80^{\circ}, 113^{\circ}\text{C}$ ) [3, 5] і октиловому [3] спиртам. У зв'язку з тим, що експериментальні дані одержані різними авторами і з різною точністю, користуватися ними досить важко.

Нами було проведено вимірювання діелектричної проникності для метилового, етилового, пропілового спиртів в інтервалі температур  $10^{\circ}-60^{\circ}\text{C}$ , а для бутилового, амілового, гексилового, гептилового, октилового, нонілового і децилового спиртів в інтервалі  $10^{\circ}-90^{\circ}\text{C}$ .

Розчинники для дослідження готувались за існуючими методиками [6, 7]. Вимірювання діелектричних проникностей провадилося на мостовій установці [8] при частоті  $1\text{ Мгц}$  в комірці з платиновими електродами у вигляді двох коаксіальних циліндрів, між якими вимірюється ємність комірки, заповненої розчинником. Для калібровки комірки використовували еталонні рідини з відомими вже значеннями діелектричних проникностей (чотирихлористий вуглець, гексан, бензиловий спирт, бензол, ацетон, метиловий, октиловий, гексиловий, гептиловий спирти). Ці речовини готували за відомими в літературі методиками [6]. Температура підтримувалася ультратермостатом за Вобзером з точністю  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Результати вимірювання наведені в таблиці і на рисунку.

Порівняння здобутих нами даних з літературними для метилового [1], етилового [2, 3], пропілового [4], бутилового [3, 5], октилового [5] спиртів виявило їх погодженість, розходження становить  $0,1-0,2$  одиниці діелектричної проникності.



Залежність діелектричної проникності аліфатичних спиртів від  $1/T$ . (Цифрами вказано число атомів вуглецю в спирті).

Залежність діелектричної проникності від  $1/T$  для перших семи членів гомологічного ряду має лінійний характер у дослідженому інтервалі температур. Це підтверджується і в роботі [9] відносно метилового, етилового, пропілового і бутилового спиртів. Для октилового, нонілового і децилового спиртів вказана залежність буде нелінійною, що відповідає висновкам [9] для октилового спирту у його ізомерів.

Такий характер залежності можна зрозуміти, якщо розглянути структуру спиртів. Літературні дані [10, 11] і дані, одержані в нашій лабораторії [12, 13], дозволяють зробити висновок про різний характер міжмолекулярної взаємодії у спиртах: у нижчих спиртах вона виявляється через водневий зв'язок, а в вищих поряд з водневим зв'язком існує і дисперсійна взаємодія, яка тим більша, чим більший вуглеводневий ланцюг, що й приводить до різного типу асоціації і визначає характер залежності.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. D. J. Donald, R. H. Cole. «J. Chem. Phys.», 23, № 10, 1767 (1955).
2. F. X. Hassion, R. H. Cole. «J. Chem. Phys.», 23, № 10, 1756 (1955).
3. C. P. Smith, W. N. Stoops. «J. Amer. Chem. Soc.», 51, № 11, 3312 (1929).
4. D. H. Davidson, R. H. Cole. «J. Chem. Phys.», 19, № 12, 1484 (1951).
5. W. Dannhauser, R. H. Cole, «J. Chem. Phys.», 23, № 10, 1762 (1955).
6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Рижддик, Э. Тупс. Органические растворители. Изд-во иностр. л-ры, М., 1958.
7. P. Bamelis, P. Huyskens, E. Mecsussen. «J. Chim. phys. et phys.-chim. biol.», 62, 158 (1965).
8. П. А. Мельяновский, С. А. Михайленко, А. А. Котенко. «Приборы и техника эксперимента», 4, 92 (1961).
9. М. И. Шахпаронов. «ЖФХ», 37, 1169 (1963).
10. А. З. Голик, И. И. Адаменко, П. Ф. Чаплан. «Укр. физ. ж.», 9, 412 (1964).
11. А. З. Голик, И. И. Адаменко. «Укр. физ. ж.», 10, 561 (1965).
12. А. М. Шкодин, В. А. Подоляно. «Изв. вуз. СССР», серия хим. и хим. технолог., 12, 264 (1969).
13. А. М. Шкодин, В. А. Подоляно. «Укр. хим. ж.», 36, 440 (1970).

### ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСОЦІАЦІЇ РОЗЧИНІВ ПЕРХЛОРАТУ НАТРІЮ В СУМІШАХ АЦЕТОНУ З ДІОКСАНОМ

*І. О. Сергєєва, Н. О. Рой, О. М. Шкодин*

Співробітниками нашої лабораторії [1—4] було встановлено, що з переходом від нижчих спиртів до вищих в області діелектричних проникностей 12—14, а також в сумішах спир-

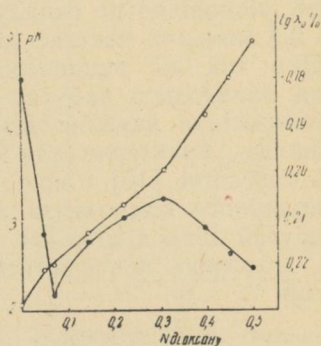
тив з неполярними розчинниками при тих же діелектричних проникностях розчини електролітів виявляють цікаві властивості: обернення ряду рухливості іонів, відхилення від лінійності в залежності  $pK$  від  $1/\epsilon$ , підлягання першому наближенню теорії Дебая—Хюккеля при  $\epsilon > 12-14$  та законові розведення при  $\epsilon < 12-14$  і ін. Доцільно з'ясувати, чи є зазначена область діелектричних проникностей характерною тільки для розчинів спиртів та їх сумішей з неполярними розчинниками, чи вона загальна.

У даній роботі досліджувалась електропровідність розчинів перхлорату натрію в сумішах ацетону з діоксаном при температурі  $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$  в інтервалі концентрацій  $0,002-0,00001 \text{ м/л}$ . Електропровідність розчинів вимірялась методом компенсації за схемою [5] в ячееках з гладкими платиновими електродами.

Методика очищення розчинників описана раніше [6, 7]. Міра чистоти контролювалася за електропровідністю та густиною для ацетону  $\chi < 5 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $d = 0,7853 \text{ г/см}^3$  і температурою замерзання для діоксану  $t = 11,8^\circ \text{C}$ .

Перхлорат натрію був кваліфікації х. ч., двічі перекристалізовувався з ацетону, висушувався і зберігався у щільно закритому посуді в ексекаторі над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вихідний розчин готувався в боксі.

Дані вимірювання діелектричної проникності 13 сумішей ацетону з діоксаном (див. табл.) добре узгоджуються з літературними даними [8, 9] для деяких сумішей.



Залежність  $pK$  та  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від складу розчинника для розчинів перхлорату натрію в сумішах ацетону з діоксаном.

Склад сумішей		$\epsilon$	$\eta_0, \text{ пз}$	$\lambda_0$	$pK$	$\lambda_0 \eta_0$
% ваг. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	мол. частки $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$					
0	0	20,7	0,00302	218,8	2,07	0,6608
5	0,0465	19,7	0,00319	191,9	2,44	0,6122
10	0,0682	18,8	0,00329	180,3	2,50	0,5932
20	0,1415	17,0	0,00362	168,3	2,83	0,6092
30	0,2203	15,1	0,00397	155,2	3,12	0,6161
40	0,3053	13,4	0,00435	143,2	3,50	0,6229
50	0,3973	11,4	0,00474	129,4	4,11	0,6134
55	0,4462	10,0	0,00497	121,8	4,50	0,6053
60	0,4972	9,28	0,00519	115,9	4,91	0,6015

Щоб визначити граничні еквівалентні електропровідності і константи дисоціації електроліту, одержані результати обробляли за Шедловським та з допомогою методу найменших квадратів. У всіх випадках результати збігаються. Дані про в'язкість сумішей, необхідні для розрахунків, взято з літератури [9].

З одержаних даних випливає, що залежність  $\rho_K$  розчинів перхлорату натрію і добутку Вальдена—Писаржевського від складу розчинника нелінійна (див. рис.). На графіку зміни  $\rho_K$  відповідно до складу розчинника маємо два злами при 0,05 і 0,3 мольних частках діоксану (другий злам відповідає  $\epsilon \approx 13$ ). При тих же відношеннях компонентів змішаного розчинника на залежності добутку Вальдена—Писаржевського від складу розчинника виявляються слабо виражені екстремуми. Подібне явище характерне для сумішей, наприклад, етилового спирту з гексаном [10] і може бути пов'язане із зміною стану більш полярного компонента ацетону під впливом добавок діоксану; другий злам відповідає співвідношенню ацетону і діоксану 2 : 1 і, можливо, пояснюється виникненням сольватів ацетон—діоксан.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая. «Электрохимия», 4, 605 (1968).
2. О. М. Шкодин, Л. П. Садівнича. «Доповіді АН УРСР», 4, 357 (1968).
3. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подолянко. «Электрохимия», 6, 718 (1968).
4. А. М. Шкодин, Л. Я. Шаповалова. «Электрохимия», 4, 133 (1968).
5. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича. «Ж. физ. химии», 36, 1826 (1962).
6. А. Вайсбергер и др. Органические растворители. ИЛ, М., 1958.
7. А. М. Шкодин, Т. П. Сокоян, Л. И. Каркузакі, Л. И. Казынюк. «Укр. хим. ж.», 30, 237 (1964).
8. A. V. Geliano, P. S. Gentile, M. Cefola. «J. Chem. and Eng. Data», 7, 3, 391 (1962).
9. G. Pistoia, A. M. Polcaro, S. Schiavo. «Ricerca scient», 37, 4, 309 (1967).
10. А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник. «Вестник Харьковского университета», 39, серия химическая, вып. 1, 35 (1970).

