

к-14038
296420

ВЕСТНИК

ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

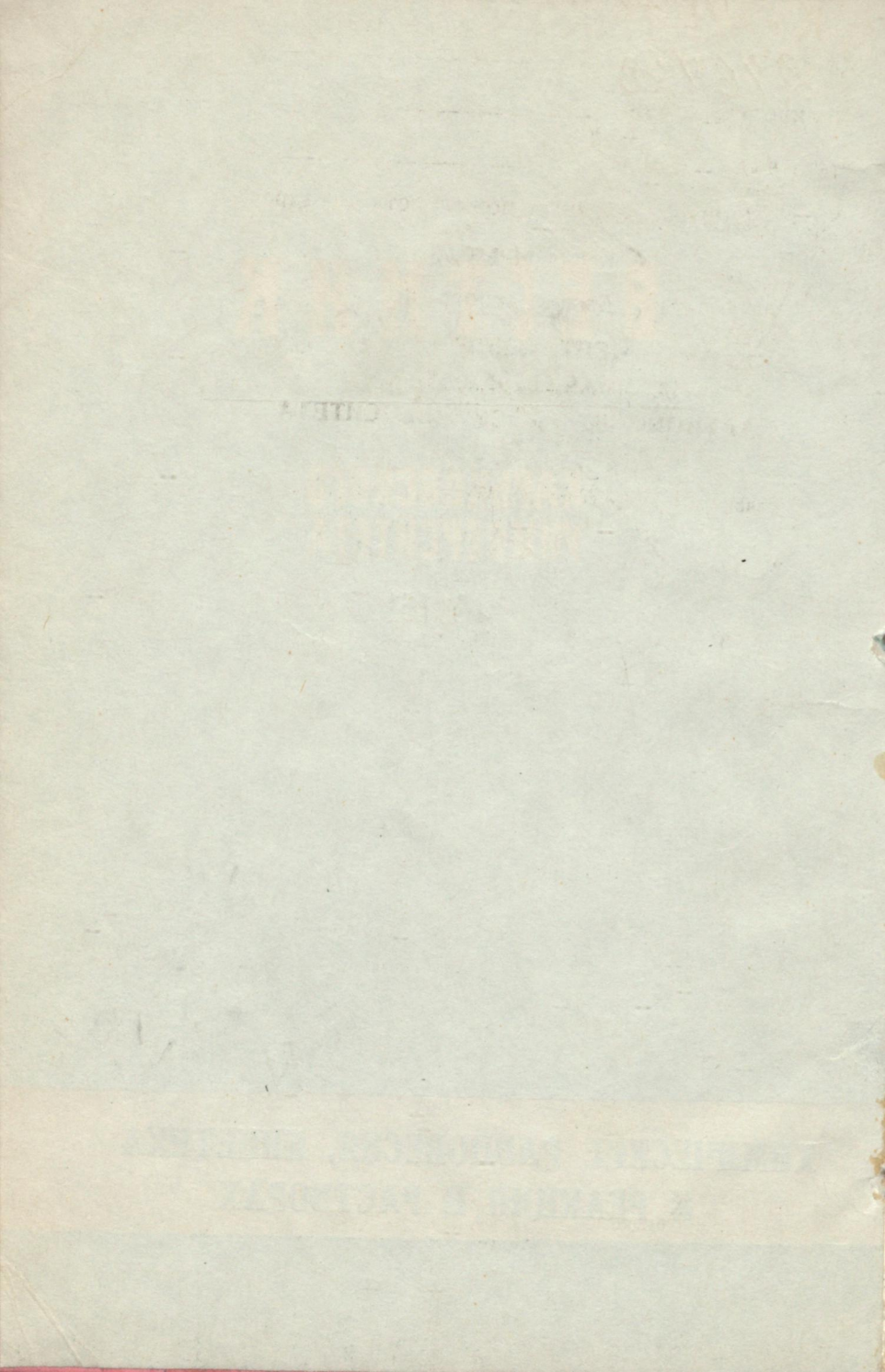
№ 161

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ, КИНЕТИКА
И РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

1 руб. 40 коп.



Вестник Харьковского университета, 1977, № 161, 1—122+7.



ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 161

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ, КИНЕТИКА
И РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

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

1977

УДК 543.1.13

Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах. Вестн. Харьк. ун-та, № 161. Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1977. 122+7 с.

В вестник включены статьи, посвященные кинетике электродных процессов, а также исследованию растворов электролитов в неводных средах, комплексообразования в смешанных средах и закономерностей физико-химических параметров от строения ароматических систем и их гетероциклических аналогов. Рассматриваются вопросы метрологического изучения равновесий в растворах и применения органических реактивов в аналитической химии.

Рассчитан на научных работников и специалистов в области химии.

Списки лит. в конце статей.

Редакционная коллегия:

*Л. П. Адамович, В. В. Александров, В. П. Корниенко,
В. Ф. Лаврушин, В. А. Подоляно (отв. секр.),
В. Н. Толмачев, А. М. Шкодин (отв. ред.).*

Печатается по решению Ученого совета химического факультета ХГУ (протокол № 11 от 19 декабря 1975 г.).

Адрес редакционной коллегии:
310077, Харьков, 77, пл. Дзержинского, 4, госуниверситет,
химический факультет, тел. 40-14-35.

Редакция естественнонаучной литературы

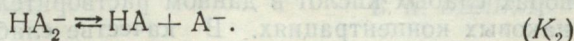
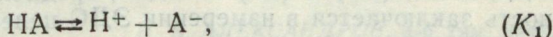
В $\frac{20503-431}{M226(04)-77}$

© Харьковский государственный университет, 1977.

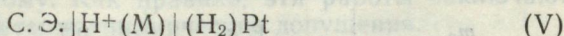
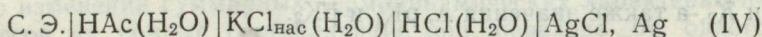
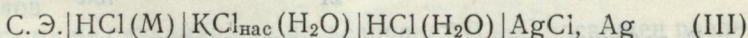
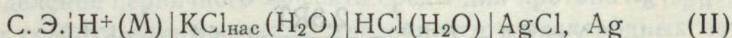
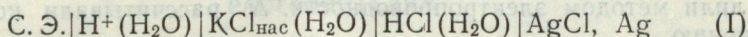
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СМЕСИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД (50%) — БЕНЗОЛ (50%)

В работе [1] изучена диссоциация салициловой кислоты в чистом диметилсульфоксиде (ДМСО). В данной статье исследовали влияние на ДМСО добавки неполярного растворителя с малой диэлектрической проницаемостью. В качестве такого растворителя выбрана смесь, в которой массовое содержание ДМСО составляет 50% и столько же бензола с диэлектрической проницаемостью 20,03.

Константы диссоциации салициловой кислоты определяли методом ЭДС. Предполагали, что в растворе имеют место следующие равновесия:



ЭДС цепей



измеряли компенсационным методом с высокоомным, потенциометром и ЛПУ-01 в качестве нуль-инструмента в воздушном термостате при 25°С. Растворители очищали по методикам, изложенным в [2, 3]. Салициловую кислоту получали двукратной возгонкой. Качество растворителей проверяли по плотности и показателям преломления. Исследуемый смешанный растворитель готовили весовым методом. Интервал изученных молярных концентраций салициловой кислоты $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$. Цепи (I) и (V) использованы для проверки водородной функции стеклянного электрода.

Методика измерения и расчетное уравнение для вычисления констант приведены в работе [4]:

$$\frac{m_{\text{H}^+}^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{(m_0 - 2m_{\text{H}^+})^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}},$$

где m_0 — начальная концентрация кислоты; m_{H^+} — концентрация ионов водорода. Вначале по ЭДС цепей (I) и (II) определяли pH растворов.

Измерения проводили по отношению к водным стандартам. pA_{H^+} рассчитывали по формуле

$$\text{pA}_{\text{H}^+} = \frac{E^{\text{M}} - E_{\text{H}_2\text{O}}}{2,3\text{RT}/F} + \text{pA}_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}} - \frac{\Delta E_{\text{OH}_2}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}} - E_j}{2,3\text{RT}/F},$$

где $\Delta E_{\text{OH}_2}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}} + E_j = \Delta$ — сумма жидкостного потенциала и первичного эффекта среды для иона водорода; индексы M, H_2O относятся к неводному и водному растворителям соответственно.

В связи с тем, что в литературе отсутствуют данные о величинах Δ в исследуемом растворителе, их определили по данным ЭДС цепей (III) и (IV) методом, предложенным в [5]. Его сущность заключается в измерении ЭДС цепей (III) и (IV) в растворах слабых кислот в данном растворителе и в воде при одинаковых концентрациях. В качестве слабых кислот в воде избрана уксусная кислота, а в смеси ДМСО (50%) — бензол (50%) -хлористый водород, pK которого, равное 4,18, определили методом электропроводности. Δ рассчитывали по уравнению

$$\Delta = E^{\text{M}} - E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2,3\text{RT}}{2F} (\text{pK}_{\text{HCl}}^{\text{M}} - \text{pK}_{\text{HAc}}^{\text{H}_2\text{O}}).$$

В таблице приведены исходные данные для расчета K_1 и K_2 , а также значения Δ , pK_1 и pK_2 .

m_0	$E, \text{в}$	pH	$\Delta, \text{pK}_1, \text{pK}_2$
$1,07 \cdot 10^{-2}$	0,1839	6,50	$\Delta = -104,46 \pm 1,5 \text{ (мв)}$ $\text{pK}_1 = 13,75 \pm 0,03$ $\text{pK}_2 = 4,25 \pm 0,03$
$5,17 \cdot 10^{-3}$	0,2120	6,98	
$2,49 \cdot 10^{-3}$	0,2345	7,36	
$1,20 \cdot 10^{-3}$	0,2550	7,70	
$5,89 \cdot 10^{-4}$	0,2740	8,02	
$2,84 \cdot 10^{-4}$	0,2900	8,30	
$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,3100	8,63	
$8,20 \cdot 10^{-5}$	0,3300	8,97	

Значения концентрации ионов водорода находили по величинам pH.

Сопоставление pK_1 и pK_2 в ДМСО ($pK_1=6,47$ и $pK_2=2,82$) с полученными в смеси (массовое содержание ДМСО равно 50% — бензола — 50%) указывает на увеличение эффекта аномальной диссоциации салициловой кислоты с уменьшением диэлектрической проницаемости среды, что подтверждает наши предыдущие выводы [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В. В., Зудочкина А. И. Исследование диссоциации салициловой кислоты в диметилсульфоксиде. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1975, вып. 6, с. 7—9.
2. Butler J. N. — «J. Electroanal. Chem.», 1967, Vol. 14, p. 89—116.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Тупс Э. и др. Органические растворители. М., ИЛ. 1958. 361 с.
4. Александров В. В., Зудочкина А. И., Зайцева Л. П. Исследование диссоциации салициловой кислоты в пропанол-2 и его смеси с бензолом. — «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, № 2, с. 480 (Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 4956—72. Деп. от 3 ноября 1972 г.).
5. Александров В. В., Бурахович А. А. Об измерении рН неводных растворов. — В кн. «Физическая химия растворов», М., «Наука», 1972, с. 154—157.

УДК 541.8+541.13

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ

ОЦЕНКА ПЕРВИЧНОГО ЭФФЕКТА СРЕДЫ ДЛЯ ПРОТОНА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ВОДЫ К ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМ РАСТВОРИТЕЛЯМ

Определение первичного эффекта среды для протона ($lg\gamma_{0MН^+}$) позволит создать единые шкалы кислотности и электродных потенциалов.

Поэтому не случайно ряд исследований [1—4] посвящен разделению изменений суммарных термодинамических характеристик процессов на ионные составляющие при переходе от одного растворителя к другому. Как правило, эти работы заключают в себе те или иные нетермодинамические допущения.

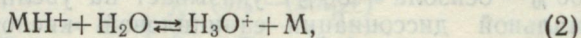
Для оценки первичного эффекта среды для протона при переходе от воды к этиленгликолю и смешанным водно-этиленгликолевым растворителям воспользуемся методом, предложенным Измайловым и Александровым [5], согласно которому

$$lg\gamma_{0\pm} = lg\gamma_0^{OCH} + lg\gamma_0^{91}, \quad (1)$$

где первое слагаемое зависит от изменения основности растворителя и определяется различием в средстве к протону молекул неводного растворителя и воды; второе — функция диэлектрических свойств среды.

Величины $lg\gamma_0^{OCH}$ определим по экспериментально получен-

ным значениям констант реакции обмена протона между водой и этиленгликолем:



где M — молекула неводного растворителя.

Для чистого этиленгликоля $lg \gamma_0^{OCH}$ рассчитывали по уравнению

$$lg \gamma_0^{OCH} = \frac{1}{2} lg K_r + \frac{1}{2} lg \frac{C_{H_2O}^0}{C_M^0}, \quad (3)$$

а для смеси этиленгликоля с водой

$$lg \gamma_0^{OCH} = \frac{1}{2} lg K_r + \frac{1}{2} lg \frac{C_{H_2O}^0}{C_M + K_r C_{H_2O}}, \quad (4)$$

где K_r — константа реакции обмена протона между водой и этиленгликолем; C_M^0 , $C_{H_2O}^0$ — соответственно число молей в 1000 г неводного растворителя и воды; C_{H_2O} — количество молей воды в 1000 г смешанного растворителя.

Значения $lg \gamma_0^{ЭЛ}$ получаем из соотношения (1) с учетом принятого Измайловым допущения об отсутствии специфического взаимодействия хлорид-ионов с молекулами растворителя:

$$lg \gamma_0^{ЭЛ} = lg \gamma_{OCl^-}, \quad (5)$$

т. е. $lg \gamma_0^{ЭЛ}$ — первичный эффект среды для хлорид-иона.