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОДИСТОГО НАТРІЮ В СУМІШАХ МЕТАНОЛУ І ГЕПТАНОЛУ

*І. О. Сергеева, Т. О. Ткаченко, О. М. Шкодин*

Проведені нами дослідження розчинів електролітів у сумішах метилового і децилового спиртів показали, що цікаві явища, виявлені для спиртів та їх сумішей з неполярними розчинниками [1, 2], властиві і сумішам компонентів однієї хімічної

природи (спирт—спирт). Продовження цих досліджень висвітлено у даній роботі.

Розчинниками були суміші метилового та гептилового спиртів. Гептиловий спирт був другим компонентом, бо постійна Керра для цього спирту мінімальна у порівнянні з іншими спиртами аліфатичного ряду [3], а через це поляризованість його молекул у полі іонів (як і сольватаційна здатність) мінімальна. Можна чекати, що в системі метанол—гептанол останній відіграватиме роль розбавника.

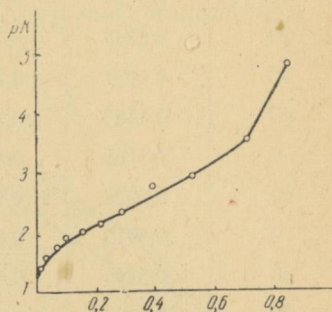
Очищення метилового та гептилового спиртів провадилося за методиками, описаними в літературі [4, 5]. Константи очищених спиртів (електропровідність, густина, діелектрична проникність) відповідали останнім літературним даним і дорівнювали для метанолу та гептанолу відповідно:  $\chi < 3 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $d = 0,7868 \text{ г/см}^3$ ,  $\epsilon = 32,6$ ,  $\chi = 1 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $d = 0,8167 \text{ г/см}^3$ ,  $\epsilon = 11,03$ .

Йодистий натрій був кваліфікації особливо чистий. Наважку солі розчиняли у мірній колбі у розчиннику відповідного складу, наступні розчини одержували методом послідовного розбавлення. Концентрація досліджених розчинів становила  $1 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-5} \text{ м/л}$ . Всього було досліджено 11 сумішей метанолу з гептанолом.

Густина сумішей вимірювалась пікнометричним методом при  $25 \pm 0,02^\circ \text{ С}$ , а в'язкість цих же сумішей — у вискозиметрі Геплера за тієї ж температури. Електропровідність розчинів визначалась компенсаційним методом, для цього використовувалась схема [6] при температурі  $25 \pm 0,02^\circ \text{ С}$ , в ячейках з гладкими електродами.

Електропровідність при нескінченному розбавленні та константи дисоціації йодистого натрію обчислювали за Шедловським і для деяких сумішей за методом найменших квадратів. У всіх випадках результати збігалися. Одержані показники наведено в таблиці.

За одержаними даними було побудовано графіки залежності  $\rho_K$  від  $1/\epsilon$  та від складу розчинника. В обох випадках має місце відхилення від лінійної залежності при малих добавках одного компонента до другого (0,05 і 0,3 мольних часток відповідно). Перше відхилення (див. рис.) від лінійної залежності ми пов'язуємо із зміною стану метилового спирту під впливом гептилового, а другий злам, котрий з'являється при діелек-



Залежність  $\rho_K$  від складу розчинника для розчинів йодистого натрію в сумішах метанолу і гептанолу.

Склад сумішей		Густина, $g/cm^3$	В'язкість, $спз$	$\epsilon$	$\lambda_0$	pK
% ваг. $C_7H_{15}OH$	мол. частки $C_7H_{15}OH$					
5	0,0143	0,7888	0,609	31,3	102,7	1,41
10	0,0297	0,7898	0,669	30,2	91,3	1,56
20	0,0645	0,7920	0,757	27,4	85,6	1,74
30	0,1057	0,7946	0,864	26,5	74,1	1,94
40	0,1553	0,7973	1,064	24,2	61,7	2,03
50	0,2161	0,8013	1,263	22,0	52,6	2,16
60	0,2926	0,8042	1,608	19,6	51,3	2,34
70	0,3915	0,8075	2,048	17,1	32,8	2,78
80	0,5245	0,8120	2,693	15,2	23,3	2,95
90	0,7063	0,8154	3,816	13,2	14,6	3,52
95	0,8398	0,8176	4,701	12,4	10,6	4,83

тричній проникності  $\approx 13$  і відповідає співвідношенню метанолу і гептанолу 2:1 із зміною молекулярних якостей розчинника, наприклад, поляризованості у полі іонів. Це узгоджується і з дослідженнями В. Цветкова і В. Мариніна [3] та Малецького [7, 8].

Залежність добутку Писаржевського—Вальдена від складу та від оберненої величини діелектричної проникності є нелінійна. Це ж саме спостерігалось і для сумішей етилового спирту з гексаном [9] і раніше досліджених нами розчинів йодистого натрію в сумішах метилового спирту з дециловим.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая. «Электрохимия», 4, 605 (1968).
2. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подоляно. «Электрохимия», 6, 718 (1968).
3. В. Цветков, В. Маринин. «ДАН СССР», 62, 67 (1948).
4. А. М. Шкодин, Т. П. Сокоян, Л. И. Каркузаки, Л. И. Козынюк. «Укр. хим. ж.», 237 (1964).
5. А. М. Шкодин, В. А. Подоляно. «Изв. вузов СССР», химия и хим. технология, 12, вып. 3, 244 (1969).
6. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича. «Ж. физ. химии», 36, 1826 (1962).
7. J. Malecki. «J. Chem. Phys.», 36, 8, 2144 (1962).
8. J. Malecki. «Acta phys. polon.», 21, 13 (1962).
9. А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник. «Вестник Харьковского университета», 39, серия химическая, вып. 1, 35 (1970).

# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ЛІТІЄВИХ СОЛЕЙ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ В АЛІФАТИЧНИХ СПИРТАХ

Н. Д. Волкова, О. М. Шкодін

У неводних розчинниках вивчено в основному галоїдні солі літію [1]. Про властивості літєвих солей з органічними аніонами відомо дуже мало. Разом з тим, вивчення електропровіднос-

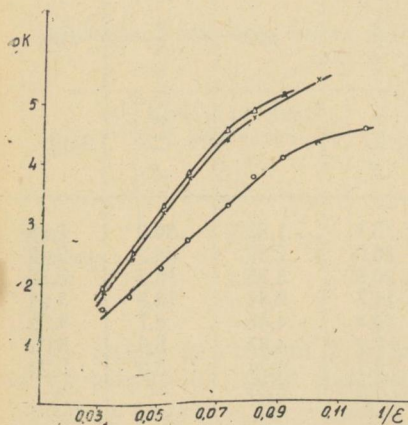


Рис. 1. Залежність рК від величини оберненої, діелектричної проникності:

○ — пікрат літію, × — саліцилат літію, △ — ацетат літію.

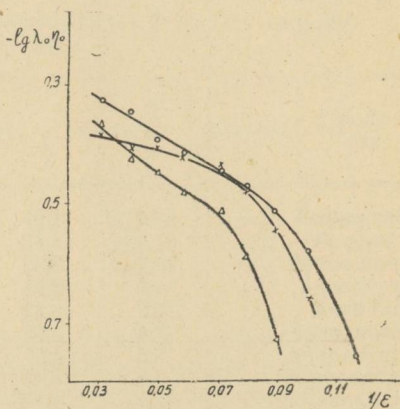


Рис. 2. Залежність  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від величини оберненої, діелектричної проникності:

○ — пікрат літію, × — саліцилат літію, △ — ацетат літію.

ті солей з великими аніонами допомагає розв'язати питання про вплив розмірів і природи іонів на загальні властивості електролітів.

У даній роботі досліджена електропровідність розчинів пікрату, саліцилату, ацетату літію в нормальних аліфатичних спиртах в інтервалі концентрацій  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  моль/л. Очистка розчинників і методика роботи описані в [2, 3]. Багато уваги приділялось очистці солей. Ацетат літію, перекристалізований із абсолютного етанолу, сушився при  $140^\circ\text{C}$ . Пікрат літію, синтезований нами, очищався за методикою [4]. Саліцилат літію перекристалізовувався із х.ч. діоксану і сушився при  $150^\circ\text{C}$ . Всі солі зберігалися у спеціальній камері, оснащений п'ятиокисом фосфору.

Експериментальні дані використовувались для розрахунку граничних еквівалентних електропровідностей ( $\lambda_0$ ) і констант дисоціації (рК). У нижчих спиртах застосовувалось рівняння Шедловського і Фуосса-Онзагера, у вищих — Шедловського та

Фуосса-Крауса. Значення граничних електропровідностей, констант дисоціації наведено в табл. 1.

Таблиця 1  
Значення граничних еквівалентних електропровідностей і констант дисоціації солей в аліфатичних спиртах

Спирт	Пікрат літію		Салцилат літію		Ацетат літію	
	$\lambda_0$ ( $ом^{-1} \cdot г \cdot экв^{-1} \cdot см^2$ )	pK	$\lambda_0$ ( $ом^{-1} \cdot г \cdot экв^{-1} \cdot см^2$ )	pK	$\lambda_0$ ( $ом^{-1} \cdot г \cdot экв^{-1} \cdot см^2$ )	pK
Метилловий . . . .	86,3	1,63	75,4	1,83	80,0	1,88
Етиловий . . . .	41,7	1,82	36,0	2,39	34,2	2,42
Пропіловий . . . .	20,7	2,32	20,3	3,25	18,3	3,36
Бутиловий . . . .	14,8	2,81	14,7	3,84	12,8	3,94
Аміловий . . . .	10,2	3,42	10,4	4,45	8,7	4,65
Гексилловий . . . .	7,4	3,92	7,2	4,87	5,6	5,02
Гептиловий . . . .	5,6	4,27	5,1	5,24	3,3	5,24
Октиловий . . . .	3,6	4,47	3,0	5,55	—	—
Ноніловий . . . .	2,1	4,76	—	—	—	—

На рис. 1 подана залежність pK від оберненої величини діелектричної проникності ( $1/\epsilon$ ). В області  $\epsilon \approx 12-14$  спостерігається відхилення кривої  $pK-1/\epsilon$  від лінійності. Цікавий той факт, що досліджувані солі мають у метиловому та етиловому спиртах близькі значення pK, із зменшенням діелектричної проникності розчинників різниця в величинах pK стає значнішою.