Принимая во внимание соотношение

$$2 lg \gamma_{0\pm} = lg \gamma_{OH^+} + lg \gamma_{OCl^-} \quad (6)$$

и приравнявая (1) и (6), получаем

$$lg \gamma_{OH^+} = lg \gamma_0^{OCH} + lg \gamma_{0\pm}. \quad (7)$$

На основании экспериментально определенных нами стандартных ЭДС цепи $Pt(H_2) | HCl | AgCl, Ag$ в абсолютном этиленгликоле и его смесях с водой, содержащих 5, 15, 60, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,5% (по весу) неводного компонента, в интервале температур 20—80°C рассчитаны константы обмена протона и величины первичного эффекта среды для протона и хлорид-иона. Методика эксперимента описана в [6]. Полученные значения $lg \gamma_0^{OCH}$, $lg \gamma_0^{ЭЛ}$ и $lg \gamma_{OH^+}$ приведены в таблице. Численные значения $lg \gamma_{OH^+}$ свидетельствуют о том, что основной вклад в суммарный первичный эффект среды для переноса ионов хлористого водорода из воды в водно-этиленгликолевые растворители вносит первичный эффект среды для

Величины $1g \gamma_{00}^{осн}$, $1g \gamma_{00}^{эл}$ и $1g \gamma_{00}^{нн}$ в системе этиленгликоль—вода

Массовое содержание этиленгликоля в смеси, %

t°С	5		15		60		75		80		85				
	$1g \gamma_{00}^{осн}$	$1g \gamma_{00}^{нн} +$	$1g \gamma_{00}^{эл}$	$1g \gamma_{00}^{нн} +$	$1g \gamma_{00}^{осн}$	$1g \gamma_{00}^{эл}$	$1g \gamma_{00}^{осн}$	$1g \gamma_{00}^{эл} +$	$1g \gamma_{00}^{осн}$	$1g \gamma_{00}^{эл}$	$1g \gamma_{00}^{осн}$	$1g \gamma_{00}^{эл} +$			
20	0,009	0,03	0,05	0,03	0,06	0,12	0,19	0,18	0,57	0,23	0,34	0,24	0,40	0,31	1,10
30	0,009	0,03	0,05	0,03	0,06	0,12	0,19	0,18	0,57	0,24	0,34	0,27	0,40	0,31	1,12
40	0,008	0,04	0,05	0,03	0,06	0,13	0,19	0,19	0,58	0,28	0,34	0,28	0,40	0,34	1,14
50	0,008	0,04	0,06	0,03	0,07	0,13	0,19	0,20	0,59	0,30	0,34	0,30	0,40	0,36	1,16
60	0,008	0,06	0,08	0,03	0,08	0,15	0,19	0,22	0,60	0,32	0,33	0,33	0,39	0,38	1,17
70	0,007	0,08	0,09	0,03	0,10	0,16	0,19	0,24	0,62	0,35	0,33	0,37	0,41	0,41	1,19
80	0,007	0,10	0,13	0,03	0,12	0,18	0,19	0,27	0,65	0,38	0,33	0,42	0,44	0,44	1,22

90

95

98

99

99,5

100

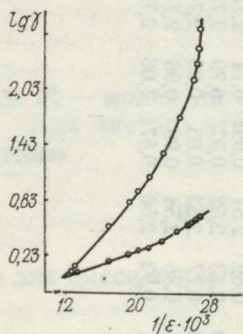
20	0,48	0,39	1,36	0,62	0,51	1,75	0,77	0,60	2,14	0,87	0,94	0,61	1,05	0,62	2,71
30	0,48	0,40	1,37	0,61	0,53	1,76	0,76	0,64	2,15	0,86	0,92	0,65	1,02	0,68	2,72
40	0,48	0,42	1,38	0,61	0,55	1,77	0,76	0,64	2,15	0,84	0,91	0,69	0,99	0,74	2,73
50	0,48	0,44	1,39	0,61	0,56	1,78	0,75	0,67	2,16	0,83	0,89	0,73	0,97	0,79	2,74
60	0,47	0,46	1,41	0,60	0,58	1,78	0,74	0,69	2,17	0,82	0,88	0,77	0,95	0,85	2,75
70	0,47	0,49	1,43	0,59	0,60	1,79	0,72	0,74	2,18	0,80	0,84	0,86	0,90	0,96	2,77
80	0,46	0,52	1,45	0,58	0,63	1,79	0,70	0,79	2,20	0,77	0,81	0,93	0,87	1,06	2,79

протона. С изменением состава растворителя величины $\lg \gamma_{\text{OMH}^+}$ и $\lg \gamma_{\text{O}^{\ominus \text{H}}}$ возрастают. В этом же направлении они изменяются

и с ростом температуры, однако температурные изменения существенно меньше.

На рисунке представлена зависимость $\lg \gamma_{\text{O}^{\ominus \text{H}}}$ и $\lg \gamma_{\text{OMH}^+}$ от обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) как функции состава смешанного растворителя при 25°C. Зависимость нелинейна, отклонение от линейности наблюдается при молярном содержании этиленгликоля, равном примерно 55%. Вероятно, нарушение линейной зависимости связано с началом образования смешанных сольватных оболочек и ионов в этой области состава смешанного растворителя.

Резкое изменение значений $\lg \gamma_{\text{OMH}^+}$ происходит при небольших добавках воды к этиленгликолю, что связано с реакцией обмена протона между молекулой воды и этиленгликоля.



Зависимость $\lg \gamma_{\text{O}^{\ominus \text{H}}}$ (—○—) и $\lg \gamma_{\text{OMH}^+}$ (—●—) от $1/\epsilon$ как функции состава смешанного растворителя этилен—гликоль—вода при 25°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плесков В. А. Электродные потенциалы и энергия сольватации ионов. — «Успехи химии», 1947, т. 16, в. 3, с. 254—278.
2. Alfenaar M. A., Deligny C. L. Activity coefficients of individual ions. — «Rec. trav. chim.», 1967, Vol. 86, N 10, p. 926—951.
3. Parker A. J., Alexander R. Solvent Activity Coefficients of Ions in Protic and Aprotic Solvents. A Comparison of Extrathermodynamic Assumption. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, Vol. 96, p. 3313—3319.
4. Popovich O., Dill A. A Single Scale for Ion Activities and Electrode Potentials in Ethanol—Water Solvents Based on the Triisooamylbutylammonium Tetraphenylborate Assumption. — «J. Analyt. Chem.», 1969, Vol. 41, p. 456—462.
5. Александров В. В., Измайлов Н. А. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в спиртно-водных смесях. — «Журн. физ. химии», 1958, т. 32, № 2, с. 404—411.
6. Александров В. В., Безпалый Б. Н. Температурная зависимость стандартных ЭДС цепи $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ в этиленгликоле. — «Журн. физ. химии», 1975, т. 49, № 5, с. 1314—1316.

УДК 539.171

М. Т. ХИМЕНКО, А. И. ГНИЛИЦКАЯ

РЕФРАКЦИЯ САЛИЦИЛАТА И ХЛОРИДА НАТРИЯ В ВОДЕ И ГЛИЦЕРИН-ВОДНЫХ СМЕСЯХ

Данная работа является продолжением изучения концентрационной зависимости лорентц-лоренцовской рефракции солей и ее слагаемых в смешанных растворителях [1, 2]. Изучены

глицерин-водные смеси. Хлорид натрия взят для сравнения. В отличие от салицилат-иона хлорид-ион — сферический, симметричный, мало поляризующийся. Измерены показатели преломления и плотности растворов салицилата и хлорида натрия в глицерин-водных смесях в интервале молярных концентраций солей от 0,05 до насыщения.

Салицилат натрия изучен в 12 составах смесей и чистом глицерине. Для хлорида натрия изучено 13 смесей, но из-за малой растворимости соли в глицерине содержание его в смеси

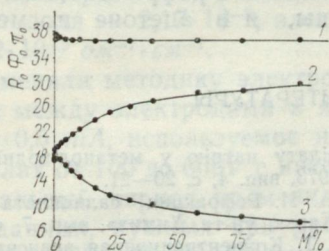


Рис. 1. Зависимость предельных значений $R_0(1)$; $\Phi_0(2)$ и $\pi_0(3)$ для салицилата натрия в воде и глицерин-водных смесях.

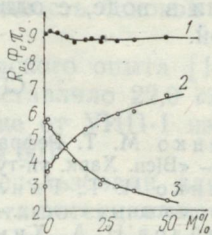


Рис. 2. Зависимость предельных значений $R_0(1)$; $\Phi_0(2)$ и $\pi_0(3)$ для хлорида натрия в воде и глицерин-водных смесях.

не превышает 50 мольн. %. Методика измерений описана в [3]. Рассчитана лорентц-лоренцовская рефракция салицилата и хлорида натрия и ее слагаемые функции π и Φ [4].

Рефракция и ее слагаемые салицилата и хлорида натрия в данной смеси практически не зависят от концентрации. Зависимости от состава смешанного растворителя предельных значений $R_0(1)$, $\Phi_0(2)$ и $\pi_0(3)$, полученных экстраполяцией концентрационных зависимостей на бесконечное разведение, иллюстрируют влияние добавок глицерина к воде (рис. 1, 2).

Первые добавки глицерина к воде несколько уменьшают рефракцию солей, затем она остается практически постоянной. Можно предположить, что R_0 хлорида натрия в глицерине равно $9,1 \text{ см}^3$ ($9,3 \text{ см}^3$ в воде [5]). Для салицилата натрия изменения рефракции больше: $37,00$ и $37,40 \text{ см}^3$ в глицерине и в воде соответственно (в пределе ошибок опыта). Более существенен концентрационный ход слагаемых рефракции Φ_0 и π_0 . Причем Φ_0 (величина, пропорциональная кажущемуся молярному объему соли и характеризующая объемные изменения в растворе при смещении) с ростом содержания глицерина в смеси растет, а π (часть рефракции, определяющаяся показа-

телем преломления и характеризующая взаимодействие вещества со светом определенной длины волны) падает. Следовательно, зависимость R_0 от состава при малых добавках определяется зависимостью n_0 , которая более круто изменяется в этой области. При больших же содержаниях глицерина Φ_0 и n_0 симметричны относительно R_0 . Создается впечатление, что рефракционные эффекты в воде и глицерине очень близки и имеют одну и ту же природу. Это подтверждает и сопоставление результатов с полученными ранее данными в системах салицилат натрия — вода — ацетон и салицилат натрия — вода — метанол [1, 2], где существенные различия в рефракционных эффектах соли в воде, с одной стороны, и в ацетоне и метаноле, с другой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хименко М. Т. Рефракция салицилату натрію у метанол-водних сумішах — «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія», 1973, вип. 4, с. 20—21.
2. Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. Рефракция салицилата натрия в ацетон-водных смесях. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», вып. 7, с. 73—74.
3. Измайлов Н. А., Хименко М. Т. Концентрационная зависимость рефракции кислот в различных растворителях. I. Карбоновые кислоты. — «Укр. хим. журн.», 1964, т. 30, с. 1266—1274.
4. Бродский А. И., Шершевев В. М. Интерферометрическое определение показателей преломления и рефракции разбавленных растворов. — «Журн. физ. химии», 1934, т. 5, с. 638—653.
5. Хименко М. Т. Рефрактометрическое исследование растворов. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1970. 199 с.

УДК 537.363+541.18.047.6

С. Г. ТЕЛЕТОВ, канд. хим. наук,
Р. Г. ВИНОГРАДСКАЯ, А. И. КАШУБА

КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЯ ГИДРООКСИДА ЖЕЛЕЗА В ПОЛЕ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

При изучении золя гидроксида железа с применением макроэлектрофореза [1] известно попутное явление, возникающее к концу опыта — начало коагуляции. Она проявляется на границе золя с боковой жидкостью, вблизи электрода, противоположного по знаку заряду коллоидной фазы. Электрофоретический опыт нарушался, поэтому до данной стадии часто не доходили. В литературе отсутствуют сведения об этом эффекте, а весьма общего характера давние упоминания касаются случая погружения электродов непосредственно в золь, когда нельзя разграничить высаживание дисперсной фазы на электроде и возможное протекание коагуляции в объеме золя. В нашем примере первое исключается. Изучение указанного эффекта

позволит обнаружить возможность электрофоретического коагулирования дисперсной фазы.

Однако теория этих вопросов получила в последнее время достаточное развитие в работах С. С. Духина [2, 3], в многочисленных исследованиях И. Ф. Ефремова [4] и других авторов [4, 5, 8].

Золь гидроокиси железа готовили кипячением раствора хлорида железа (по Крекке), диализовали и выдерживали до установления адсорбционного равновесия [6]. Золь красно-коричневый, прозрачный, с легкой опалесценцией, содержание Fe_2O_3 (г/л) — 2,88; рН — 4,8; дзета-потенциал — 66 mV , электропроводность золя — $2,17 \cdot 10^{-5}$; электропроводность боковой жидкости $2,22 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Применяли методику электрофоретического опыта [1]. Расстояние между электродами в ячейке составляло 22,0 $см$, сила тока — 0,5 mA , используемое напряжение от УИП-1 изменяли в пределах от 100 до 600 V с интервалом в 50 V .

Начальный период времени опыта использовали для получения данных, нужных при расчете дзета-потенциала, он был в пределах 65—69 mV . Промежуток времени до начала коагуляции резко сокращался с ростом напряжения налагаемого поля, как и весь процесс в соответствии с рисунком.

Со временем коагуляционное кольцо утолщается, возрастает масса выделившегося коагулята. Весь золь переносится в колесо с отрицательным электродом. Выделение коагулята происходит в верхней части столба, в ограниченной зоне вблизи электрода, на расстоянии 1—2 $см$ от него, с резко очерченной границей, создающей впечатление наличия тонкой пленки. Это расстояние с ростом напряжения поля несколько меняется. Во времени происходит падение концентрации золя, а от кольца отрываются части полупрозрачного коагулята. Они оседают скапливаются в вертикальном отростке трубки у основания U-образной части прибора. Золь, заполняющий этот отросток, не только сохраняет свою устойчивость, но и частично пептизирует коагулят. Полученный в этих случаях коагулят легче пептизируется по сравнению с образованным под действием электролита. В ряде случаев наглядно проявлялось воздействие электрического поля на структурообразование [4], достигающее студнеобразной формы во всем объеме золя. Образование коагулята, вероятно, можно рассматривать как синергизис студня под воздействием электрического поля.

Многие авторы [2—5] считают, что поляризационные эффекты в ДЭС, возникающие у частиц при наложении внешнего поля, ответственны за протекание процессов структурообразования, коагуляции. Однако в литературе обсуждается также влияние электрохимических процессов и непосредственного разряда частиц [7]. Оба явления рассматриваются на электродах,

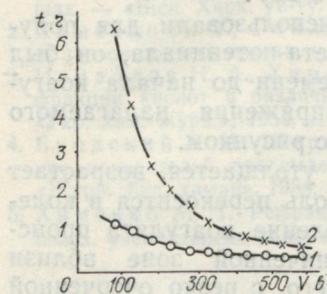
в нашем эффекте процесс коагуляции протекает на расстоянии от электрода.

Подбирали условия отсутствия коагуляционных пробок при увеличении диаметра U-образной трубки. Опыты, проведенные при диаметре 16 мм, исключали образование пробки, ускоряли процесс осаждения дисперсной фазы. Высаживание коагулята следует подразделить на две стадии. Первая — выделение основной массы дисперсной фазы (свыше 90%). К началу второй стадии еще сохраняется устойчивая часть золя весьма слабой интенсивности окраски. Высаживание ее происходит весьма длительно, значительно увеличивается общее время разрушения золя и полное осаждение коагулята.

Казалось бы, коагуляция должна протекать во всем объеме золя, подверженного действию внешнего пространственно-однородного поля. Обнаруженной преимущественной коагуляции на границе золя может способствовать либо иной состав электролита

вблизи от электрода, либо возможность концентрирования золя у подвижной границы.

Не вдаваясь в механизм протекания процесса, отметим, что факторы, способствующие коагуляционному эффекту, по-видимому, следующие: высокое концентрирование дисперсных частиц у электрода в результате электрофореза и возможной разрядки вблизи электрода; налагаемое поле создает частицам направленное движение, которое нивелирует броуновское движение, обеспечивающее их кинетическую устойчивость.



Зависимость времени выделения дисперсной фазы от приложенного напряжения.

Кривая 1 (рисунок) отражает общий ход выделения основной массы золя в коагулят, кривая 2 характеризует суммарное время выделения и осаждения всей дисперсной фазы. На скорость коагуляции несколько влияет состав электролита (бковой жидкости).

Коагулирующее действие электрического тока в электрофоретической ячейке для зольей различной природы дисперсной фазы проявляется не в одинаковой степени. В золях металлического серебра вся дисперсная фаза в виде агрегированных частиц высаживается на электроде, для золя золота процесс коагуляции сводится к изменению окраски в синий цвет. Золь гидрооксида алюминия коагулирует подобно гидроокиси железа. Дисперсная фаза полностью выделяется в золе берлинской лазури. В одинаковых условиях высокого напряжения поля золь сернистого мышьяка выделяет лишь часть электрокоагулята, остальная часть золя сохраняется в устойчивом виде.

1. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1961. 341 с.
2. Духин С. С. Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973. 200 с.
3. Духин С. С., Семенихин Н. М., Шаминская Л. П. Теория поляризации двойного слоя. — ДАН СССР, 1970, т. 193, с. 395—402.
4. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л., «Химия», 1971. 190 с.
5. Зонга Г., Штренке К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Пер. под. ред. О. Г. Усырова. Л., «Химия», 1973. 150 с.
6. Телетов С. Г. Схема адсорбционного равновесия для электролита—стабилизатора в коллоидной системе. — В кн.: Вопросы методологии и методики преподавания в высшей школе. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1970, вып. I, с. 109—115.
7. Edelman K. Lehrbuch der Kolloidchemie, Bd. 1, Berlin, 1968, S. 320.
8. Духин С. С., Дерягин Б. Д. Электрофорез. М., «Наука», 1976. 328 с.

УДК 532.77

Е. Ф. ИВАНОВА, канд. хим. наук,
И. А. НАБОКА

СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА И ЧИСЛА СОЛЬВАТАЦИИ В РАСТВОРАХ АЦЕТАТА КАЛИЯ В МЕТАНОЛЕ

В работе представлены результаты исследования концентрационной и температурной зависимости скорости ультразвука в метанольных растворах ацетата калия.

Скорость ультразвука измеряли ультразвуковым интерферометром (опытный образец Каунасского политехнического института, 1967 г.). Дополнительно изготовленная приставка к интерферометру позволила изменить метод регистрации скорости ультразвука, значения скорости ультразвука фиксировались на декадном счетчике. Все измерения выполнены на частоте, равной 4 мГц. Точность термостатирования интерферометрической ячейки 0,1°C.

Для приготовления растворов использовали ацетат калия марки х. ч. Кристаллизационную воду удаляли нагреванием в вакуумном шкафу. Степень очистки метанола проверяли по значениям плотности и электропроводности ($d_4^{25} = 0,7869$; $\kappa_{25} = 2,5 \cdot 10^{-9}$).

Измерена скорость ультразвука в интервале концентраций 0,1—1,9 моля ацетата калия на 1000 г метанола при температурах 20—50°C. Параллельно в указанном интервале концентраций и температур пикнометрическим методом определяли плотности растворов.

Адиабатическая сжимаемость растворов рассчитана по формуле

$$\beta = \frac{1}{u^2 d}, \quad (1)$$

Концентрационная и температурная зависимости скорости
ультразвука и сжимаемости растворов CH_3COOK в метаноле

Концентрация CH_3COOK в 1000 г раство- рителья	20°C		25		30		35		40		45		50	
	μ м/сек	$\beta \cdot 10^{12}$	μ м/сек	$\beta \cdot 10^{12}$	μ м/сек	$\beta \cdot 10^{12}$	μ м/сек	$\beta \cdot 10^{12}$	μ м/сек	$\beta \cdot 10^{12}$	μ м/сек	$\beta \cdot 10^{12}$	μ м/сек	$\beta \cdot 10^{12}$
0,1002	1146,8	9,53	1134,2	9,80	1116,7	10,09	1106,8	10,48	1095,8	10,85	1085,3	11,22	1073,4	11,59
0,2002	1149,2	9,44	1137,6	9,68	1123,2	10,01	1110,2	10,34	1098,6	10,70	1087,6	11,06	1075,6	11,42
0,3004	1151,9	9,34	1141,8	9,57	1127,1	9,93	1115,4	10,22	1101,2	10,56	1089,4	10,90	1077,2	11,26
0,4013	1156,6	9,23	1143,7	9,47	1132,4	9,76	1118,2	10,06	1103,8	10,45	1091,2	10,72	1079,3	11,04
0,5022	1159,5	9,12	1146,8	9,37	1136,7	9,59	1121,5	9,91	1106,3	10,25	1093,7	10,55	1082,3	10,83
0,6025	1165,3	8,99	1151,2	9,23	1140,2	9,49	1127,1	9,81	1110,7	10,12	1096,6	10,43	1084,6	10,73
0,7028	1172,2	8,88	1156,5	9,11	1147,9	9,40	1132,6	9,71	1114,3	9,99	1099,5	10,33	1086,8	10,64
0,8035	1182,8	8,62	1165,3	8,92	1153,6	9,21	1136,4	9,54	1118,4	9,84	1102,3	10,17	1088,2	10,47
0,9041	1192,4	8,42	1174,7	8,32	1158,2	9,02	1140,5	9,36	1124,1	9,69	1105,6	10,03	1090,6	10,32
1,0050	1196,3	8,35	1177,3	8,53	1161,4	8,92	1143,8	9,26	1126,8	9,59	1108,7	9,93	1092,4	10,25
1,1206	1198,4	8,29	1180,2	8,32	1164,8	8,81	1146,9	9,15	1130,1	9,48	1111,1	9,83	1094,3	10,19
1,3011	1200,0	8,17	1184,8	8,17	1167,1	8,72	1149,4	9,04	1131,6	9,38	1113,9	9,73	1096,2	10,11
1,4044	1208,3	8,00	1190,4	8,09	1178,3	8,50	1158,3	8,65	1152,8	9,07	1137,8	9,58	1100,6	9,83
1,5078	1217,7	7,84	1205,1	8,05	1192,4	8,27	1179,7	8,49	1164,6	8,76	1149,4	9,04	1136,4	9,29
1,6028	1220,6	7,69	1212,3	7,92	1198,6	8,13	1185,3	8,36	1168,2	8,58	1152,6	8,96	1142,8	9,18

где u — скорость ультразвука, $m/сек$; d — плотность, $г/см^3$.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

В исследованном интервале концентраций добавки уксуснокислого калия к метанолу оказывают стабилизирующее действие на раствор. Это подтверждается данными о росте скорости ультразвука при увеличении концентрации электролита.

По методу А. Пасынского [1], на основании данных о скорости ультразвука и сжимаемости растворов определены числа сольватации ацетата калия в метаноле. Данные о концентрационной и температурной зависимостях чисел сольватации приведены в табл. 2 (число сольватации в молях растворителя на моль растворенного вещества).

Таблица 2

Концентрационная и температурная зависимость чисел сольватации ацетата калия в метаноле

Концентрация CH_3COOK в молях на 1000 г растворителя	Число сольватации						
	20°C	25	30	35	40	45	50
0,1002	6,32	5,86	5,79	5,70	5,58	5,48	6,28
0,2003	5,73	5,40	5,29	5,14	5,01	4,88	4,76
0,3004	4,98	4,88	4,72	4,62	4,53	4,42	4,29
0,4013	4,29	4,41	4,34	4,12	4,02	3,94	3,80
0,5022	4,02	3,88	3,66	3,56	3,50	3,45	3,38
0,6025	3,76	3,29	3,22	3,18	3,14	3,08	3,02
0,7029	3,30	2,98	2,84	2,78	2,72	2,70	2,65
0,8035	2,98	2,75	2,62	2,52	2,46	2,42	2,36
0,9041	2,72	2,51	2,43	2,32	2,24	2,17	2,08
1,0050	2,50	2,28	2,20	2,12	2,04	1,96	1,88
1,1206	2,48	2,12	2,03	1,89	1,80	1,78	1,69
1,3011	2,38	2,02	1,90	1,72	1,64	1,58	1,48
1,4044	2,26	1,92	1,80	1,64	1,58	1,50	1,36
1,5078	2,20	1,84	1,66	1,60	1,52	1,40	1,28
1,6028	2,15	1,80	1,60	1,55	1,48	1,37	1,23

С ростом концентрации электролита число сольватации уменьшается. Аналогичная закономерность отмечалась ранее для метанольных растворов галогенидов щелочных металлов [2, 3] и растворов ацетатов лития и натрия в метаноле [4].

Результаты сопоставления чисел сольватации ацетатов лития, натрия и калия в метиловом спирте указывают на увеличение сольватации при переходе от лития к калию. В случае водных растворов ацетата лития, натрия и калия наблюдается обратная зависимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пасынский А. Сжимаемость и сольватация растворов электролитов.— «Журн. физ. химии», 1938, т. II, вып. 5, с. 606.
2. Каурова А. С., Рощина Г. П. Скорость распространения ультразвука и адиабатическая сжимаемость растворов одно-одновалентных солей в метаноле. — «Акуст. журн.», т. 12, в. 3, 1966, с. 319—324.

3. Артемченко А. И. Скорость звука и сжимаемость растворов электролитов в нормальных спиртах. — «Журн. физ. химии», 1963, т. 37, № 5, с. 983—987.

4. Скорость звука как структурная характеристика концентрированных растворов сильных электролитов. — Тезисы докл. IV Менделеевской дискуссии. Иваново, 1975, с. 74. Авт.: И. А. Набока, Е. Ф. Иванова, Ю. А. Петренко и др.

УДК 541.13;541.8

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук,
А. М. ЖОЛНОВАЧ

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ АЦЕТОНИТРИЛ-МЕЗИТИЛЕН ПРИ 5, 15, 25, 35, 45, 55°C

В данном сообщении приведены результаты вискозиметрического исследования 19 смесей ацетонитрила и мезитилена при 5, 15, 25, 35, 45 и 55°C. Компоненты смешанных растворителей отличаются полярностью и химическими свойствами. Ацетонитрил очищали по методике [1], мезитилен использовали марки «хроматографически чистый». Чистоту контролировали по плотности, а в случае ацетонитрила еще и по электропроводности. Из очищенных растворителей готовили смеси, характеристика которых приведена в табл. 1. Термостатирование осуществляли в специально сконструированных термостатах с точностью $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Вязкость измеряли в вискозиметрах Оствальда закрытого типа (табл. 1). Изотермы вязкости при всех темпе-

Таблица 1
Вязкость смесей ацетонитрила и мезитилена при 5, 15, 25, 35, 45, 55°C

№ смеси	$\bar{N}_{C_9H_{12}}$	Вязкость, спз η					
		5°	15	25	35	45	55
1	0,00	0,419	0,376	0,347	0,318	0,290	0,272
2	0,02	0,432	0,389	0,359	0,327	0,301	0,279
3	0,04	0,445	0,401	0,367	0,337	0,310	0,288
4	0,06	0,458	0,413	0,379	0,348	0,319	0,297
5	0,08	0,468	0,422	0,388	0,354	0,324	0,302
6	0,10	0,480	0,433	0,396	0,361	0,332	0,308
7	0,13	0,496	0,447	0,408	0,372	0,342	0,317
8	0,16	0,510	0,457	0,417	0,382	0,348	0,323
9	0,19	0,524	0,470	0,429	0,391	0,358	0,331
10	0,22	0,538	0,483	0,440	0,402	0,366	0,340
11	0,26	0,556	0,499	0,454	0,414	0,378	0,350
12	0,29	0,573	0,512	0,466	0,425	0,389	0,359
13	0,34	0,596	0,534	0,482	0,441	0,401	0,371
14	0,39	0,621	0,552	0,500	0,453	0,411	0,379
15	0,44	0,646	0,572	0,517	0,468	0,423	0,390
16	0,51	0,679	0,601	0,542	0,490	0,442	0,406
17	0,58	0,710	0,625	0,562	0,507	0,456	0,419
18	0,66	0,740	0,650	0,583	0,522	0,470	0,431
19	0,75	0,778	0,682	0,610	0,545	0,486	0,445
20	0,87	0,828	0,724	0,641	0,570	0,507	0,461
21	1,00	0,875	0,759	0,670	0,594	0,526	0,475

ратурах выпуклы к оси состава. Отклонения экспериментальных и рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия изотерм вязкости при всех температурах указывают на наличие незначительного взаимодействия между компонентами. Следует заметить, что с ростом температуры величина этого отклонения увеличивается.

Результаты вискозиметрического исследования проанализированы с помощью уравнения Панченкова [2] и с позиций теории активированного комплекса Эйринга [3]. По уравнению Панченкова рассчитаны средние величины энергий связи между молекулами смеси. Также определена энергия связи между молекулами ацетонитрила и мезитилена. Она оказалась равной 1,80 ккал/моль.

Из данных по вязкости и плотности [4] по уравнению

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = 2,3 RT \left(\lg \nu - \lg \frac{Nh}{M} \right) \quad (1)$$

рассчитаны свободные энергии активации вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$). Политермы этих величин для всех смесей линейны. С ростом температуры и с увеличением концентрации мезитилена в смеси $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ увеличиваются. На основании температурной зависимости $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ получены энтропии ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) и энтальпии ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) ак-

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса вязкого течения смесей ацетонитрила и мезитилена

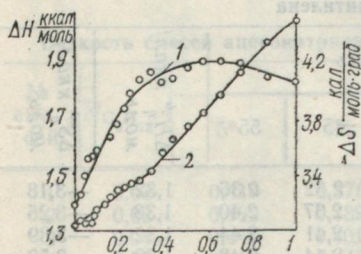
№ смеси	Мольная доля C_9H_{12}	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, ккал/моль						$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ккал/моль	$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ ккал/моль
		5°	15	25	35	45	55		
1	0,00	2,20	2,23	2,27	2,30	2,32	2,36	1,32	-3,18
2	0,02	2,23	2,27	2,30	2,33	2,37	2,40	1,33	-3,25
3	0,04	2,27	2,30	2,34	2,37	2,41	2,44	1,32	-3,39
4	0,06	2,30	2,33	2,37	2,41	2,44	2,48	1,32	-3,52
5	0,08	2,33	2,37	2,41	2,44	2,47	2,51	1,35	-3,52
6	0,10	2,37	2,40	2,44	2,47	2,51	2,55	1,37	-3,57
7	0,13	2,40	2,44	2,48	2,51	2,55	2,59	1,39	-3,64
8	0,16	2,44	2,47	2,51	2,55	2,58	2,62	1,42	-3,65
9	0,19	2,48	2,51	2,55	2,59	2,62	2,66	1,44	-3,73
10	0,22	2,51	2,55	2,59	2,63	2,66	2,71	1,44	-3,84
11	0,25	2,56	2,59	2,63	2,67	2,71	2,75	1,46	-4,95
12	0,29	2,60	2,63	2,68	2,72	2,76	2,80	1,47	-4,05
13	0,34	2,65	2,68	2,72	2,77	2,81	2,85	1,51	-4,10
14	0,39	2,70	2,73	2,78	2,82	2,85	2,90	1,58	-4,02
15	0,44	2,75	2,78	2,83	2,87	2,90	2,95	1,62	-4,04
16	0,51	2,81	2,84	2,89	2,93	2,97	3,01	1,66	-4,12
17	0,58	2,87	2,90	2,95	2,99	3,03	3,07	1,71	-4,16
18	0,66	2,93	2,96	3,01	3,05	3,09	3,14	1,77	-4,17
19	0,75	2,99	3,03	3,08	3,12	3,15	3,20	1,84	-4,15
20	0,87	3,07	3,11	3,15	3,19	3,23	3,28	1,95	-4,05
21	1,00	3,15	3,19	3,23	3,27	3,31	3,35	2,03	-4,02

тивации вязкого течения (табл. 2). В исследованном интервале температур эти величины остаются постоянными. Во всех смесях $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ — положительны, а $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ — отрицательны.

Энтропию активации вязкого течения представим как разность энтропий растворителя в активированном и исходном (неподвижном) состояниях:

$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = S_2^{\ddagger} - S_1.$$

Отрицательное значение $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ свидетельствует о том, что активированное состояние является более упорядоченным, чем исходное. На рисунке представлены зависимости $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ (1) и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ (2) от состава смешанного растворителя. На кривых 1 и 2 по характеру изменения зависимостей выделим два участка: 1) резкое уменьшение $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ (кривая 1), увеличение $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ (кривая 2) в смесях, содержащих менее 40% мольных мезитилена; 2) $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ практически не меняется ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ увеличивается более резко) в смесях, содержащих более 40% мезитилена. Зависимость $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ (2) от состава качественно напоминает зависимость средней энергии связи между молекулами смеси от состава, рассчитанной по уравнению Панченкова [2]. Такой характер изменения относительной упорядоченности активированного состояния (рост упорядоченности) в смесях ацетонитрила с мезитиленом связан, вероятно, с межмолекулярным взаимодействием в системе.



Зависимость $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ (1) и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ (2) от мольной доли мезитилена (N).

мезитилен также можно предположить образование комплексов с переносом заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органические растворители. М., ИЛ, 1958. 518 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др.
2. Панченков Г. М. Теория вязкости жидкостей, ГНТИ нефтяной и горючепламенной литературы, М. — Л., Гостоптехиздат, 1947. 155 с.
3. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ГИИЛ, 1948. 583 с.

4. Вьюнник И. Н., Жолновач А. М. Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и плотности в системе ацетонитрил-метилтен. — «Вестн. харьк. ун-та. Химия», 1976, в. 7, № 139, с. 77—80.
5. Дутчак Я. И., Панченко М. Ф. Исследование физических свойств системы ацетамид-уксусная кислота. — «Журн. общей химии», 1973, т. 43, вып. 3, с. 479—482.
6. Hutton I. V., Schneider W. G. Canadian J. Chem., 40, 1962, p. 1285—1290.