В нашому випадку цікавий характер мають ізотерми електропровідності. Залежність  $\lg \lambda - \lg C$  в нижчих спиртах не монотонна, а складається із двох ділянок з різними кутовими коефіцієнтами, що ми зв'язуємо із зміною характеру асоціації в залежності від концентрації. У вищих спиртах переломів на ізотермах електропровідності не спостерігається. Це вказує на значну асоціацію електролітів у всьому інтервалі концентрацій.

У даній роботі ще раз показано, що добуток Писаржевського—Вальдена для вивчених солей у всьому ряді аліфатичних спиртів не залишається постійним. Тому правило Вальдена  $\lambda_0 \eta_0 = \text{const}$  не можна використовувати для визначення граничної електропровідності.

На рис. 2 показана залежність  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від  $1/\epsilon$ . Для вищезазначених літєвих солей вона має нелінійний характер з відхиленням від лінійності знову ж таки в області  $\epsilon \approx 12-14$ . Зміна

властивостей розбавлених розчинів електролітів в інтервалі вказаних діелектричних проникностей, напевно, зв'язана із змінами в структурі самих спиртів в міру збільшення кількості вуглецевих атомів у ланцюгу [5, 6].

Аналізуючи хід кривих залежності  $\lg \lambda_0 - 1/\epsilon$  (рис. 2), можна відмітити, що характер цих кривих аналогічний. При цьому мають значення розміри, природа і структура іонів.

Використовуючи наші та літературні дані [7, 8, 9], ми розрахували граничні іонні електропровідності пікрату, саліцилату та ацетату в нижчих спиртах (табл. 2).

Таблиця 2

Значення граничних іонних електропровідностей у нижчих спиртах  
( $\text{ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ )

Аніон	Кристалграфічний радіус аніона $\text{Å}[10]$	Вода [11]	Метанол	Етанол	Пропанол
Пікрат . .	2,23	25,4	46,5	24,6	11,4
Саліцилат	—	—	35,6	19,0	11,1
Ацетат . .	1,59	35,1	40,2	17,2	9,0

Як видно із таблиці 2, найбільш рухливий у спиртових розчинах пікрат-іон, який має великі розміри і малий заряд. Ацетат-іон в спиртах, як і в ряді інших неводних розчинників [12] має найменше значення іонної електропровідності.

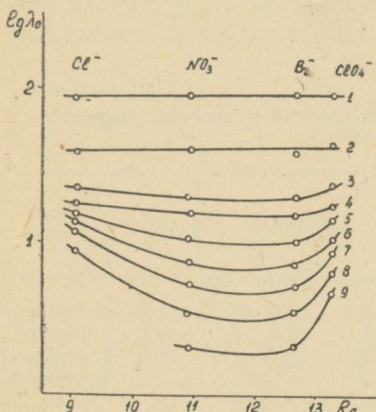
#### ЛІТЕРАТУРА

1. E. D. Copley, H. Hartlej. «J. Chem. Soc.», 2, 2488 (1930); M. Barak, H. Hartlej, «Z. phys. Chem.», 165, 275 (1933).
2. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подоляно. «Укр. хим. ж.», 35, 144 (1969).
3. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича. «Ж. физ. хим.», 36, 1826 (1962).
4. M. V. Reynolds, C. A. Kraus. «J. Amer. Chem. Soc.», 70, 1709 (1948).
5. R. J. W. Le Fevre, A. G. Williams. «J. Chem. Soc.», 108, 128 (1960).
6. W. Dannhaser, L. W. Bahe. «J. Chem. Phys.», 40, 3058 (1964).
7. R. E. Jervis, D. R. Muir, I. P. Butler, A. R. Gordon. «J. Amer. Chem. Soc.», 75, 2855 (1953).
8. I. P. Graham, G. S. Kell, A. R. Gordon. «J. Amer. Chem. Soc.», 79, 2350 (1957).
9. Evans D. Fennell, Gardam Philip. «J. Phys. Chem.», 73, 158 (1969).
10. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений, М., Изд-во АН СССР, 1951, стор. 176.
11. Э. А. Мельвин-Хьюз. Физическая химия, М., ИЛ, 1962.
12. W. E. Thomson, C. A. Kraus. «J. Amer. Chem. Soc.», 69, 1016 (1947).

## АНОМАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У АЛІФАТИЧНИХ СПИРТАХ

О. М. Шкодін, Н. Д. Волкова

При вивченні властивостей електролітів у спиртах аліфатичного ряду були встановлені цікаві ефекти: обернення ряду граничних електропровідностей лужно-галоїдних солей при переході від нижчих спиртів до вищих, нелінійність у зміні властивостей електролітів в залежності від величини, оберненої діелектричній проникності розчинників [1]. Указані аномалії властиві не тільки спиртам, а й сумішам їх з неполярними компонентами [2].



Залежність граничної еквівалентної електропровідності літєвих солей ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ) від рідкості аніонів:

1 — метиловий, 2 — етиловий, 3 — пропіловий, 4 — бутиловий, 5 — аміловий, 6 — гексилловий, 7 — гептиловий, 8 — октиловий, 9 — ноніловий спирти.

Ми прагнули визначити, яку роль у встановлених ефектах відіграють аніони. З цією метою вивчена електропровідність солей літію з аніонами різної природи, розмірів та структури. Хороша розчинність літєвих солей у спиртах дозволила провести дослідження в широкому інтервалі концентрацій і діелектричних проникностей. Ми виміряли електропровідність бромиду, нітрату, перхлорату, ацетату, пікрату, саліцилату літію у спиртах від метилового до децилового в інтервалі концентрацій  $10^{-1}$ — $10^{-5}$  моль/л при температурі  $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ . Експериментальні дані використано для визначення граничної еквівалентної електропровідності ( $\lambda_0$ ) і констант дисоціації ( $pK$ ).

Порівняння значень граничних еквівалентних електропровідностей солей літію та інших солей показує, що явище обернення ряду електропровідності властиве тільки солям з різними катіонами. Граничні еквівалентні електропровідності солей з одним катіоном і різними аніонами інверсії не дають. Явище обернення ряду електропровідності, зумовлене властивостями катіонів, вказує на різний механізм сольватації катіонів та аніонів у спиртах.

У ряді розчинників однієї хімічної природи — аліфатичних спиртах — властивості досліджуваних електролітів змінюються нелінійно. Це ілюструється залежністю добутку граничної ек-

вівалентної електропровідності на в'язкість розчинника від величини, оберненої діелектричній проникності, а також залежністю  $\rho_K$  від цієї ж величини [3]. Дані для літєвих солей вказують, що іони з малими розмірами є чутливішими індикаторами на зміни, які виникають у даному розчині, порівняно з великими іонами. При вивченні властивостей літєвих солей у спиртах на відміну від спиртових розчинів солей інших лужних металів, аномалії проявляються не тільки в раніш відміненій характерній для спиртів області діелектричних проникностей  $\epsilon \approx 12-14$  (гексиловий—гептиловий спирти), але і в області пропілового—бутилового спиртів. У цьому інтервалі ( $\epsilon \approx 17-20$ ) спостерігається зміна характеру залежності  $\lg \lambda_0$  від рефракції аніонів. Раніш [4] було показано, що гранична рухливість іонів у неводних розчинниках є експоненціальною функцією їх рефракції. Проте в аліфатичних спиртах ця залежність спостерігається лише для перших представників гомологічного ряду. Починаючи із пропілового—бутилового спиртів залежність логарифму граничної електропровідності від рефракції аніонів має нелінійний характер (рис.). Інтервал діелектричних проникностей  $17-20$  проявляється для літєвих солей неорганічних кислот і на залежності  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від  $1/\epsilon$ .

Описані ефекти у змінах властивостей розчинів електролітів при переході від нижчих спиртів до вищих ми пов'язуємо із структурними змінами в самих розчинниках однієї хімічної природи. Ці зміни спостерігаються саме у вказаних вище областях діелектричних проникностей.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. О. М. Шкодін, Л. П. Садівнича. «ДАН УРСР», сер. Б, 357 (1968).
2. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая, В. А. Ложников. «Електрохимия», 3, 1475 (1967).
3. О. М. Шкодін, Н. Д. Волкова. «Вісник Харківського університету», серія хім., вип. 2, 104 (1971).
4. А. М. Шкодин. «ЖФХ», 34, 7 (1960).

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОДИСТОГО ТЕТРАБУТИЛАМОНІЮ В ІЗОДІЕЛЕКТРИЧНИХ СУМІШАХ ДІОКСАНУ З ПОЛЯРНИМ КОМПОНЕНТОМ

*Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодін*

Для виявлення впливу природи розчинників на властивості розчинів електролітів досліджувалась електропровідність йодистого тетрабутиламонію ( $\text{Bu}_4\text{NJ}$ ) в ізодіелектричних сумішах

діоксану з полярними компонентами різної хімічної природи: метанолом і ацетонітрилом.

Було виготовлено по 15 ізодіелектричних сумішей діоксану з метанолом та діоксану з ацетонітрилом у межах діелектричних проникностей  $\epsilon$  від 29,4 до 6,6. Склад і властивості сумішей показано в таблиці.