УДК 532+536.7+541.13

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук,

А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Изучение свойств растворов электролитов при высоких температурах имеет большой практический и теоретический интерес. Особенно важны такие исследования в связи с переходом новых отраслей промышленности, главным образом химической, на более совершенную передовую технологию, требующую широкого применения высоких температур и давлений. Многие важные свойства растворов электролитов (константы диссоциации, ЭДС химических элементов, растворимость, активность и т. п.) в значительной степени определяются сольватацией (гидратацией) ионов [1]. Количественные характеристики этого процесса — свободные энтальпии гидратации (ΔG_c), энтальпии гидратации (ΔH_c) и энтропии гидратации (ΔS_c). Эти величины в основном в водных растворах электролитов известны при температурах, не превышающих 100°C. Кроме того результаты изучения влияния температуры на термодинамические свойства растворов электролитов могут быть использованы при анализе структуры жидкой воды и растворов.

В работе рассчитаны термодинамические характеристики гидратации галогенид ионов и ионов щелочных металлов в интервале температур 100—370°C (через каждые 10°) по методу, предложенному И. А. Сергеевой и А. М. Шкодиным, согласно которому

$$-\Delta H_c^i = |\Delta H_r^i| - \Delta H_n^i, \quad (1)$$

$$\Delta H_n^i = (\Delta H_{исп} - p\Delta V) \frac{V_i}{V_{H_2O}}, \quad (2)$$

$$S_n^i = \frac{(\Delta H_{исп} - p\Delta V) \frac{V_i}{V_{H_2O}}}{T}, \quad (3)$$

$$\Delta S_c^i = S_{ад}^i - S_r^i = S_n^i - S_r^i, \quad (4)$$

$$\Delta C_c^i = \Delta H_c^i - T\Delta S_c^i, \quad (5)$$

где ΔH_c^i , ΔS_c^i , ΔG_c^i — энтальпия, энтропия и свободная энтальпия гидратации ионов соответственно; ΔH_r^i — изменение энтальпии образования газообразного иона из простых веществ; S_2^i — энтропия газообразного иона; ΔH_n^i , ΔS_n^i — энтальпия и энтропия образования полости; $\Delta H_{исп}$ — энтальпия испарения жидкости; V_i , V_{H_2O} — объем иона и молекулы воды; $p\Delta V$ — работа расширения моля жидкости до объема насыщенного пара при давлении p .

Изменение энтальпии образования газообразного иона и энтропии идеального ионного газа с температурой находили по уравнениям

$$\Delta H_r^{oT_0} = \Delta H_r^{oT_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (6)$$

$$S_{T_2}^{oi} = S_{T_2}^{oi} + \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = S_{T_1}^{oi} + 2,303 C_p \lg \frac{T_2}{T_1}, \quad (7)$$

где $C_p = \text{const} = 4,97$ кал/г-ион·град [2]; $T_1 = 298\text{K}$ — стандартная температура, при которой даны справочные величины ΔH_r^{oi} и $S_{T_1}^{oi}$ [3]. Данные об $\Delta H_{исп}$, V_{H_2O} , $p\Delta V$ взяты из [4]. При вычислении объемов ионов радиусы их взяты по Гольдшмидту [2] и в интервале температур 100—370°C считались неизменными.

Полученные нами термодинамические характеристики гидратации ионов при различных температурах приведены в табл. 1—3. Как ранее было показано И. А. Сергеевой и А. М. Шкодиным, расхождения рассчитанных данных с экспериментом [5] для суммарных термодинамических характеристик гидратации в интервале температур 0—100°C не превышают 2%, т. е. находятся в пределах ошибки эксперимента. К сожалению, из-за отсутствия в литературе данных при температурах выше 100°C нет возможности сравнить наши результаты.

Свободные энтальпии гидратации ионов с повышением температуры увеличиваются (табл. 1), т. е. становятся менее экзотермичными; это указывает на то, что процесс образования гидратов ионов с ростом температуры энергетически затрудняется. Вероятно, с повышением температуры увеличивается подвижность молекул воды, что облегчает их выход из гидратной оболочки. Экзотермичность ΔG_c^i уменьшается также с ростом радиуса в ряду катионов или анионов.

Зависимости суммарных свободных энтальпий гидратации галогенидов щелочных металлов от обратной величины диэлектрической проницаемости воды при различных температурах нелинейны. На кривых этой зависимости по характеру изменения можно выделить два участка: резкое уменьшение $\Sigma \Delta G_c$

Свободные энтальпии гидратации галогенид ионов и ионов щелочных металлов при различных температурах

TK	$-\Delta G_c^t$ ккал/г-ион								
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
373	152,36	132,69	109,14	102,70	94,77	50,90	41,38	36,96	30,48
383	152,03	132,33	108,76	102,30	94,36	50,45	40,91	36,46	29,95
393	151,71	131,97	108,38	101,90	93,94	49,99	40,44	35,95	29,44
403	151,37	131,59	107,96	101,50	93,52	49,49	39,95	35,45	28,92
413	151,04	131,23	107,62	101,09	93,09	49,07	39,48	34,94	28,40
423	150,70	130,85	107,22	100,68	92,67	48,59	38,99	34,44	27,88
433	150,37	130,48	106,84	100,27	92,25	48,13	38,51	33,93	27,36
443	150,03	130,11	106,45	99,86	91,82	47,67	38,02	33,41	26,84
453	149,69	129,73	106,07	99,44	91,40	47,20	37,54	32,91	26,21
463	149,36	129,37	105,67	99,03	90,97	46,73	37,05	32,40	25,79
473	149,02	128,98	105,28	98,62	90,55	46,36	36,58	31,88	25,27
483	148,68	128,60	104,89	98,20	90,12	45,79	36,07	31,37	24,74
493	148,34	128,22	104,50	97,78	89,69	45,32	35,57	30,86	24,21
503	147,98	127,85	104,10	97,36	89,25	44,85	35,09	30,34	23,67
513	147,66	127,84	103,71	96,95	88,82	44,37	34,59	29,82	23,15
523	147,31	127,09	103,31	96,52	88,39	43,90	34,10	29,30	22,61
533	146,96	126,70	102,92	96,11	87,96	43,42	33,62	28,79	22,09
543	146,61	126,33	102,52	95,69	87,52	42,94	33,11	28,27	21,55
553	146,26	125,93	102,11	95,26	87,08	42,46	32,61	27,75	21,01
563	145,91	125,56	101,72	94,84	86,65	42,00	32,12	27,23	20,47
573	145,50	125,17	101,31	94,41	86,21	41,50	31,62	26,70	19,94
583	145,24	124,79	100,91	93,99	85,78	41,02	31,12	26,19	19,41
593	144,84	124,39	100,51	93,56	85,33	40,55	30,62	25,65	18,86
603	144,51	124,01	100,10	93,14	84,89	40,06	30,12	25,13	18,33
613	144,16	123,62	99,75	92,71	84,46	39,58	29,63	24,60	17,79
623	143,76	123,24	99,30	92,28	84,01	39,10	29,12	24,09	17,26
633	143,46	122,84	98,89	91,85	83,54	38,61	28,61	23,56	16,71
643	143,10	122,45	98,48	91,42	83,13	38,12	28,11	23,03	16,17

при температурах менее 200—240°C; более плавное уменьшение $\Sigma\Delta G_c$ при температурах более 200—240°C. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости $\Sigma\Delta G_c$ от обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) для галогенидов лития.

Энтальпии гидратации $\Delta H_c'$ с повышением температуры для исследованных ионов становятся более экзотермичными (табл. 2). С ростом радиуса в ряду катионов или анионов экзотермичность уменьшается. Причем гидратация катионов является процессом более экзотермическим, чем для анионов. Увеличение экзотермичности $\Delta H_c'$ с ростом температуры можно связать со структурой воды. При повышении температуры структура воды становится более разрушенной, энергия межмолекулярного взаимодействия ослабленной, что и приводит к повышению экзотермичности энтальпий гидратации.

Энтальпии гидратации галогенид ионов и ионов щелочных металлов
при различных температурах

TK	$-\Delta H_c^t$ ккал/г-ион								
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
373	164,06	145,16	120,50	113,79	104,94	61,46	48,36	42,91	33,21
383	164,12	145,24	120,61	113,96	105,09	61,47	48,44	43,02	33,40
393	164,19	145,32	120,74	114,09	105,28	61,50	48,57	43,21	33,68
403	164,25	145,39	120,85	114,23	105,44	61,51	48,68	43,37	33,92
413	164,31	145,47	120,97	114,37	105,62	61,53	48,81	43,53	34,19
423	164,38	145,54	121,08	114,51	105,81	61,54	48,93	43,70	34,43
433	164,44	145,62	121,20	114,65	105,98	61,56	49,04	43,87	34,67
443	164,51	145,70	121,33	114,83	106,18	61,59	49,20	44,07	34,98
453	164,57	145,77	121,45	114,96	106,37	61,61	49,33	44,24	35,25
463	164,64	145,86	121,57	115,11	106,55	61,63	49,44	44,42	35,54
473	164,70	145,93	121,70	115,28	106,76	61,76	49,63	44,64	35,86
483	164,77	146,01	121,83	115,43	106,95	61,69	49,74	44,81	36,13
493	164,84	146,10	121,97	115,60	107,17	61,73	49,92	45,05	36,50
503	164,89	146,18	122,10	115,77	107,37	61,76	50,07	45,24	36,77
513	164,97	146,26	122,22	115,93	107,57	61,78	50,21	45,45	37,10
523	165,04	146,35	122,37	116,11	107,80	61,83	50,41	45,70	37,48
533	165,10	146,43	122,51	116,28	108,02	61,87	50,58	45,94	37,83
543	165,17	146,52	122,65	116,46	108,24	61,91	50,75	46,18	38,18
553	165,24	146,60	122,79	116,66	108,48	61,95	50,94	46,45	38,59
563	165,31	146,69	122,94	116,83	108,71	62,00	51,14	46,69	38,95
573	165,38	146,78	123,09	117,02	108,95	62,05	51,34	46,96	39,36
583	165,45	146,88	123,25	117,24	109,22	62,11	51,58	47,29	39,83
593	165,53	146,97	123,42	117,44	109,48	62,18	51,81	47,59	40,25
603	165,60	147,07	123,58	117,66	109,75	62,24	52,06	47,92	40,76
613	165,67	147,17	123,79	117,87	110,02	62,30	52,29	48,23	41,21
623	165,75	147,28	123,95	118,13	110,36	62,41	52,63	48,67	41,86
633	165,84	147,39	124,16	118,41	111,06	62,52	52,99	49,15	42,56
643	165,93	147,53	124,44	118,78	111,21	62,70	53,51	49,82	43,53

Для всех исследованных нами ионов в изученном интервале температур ΔS_c^i имеют отрицательное значение и уменьшаются с ростом температуры. Зависимости ΔS_c^i от температуры нелинейны (рис. 2).

Наиболее интересные результаты, вытекающие из данных

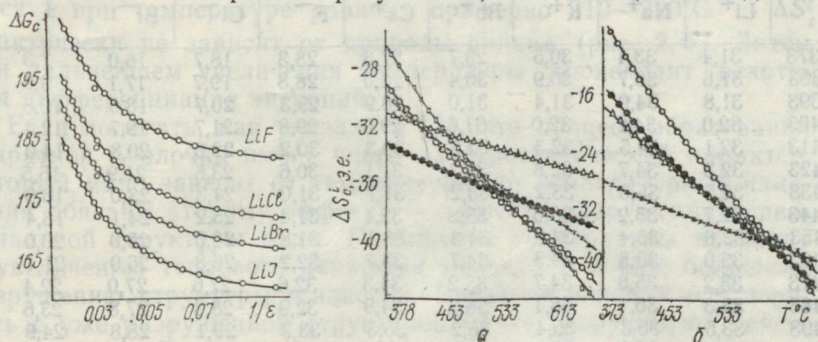


Рис. 1. Зависимость свободной энтальпии гидратации ($\Sigma \Delta G_c$) галогенидов лития от обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$).

Рис. 2. Зависимость энтропии гидратации катионов щелочных металлов (а) и анионов галогенидов (б) от температуры:

а — Δ — Li^+ , \bullet — Na^+ , \times — K^+ , \circ — Rb^+ , \square — Cs^+ ;
 б — \circ — I^- , \bullet — Br^- , Δ — Cl^- , \times — F^- .

расчета, — энтропийные характеристики сольватации ионов. С повышением температуры в рядах катионов или анионов закономерности изменения ΔS_c^i носят различный характер, что, по-видимому, связано со структурными изменениями воды при повышении температуры и с различным характером влияния природы ионов на структуру воды. Если при температурах меньше 130°C по возрастанию энтропии сольватации ионы можно расположить в следующие ряды:

для катионов $\text{Na}^+ < \text{Zi}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ (рис. 2, а),

для анионов $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (рис. 2, б),

то с дальнейшим ростом температуры происходит обращение этих рядов для катионов при температурах $130\text{—}280^\circ\text{C}$

$\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Zi}^+$ (рис. 2, а),

для анионов при температурах $310\text{—}350^\circ\text{C}$

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. (рис. 2, б).

Следует заметить, что при температурах менее 220° энтропии гидратации ионов натрия являются наименьшими, т. е. ионы Na^+ выпадают из общей закономерности, которая затем сохраняется при высоких температурах. По нашему мнению это не

Таблица 3

Энтропии гидратации галогенид ионов и ионов щелочных металлов
при температурах 100—370°С

ТК	— ΔS_c^i э. е.								
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
373	31,4	33,4	30,5	29,7	27,3	28,3	18,7	16,0	7,3
383	31,6	33,7	30,9	30,4	28,0	28,8	19,7	17,1	9,0
393	31,8	34,0	31,4	31,0	28,9	29,3	20,7	18,5	10,8
403	32,0	34,2	32,0	31,6	29,6	29,8	21,7	19,7	12,4
413	32,1	34,5	32,3	32,2	30,3	30,2	22,6	20,8	14,0
423	32,3	34,7	32,8	32,7	31,1	30,6	23,5	21,9	15,5
433	32,5	35,0	33,2	33,2	31,7	31,0	24,3	23,0	16,9
443	32,7	35,2	33,6	33,8	32,4	31,4	25,2	24,1	18,4
453	32,8	35,4	34,0	34,3	33,1	31,8	26,0	25,0	20,0
463	33,0	35,6	34,3	34,7	33,7	32,2	26,8	26,0	21,1
473	33,2	35,8	34,7	35,2	34,3	32,6	27,6	27,0	22,4
483	33,3	36,1	35,1	35,7	34,9	32,9	28,3	27,8	23,6
493	33,5	36,3	35,4	36,2	35,5	33,3	29,1	28,8	24,9
503	33,6	36,5	35,8	36,6	36,0	33,6	29,8	29,6	26,0
513	33,8	36,6	36,1	37,0	36,6	33,9	30,4	30,5	27,2
523	33,9	36,8	36,4	37,5	37,1	34,3	31,2	31,4	28,4
533	34,0	37,0	36,8	37,9	37,6	34,6	31,8	32,2	29,5
543	34,2	37,2	37,1	38,3	38,2	34,9	32,5	33,0	30,6
553	34,3	37,4	37,4	38,7	38,7	35,2	33,1	33,8	31,8
563	34,5	37,5	37,7	39,1	39,2	35,5	33,8	34,6	32,8
573	34,6	37,7	38,0	39,5	39,7	35,9	34,4	35,4	33,9
583	34,7	37,9	38,3	39,9	40,2	36,2	35,1	36,2	35,0
593	34,9	38,1	38,6	40,3	40,7	36,5	35,7	37,0	36,1
603	35,0	38,2	38,9	40,7	41,2	36,8	36,4	37,8	37,2
613	35,1	38,4	39,2	41,0	41,7	37,1	37,0	38,5	38,2
623	35,2	38,6	39,6	41,5	42,3	37,4	37,7	39,5	39,5
633	35,4	38,8	39,9	42,0	43,4	37,8	38,5	40,4	40,8
643	35,5	39,0	40,4	42,6	43,7	38,2	39,5	41,7	42,6

случайно. Ряд свойств щелочных металлов (изменение первых ионизационных потенциалов [6], нормальные потенциалы [1], плотность [6], твердость [6]) указывают на аномальное поведение натрия в ряду щелочных металлов.