Склад, діелектрична проникність  $\epsilon$ , в'язкість  $\eta_0$  сумішей діоксан-метанол та діоксан-ацетонітрил і властивості розчинів  $\text{Bu}_4\text{NJ}$  в цих сумішах

$\epsilon$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$				$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CN}$			
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ваг., %	$\eta_0$ сп	$\lambda_0$ см <sup>2</sup> ОМ·2·ЭКВ	pK	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ваг., %	$\eta_0$ сп	$\lambda_0$ см <sup>2</sup> ОМ·2·ЭКВ	pK
29,4	10,0	0,554	95,2	1,54	25,1	0,398	137,1	1,45
26,6	20,0	0,561	93,4	1,74	34,0	0,425	129,1	1,59
24,3	25,4	0,567	91,2	1,84	40,0	0,448	120,8	1,70
21,2	34,9	0,581	89,7	1,99	50,0	0,492	109,7	2,04
20,0	38,4	0,587	87,6	2,28	51,6	0,505	108,4	2,16
18,7	42,5	0,596	85,4	2,40	55,0	0,524	104,2	2,22
17,7	45,6	0,604	83,5	2,56	57,8	0,544	101,3	2,33
15,9	51,0	0,621	79,7	2,76	62,9	0,578	94,5	2,66
14,1	56,2	0,640	76,9	3,02	68,2	0,624	87,3	2,93
13,1	59,1	0,654	75,2	3,27	70,0	0,641	85,8	3,18
11,8	62,7	0,670	72,5	3,51	74,0	0,686	80,0	3,39
10,3	67,0	0,695	67,6	3,89	78,5	0,742	74,1	3,74
9,0	71,7	0,726	63,5	4,34	80,0	0,770	71,7	4,34
7,9	74,1	0,745	60,6	4,87	85,0	0,830	65,4	5,16
6,6	79,0	0,776	56,2	5,42	88,1	0,892	58,8	5,65

Електропровідність розчинів  $\text{Bu}_4\text{NJ}$  вимірювали при концентраціях електроліту  $5 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Граничні еквівалентні електропровідності  $\lambda_0$  і константи дисоціації  $K$  розраховували за методом Шедловського<sup>1</sup>; значення цих величин наведено в таблиці.

У всіх системах в дослідженому інтервалі діелектричних проникностей залежність pK від  $1/\epsilon$  нелінійна. В ізодіелектричних сумішах діоксану з метанолом та діоксану з ацетонітрилом pK мають близькі значення, тобто вивчені ізодіелектричні суміші мають практично однакову дисоціюючу здатність, хоча природа полярного компонента різна. В сумішах діоксану з етанолом значення pK вище, ніж у відповідних ізодіелектричних сумішах діоксану з метанолом і діоксану з ацетонітрилом, що, мабуть, обумовлено різницею в сольватаційних ефектах.

<sup>1</sup> T. Shedlovsky. J. Franklin Inst., 225, 739 (1938).

# ВИЗНАЧЕННЯ ТРЕТЬОЇ КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ 2,5-СУЛЬФОСАЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ ПРИ РІЗНИХ ІОННИХ СИЛАХ

М. С. Новаковський, М. Г. Мушкіна, О. А. Борищак

Для розрахунку рівноваг у системах металоіон — 2,5-сульфосаліцилова кислота необхідно знати константи іонізації цієї кислоти в широкому інтервалі іонних сил. З літератури відомо, що третю константу іонізації 2,5-сульфосаліцилової кислоти було визначено лише при двох іонних силах — 0,1 (рК<sub>3</sub> 11,82; 11,95) [1] і 3,0 (рК<sub>3</sub> 11,74) [2]. Ми вирішили визначити рК<sub>3</sub> згаданої кислоти на широкому інтервалі іонних сил. Було використано метод електрорушійних сил. Вивчалась е. р. с. ланцюгів: водневий електрод — каломельний електрод. Третю константу іонізації 2,5-сульфосаліцилової кислоти було визначено при дев'яти значеннях іонної сили: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 і 1,0.

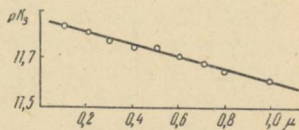
Експеримент проводили так: готували серію розчинів (10—12 проб), які містили різні кількості двозаміщеної і тризаміщеної солі 2,5-сульфосаліцилової кислоти. Іонну силу доводили до заданої величини перхлоратом натрію. Всі виміри неодноразово повторювались. Результати вважали надійними, якщо потенціали двох водневих електродів, заповнених тим самим розчином, відрізнялись один від одного не більше, як на 0,4—0,5 мв. Ячейку і каломельний електрод було термостатовано при температурі 25 ± 0,1° С. Показник константи іонізації обчислювали за формулою (1), яка враховує гідроліз HSSA<sup>2-</sup> іона, а також коефіцієнти активності солей; ці коефіцієнти знаходили за рівнянням Девіса [3]:

$$pK_3 = pH + \lg \frac{(C_{Na_2HSSA} + [OH^-]) \cdot \gamma_{Na_2HSSA}}{(C_{Na_3SSA} - [OH^-]) \gamma_{Na_3SSA}} \quad (1)$$

Результати для іонних сил 0,2 і 1,0 наведено в табл. 1. Для решти іонних сил у табл. 2 дано лише значення рК<sub>3</sub>. Як видно з таблиць, рК<sub>3</sub> 2,5-сульфосаліцилової кислоти мало залежить від зміни іонної сили. Залежність рК<sub>3</sub> від  $\mu$  лінійна (рис.), вона інтерпретується рівнянням:

$$pK_3 = pK_{3_0} - 0,26 \mu \quad (2)$$

За допомогою рівняння (2) встановили, що рК<sub>3\_0</sub> 11,88. Цей результат можна використати для обчислення рК<sub>3</sub> іонізації 2,5-



Графік залежності рК<sub>3</sub>  
від  $\mu$

$\mu = 0,2$ 

$C_{Na_2HSSA} \cdot 10^2$	$C_{Na_3SSA} \cdot 10^2$	е. р. с.	pH	pK <sub>3</sub>
2,6	0,4	0,8766	10,76	11,80
2,4	0,6	0,8917	11,00	11,83
2,2	0,8	0,9028	11,16	11,83
2,0	1,0	0,9101	11,28	11,87
1,6	1,4	0,9220	11,48	11,85
1,2	1,8	0,9295	11,60	11,80
1,0	2,0	0,9359	11,69	11,82
0,8	2,2	0,9381	11,75	11,80
0,5	2,5	0,9446	11,86	11,83

11,83 ± 0,02

 $\mu = 1,0$ 

13,0	2,0	0,8693	10,58	11,61
12,0	3,0	0,8842	10,84	11,60
11,0	4,0	0,8961	11,04	11,65
9,0	6,0	0,9097	11,27	11,60
8,0	7,0	0,9155	11,37	11,61
7,0	8,0	0,9225	11,49	11,62
6,0	9,0	0,9290	11,59	11,61
5,0	10,0	0,9375	11,74	11,66
3,0	12,0	0,9475	11,91	11,60

11,62 ± 0,02

Таблиця 2

$\mu$	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
pK <sub>3</sub> ± 0,02	11,85	11,80	11,77	11,75	11,71	11,68	11,67

сульфосаліцилової кислоти для будь-якого значення іонної сили, створеної за допомогою перхлорату натрію в межах зазначеного інтервалу.

## ЛІТЕРАТУРА

1. V. S. K. Nair. *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 1988 (1961); C. V. Banks and R. S. Singh. «*I. Amer. Chem. Soc.*», **81**, 6159 (1959); D. D. Perrin. «*Nature*», **182**, 741 (1958).
2. A. Agren. *Acta chem. Scand.*, **9**, 49 (1955); CA, 1300 8в (1955).
3. C. W. Davies. «*I. Chem. Soc.*», 2098 (1938).

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКОПОДІБНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Fe—Ni

М. Д. Горбань, Г. М. Кальченко, В. П. Корнієнко, О. І. Лебедева

Ми вивчали, як впливає склад та стан бінарних сплавів системи Fe—Ni на їх електрохімічні властивості. За параметр виміру було вибрано електродний потенціал.

Металеві порошки одержували термічним розкладом чистих оксалатів і твердих розчинів спільновисаджених оксалатів заліза та нікелю у струмені азоту з наступним відновленням у струмені водню. Методику одержання оксалатів та металевих порошків системи взято з роботи Хунда [1]. Було одержано десять препаратів: два чистих метали та вісім твердих розчинів на їх основі. Щоб виявити вплив стану металевих порошків на їх електродний потенціал, пресовані порошки спікали. Пресування здійснювали на гідравлічному пресі при тиску  $5 \text{ т/см}^2$ . Спікання пресовок відбувалось у вакуумі ( $2-5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ ) при температурі  $1100 \pm 50^\circ \text{C}$ , час спікання — 1,5 години. Технологічний режим вибирався з урахуванням специфічних властивостей порошкоподібних матеріалів [2, 3, 4].

Вимірювання потенціалу проводилось у 3%-ному розчині NaCl при температурі  $25^\circ \text{C}$ . Стандартним електродом був хлоросрібний електрод. Електродний потенціал порошків визначався за методикою, запропонованою в роботі [5], з невеликими змінами. Зміни полягали в тому, що скляний стаканчик з досліджуваним порошком-електродом було замінено мішечком із склотканини. Мішечок не давав порошоків спливати в розчин і міцно притискав його до струмопровідного дротика, що забезпечувало відтворення результатів при повторних вимірах.

Результати виміру потенціалів порошкоподібних сплавів системи Fe—Ni (порошку, пресовки та спеченої пресовки) подано на рис. 1. У порошок (крива 1) існує область малих значень електродного потенціалу. При пресуванні порошок значно змінюється: ущільнюється, викликаючи зменшення вільної поверхневої енергії. Крива 2 (рис. 1) залежності електродного потенціалу пресовки від її складу розміщується в області вищих значень потенціалу, ніж порошок. При спіканні пресовки відбувається дальше зменшення вільної поверхневої енергії, міцність пресовки збільшується, величина початкового потенціалу зростає (рис. 1, крива 3). Таким чином, початковий електродний потенціал залежить від способу обробки, від стану пресовки: він збільшується для спеченої пресовки проти неспеченої і тим більше проти порошку. Як видно з рис. 1, обробка порошку впливає і на характер кривих залежності потенціалу від складу речовини. Так, глибокий мінімум на кривих в області 80 ат. % Fe і 20 ат. % Ni у порошок (крива 1) загострюється у пресов-

ки (крива 2) і починає поступово згладжуватись у спеченій пресовки (крива 3). А гострий максимум в області 75 ат. % Fe і 25 ат. % Ni у порошку (крива 1) стає ширшим і розмитим у пресовки (крива 2), знижується і стає вужчим у спеченій пресовки.

Така зміна характеру залежності потенціалу від складу зв'язана, очевидно, із зміною термодинамічного стану. Порів-

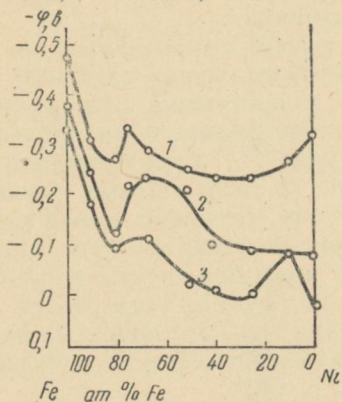


Рис. 1. Залежність початкового електродного потенціалу від складу в 3%-ному розчині хлориду натрію: порошку (1), пресовки (2), спеченої пресовки (3).

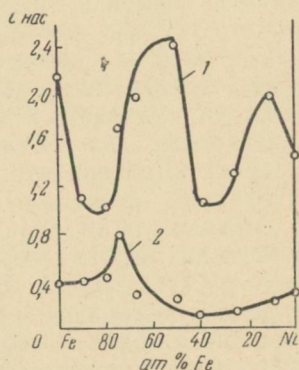


Рис. 2. Залежність катодного струму насичення від складу системи Fe—Ni: пресовки (1), спеченої пресовки (2).

нюючи одержані дані з діаграмою стану системи Fe—Ni [6, 7], можна помітити певну кореляцію між ними. Екстремальні точки на кривих початковий електродний потенціал — склад відповідають певним областям на діаграмі стану: мінімуми — гомогенним областям, максимуми — гетерогенним. Ми брали до уваги діаграму стану системи Fe—Ni з доповненням Бредлі і Гольшмідта [8] для нерівноважного стану. Умови одержання сплавів були близькі до умов утворення сполуки  $Fe_3Ni$ , котра при підвищених температурах (спечена пресовка близька до стану рівноваги) переходить в гетерогенну область ( $\alpha + \gamma$ ) мартенситної структури. Для повнішої характеристики електрохімічних властивостей сплавів системи залізо—нікель знімалися поляризаційні криві. Катодна і анодна поляризація здійснювалась у 3%-ному хлориді натрію при густині струму 0—5  $ma/cm^2$ . Катодна реакція, коли струм невеликий, гальмується набагато більше, ніж анодна. Коли густина струму зростає, обидві реакції відбуваються швидко. Поляризація спеченої пресовки вища неспеченої, тобто катодна і анодна реакції спеченої пресовки у випадку невеликих струмів гальмуються значно більше. З одержаних результатів видно, що процес корозії

для системи Fe—Ni відбувається з катодним обмеженням, в той час як анодна крива незначно зміщується в позитивний бік.

На основі одержаних поляризаційних кривих було визначено струми насичення та побудовано графік залежності струму насичення від складу (рис. 2). Характер залежності (крива 1) катодного струму від складу пресовки, мабуть, зумовлений зміною фазового складу. Спостерігається певна кореляція між одержаною залежністю (рис. 2, криві 1, 2) діаграмою складу системи залізо—нікель. Криві струму насичення підтверджують результати залежності початковий електродний потенціал — склад: в гомогенних областях спостерігається мінімум (80 ат. % Fe, 40 ат. % Ni), в гетерогенних — максимум (75—50 ат. % Fe, 10 ат. % Fe).

Одержані результати свідчать, що електродні потенціали і поляризаційні криві можна використовувати для характеристики фазового складу системи Fe—Ni та її термодинамічного стану.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. F. Hund. «Z. für Elektrochemie», 59, 76, 609 (1952).
2. С. А. Цукерман. Порошковая металлургия и ее промышленное применение. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
3. М. Ю. Бальшин. Порошковое металловедение. М., Металлургиздат, 1948.
4. Ф. Айзенкольб. Успехи порошковой металлургии. М., Металлургиздат, 1969.
5. Е. М. Минаев. Влияние условий получения металлических порошков на их свойства. Автореф. дисс., Куйбышев, 1963.
6. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, т. 2, М., Металлургиздат, 1962.
7. А. Е. Волл. Строение двойных металлических систем, т. 2, М., Физматиздат, 1962.
8. А. I. Bredlly, H. I. Goldschmidt. «Jour. Iron. Steel Inst», 140, 11 (1939).

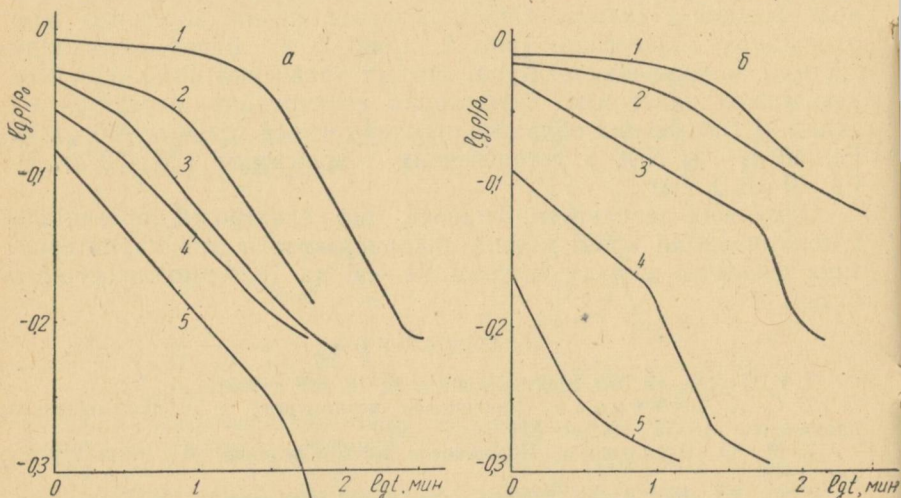
### ВПЛИВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ НА ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР ПРЕСОВОК З ПОРОШКІВ МІДІ

*В. М. Колесников, В. В. Козинець, В. П. Корнієнко*

Досліджуючи спікання методом вимірювання електричного опору, пресовки нагрівають протягом години, здебільшого при  $T \geq 500^\circ\text{C}$  [1, 2]. За таких умов ізотермічного відпалу електроопір пресовок зменшується приблизно на порядок і наближається до опору компактної міді. Цей результат зумовлено різноманітними процесами (зникнення оксидних плівок та дефектів у кристалах, формування і зростання місць контакту та ін.); частка участі кожного з яких залишається невідомою. Детальнішу інформацію про роль різних процесів, внаслідок яких

електроопір зменшується, можна одержати, вивчаючи кінетику зміни електроопору під час низькотемпературного ізотермічного відпалу пресовок.

Ми виміряли електроопір пресовок мідних порошоків при ізотермічному нагріванні в межах 60—170° С, виготовлених з порошку ПМ-2 (величина часточок = 50 мк) та з порошку, одер-



Зміна відносного електроопору пресовок при ізотермічному відпалі:  
а) для порошка ПМ2: 1 — температура відпалу 62°, 2 — 86°, 3 — 101°, 4 — 107°, 5 — 130°; б) для порошка ОМ: 1 — 87°, 2 — 97°, 3 — 125°, 4 — 146°, 5 — 173° С.

жаного термолізом оксалату міді, позначуваного далі ОМ. Часточки цього порошку складної форми (величина  $\approx 1$  мк) являють собою агрегати взаємоприпечених кристаликів величини  $\approx 0,1$  мікрона. Пресовки мали форму паралелепіпеда  $30 \times 3 \times 2$  мм, одержані під тиском  $2$  т/см<sup>2</sup>. Вводами для струму та потенціальними вводами правили запресовані мідні дротики. Віддалення між потенціальними вводами становило  $\approx 15$  мм. Електроопір вимірювали за звичайною потенціометричною схемою. Пресовки відпалювалися в атмосфері водню, температура встановлювалася приблизно за 1 хв і підтримувалася з точністю  $\pm 0,3^\circ$ .

На рисунку наведено залежність  $\lg \rho / \rho_0$  від  $\lg t$ , де  $\rho$  — питомий опір пресовки в момент часу  $t$ , а  $\rho_0$  — розрахована величина питомого опору вихідної пресовки при температурі ізотермічного нагрівання. Вибір таких координат обумовлено тим, що відповідно до [3] зростання контактної поверхні між часточками довільної форми виражається залежністю типу  $x^n = A(T)t$ . Тут  $x$  — радіус перешийка,  $A(T)$  залежить від матеріалу, температури та геометрії часточок, що мають контакт;  $n$  — визначається механізмом переносу речовини до місця кон-

такту. В свою чергу, та частина  $\rho$ , яка зв'язана із зміною контактних ділянок, пропорційна  $x^{-2}$ . Оскільки  $\rho$  вихідних пресовок ПМ-2 становить  $\approx 20$  мком·см, а пресовок порошка ОМ  $\approx 15$  мком·см і оскільки при ізотермічному прогріванні ці величини залишаються значно більшими за  $\rho$  компактної міді ( $\approx 1,7$  мком·см), можна вважати, що основний опір створюють саме ділянки контактів, для яких  $\rho \sim x^{-2}$  і, таким чином, залежність  $\rho$  від  $t$  повинна виражатися степеневою функцією. Справді, на кожному з графіків рис. а, б є пряmolінійна ділянка кривої. Логічно припустити, що кожній ділянці кривої відповідає переважний внесок одного з механізмів зміни опору.