Явление обращения ΔS_c^i с температурой объясним на основании представлений о структуре воды и влияния температуры и ионов на последнюю. Внесение иона в растворитель приводит к ориентации молекул воды вокруг иона и к образованию сольватной оболочки (отрицательный вклад в энтропию). Вследствие действия иона на структуру воды и при повышении температуры происходит разрушение первоначальной квазикристаллической структуры воды, что вносит положительный вклад в энтропию гидратации. Общее изменение ΔS_c^i определяется суммой этих двух эффектов. Анализ данных по ΔS_c^i показывает, что ионы оказывают различное разрушающее действие на структуру воды. Следует заметить, что температурный ход изменения энтропии ионов различен. Чем больше радиус

иона, тем более резкое падение энтропии с температурой, причем большее разрушающее действие оказывают анионы. Наложение разрушающего действия ионов и температуры на структуру воды приводит к обращению ΔS_c^i с температурой. С ростом температуры энтропии сольватации анионов сближаются и при температуре равной примерно 310—320°C ΔS_c^i практически не зависит от природы аниона (рис. 2, б). Затем при дальнейшем увеличении температуры происходит некоторая дифференциация энтропий.

Если полагать, как указано в [2], что процесс образования гидратной оболочки имеет чисто электростатический характер, который мало зависит от температуры, то температурные изменения обязаны второму эффекту — эффекту разрушения первоначальной структуры воды. Повышение температуры приводит к увеличению теплового движения молекул и к еще большему разрушению структуры жидкости. Введение ионов в растворитель с уже разрушенной структурой менее разрушающее действует на воду. В связи с этим положительный вклад в ΔS_c^i уменьшается, что и приводит к более отрицательным значениям энтропии сольватации с ростом температуры.

Наши результаты по изменению ΔS_c^i с температурой согласуются с результатами по исследованию воды и водных растворов при различных температурах. Как указано в работе [7], повышение температуры выше 120°C может привести к полному исчезновению тетраэдрического каркаса воды, а структура приблизится к структуре органических кислородсодержащих соединений.

На наличие структурных изменений растворов в воде при температурах выше 120°C и на возникновение новой структуры указывают исследования [8], а также расчет, проведенный нами на основании экспериментальных данных функции $\epsilon \cdot \frac{M}{d}$ [9]. Величина $\epsilon \cdot \frac{M}{d}$ при температуре, составляющей примерно 110°C, равна 1, что, по-видимому, вызвано изменением ассоциации молекул воды с изменением температуры.

В работе [10] показано, что при $t=280^\circ$ время релаксации диэлектрической проницаемости значительно больше времени спин-вращательной релаксации. Авторы рассматривают это как аномалию.

Г. Н. Зацепиной [11] показано, что K_{H_2O} имеет примерно 300°C максимум, а выше 300° наблюдается резкое уменьшение. Как указано автором, в воде процесс сильного специфического межмолекулярного взаимодействия растет вплоть до температур, равных примерно 280°, выше этой температуры происходит процесс перехода от аномального характера к обычному взаимодействию.

Нам представляется, что вторая температурная область (310—350°C), в которой происходит обращение энтропии анионов с температурой, является очень интересной. Диэлектрическая проницаемость воды при этих температурах равна 18—12. На зависимостях удельного объема воды и теплоты испарения от температуры в этой же области температур наблюдается соответственно резкий рост и резкое падение. Ранее [9] при исследовании растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях в этой области диэлектрических проницаемостей отмечались аномалии в изменении свойств растворов. Нам представляется, что отмеченная область ДП является не аномальным, а универсальным свойством жидких растворов.

Таким образом, обнаруженные закономерности изменения ΔG_c^i , ΔH_c^i , ΔS_c^i с повышением или понижением температуры и в зависимости от природы ионов находятся в согласии с изменениями свойств воды с температурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

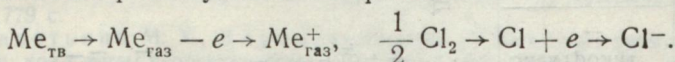
1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с.
2. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973. 303 с.
3. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 470 с.
4. Справочник химика. Т. 1. М., Госхимиздат, 1951. 325 с.
5. Лебедь В. И. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации электролитов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1966. 16 с.
6. Шукарев С. А. Неорганическая химия. Т. 1. М., «Высшая школа», 1970, с. 129—140.
7. Шукарев С. А. Природа молекул воды в свете современной теории химических связей и возможные пути отражения специфических особенностей этих молекул на свойствах жидкой воды и растворов электролитов, ею образуемых. — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Л., 1973, с. 15—20.
8. Терешкевич М. О. Исследования процессов ассоциации и гидратации ионов и образования структуры в растворах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Харьков, 1973. 22 с.
9. Вьюник И. Н., Галушков П. А. О закономерностях в изменении некоторых свойств n-спиртов. — «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія», 1973, № 27, вып. 4, с. 27—33.
10. Simpson J. H., Carr H. V. Phys. Rev., 1965, 111, p. 1201.
11. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. М., Изд-во Моск. ун-та, 1974, с. 155—160.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Предложен метод [1, 2] расчета термодинамических параметров сольватации ионов. В основе его лежит представление о том, что при одновременном переносе катионов и анионов в стехиометрическом соотношении из состояния идеального ионного газа в растворитель при условии бесконечного разбавления (отсутствие межйонного взаимодействия) протекает два процесса — образование полости в объеме иона и сольватации. Энтальпия сольватации рассчитывается по формуле

$$\Delta H_c^i = |\Delta H_{\text{газ}}^i| - (\Delta H_{\text{исп}} - RT) \frac{v_i}{v_s}. \quad (1)$$

Здесь $\Delta H_{\text{газ}}^i$ — энтальпия образования ионов из простых веществ в стандартных условиях по реакции



Электрон, освободившийся при ионизации металла, используется для ионизации галогена. Второй член справа в уравнении (1) представляет собой энтальпию образования полости; $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплота испарения растворителя; v_i , v_s — объемы иона и молекулы растворителя.

Образование полости в жидкости при внесении иона или незаряженной инородной частицы при постоянных давлении и температуре — процесс энтальпийный, так как единственным видом работы является расширение [3]. Поэтому энтропию образования полости можно представить как

$$S_n^i = \frac{(\Delta H_{\text{исп}} - RT) \frac{v_i}{v_s}}{T}. \quad (2)$$

Для энтропии сольватации предложено [2] уравнение

$$-\Delta S_c^i = S_{\text{газ}}^i - S_n^i. \quad (3)$$

Свободную энтальпию сольватации определяли по уравнению

$$\Delta G_c^i = \Delta H_c^i - T\Delta S_c^i. \quad (4)$$

Рассчитанные по уравнениям (1)—(4) термодинамические характеристики гидратации ионов [1, 2] хорошо совпадают с экспериментальными данными. В этой работе выясняется

Сравнение рассчитанных (графа 1) и экспериментальных (графа 2) суммарных термодинамических параметров сольватации ионов в неводных средах при 298 К; ΔH_c и ΔG_c ккал/моль, ΔS_c э.е.)

Электродит		$-\Delta H_c$		$-\Delta S_c$		$-\Delta G_c$		Электродит		$-\Delta H_c$		$-\Delta S_c$		$-\Delta G_c$	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2

Формамид, $\Delta H_{исп} = 12,75$ ккал/моль

Диметилформамид, $\Delta H_{исп} = 11,4$ ккал/моль

LiCl	215,1	210,9*	65,6	—	195,5	—	—	LiCl	217,7	213,7*	60,6	—	199,6	—	—
NaCl	196,5	190,5	67,2	51,3	175,2	—	175,3	LiBr	213,7	213,1*	61,4	—	195,4	—	—
KCl	172,5	170,7	66,1	41,0	153,4	—	158,5	NaBr	195,3	182,9*	64,6	—	176,0	—	—
RbCl	166,1	164,8	65,1	38,1	147,7	—	153,5	KBr	171,9	163,0*	64,6	—	152,6	—	—
CsCl	157,7	159,0	64,0	43,6	138,6	—	144,0	NaI	188,4	177,0*	62,0	—	169,9	—	—
LiBr	210,3	205,2*	50,1	—	195,4	—	—	KI	165,0	157,8*	62,0	—	146,5	—	—
NaBr	191,7	180,2*	52,2	—	177,1	—	—	RbI	159,0	151,6*	62,9	—	140,2	—	—
KBr	167,7	164,5	50,4	—	154,8	—	—	CsI	151,1	145,3*	62,9	—	132,3	—	—

Муравьиная кислота, $\Delta H_{исп} = 7,1$ ккал/моль

RbBr	161,3	154,6*	50,1	—	148,4	—	—	NaCl	198,7	188,6	62,0	37,8	180,2	177,6
CsBr	152,9	148,8*	48,5	—	138,5	—	—	KCl	175,2	171,8	61,6	46,8	156,8	158,0
LiI	202,1	195,9*	43,1	—	189,3	—	—	RpCl	169,2	166,4	62,5	40,1	150,3	154,5
NaI	183,5	170,8*	45,4	—	170,0	—	—	CsCl	161,2	161,1	62,1	52,5	142,8	143,4
KI	159,5	156,2	43,6	—	146,5	—	—	KBr	171,0	164,0*	58,6	—	146,6	—
RbI	153,1	145,1*	43,1	—	140,2	—	—	KI	164,0	155,2	59,1	—2,9	132,6	—
CsI	144,7	144,4	41,5	—	132,3	—	—	CsI	150,0	144,7	—	—	—	—

возможность применения нашего метода для расчета термодинамических характеристик сольватации одноатомных ионов в неводных растворителях (спиртам посвящено отдельное сообщение). Данные о $\Delta H_{\text{газ}}^0$ и $\Delta S_{\text{газ}}^0$ заимствованы из [4]. Как и в предыдущих сообщениях, при расчете объемов ионов их радиусы принимали по Гольдшмиду, объем молекул растворителя вычисляли по плотности.

Как следует из сравнения рассчитанных и экспериментальных суммарных данных (таблица), которые взяли из сводок Е. Ф. Ивановой [5] и Г. А. Крестова [6] (отмечены звездочкой), предложенный нами метод достаточно хорошо оправдывается и в случае неводных растворов, расхождения для ΔH_c и ΔG_c лежат в пределах 0—5%, т. е. не превышают расхождения между данными [5] и [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеева И. А., Шкодин А. М. Расчет энтальпии химической гидратации одноатомных ионов. — «Укр. хим. журн.», 1975, т. 41, с. 1136—1141.
2. Сергеева И. А., Шкодин А. М. Расчет термодинамических параметров гидратации ионов. — «Укр. физ. журн.», 1976, т. 21, с. 573—577.
3. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1967. 779 с.
4. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 1070 с.
5. Иванова Е. Ф. Электролитные растворы в муравьиной кислоте при 25°С. — «Вестн. Харьк. ун-та». «Химия». 1974, вып. 5, с. 19—27.
6. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973. 143 с.

УДК 541.8:541.13

В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук,
Л. Д. ГРИЦАН,
Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ТЕТРАГИДРОФУРАН — ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

При изучении электропроводности растворов солей лития и натрия в смесях тетрагидрофурана с этиленгликолем (ТГФ—ЭГ) нами обнаружена нелинейность в изменении констант диссоциации и других свойств электролитов в зависимости от соотношения ТГФ:ЭГ [1]. Найденные закономерности обусловлены физико-химическими свойствами смешанного растворителя ТГФ—ЭГ.

В настоящем сообщении приводим результаты изучения бинарной системы ТГФ—ЭГ методом ИК-спектроскопии. Растворители очищали по методикам, изложенным в [2, 3]. ИК-спектры снимали для чистых компонентов и четырех смесей при 25°С спектрометром ИР-20 с призмами LiF и NaCl. Спектр

поглощения записывали в области $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Для калибровки по волновым числам использовали пленку полистирола. Скорость сканирования — $64\text{ см}^{-1}/\text{мин}$, масштаб регистрации — $100\text{ см}^{-1} — 10\text{ мм}$, щелевая программа — 4, усиление — 7,7. Присутствие в молекуле этиленгликоля гидроксильных групп, характеризующихся определенной частотой валентных колебаний, позволяло по смещению этой полосы поглощения судить о межмолекулярном взаимодействии в исследуемой системе.

На рис. 1 представлены спектры поглощения ТГФ, ЭГ и их смесей в интервале частот $2400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. В этиленгликоле

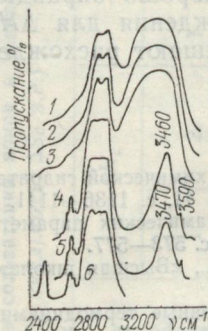


Рис. 1. ИК-спектры смесей ТГФ—ЭГ. Мольная доля ТГФ ($N_{\text{ТГФ}}$): 1 — 0,000; 2 — 0,330; 3 — 0,500; 4 — 0,942; 5 — 0,977; 6 — 1,000.

широкая полоса, принадлежащая ОН-группам, имеет максимум у 3350 см^{-1} . Между тем известно [4], что интенсивная полоса поглощения несвязанных ОН-групп наблюдается при $3600\text{--}3640\text{ см}^{-1}$. Смещение частоты валентных колебаний ОН-групп в сторону меньших частот составляет $\Delta\nu_{\text{ОН}} = \nu_{\text{ОН}}^{\text{св}} - \nu_{\text{ОН}}^{\text{acc}} = 270\text{ см}^{-1}$. Оно свидетельствует о том, что в жидком этиленгликоле молекулы ассоциированы с образованием циклических димеров.

При добавлении тетрагидрофурана к этиленгликолю характер спектра изменяется: интенсивная полоса поглощения у 3350 см^{-1} , приписываемая валентным колебаниям ОН-групп, возмущенным водородной связью, по мере увеличения содержания тетрагидрофурана постепенно исчезает; в разбавленных растворах этиленгликоля в тетрагидрофуране ($N_{\text{ТГФ}} \approx 0,942 \div 0,977$) помимо широкой полосы $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характерной для валентных колебаний метиленовой группы ТГФ, появляется новая узкая полоса в области $3460\text{--}3470\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривые 4, 5), которая принадлежит по-видимому, гидроксильным группам молекул ЭГ, связанным межмолекулярной водородной связью с атомом кислорода тетрагидрофурана: —O—N...:O< . Эта полоса проявляется только в смесях с небольшим содержанием ЭГ, когда он практически не ассоциирован, потому что в концентрированных растворах она заслоняется более интенсивной, принадлежащей ОН-группам, образующим межмолекулярные Н-связи в жидком этиленгликоле. Узкая слабая полоса, равная примерно $3590\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ на кривых 4, 5 (рис. 1), может быть приписана свободным ОН-группам.

Найденное нами смещение полосы поглощения ОН-групп в ИК-спектре этиленгликоля в присутствии электронодонорных молекул ТГФ, служит мерой прочности образующейся водородной связи. Анализ литературных данных [5—7] позволяет сде-

лать заключение, что с достаточной степенью приближения корреляцию между смещением частоты $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ и энергией образования водородной связи в небольшом интервале значений $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ можно рассматривать как линейную.

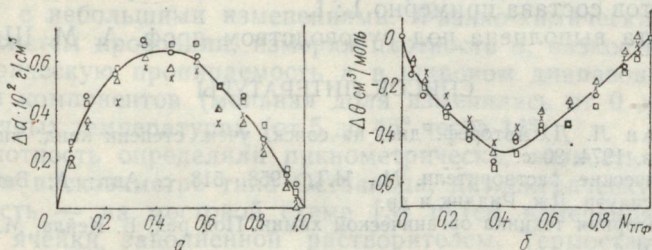


Рис. 2. Отклонение плотности (а) и мольного объема (б) от аддитивности в системе ТГФ—ЭГ:
 \times — 20°; \circ — 25°; \triangle — 30°; \square — 35°.