У досліджуваному інтервалі температури експеримент вказує на наявність трьох стадій формування електричного контакту. Тривалість першої стадії швидко зменшується з підвищенням температури ізотермічного нагрівання і збільшується з переходом від ПМ-2 до ОМ. Оцінка енергії активації зміни  $\rho/\rho_0$  на певну величину дає значення  $\approx 20$  ккал/г-ат. Можна вважати, що ця стадія зумовлена процесами відновлення оксидної плівки та утворенням контактних містків [4].

Другу стадію (з енергією активації для ПМ-2  $\approx 10$  ккал, а для ОМ  $\approx 15$  ккал/г-ат) можна спостерігати при всіх температурах ізотермічного витримання. Величини енергії активації близькі до енергії активації поверхневої самодифузії міді. Тому слід вважати, що основним механізмом переносу речовини до контактних перешийків на ранніх стадіях їх росту є поверхнева самодифузія.

При температурах відпалу 110—120°С виявляється третя стадія з більшим значенням енергії активації ( $\approx 25$  ккал/г-ат, оцінка за графіком 1б). Як видно, збільшення енергії активації є наслідком наближення матеріалу до більш рівноважного стану.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Г. И. Аксенов, Е. М. Минаев. «Порошковая металлургия», № 5, 35—38 (1965).
2. В. И. Еременко, Я. В. Натанзон. «Металловедение и термическая обработка металлов», № 1, 39—42 (1960).
3. Я. Е. Гегузин. Физика спекания. М., «Наука», 1967.
4. В. И. Лихтман, Л. Т. Назаров. «ДАН СССР», 78, № 4, 749, (1951).

### СТРУКТУРА ТА РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОЇ МІДІ В ПРЕСОВКАХ

В. М. Колесников, В. П. Корнієнко

Кінетика первинної рекристалізації (ПР) металів у пресовках з порошків залежить від структурного стану порошку, тобто від таких параметрів, як величина часточок, їх форма,

величина блоків (о. к. р.), мікрдеформації  $\epsilon$ . Вивчення впливу цих параметрів на кінетику й механізм ПР в пресовках міді, одержаної термолізом оксалату міді (ч. д. а.) при  $300^\circ\text{C}$  в атмосфері продуктів розкладу з воднем, є завданням цієї роботи.

Часточки порошку являють собою розгалужені зрощення кристалів округлої форми ( $\approx 0,1$  мкм). Оскільки середня величина кристалів оксалату становить  $\approx 1$  мкм, то в процесі термолізу з цього кристалу утворюється декілька кристалів міді, які припікаються один до одного.

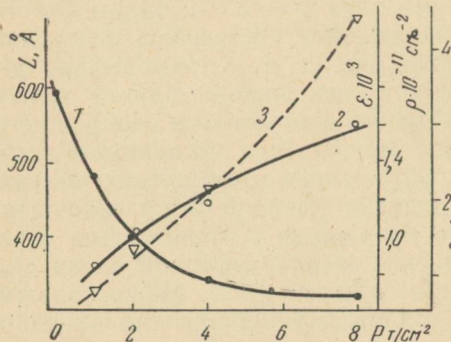


Рис. 1. Величина блоків — 1, мікрдеформації — 2 та щільність дислокацій — 3 в пресовках міді.

Рентгенографічним методом гармонічного аналізу [1] визначена величина блоків, яка дорівнює  $\approx 600$  Å. Можна вважати, що поряд з одноблочними є багатоблочні кристали міді. Висока дисперсність зумовлює велику питому поверхню матеріалу, яка досягає

$\approx 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$  (визначено по адсорбції метилового синього).

Пресовки виготовлялися у формі таблеток ( $d=7$  мм) під тиском 1, 2, 4, 8  $\text{т/см}^2$ . Результати визначення структурних параметрів міді у таких пресовках показано на рис. 1. Як бачимо, пресування приводить до зменшення розмірів ( $L$ ) блоків; фрагментація з підвищенням тиску пресування зростає нерівномірно: найбільш ефективним є тиск  $P \leq 3-4 \text{ т/см}^2$ , коли здійснюється пластична деформація. Якщо  $P \geq 4 \text{ т/см}^2$ ,  $L$  майже не змінюється, але мікрдеформації  $\epsilon$  та щільність дислокацій  $\rho$  зростають і далі. Показані на рис. 1 величини  $\rho = \sqrt{\rho_1 \cdot \rho_2}$  обчислено за даними роботи [2]. Тут  $\rho_1, \rho_2$  — щільності дислокацій — визначено на основі мікрдеформацій та величини блоків відповідно.

Кінетика ПР вивчалася рентгенографічним методом оберненої зйомки в камері КРОСІ. За початок ПР було прийнято час  $t$  появи перших плям на дебаєвських кільцях, одержаних у мідному випромінюванні від площин (420) та (331). Залежність  $\lg t$  від температури ізотермічного витримування подано на рис. 2. Рисунок свідчить, що підвищення тиску пресування  $P$ , внаслідок чого збільшується ступінь нерівноважності матеріалу, прискорює ПР. Зокрема підвищення  $P$  зумовлює невелике, але закономірне зменшення ефективної енергії активації  $E$ . На рисунку для кожного значення  $P$  згадана температурна залежність виражена двома відрізками прямих, які перетинаються

при  $\approx 500^\circ\text{C}$  і відповідають різним величинам ефективної енергії ПР, обчисленим за рівнянням  $t = t_0 \exp \{E/RT\}$ . Для низькотемпературної області ( $T < 500^\circ\text{C}$ )  $E \approx 8-10$  ккал/м, для  $T > 500^\circ\text{C}$   $E \approx 23-25$  ккал/м. Коли ПР є активаційним процесом [3], то можна припустити, що існують два температурних інтервали, яким відповідають не однакові механізми ПР. Малі значення  $E$  вказують, що основним механізмом зростання блоків є переміщення атомів у аморфізованих ділянках та поверх-

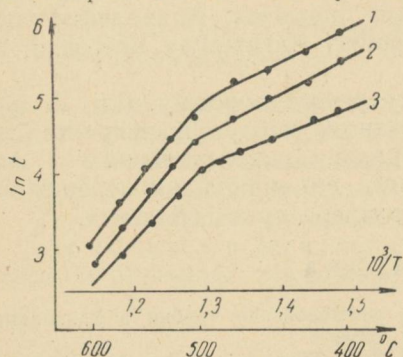


Рис. 2. Залежність початку ПР в пресовках міді від температури відпалу: 1 — 2, 2 — 4, 3 — 8 т/см<sup>2</sup>.

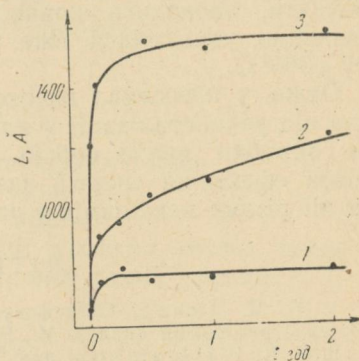


Рис. 3. Залежність величини блоків від часу відпалу при 1 — 200, 2 — 300, 3 — 400°С.

нева дифузія. Відмінність між механізмами ПР у двох температурних інтервалах можна уявити так. У пресовках високодисперсних порошків матеріал у місцях контактів часточок перебуває в стані, який наближається до аморфізованого. Через це рухливість атомів тут велика, а  $E$ , необхідна для їх зміщення, повинна бути малою. Крім цього, можлива коалесценція окремих блоків за типом «рідноподібної» коалесценції [4], рушійною силою якої є градієнти хімічного потенціалу, зумовлені градієнтами кривизни у місцях контактів між часточками. Спільна дія цих механізмів приводить до того, що  $E$  ПР стає меншою, ніж  $E$  поверхневої самодифузії міді, що становить  $\approx 25$  ккал/моль.

Такі механізми зростання блоків повинні приводити не тільки до формування крупних рекристалізованих зерен металу, але й до збільшення усіх о.к.р. Це було підтверджено дослідями, результати яких відбиті на рис. 3. Середня величина о.к.р. у пресовках ( $P=2$  т/см<sup>2</sup>) при 200, 300, 400°С зростає. Тут величину о.к.р. обчислювали за формулою Селякова-Шеррера, а при розрахунках фізичного розширення профіль лінії (111) апроксимовано функцією Гауса. Збільшення о.к.р. від 600 до 1000 Å при нагріванні відбувається внаслідок первинної рекристалізації блоків всередині фрагментованих зерен

металу, первинні розміри яких становлять  $\approx 0,1$  мкм. Якщо середня величина о. к. р. при нагріванні до  $400^\circ$  перевищує  $0,1$  мкм, значить, крім цього, зростання о. к. р. відбувається за викладаними вище механізмами.

Таким чином, можна вважати, що матеріал пресовки вже у процесі нагрівання до  $500^\circ\text{C}$  зазнає істотних змін, а саме: збільшується середня величина блоків, зникають ділянки аморфізованого матеріалу, між часточками створюються металеві контакти, проходить коалесценція часточок. Мікродеформації є швидко усуваються вже у процесі нагрівання пресовки до  $200\text{—}300^\circ\text{C}$ .

Отже, у пресовках високодисперсного порошку міді, на відміну від рекристалізації у компактному матеріалі, рекристалізація / обробки являє собою збиральну рекристалізацію і має низькі ефективні енергії активації, що відповідає переважаючій дії різних механізмів у двох температурних областях.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Б. Я. Пинес. Острофокусные рентгеновские трубки и прикладной рентгеноструктурный анализ. М., ГТТИ, 1955.
2. G. K. Williamson and R. E. Smollman. «Philos. Mag.», ser. 8, 1, № 1, 34 (1956).
3. И. П. Кушталова. Рекристаллизация и дисперсное упрочнение металлов и сплавов. К., «Наукова думка», 1969.
4. D. W. Pashley, M. I. Stowell, M. H. Jacobs and T. I. Law. «Philos. Mag.», 10, 127 (1964).

## ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ СУЛЬФОКИСЛОТ НА КАТІОНІТАХ ТА АНІОНІТАХ

*О. Т. Давидов, Л. І. Поніровська*

Змішана сорбція на іонітах має особливості як твердої, так і рідкої фази іонообмінних реакцій. З літератури відомо, що катіони сорбуються аніонітами [1], а кислоти — катіонітами [2].

Наявність двох механізмів сорбції (іонообмінного та молекулярного) спостерігається за умов сорбції мінеральних та органічних кислот, а також аніонів органічних солей при підвищених концентраціях [3].

Особливий практичний та теоретичний інтерес становлять праці, що присвячені сорбції кислот полярними сорбентами [4, 5]. У даній роботі розглядається сорбція сульфокислот: бензол-, толуол- та сульфанілової кислот на катіонітах КУ-1 та КБ-4—2п у водневій та кальцієвій формах, а також сорбція їх на аніонітах АН-9Ф та ЕДЕ—10 п у хлоридній формі.

Методика дослідження описана нами у роботі [6]. Концентраційні константи обміну ( $\tilde{K}$ ) та величини граничної сорбції ( $A_m$ ) для сорбції іонів обчислювали за перетвореним рівнянням Б. П. Нікольського [7]:

$$a = A_m - \tilde{K}^{z_1} \cdot a \left( \frac{a}{C_0 \frac{v}{g} - a} \right)^{\frac{z_1}{z_2}}$$

де  $a$  — десорбція, в мг·екв на 1 г сорбенту,

$A_m$  — гранична сорбція,

$\tilde{K}$  — константа обмінної сорбції,

$g$  — наважка сорбенту, в г;

$C_0$  — початкова концентрація витискуючого іона,

$Z_1$  — валентність витиснутого іона,

$Z_2$  — валентність витискуючого іона.



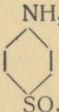

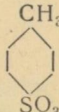

Для обчислення величини сорбції молекул кислот користувались емпіричним рівнянням, що має такий вигляд:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{A_m} + g \frac{1}{C_0}$$

Експериментальні та розрахункові дані наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1


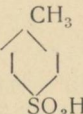
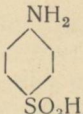

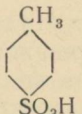
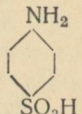
Молекулярна сорбція сульфокислот на катіонітах,  $a$ —мг·екв сорб. кислот

$C_0$	на КУ-1-Н			на КБ-4-Н		
	 SO <sub>3</sub> H	 CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	 NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	 SO <sub>3</sub> H	 CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	 NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
	$a$	$a$	$a$	$a$	$a$	$a$
0,20	0,60	0,74	—	0,52	0,66	—
0,15	0,51	0,65	—	0,41	0,59	—
0,10	0,35	0,44	1,10	0,27	0,39	0,95
0,05	0,17	0,20	0,42	0,14	0,18	0,39
0,03	0,11	0,13	0,26	0,09	0,11	0,23
0,01	0,04	0,04	0,13	0,03	0,05	0,09
$A_m$	33,0±0,2	50,0±0,3	100±0,5	33,0±0,4	50,0±0,3	100±0,6
$\tilde{K}$	0,22±0,01	0,23±0,01	0,12±0,01	0,35±0,02	0,26±0,01	0,10±0,01

Як свідчить табл. 1, сорбція сульфокислот з різними замісниками відбувається краще на катіоніті КУ-1, ніж на КБ-4-2п

у водневій формі. Крім того, помітно виразний вплив заміщувачів  $\text{CH}_3$ - та  $\text{NH}_2$ - на величину сорбції, яка підвищує електронну густість біля реакційного центра кислот, що обмінюються. Зменшення  $K$  дисоціації зазначених кислот виявляється на помітному збільшенні їх сорбції.

Таблиця 2  
Іонообмінна сорбція на аніонітах. ( $a_c$ —мг.екв. сорб. аніона,  $a_d$ —мг.екв. десорб.  $\text{Cl}^-$ )

$C_0$	на АН-9Ф-СІ						на ЕДЕ-10п-СІ					
												
	$a_c$	$a_d$	$a_c$	$a_d$	$a_c$	$a_d$	$a_c$	$a_d$	$a_c$	$a_d$	$a_c$	$a_d$
0,20	2,19	1,80	2,20	1,46	—	—	3,11	1,58	2,14	1,31	—	—
0,15	1,63	1,59	1,36	1,25	—	—	2,67	1,38	1,23	1,17	—	—
0,10	1,30	1,30	1,10	1,13	0,80	0,76	1,20	1,20	0,95	0,97	—	—
0,05	0,90	0,88	0,81	0,78	0,60	0,56	0,79	0,80	0,64	0,65	0,34	0,35
0,03	0,64	0,60	0,51	0,54	0,36	0,38	0,58	0,57	0,48	0,47	0,28	0,27
0,01	0,23	0,23	0,21	0,22	0,18	0,18	0,22	0,23	0,13	0,14	0,07	0,07
$A_m$	2,52±0,02		2,30±0,10		2,00±0,05		2,30±0,10		2,30±0,00		1,30±0,06	
$\tilde{K}$	0,77±0,01		1,34±0,02		3,98±0,02		1,04±0,01		2,10±0,03		6,48±0,54	

Дані сорбції, одержані на кальцієвій формі тих же катіонітів, свідчать про інтенсивнішу сорбцію сульфокислот на зазначених катіонітах. Вплив заміщувачів закономірно відбивається на зменшенні величини десорбції іона кальцію із збільшенням донорних властивостей поляризуючої групи. У даному випадку спостерігається повна еквівалентна сорбція, як і в попередніх системах.

Обмінна сорбція кислот на аніонітах у хлоридній формі відбувається значно краще, ніж обмін їх на катіонітах. Вплив поляризуючих груп виявляється в тому, що зменшується величина десорбції іонів хлору завдяки тому, що донорні властивості заміщувачів зменшують дисоціацію кислот. При сорбції сульфокислот на аніонітах спостерігається надеквівалентна сорбція в міру збільшення концентрації витискуючого сульфоаніона.

#### ЛІТЕРАТУРА

І. Н. Ф. Ермоленко, О. Р. Скороход. «Ученые зап. Белорусск. ун-та», 24, 58 (1956).

2. О. Р. Скороход, Н. Ф. Ермоленко. «Ученые зап. Белорусск. ун-та», 26, 210 (1956).
3. А. Т. Давидов, Г. М. Лисовина. «ЖФХ», XXXVI, 9, 1993 (1962).
4. И. П. Кутапов, Н. Ф. Ермоленко. Сб. научн. работ ин-та АН БССР, 5, сер. хим., 188 (1956).
5. О. Р. Скороход, Н. Ф. Ермоленко, Л. Н. Фурсаева. «Уч. зап. Белорусск. ун-та», 29, сер. хим., 121 (1965).
6. А. Т. Давидов, Л. И. Понировская. «Укр. хим. журн.», 3, 298 (1965).
7. О. Т. Давидов, Р. П. Скоблїонок. «Тр. Ін-ту хімії ХДУ», 10, 195 (1953).

## ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА СИЛУ ОСНОВНОСТІ АНІОНІТІВ

О. Т. Давидов, Н. О. Нагорна

Недостатність необхідної інформації про поведінку іонітів у різноманітних умовах експерименту породжує труднощі при використанні їх у лабораторній та заводській практиці.

Такі фактори, як температура, кислотність, лужність розчинника, ступінь набухання твердої фази та інші істотно впливають на сорбційні та селективні властивості іонітів.

У літературі ще мало робіт, присвячених цьому питанню, а ті, що є, висвітлюють здебільшого властивості катіонітів. В [1] подана характеристика основності аніонітів за їх сорбційними властивостями у водному розчині. Але ці дані не можуть бути критерієм при виборі аніонітів для проведення сорбції у змішаному та неводному середовищі.

Метою цієї роботи є сорбційні характеристики для аніонітів різної основності у кислих розчинниках таких, як АВ-17, АН-2Ф, Н-0, АН-9Ф, АВ-16, ЕДЕ-10 п. Зазначені аніоніти у оксалатній формі по 1 г заливались 50 мл водних та мурашинокислих розчинів сульфату натрію. Досконально методика експерименту була описана в роботі [2]. Для розрахунку концентраційних констант обміну та величини граничної сорбції ми користувались перетвореним рівнянням Б. П. Нікольського [3] для обміну рівновалентних іонів, що має такий вигляд:

$$a = A_m - \tilde{K}^{z_1} \cdot a \left( \frac{a}{C_0 \frac{v}{g} - a} \right)^{\frac{z_1}{z_2}},$$

де  $a$  — кількість десорбованого іона,  $мг \cdot экв/г$ ,

$A_m$  — максимальна сорбція,  $мг \cdot экв/г$ ,

$C_0$  — початкова концентрація витискуючого іона,  $мг \cdot экв/г$ ,

$\tilde{K}$  — концентраційна константа обміну,

$v$  — об'єм розчину.

Експериментальні та розрахункові дані відбиті в табл. 1, 2. Табл. 1 показує, що величина сорбції сульфат-іона у водному середовищі досліджених аніонітів розміщується у такому ряді: АВ-16 > ЕДЕ-10п > АН-2Ф > АВ-17 > АН-9Ф > Н-0.