С помощью корреляционного уравнения Н. Д. Соколова [6]

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx E \cdot 1,60 \cdot 10^{-2}$$

(ν_0 — частота колебаний изолированной связи O—H; $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$ —

относительное смещение частоты, обусловленное водородной связью; E — энергия водородной связи) была произведена численная оценка величины энергии образования водородной связи в комплексах ТГФ. ЭГ. Для экспериментально найденного нами смещения частоты ИК-поглощения ОН-групп $\Delta\nu_{\text{ОН}} \approx 150 \text{ см}^{-1}$ изменение энергии, обусловленное взаимодействием между молекулами тетрагидрофурана и этиленгликоля, составило примерно 2,6 ккал/моль. Точность оценки значений E из спектроскопических данных равняется ± 1 ккал/моль [7].

Полученные ИК-спектры поглощения смесей ТГФ — ЭГ позволяют констатировать наличие взаимодействия между молекулами компонентов. Однако основываясь только на этих данных, мы не можем судить о стехиометрии указанного взаимодействия.

Результаты, полученные методом ИК-спектроскопии, находятся в согласии с данными исследования плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости этой системы [8]. Состав образующихся ассоциатов в изучаемой системе наиболее четко определяется на основании данных денсиметрических измерений, используя которые, рассчитаем молярные объемные эффекты смещения $\Delta\theta$ и отклонения плотности от аддитивности Δd . Кривая, выражающая зависимость Δd от состава ($V_{\text{ТГФ}}$ — объемная доля ТГФ), имеет максимум при соотношении компонентов примерно 1:1 (рис. 2, а). Приблизительно этому же

составу отвечает минимум на кривой $\Delta\theta - N_{\text{ТГФ}}$ (рис. 2, б). Наличие экстремальных точек на кривых «отклонение от аддитивности ($\Delta d > 0$; $\Delta\theta < 0$) — состав» свидетельствует о наличии взаимодействия между молекулами ТГФ и ЭГ с образованием ассоциатов состава примерно 1 : 1.

Работа выполнена под руководством проф. А. М. Шкодина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицан Л. Д. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1974. 30 с.
2. Органические растворители. М., ИЛ, 1958. 518 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Просиауэр, Дж. Риддик и др.
3. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. М., «Мир», 1966. 751 с.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965. 216 с.
5. Перелыгин И. С. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Иваново. 1970. 50 с.
6. Водородная связь. Сборник статей. Под ред. Соколова Н. Д., Чулановского В. М. М., «Наука», 1964. 339 с.
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир» 1964. 462 с.
8. Шкодин А. М., Подолянко В. А., Грицан Л. Д. Физико-химические свойства бинарного растворителя этиленгликоль-тетрагидрофуран. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1974, вып. 5, с. 32—35.

УДК 541.8:541.13

В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук

Н. Д. ВОЛКОВА, канд. хим. наук,

Т. Н. СВЯТСКАЯ, О. В. КОСТИЦЫНА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — ТЕТРАГИДРОФУРАН ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ, ДЕНСИМЕТРИЧЕСКИМ И ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Неводные растворители нередко существенным образом изменяют свойства растворенных веществ, что широко используется как в научных исследованиях, так и на производстве. Многочисленные данные свидетельствуют, что свойства растворов в смешанных неводных растворителях зависят не только от физических свойств растворителя, но и от процессов межмолекулярного взаимодействия, происходящих в нем, от образования ассоциатов между компонентами смешанного растворителя и от изменения структуры более полярного, ассоциированного компонента под влиянием неполярного или малополярного.

Данная работа посвящена исследованию межмолекулярного взаимодействия в бинарной системе тетрагидрофуран (ТГФ) — диэтиленгликоль (ДЭГ) методом физико-химического анализа.

Растворители выбирали исходя из того, насколько широко применяются они во многих областях науки и на производстве,

а также судя по интересу к ним как к растворителям, сильно отличающимся по химическим и физическим свойствам.

Для получения надежных данных необходима тщательная очистка растворителей, которую производили по методикам [1, 2] с небольшими изменениями. Физико-химический анализ этих систем проводили, измеряя плотность d , вязкость η и диэлектрическую проницаемость ϵ в широком диапазоне соотношения компонентов (молярная доля изменялась от 0 до 1) при различных температурах (от 5 до 45° через 10°).

Плотность определяли пикнометрически, вязкость — в закрытом вискозиметре типа Оствальда, диэлектрическую проницаемость — на мостовой схеме [3] путем измерения емкости ячейки, заполненной растворителем. Термостатирование производили в водяном термостате, точность термостатирования для d и η — 0,02°, для ϵ — 0,1°.

В результате статистической обработки денсиметрических, диэлькометрических и вискозиметрических данных найдены ошибки в определении плотности — $1-3 \cdot 10^{-4}$ г/см³ или 0,02%; вязкости — $2-5 \cdot 10^{-3}$ спз или 0,5—0,8 %; диэлектрической проницаемости — $\pm 0,1$ ед. д. п. или 0,1—0,5%.

В результате получены новые данные по d , η и ϵ исследуемых смесей, которые приведены в табл. 1.

Анализ полученных данных с целью установления факта взаимодействия компонентов друг с другом (образования смешанных ассоциатов) и состава продукта взаимодействия затруднен тем, что ДЭГ является сильно ассоциированной жидкостью и эффект, вызванный образованием смешанных ассоциатов, маскируется влиянием саморазрушения самоассоциатов ДЭГ при добавлении ТГФ.

Степень ассоциации ДЭГ рассчитана по формуле Смородинова [4] и равна примерно 4:

$$f = \frac{E}{18,4M}, \quad (1)$$

где E — энергия вязкого течения; M — молекулярная масса.

Из данных плотности [5] при различных температурах рассчитаны: псевдомольный объем

$$\theta = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{d}, \quad (2)$$

где M_1, M_2 — молекулярные массы компонентов 1 и 2; N_1, N_2 — молярные доли компонентов 1 и 2.

Отклонение псевдо-молярного объема от молярно-долевой аддитивности

$$\Delta\theta = \theta - \left(\frac{M_1 N_1}{d_1} + \frac{M_2 N_2}{d_2} \right), \quad (3)$$

где M_1, M_2 — молекулярные массы компонентов; N_1, N_2 — мольные доли компонентов 1 и 2; d_1, d_2 — плотности компонентов 1 и 2;

Отклонение плотности от объемно-долевой аддитивности

$$\Delta d = d - (d_1 V_1 + d_2 V_2), \quad (4)$$

где d, d_1, d_2 — плотности смеси, компонентов 1 и 2 соответственно; V_1, V_2 — объемные доли компонентов 1 и 2.

Результаты расчета приведены в таб. 2. Объемные данные (рис. 1) показывают, что в системе происходит сжатие и экстремум на кривых зависимости Δd и $\Delta \theta$ от состава смешанного растворителя приходится на область эквимолекулярного соотношения компонентов, что свидетельствует об образовании смешанных ассоциатов и указывает на стехиометрию взаимодействия.

Изотерма зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от состава растворителя, выраженного в мольных долях ТГФ ($N_{\text{ТГФ}}$), имеет вид монотонной кривой, провисающей к оси состава, и поскольку ДЭГ — ассоциированная жидкость, делать какие-либо заключения на основании этой изотермы трудно.

Поляризация определена методом Кирквуда:

$$p = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \cdot \theta, \quad (5)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; θ — псевдо-мольный объем. Она отложена в зависимости от мольной доли ТГФ (рис. 2) и имеет два прямолинейных участка, а изменение наклона происходит в области соотношения компонентов 1:1.

Изотермы динамической η и кинематической вязкости ν от состава подобно изотермам диэлектрической проницаемости ϵ имеют вид монотонных кривых, выпуклых к оси состава.

Однако отклонения от аддитивных значений, вычисленных по методу Ю. А. Фиалкова [5], положительны.

Зависимость абсолютного температурного коэффициента вязкости $\alpha_\eta = \frac{d\eta}{dT}$ от состава повторяет зависимость самой

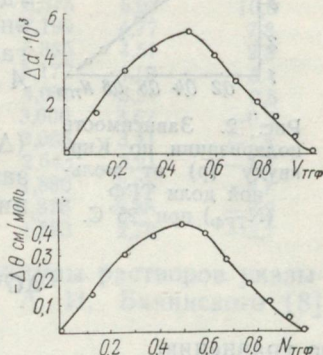


Рис. 1. Зависимость отклонения плотности от объемно-долевой аддитивности и зависимость отклонения псевдомольного объема от мольно-долевой аддитивности при 25° С.

вязкости, зависимость относительного температурного коэффициента вязкости $\beta_\eta = \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$ аналогична зависимости энthalпии от состава.

Энергия активации вязкого течения (E) вычислена по уравнению Аррениуса:

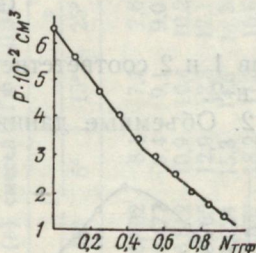


Рис. 2. Зависимость поляризации по Кирквуду (p) от мольной доли ТГФ (N_{TGF}) при 25°C .

$$\eta = A \exp \left(\frac{E}{RT} \right), \quad (6)$$

где η — динамическая вязкость; E — энергия активации вязкого течения; R — газовая постоянная; T — температура; A — постоянная.

Изменение энthalпии вязкого течения (ΔH_η^*), вычисленное из температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения (ΔG^*) Эйринга [6].

$$\Delta G^* = RT \ln \frac{Mv}{hN} \quad (7)$$

по уравнению

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (8)$$

где $\Delta S = - \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_{p,v}$, а также средняя энергия межмолекулярного взаимодействия по уравнению Панченкова [7]

$$\eta = Ad^{4/3}T^{1/2} \left(\text{ch} \frac{\epsilon_c}{RT} - 1 \right) \quad (9)$$

близки между собой по значениям (табл. 3) и графики их зависимости от состава обнаруживают идентичный ход (рис. 3). На этих зависимостях можно выделить два прямолинейных участка с различными углами наклона. Изломы приходятся на область соотношения компонентов 1:1.

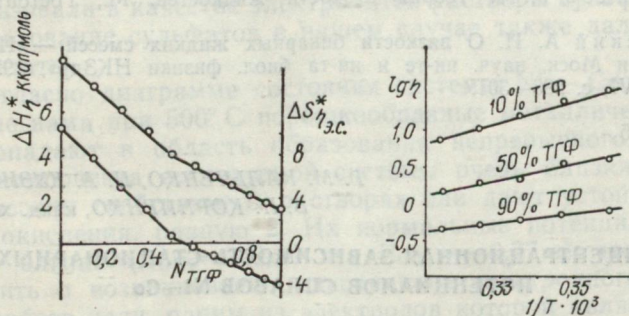
Линейный характер политерм динамической вязкости $\lg \eta - \frac{1}{T}$ для всех смесей изученной системы свидетельствует о неизменности структуры смесей в исследуемом температурном

Таблица 3

Состав, поляризация по Кирквуду (P), абсолютный (α_η) и относительный β_η температурные коэффициенты вязкости, энергия активации вязкого течения (E_η^*) энтальпии (ΔH_η^*), энтропии (ΔS_η^*) и свободной энергии (ΔG_η^*) вязкого течения

$N_{\text{ТГФ}}$	p 25°	α_η	$\beta_\eta \cdot 10^2$	E ккал/ моль	ΔH_η^* ккал/ моль	ΔG_η^* ккал/ моль	ΔS_η^* э. е.
1,0000	113,49	0,005	0,937	1887,89	8,315	5,07	10,5
0,9300	130,01	0,006	1,052	2128,67	7,199	4,77	7,8
0,8530	162,84	0,009	1,210	2115,59	5,385	4,51	2,8
0,7746	198,83	0,014	1,367	2904,74	5,172	4,19	3,1
0,6884	242,07	0,024	1,612	3318,26	4,095	3,91	0,5
0,5955	289,62	0,044	1,935	3832,47	3,600	3,67	-0,2
0,5048	340,97	0,069	2,029	4272,57	3,066	3,41	-1,1
0,3871	403,15	0,150	2,674	5349,12	2,643	3,21	-1,1
0,2690	467,37	0,259	2,759	5789,06	1,886	3,04	-3,7
0,1406	562,11	0,523	3,293	6946,275	1,876	2,88	-3,2
0,0000	636,59	1,197	4,058	8754,72	1,623	2,76	-3,7

интервале (рис. 4). На сохранение структуры растворов указывает также применимость уравнения А. И. Бачинского [8] к исследуемым смесям.

Рис. 3. Зависимость энтальпии (ΔH_η^*) и энтропии

(ΔS_η^*) активации вязкого течения от состава, выраженного в мольных долях ТГФ ($N_{\text{ТГФ}}$).

Рис. 4. Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ в системе ДЭГ—ТГФ.

Из данных по средней энергии межмолекулярного взаимодействия ϵ_c уравнения Панченкова [9] по формулам

$$\epsilon_c = \epsilon_{11}N_1^2 + 2\epsilon_{12}N_1N_2 + \epsilon_{22}N_2^2 \quad (10)$$

рассчитаны энергии связи (ккал/моль):

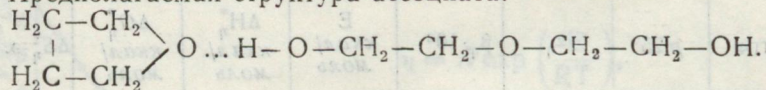
$$\epsilon_{11} \text{ — ДЭГ — ДЭГ } 8,4$$

$$\epsilon_{22} \text{ — ТГФ — ТГФ } 1,7$$

$$\epsilon_{12} \text{ — ДЭГ — ТГФ } 3,8.$$

Суммируя полученные данные по физико-химическому анализу смесей ТГФ с ДЭГ и учитывая химическую природу компонентов, можно предположить существование слабого межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию смешанных ассоциатов ТГФ с ДЭГ в соотношении 1:1.

Предполагаемая структура ассоциата:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органические растворители. М., ИЛ, 1958, 518 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др.
2. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. М., «Мир», 1966. 75 с.
3. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлькометрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах. — «Приборы и техника эксперимента», 1961, № 4, с. 92—95.
4. Смородин В. С. — «Изв. Томского политехн. ин-та», 1970, т. 53, вып. 6, с. 145—153.
5. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, «Техника», 1969. 210 с.
6. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Х. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948. 471 с.
7. Панченков Г. М. Теория вязкости жидкостей. М., Гостоптехиздат, 1947.
8. Бачинский А. И. О вязкости бинарных жидких смесей. — «Изв. физ. ин-та при Моск. науч. ин-те и ин-та биол. физики НКЗдр», 1921, т. 1, вып. V—VI, с. 293—301.

УДК 541.135

Г. М. КАЛЬЧЕНКО, Н. А. КУЗНЕЦОВА,
В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ СПЛАВОВ Ni—Co

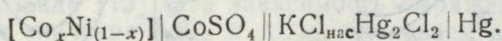
В последние годы вопросам измерения стационарных электродных потенциалов металлических твердых растворов (ТР) уделяется довольно большое внимание. Однако эти работы в большинстве случаев относятся к измерению потенциалов в расплавах [1—4].

Цель нашей работы — измерение стационарных электродных потенциалов в водных растворах бинарных металлических сплавов системы Ni—Co по всему составу и расчет на основе полученных данных функций смешения при образовании ТР.

Исследуемые образцы представляют собой прессовки порошков бинарных сплавов системы Ni—Co. Порошки получали термическим разложением чистых оксалатов и ТР соосажденных оксалатов Co и Ni в токе азота с последующим восста-

новлением в токе водорода. Методика получения солевых препаратов и металлических порошков системы описана ранее [5, 6]. Получили 21 препарат: два чистых металла и 19 ТР. Порошки прессовали на гидравлическом прессе при давлении 2 тс/см^2 . Прессовки отжигали в вакууме при $t=1000 \pm 10^\circ \text{С}$, время отжига — два часа.