Як видно, досліджені аніоніти розташовані у ряду закономірно, тобто за значенням  $\tilde{K}$  обміну, крім аніоніту АВ-17, який, мабуть, виявляє селективність відносно оксалат-іона у водному середовищі.

Таблиця 1  
Величина сорбції сульфат-іона у водному розчині

$C_0$	АН-2Ф		АВ-17		Н-0		АН-9Ф		АВ-16		ЕДЕ-10 п	
	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>
0,20	2,39	0,83	1,80	0,40	1,35	0,21	2,36	0,19	2,61	0,91	2,57	0,89
0,15	2,30	1,04	1,64	0,46	1,27	0,26	2,27	0,26	2,38	1,10	2,32	1,09
0,10	2,00	1,42	1,48	0,62	1,07	0,29	1,09	0,30	2,00	1,33	1,93	1,39
0,07	1,80	1,66	1,42	0,87	0,93	0,31	1,07	0,43	1,75	1,53	1,73	1,46
0,05	—	—	1,12	0,91	0,85	0,44	0,87	0,46	1,46	1,72	1,39	1,74
$A_m$	3,20 ± 0,03		1,97 ± 0,36		1,76 ± 0,09		1,69 ± 0,05		3,84 ± 0,07		3,14 ± 0,02	
$\tilde{K}$	0,91 ± 0,01		1,10 ± 0,17		1,48 ± 0,27		1,31 ± 0,15		0,98 ± 0,03		1,00 ± 0,03	

Таблиця 2  
Величина сорбції сульфат-іона в мурашино-кислому розчині

$C_0$	АН-2Ф		АВ-17		Н-0		АН-9Ф		АВ-17		ЕДЕ-10 п	
	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>
0,20	5,50	6,03	3,82	2,36	4,40	3,46	3,32	1,65	5,90	8,74	6,61	12,89
0,15	4,77	8,33	3,44	2,91	4,20	5,34	3,20	2,38	5,79	18,05	5,89	21,55
0,10	4,00	16,00	3,03	4,66	3,80	12,03	3,02	7,73	4,40	32,27	4,34	28,54
0,07	3,46	42,13	2,61	5,98	3,59	80,60	2,78	7,97	3,53	56,64	3,37	29,89
0,05	—	—	1,19	15,80	—	—	2,20	16,13	2,39	57,92	—	—
$A_m$	5,18 ± 0,20		3,66 ± 0,25		4,86 ± 0,18		3,42 ± 0,38		6,54 ± 0,22		9,04 ± 0,36	
$\tilde{K}$	0,21 ± 0,01		0,33 ± 0,03		0,36 ± 0,01		0,27 ± 0,01		0,25 ± 0,01		0,42 ± 0,02	

За даними табл. 2, при переході від водного розчину до кислого, величина сорбції збільшується в 2—3 рази. За зміною

основності вони утворюють такий ряд: Н-0 > ЕДЕ-10п > АН-9Ф > АН-2Ф > АВ-16 > АВ-17.

Порівняння одержаних сорбційних рядів аніонітів свідчить про зростання основності слабких основ у кислому розчині, що підтверджується інверсією сорбційного ряду та значенням  $\tilde{K}$  обміну.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. Т. Давыдов, Ю. А. Толмачева. «Журн. прикл. химии», т. 27, 1983 (1959).
2. А. Т. Давыдов, Н. А. Нагорная. «Колл. журн.», 26, 2, 174 (1964).
3. О. Т. Давидов, Р. П. Скобліонок, «Тр. Ін-ту хімії ХДУ», 10, 107 (1952).

### ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СОПОЛІМЕРУ СТИРОЛУ З ДИВІНІЛБЕНЗОЛОМ У НЕВОДНИХ РОЗЧИННИКАХ

*О. Т. Давидов, Ю. І. Ігнатов*

Поряд з іонітами сополімери також використовуються у практиці сорбційної технології. Відсутність іоногенних груп обумовлює їх малу спорідненість з полярними розчинниками, в той час як у деяких неполярних розчинниках ступінь їх набухання дуже великий. Це дає можливість використати сополімери як носії неполярної органічної фази у практиці хромотографії [1].

У цьому повідомленні викладено матеріал дослідження властивостей сополімеру стиролу з 3%-ним дивінілбензолом у деяких неводних розчинниках. Одержані дані відбито в табл. 1.

Таблиця 1

Розчинник	Кількість сорбованого розчинника, г/м на 100 г сополімеру	Показник заломлення розчинника	Діелектрична стала розчинника (ДС)
Вода . . . . .	0	1,333	80,1
Метанол . . . . .	0,62	1,326	32,6
Гексан . . . . .	0,83	1,372	1,9
Бензиловий спирт . . . . .	1,29	1,537	13,1
Формамід . . . . .	1,65	1,447	109,5
Ацетон . . . . .	1,79	1,356	20,1
Нітрометан . . . . .	2,06	1,379	35,8
Піридин . . . . .	2,17	1,506	12,6
Нітробензол . . . . .	2,66	1,552	37,6
Хлорбензол . . . . .	4,35	1,524	5,6
Бензол . . . . .	4,45	1,497	2,3
Хлороформ . . . . .	5,10	1,448	4,8

З табл. 1 видно, що краще сорбуються апротонні розчинники з малою діелектричною сталою. Але це відбувається не завжди. Так, у розчинниках, де значення ДС майже рівні (хлороформ та гексан), сорбція сополімером розчинника все ж різна. Крім того, в розчинниках з великим значенням коефіцієнта заломлення сорбція сополімером розчинника відносно велика. Одержаний матеріал також показує, що краще сорбуються речовини з циклічною побудовою молекул. Селективне поглинання сополімером деяких неводних розчинників зумовлюється, очевидно, специфічною взаємодією полімеру з молекулами розчинника. Підтвердженням цього може бути той факт, що не весь поглинутий сополімером розчинник можна використати за умов екстракції речовини з двофазних систем. У роботі [1] було показано, що через специфічність взаємодії частина хлороформу, поглинутого сополімером, перебуває у «зв'язаному» стані і не екстрагує з водних розчинів кофеїн. Наші дослідження розподілу бензойної та саліцилової кислоти між водою та сополімером, котрий увібрав у себе бензол або хлороформ, також свідчать про цей випадок. Експериментальні дані відбито в табл. 2.

Таблиця 2

Суміш вода—хлороформ

Речовина	$K_0$	$K$
Бензойна кислота	4,10	3,30
Саліцилова кислота	0,80	0,64

Суміш вода—бензол

Речовина	$K_0$	$K$
Бензойна кислота	2,51	1,11
Саліцилова кислота	2,10	1,02

$K_0$  — коефіцієнт розподілу кислот між водою і неводним розчинником,  $K$  — той же коефіцієнт, але коли розчинник знаходиться у зернах сополімеру.

Для досконалішого дослідження взаємодії сополімеру з молекулами розчинника було зроблено термографування його зовсім сухих зразків та зразків, що увібрали хлороформ. Термограми знято за допомогою пірометра Курнакова з швидкістю нагрівання  $\sim 2^\circ\text{C}$  на хвилину. Одержані дані показали: для зразків сухого сополімеру у великому інтервалі температур май-

же до  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  не спостерігається будь-яких значних теплових ефектів. Для полімерів же, котрі поглинули хлороформ, крива нагрівання має зовсім інший вигляд. При температурі, близькій до  $60^{\circ}\text{C}$ , тобто майже при температурі кипіння хлороформу, помічається незначний мінімум на диференційній кривій нагрівання, який вказує на вилучення вільного хлороформу. Значніший мінімум спостерігається близько  $80^{\circ}\text{C}$ : він відбиває вилучення більш «зв'язаного» розчинника. Вага сухого сополімеру, встановлена за методикою динамічного зважування [2], не змінюється майже до температури  $300^{\circ}\text{C}$ , в той час як вага сополімеру, який увібрав розчинник, змінюється. Основна частина розчинника відділяється до температури  $60^{\circ}\text{C}$ , залишок (10—15%) — при дальшому нагріванні. Це, очевидно, і є частина «зв'язаного» розчинника.

Наведені факти свідчать: зв'язок хлороформу з сополімером існує. Експериментальні дані показали, що крива зміни ваги не має значних зламів за температур, що відповідають мінімумам на термограмах, тоді як у подібних дослідженнях з іонітами, котрі увібрали воду, такі злами були дуже помітні [3]. Це свідчить, що зв'язок хлороформу з сополімером слабший, ніж води з іонітом. Для підтвердження цього знімали інфрачервоні спектри сухого сополімеру, а також його зразків, що мають у зернах хлороформ. Порівняння одержаних спектрів дає можливість зробити висновок, що будь-яких значних взаємодій між хлороформом і сополімером не існує.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. В. Д. Чміль, Ю. В. Шостенко. Зб. «Молекулярная хроматография». М., 1964, стор. 73.
2. М. В. Эриш. «Изв. вузов». Химия и хим. технология, 4, 775 (1961).
3. А. Т. Давыдов, Ю. И. Игнатов. Зб. «Ионообменные материалы в науке и технике». М., 1969, стор. 108.

### ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ ОБМІНУ ІОНІВ (НАТРІЙ—КАЛІЙ) У ЗМІШАНИХ РОЗЧИННИКАХ<sup>1</sup>

О. Т. Давидов, Ю. І. Ігнатов

Під впливом неводних розчинників значно змінюються властивості розчинених електролітів та іонітів. Попередніми нашими дослідженнями було показано, що внаслідок цього у неводних розчинниках змінюється селективність сорбції [1, 2]. Отже, можна використати неводні розчинники для підтримування рівноваги при обміні іонів. Змішані розчинники мають пере-

<sup>1</sup> У практичній частині роботи брали участь студенти Т. Й. Бершадська, І. Е. Ошурок.