Для исследования активности металлических порошков, как возможного критерия определения изменения свободной энергии электродного процесса, был использован метод ЭДС, дающий возможность определить стационарные потенциалы чистых металлов и порошкообразных сплавов системы Ni—Co. Измерение потенциалов проводили в $0,1 \text{ N CoSO}_4$ при температуре 25°С , а для чистого Ni — в $0,1 \text{ N NiSO}_4$. Стандартным электродом сравнения служил каломельный электрод. Рабочая цепь для измерений имеет вид:



На основании проведенных исследований установлено, что присутствие хлорид-ионов в электролите, где находится исследуемый электрод, оказывает отрицательное действие на проведение опыта: значение измеряемого потенциала сильно сдвигается в положительную область, результаты плохо воспроизводятся. В ряде случаев для электрохимических исследований успешно использовали в качестве электродитов растворы сульфатов [7, 8]. Использование сульфатов в нашем случае также дало хорошие результаты.

Согласно диаграмме состояния системы Ni—Co [9], получаемые нами при 500°С порошкообразные металлические сплавы попадают в область образования непрерывного ряда ТР. Оба компонента исследуемой системы очень близки по своим химическим свойствам. В растворах они дают устойчивую степень окисления, равную 2. Их нормальные потенциалы также очень близки ($E_{\text{ONi}} = -0,25 \text{ в}$; $E_{\text{OCo}} = -0,27 \text{ в}$); что позволяет говорить о возникновении однотипного электродного процесса при работе цепи, одним из электродов которой является исследуемая прессовка. Вероятнее всего, электродный процесс на нашем электроде выглядит так: $\text{Me} - 2e - \text{Me}^{2+}$. Если электродный процесс на всех электродах одинаков, а кривые ЭДС-время имеют вид кривых насыщения, мы вправе принять получаемые нами путем расчета из измеренных ЭДС потенциалы исследуемых прессовок за стационарные.

Стационарные потенциалы, полученные при измерении в смешанном электролите, содержащем ионы Ni и Co в соотношениях, соответствующих составу исследуемого сплава, практически совпали с потенциалами, измеренными в сульфате кобальта. Это дает основание полагать, что измерение потенциалов прессовок в $0,1 \text{ N CoSO}_4$ является вполне оправданным.

ЭДС измеряли в закрытом боксе в атмосфере азота и воздуха. Опыты показали, что потенциалы, определенные в атмосфере азота, более стабильны, наблюдается меньший разброс точек. Поэтому все измерения в дальнейшем проводили в атмосфере азота.

В целях выяснения влияния механической обработки рабочей поверхности электрода на величину потенциалов исследуемых образцов проведена серия опытов по измерению потенциа-

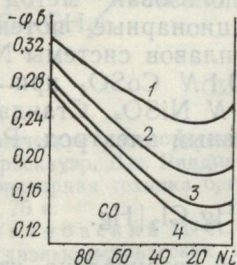


Рис. 1. Зависимость стационарных потенциалов от состава сырых (1), спеченных необработанных (2), спеченных шлифованных (3) и спеченных полированных (4) прессовок системы Ni—Co.

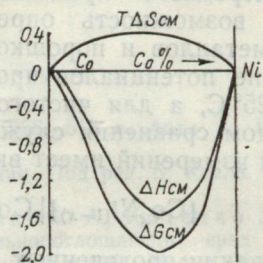


Рис. 2. Термодинамические характеристики бинарной системы Ni—Co: $\Delta H_{см}$ — энтальпия смешения; $\Delta G_{см}$ — свободная энергия смешения; $\Delta S_{см}$ — энтропия смешения.

лов спеченных необработанных, отшлифованных и отполированных прессовок. Концентрационная зависимость стационарных потенциалов приведена на рис. 1, из которого видно, что в результате обработки происходит облагораживание электродов-прессовок, выражающееся в возрастании алгебраического значения ϕ . Этот эффект более резко выражен у чистого Ni и сплавов, богатых им, и значительно меньше у Co и богатых им сплавов. Общий вид кривых ϕ — состав указывает на то, что образование ТР в системе связано с понижением ϕ по сравнению с чистыми компонентами. При этом добавка Ni к Co влияет в этом направлении значительно эффективнее, чем добавка Co к Ni. Стационарные потенциалы прессовок после спекания приобретают менее отрицательное значение, т. е. возрастают, что, естественно, связано с повышением термодинамической устойчивости материала прессовки в процессе спекания. Разность потенциалов $\Delta\phi$ сырых и спеченных прессовок закономерно повышается от Co к Ni. Отношение величин $\Delta\phi$ для чистых Co и Ni примерно равно 1/3, т. е. разность потенциалов сырого и спеченного Co в три раза меньше разности потенциалов сырого и спеченного Ni.

Полученные величины стационарных потенциалов сырых и спеченных прессовок порошков системы Ni—Co послужили

исходными данными для оценки концентрационной зависимости энтальпии и свободной энергии смешения. Так, рассчитав величину изменения свободной энергии в электродном процессе (ΔG^*) и применив графический метод оценки отклонения этой величины от аддитивности, определим изменение свободной энергии при образовании ТР порошкообразных сплавов системы Ni—Co ($\Delta G_{см}$). Зависимость $\Delta G_{см}$ от состава приведена на рис. 2 (кривая 1). Кривая имеет минимум, несколько сдвинутый в сторону никелевой части диаграммы, и соответствует следующему составу: объемное содержание Ni равно 60%, Co — 40%, что указывает на наличие некоторого специфического взаимодействия между атомами Ni и Co.

Система Ni—Co согласно имеющимся данным близка к идеальной [9—11], что позволяет использовать известную зависимость величины энтропии смешения $\Delta S_{см}$ от концентрации в нашем случае [12]. Эта зависимость выражена кривой 2 (рис. 2). Имея значения $\Delta S_{см}$ и $\Delta G_{см}$, оцениваем величину энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ для системы Ni—Co. Ее концентрационная зависимость представлена на рис. 2 кривой 3. Для нашей системы $\Delta H_{см298}$ отрицательна, т. е. ТР образуются с выделением тепла, максимальное количество которого составляет примерно 1,4 ккал/моль ТР состава объемного содержания Ni, равного 60%. Уже при температуре спекания 1000°С энтальпия смешения равна нулю, что свидетельствует об идеальности изучаемой системы.

Используя значения стационарных потенциалов для сырых (рис. 1, кривая 1) и спеченных при 1000°С (рис. 1, кривая 4) прессовок, рассчитаем значения величин понижения свободной энергии при спекании $\Delta G_{сп}$. Эти величины закономерно повышаются от Co к Ni, что обусловлено величиной дисперсности и удельной поверхности и, следовательно, характеризует способ получения [5] порошкообразных сплавов этой системы через образование ТР соответствующих оксалатов и условий их последующей переработки в металлические порошки. Вместе с тем в эту зависимость вносит свой вклад также подвижность атомов Ni и Co. Коэффициенты объемной диффузии составляют соответственно для Ni $D=4,925 \cdot 10^{-6}$ и для Co $D=1,435 \cdot 10^{-6}$ [13]. Следовательно, при прочих равных условиях следует ожидать большего изменения свободной энергии при спекании Ni и богатых им сплавов по сравнению с Co и его сплавами с Ni. По-видимому, зависимость $\Delta G_{сп}$ от концентрации ТР, полученная в этой работе, — отражение прежде всего различия в кинетике спекания прессовок из этих материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жамагарцянд М. А., Пиликян З. Н., Ваграмян А. Т. Влияние газообразного кислорода на поведение никелевого электрода.— «Электрохимия», 1975, т. II, № 2, с. 345—347.

2. Martinot L., Spirlet J. C., Dyuckaerst G., Muller W. Mesure des potentiels standards du couple Am(III)/Am(O) dans l'eutectique LiCl—KCl entre 400 et 600° C.—«Bull. Soc. chim. belg», 1974, 83, N 11—12, p. 449—455.
3. Стационарные потенциалы и анодная поляризация Ag и Cu в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов.—«Журн. прикл. химии», 1975, т. 48, № 2, с. 444—447. Авт.: Т. И. Манухина, И. Н. Озерная, М. В. Смирнов и др.
4. Воеводский А. С. Стационарные потенциалы в водных растворах.— В кн.: Исслед. по электроосажд. и растворению металлов. М., «Наука», 1971, с. 111—116.
5. Hund F. Darstellung pulverformiger Nickel—Eisen—Legierungen bei tiefer Temperatur.—«Zeitschrift fur Elektrochemie», 1952, 66, N 7, p. 609—612.
6. Корниенко В. П., Дубровская М. Н., Шаповалова Г. М. Термическое разложение солевых твердых растворов.—«Укр. хим. журн.», 1963, 19, с. 271—278.
7. Даниэльс Ф. Д., Альберти Р. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1967, с. 407—437.
8. Rutkowski W., Pasierbek E. Okreslenie zmian potencjalu elektrochemicznego jako badania procesu spiekania.—«Hutnik», 1961, 28, N 7—8, p. 274—280.
9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., Изд-во черн. и цветн. металлургии. 1962, т. I, с. 514—516.
10. Vrestal J., Kukera J. Vapor pressure and thermodynamic study of the Co—Ni system.—«Met. Trans.», 1971, 2, N. 12, p. 3367—3372.
11. Полукаров Ю. М., Семенова З. В., Ризенкамф А. А. Структура и магнитные свойства электроосажденных сплавов Ni—Co.— В кн.: «Электрохимия», 1974, т. 10, № 11, с. 1702—1708.
12. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. М., «Металлургия», 1968. 107 с.
13. Герцрикен С. Д., Дехтяр С. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., «Наука», 1960. 530 с.

УДК 541.13

Н. Д. ГОРБАНЬ, канд. хим. наук,
А. А. ЧЕРНЫШОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ДИССОЦИАЦИИ КАРБОНАТА КАДМИЯ

Состав и термическая диссоциация карбоната кадмия сравнительно мало изучены. Согласно данным [1, 2] карбонат кадмия при обычных условиях осаждается из растворов в виде средней соли. Получение безводного карбоната кадмия представляет собой весьма трудную задачу: полное обезвоживание наступает лишь при температуре 270—300° C, т. е. температуре, близкой к температуре разложения гидроокиси кадмия [3]. Разноречивыми являются и данные по тепловым эффектам диссоциации карбоната кадмия, которые у различных авторов колеблются в интервале от 22,45 ккал/моль [3] до 43,96 ккал/моль [4]. Это объясняется тем, что состав и методы получения карбонатов, а также условия термолитиза не были одинаковыми и воспроизводимыми.

В настоящей работе рассматривается влияние природы осадителя и условий получения на состав и упругость диссоциации карбоната кадмия. Для этого в качестве осадителя использовали карбонаты натрия и аммония. Осаждали препараты из раствора азотнокислого кадмия по методике [1] при полуторакратном избытке осадителя. Образовавшиеся осадки отмывали от маточного раствора до полного удаления нитрат-иона и катиона осадителя, высушивали и анализировали на содержание кадмия [5], углекислого газа [6] и воды [7]. Высушивание проводили двумя способами: на воздухе при температуре 100—120° С в течение 36 ч; в атмосфере углекислого газа при давлении 1,5 атм и температуре 300—310° С в течение 24 часов.

Полученные данные (табл. 1) показывают, что высушенные на воздухе до постоянного веса карбонаты в своем составе содержат воду, количество которой определяется природой осадителя; более водным является карбонат, осажденный содой. Для этого же осадка более высокое значение отношения Cd : CO₂, характеризующего степень связанности кадмия в карбонат. Такое соотношение компонентов в осадках, а также тот факт, что отношение Cd : CO₂ в обоих случаях больше единицы, позволяет предположить, что выделяющиеся из растворов карбонаты содержат гидроокись кадмия.

Справедливость этого предположения подтверждается данными ИК-спектрального анализа. Для высушенных на воздухе осадков независимо от природы осадителя отчетливо проявляется полоса поглощения с максимумом при 3590 см⁻¹, что согласно литературным данным соответствует области поглощения (3500—3700 см⁻¹) гидроксил-ионов [8].

Таблица 1
Результаты химического анализа карбоната кадмия

Осадитель	Способ высушивания	Содержание в осадке, %, вес			Отношение Cd:CO ₂	Рассчитанное содержание Cd(OH) ₂ , %
		Cd	CO ₂	H ₂ O		
(NH ₄) ₂ CO ₃	На воздухе	66,09	23,69	0,89	1,09	7,20
(NH ₄) ₂ CO ₃	В токе CO ₂	65,16	25,58	—	1,00	—
Na ₂ CO ₃	На воздухе	66,21	23,08	1,27	1,12	10,25
Na ₂ CO ₃	В токе CO ₂	65,18	25,54	—	1,00	—

Термическая обработка осадков в атмосфере углекислого газа при температуре 300—310° С приводит к полному обезвоживанию, а их составы становятся идентичными и близкими к теоретически вычисленному (Cd — 65,19; CO₂ — 25,52%).

Упругость диссоциации в нашей работе определяли статическим методом в установке (рис. 1). Все ее узлы изготовлены из стекла или нержавеющей стали и соединены между собой

посредством металлических вакуумных уплотнителей. В качестве перекрывающих кранов использовали вентили типа ДУ-6 и ДУ-8. Методика измерения заключалась в том, что определенную навеску изучаемого препарата помещали в реакционный сосуд 5 и после соответствующей подготовки установки выдерживали при заданной температуре до установления в системе

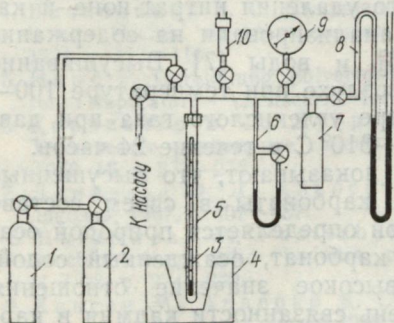


Рис. 1. Схема установки для измерения давления диссоциации статическим методом.

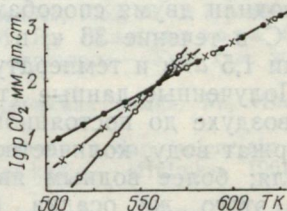


Рис. 2. Температурная зависимость упругости диссоциации карбоната кадмия:

—●— — термически обработанного при 300—310°С в токе CO_2 ; —×— — осажденного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и высушенного при 100—120°С на воздухе; —○— — осажденного Na_2CO_3 , высушенного при 100—120°С на воздухе.

постоянного давления. Перед опытом установку несколько раз промывали CO_2 , а затем в зависимости от условий проведения опыта откачивали (если равновесие устанавливалось со стороны декарбонизации) или заполняли CO_2 до определенного давления (при установлении равновесия со стороны карбонизации). Откачку осуществляли насосом или форбаллоном 1, а CO_2 подавали из баллона 2. Реакционный сосуд нагревали в тигельной печи 4, снабженной терморегулятором. Температуру контролировали ртутным термометром 3, который помещали внутри реакционного сосуда непосредственно в разлагаемый препарат. Для контроля давления применяли манометрическую лампу ЛТ-2 (10), чашечный 6 и U-образный 8 ртутные манометры и мембранный манометр 9. Такое сочетание манометров позволяло измерять давление в широком интервале (от 10^{-4} мм рт. ст. до 6 атм) с погрешностью, не превышающей 1%. Ввиду того, что в процессе термолитза наряду с CO_2 выделялась и вода, для ее поглощения установку снабдили дополнительным сосудом 7, содержащим водоотнимающие вещества.

Равновесным считали давление, которое не менялось в течение 5—8 часов.

По данным о давлении диссоциации исследуемых карбонатов кадмия методом наименьших квадратов найдены зависимости

$\lg p_{\text{CO}_2} = f(T)$, и по уравнению Нернста рассчитаны средние значения ΔH диссоциации (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Давление диссоциации карбоната кадмия (p_{CO_2} мм рт. ст.)

Осажденный $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$				Осажденный Na_2CO_3			
Водный		Безводный		Водный		Безводный	
$t^\circ\text{C}$	p_{CO_2}	$t^\circ\text{C}$	p_{CO_2}	$t^\circ\text{C}$	p_{CO_2}	$t^\circ\text{C}$	p_{CO_2}
259	15	239	11	264	11	244	14
282	63	261	29	285	73	277	56
305	252	287	87	299	251	297	134
310	200	310	316	302	158	318	320
319	316	332	692	318	315	334	676
347	1030	352	1260	348	1070	349	1100

Получены следующие уравнения и значения ΔH диссоциации: для обезвоженных карбонатов при 227—352°:

$$\lg p_{\text{CO}_2} = (0,0185 T - 8,34) \pm 0,03; \Delta H = 22,90 \pm 0,04;$$

для водного карбоната, осажденного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

$$\text{выше } 297^\circ \lg p_{\text{CO}_2} = (0,0183 T - 8,32) \pm 0,03; \Delta H = 22,89 \pm 0,04;$$

$$\text{ниже } 297^\circ \lg p_{\text{CO}_2} = (0,0263 T - 12,83) \pm 0,02; \Delta H = 36,04 \pm 0,05;$$

для водного карбоната, осажденного Na_2CO_3 :

$$\text{выше } 297^\circ \lg p_{\text{CO}_2} = (0,0180 T - 8,32) \pm 0,03; \Delta H = 22,90 \pm 0,04;$$

$$\text{ниже } 297^\circ \lg p_{\text{CO}_2} = (0,0384 T - 19,58) \pm 0,03; \Delta H = 46,12 \pm 0,05.$$

Точность определения давления диссоциации и ΔH оценивали по методу [9].

Из найденных зависимостей $\lg p_{\text{CO}_2} = f(T)$ следует, что при температурах выше 297° С давление диссоциации не зависит от состава исходного карбоната и определяется только температурой. В области же температур ниже 297° С помимо температуры на давление диссоциации существенное влияние оказывает и содержание воды: с увеличением содержания воды повышается температура начала диссоциации. В том же направлении увеличивается и ΔH диссоциации, причем увеличение пропорционально мольной доле гидрата окиси кадмия, рассчитанного по данным химического анализа. Все это свидетельствует о том, что разрыв зависимости $\lg p_{\text{CO}_2} = f(T)$ для водосодержащих карбонатов в области температур 295—310° С и давления 250—300 мм рт. ст. обусловлен изменением механизма термоллиза при повышении температуры.

Полученные нами результаты для предварительно обезвоженного карбоната хорошо согласуются с данными авторов [3], которые в аналогичных условиях проводили процесс термоллиза карбоната кадмия. Сопоставление наших данных с результата-

ми работы [2], полученными динамическим методом, как и следовало ожидать, свидетельствует о том, что давление диссоциации и ΔH по данным [2] сильно завышены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., «Химия», 1974. 118 с.
2. Берг Л. Г., Ковырзина В. Н. О влиянии примесей на диссоциацию карбоната кадмия. — «ДАН СССР», 1963, т. 151, вып. 1. 117 с.
3. Sentnerszwer M., Andrusow L. Über die Dissoziation des Cadmiumkarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziations-samnungen — «Z. phys. Chem.», 1924, Bd. 111, S. 79—97.
4. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., «Наука», 1969. 157 с.
5. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960. 450 с.
6. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. Л., Изд-во Хим. лит-ры, 1969. 915 с.
7. Ластовский Р. П. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1949. 18 с.
8. Андреева В. Н., Лымарь Т. Ф. О карбонатных соединениях свинца. — «Журн. неорган. химии», 1970, т. 15, вып. 6, с. 2089—2092.
9. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., «Наука», 1967. 51 с.

УДК 541.135.6

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,
Р. Е. КАСАТОНОВА

ВЛИЯНИЕ H_2SO_4 И Na_2SO_4 НА АВТОКОЛЕБАНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КАДМИЯ

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния H_2SO_4 и Na_2SO_4 на $i_{пред}$, катодную поляризацию

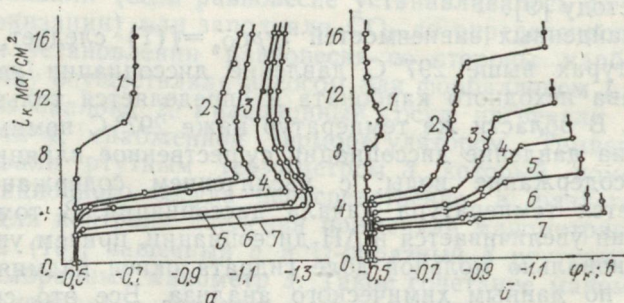


Рис. 1. Влияние концентрации индифферентного электролита на характер поляризационных кривых. Состав раствора: $a - 0,05M CdSO_4 + Na_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 (M)$:
1 — 0,00; 2 — 0,05; 3 — 0,125; 4 — 0,25; 5 — 0,50; 6 — 1,00; 7 — 1,50; б — те же растворы с добавкой 0,137 M изо- $C_5H_{11}OH$.

$\Delta\phi_k$ при электроосаждении Cd из растворов $CdSO_4$, условия возникновения колебаний потенциала и их характеристики.

Установка для снятия кривых потенциала электрода φ_k , время t и методика построения $i - \varphi_k$ -зависимостей на их основе описаны в [1].

На рис. 1 представлены гальваностатические $i - \varphi_k$ -кривые, снятые при электролизе растворов $0,05 \text{ M CdSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 1, а) и этих же растворов с добавкой изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (рис. 1, б). При электроосаждении Cd из растворов, содержащих изоамиловый спирт (ИАС), поляризационные кривые характеризуются наличием двух площадок предельного тока, причем величина предельного тока первого ($i_{\text{пред}}^1$) и второго ($i_{\text{пред}}^2$) зависит от концентрации Na_2SO_4 . При достижении $i_{\text{пред}}$ наблюдаются характерные периодические изменения потенциала катода (рис. 2).

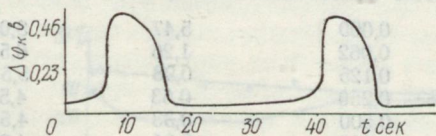
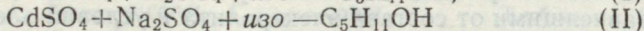
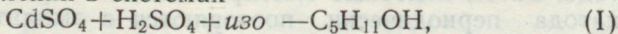


Рис. 2. Оциллограмма $\Delta\varphi_k - t$, $i_k = 5 \text{ ма/см}^2$. Состав раствора: $0,05\text{M CdSO}_4 + 0,50\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,137\text{M}$ изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

Периодические изменения поляризации появляются после того, как потенциал катода сдвигается в область $-0,7 \div -0,9 \text{ в}$. При повышении плотности тока до $i_{\text{пред}}^2$ потенциал скачкообразно смещается в еще более отрицательную область ($-1,2 \div -1,4 \text{ в}$), автоколебания прекращаются и на катоде начинается бурное выделение водорода. Многочисленными опытами установлено, что колебания потенциала катода, подобные наблюдаемым ранее при электроосаждении Cd из растворов $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ИАС}$ [1], имеют место только в области плотностей тока, лежащей между первым и вторым предельными токами. При отсутствии ИАС в растворе имеет место только один предельный ток и автоколебания отсутствуют.

Сравнение результатов изучения условий возникновения периодических явлений в системах



показало, что при одинаковых концентрациях компонентов в системе (I) автоколебания возникают при более высоких значениях i_k , чем в (II) [табл. 1]. Это может быть объяснено тем, что снижение $i_{\text{пред}}$ при добавлении к раствору CdSO_4 серной кислоты или сульфата натрия оказывается различным. Из анализа экспериментальных данных следует, что снижение $i_{\text{пред}}$ в присутствии этих электролитов обусловлено подавлением миграционной составляющей, т. е. H_2SO_4 как и Na_2SO_4 в широком интервале потенциалов играет роль фона. Вместе с тем расхождение значений $i_{\text{кол}}$ в системах (I), (II) при одинаковых концентрациях фона свидетельствует о том, что в растворах, содержащих H_2SO_4 ,

Влияние природы фона на рН растворов и значения $i_{\text{кол}}$ 0,05 МСdSO₄; 0,137 М изо-С₅Н₁₁ОН

Фон С _ф , М	H ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄	
	рН исходного электролита	$i_{\text{кол}}$, ма/см ²	рН исходного электролита	$i_{\text{кол}}$, ма/см ²
0,000	5,47	8,0	5,47	8,0
0,062	1,26	6,5	5,72	6,0
0,125	0,98	5,5	6,00	5,0
0,250	0,63	4,5	6,05	4,0
0,500	0,33	4,5	6,10	3,75
1,000	0,01	4,0	6,11*	3,0
1,500	-0,21	3,5	6,14*	2,75

* 0,0685 М изо-С₅Н₁₁ОН

имеет место активное растворение металла катода, в результате чего концентрация Cd²⁺-ионов в прикатодном слое в этом случае будет выше, чем в системе (II).

Роль рН в возникновении периодических изменений катодной поляризации до сих пор не объяснима [2—5]. Поскольку автоколебания потенциала при электроосаждении Cd наблюдались только при подкислении, предположим, что в растворах с низким рН в момент десорбции молекул ПАВ существенно возрастает скорость растворения осадка, выделяющегося при предельном токе в некомпактной форме. В результате этого, несмотря на дальнейшее прохождение катодного тока, самопроизвольное возрастание коррозии его (т. е. анодной составляющей — i_+) в кислых растворах может быть столь значительным, что в процессе электролиза в течение определенных промежутков времени i_+ превышает катодную ($i_+ > i_-$), т. е. осаждение порошкообразного кадмия сменяется практически полным его растворением и сопровождается резким спадом потенциала катода. Затем подобные самопроизвольные изменения потенциала катода периодически повторяются с амплитудой и частотой, зависящими от состава электролита и условий электролиза.

О периодическом увеличении скорости растворения некомпактного осадка при уменьшении рН свидетельствует снижение выхода по току кадмия (рис. 3, а). В растворах CdSO₄ + H₂SO₄ + ИАС при увеличении концентрации серной кислоты до 3,5М (когда осуществляется автоколебательный режим), резко снижается выход по току металла и возрастает ВТН₂, причем на катоде после опыта не обнаружено дисперсного осадка (штриховая кривая), хотя в процессе электролиза наблюдалось периодически выделение порошка (рис. 3, а). При дальнейшем снижении рН раствора ([H₂SO₄] > 3,5М) периодические явления наблюдаются непродолжительное время, что приводит к изменению хода кривых 1' и 2' (рис. 3, а).

В растворах CdSO_4 , содержащих нейтральную соль (рис. 3, б), экспериментально определяемый выход по току кадмия превышает 100%, что является следствием окисления активного порошка и захвата дисперсным осадком гидроокиси, образующейся в прикатодном слое.

Необходимо отметить, что при высоких концентрациях H_2SO_4 ($>4,0\text{M}$ [1]) или Na_2SO_4 ($>1,5\text{M}$) автоколебания потенциала не возникают. Этот факт может быть объяснен, по-видимому, тем, что анионы фона, адсорбируясь при потенциалах положительно заряженной поверхности Cd-катада, вытесняют молекулы *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ из пограничного слоя. По этой причине с увеличением концентрации H_2SO_4 или Na_2SO_4 сужается диапазон значений плотностей тока (рис. 1, б), при которых генерируются автоколебания потенциала.

Представление о периодическом увеличении скорости электродного процесса, в анодном направлении подтверждают данные анализа характеристик автоколебаний. Плотность тока и концентрация фона определяют характер изменения периодов осаждения металла при потенциалах φ_1 и φ_2 (τ_{φ_1} и τ_{φ_2} соответственно), амплитуды $(\varphi_2 - \varphi_1)$ и частоты колебаний — $f\left(\frac{1}{\tau_{\varphi_1} + \tau_{\varphi_2}}\right)$ [табл. 2].

$$C_{\text{CdSO}_4} = \text{const}, C_{\text{ПАВ}} = \text{const}$$

Таблица 2

Природа фона	Концентрация фона	i_k	$(\varphi_2 - \varphi_1)$	τ_{φ_1}	τ_{φ_2}	f
H_2SO_4	const	↑*/	const	↓	↑	const
Na_2SO_4	const	↑	↑	↑↓	↑	const
H_2SO_4	↑	const	↓	↑↓	↓	↑
Na_2SO_4	↑	const	↑	↑↓	↑	↓

* ↑ — увеличение, ↓ — снижение характеристики.

** Аналогично изменяются характеристики автоколебаний в случае индифферентных солей K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

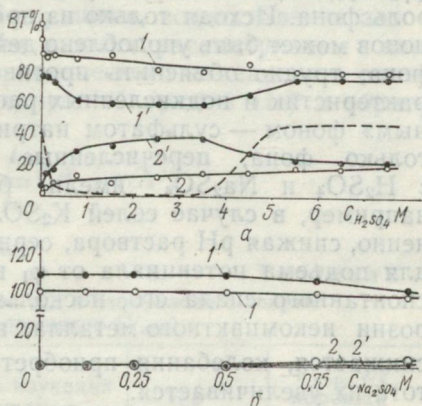


Рис. 3. Влияние H_2SO_4 (а) и Na_2SO_4 (б) на VT_{Cd} (кривые 1 и 1') и VT_{H_2} (кривые 2 и 2') $0,05\text{M}$ CdSO_4 ; $i_n = 4,5 \text{ ма/см}^2$. Кривые 1' и 2' сняты в растворах с изоамиловым спиртом.

Отсюда следует, что катодный процесс в автоколебательном режиме при $C_{\phi} = \text{const}$ реализуется с автоматической подстройкой частоты. Экспериментально могут быть найдены условия работы электролитической ячейки в режиме автоколебаний с правильной характеристикой кривой $\varphi_{\kappa} \rightarrow t$ ($\tau_{\varphi_1} = \tau_{\varphi_2}$).

При $i_{\kappa} = \text{const}$ различное влияние Na_2SO_4 и H_2SO_4 на τ_{φ_2} ($\varphi_2 - \varphi_1$) и f свидетельствует о том, что H_2SO_4 играет не только роль фона. Исходя только из представления, что влияние H_3O^+ -ионов может быть уподоблено действию «индифферентных» ионов фона, трудно объяснить противоположный ход указанных характеристик в подкисленных растворах и в растворах с «истинным» фоном — сульфатом натрия. Если бы H_2SO_4 играла роль только фона, перечисленные характеристики в растворах с H_2SO_4 и Na_2SO_4 имели бы подобный характер, как, например, в случае солей K_2SO_4 , Na_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Несомненно, снижая рН раствора, серная кислота создает условия как для подъема потенциала от φ_1 к φ_2 , так и для более быстрого спонтанного спада его, поскольку увеличивается скорость коррозии некомпактного металла, в результате чего величина τ_{φ_2} снижается, колебания приобретают устойчивый характер, частота их увеличивается.

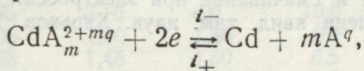
О возрастании анодной составляющей при электроосаждении Cd в некомпактной форме свидетельствуют данные исследования коррозии порошков. Так установлено, что сильное влияние на коррозию Cd — порошка оказывает кислотность раствора: в 0,25М H_2SO_4 скорость ее на 1,5—2,0 порядка выше, чем в растворе Na_2SO_4 той же концентрации.

Для доказательства предположения о коррозии дисперсного осадка под током исследовано защитное действие катодного потенциала и поверхностно-активного вещества. С этой целью в тefлоновой ячейке с разделенными электродными пространствами проводили электролиз раствора 0,25М H_2SO_4 на горизонтальном дисковом Cd-катоде (14,5 см²), покрытом слоем некомпактного металла (1 г порошка), при потенциале выделения водорода (—1,00 ÷ —1,05 в). Результаты этих опытов, проведенных в условиях, максимально приближенных к условиям выделения на катоде некомпактного металла (табл. 3), показывают, что хотя достаточно высокое отрицательное значение катодного потенциала ($\Delta\varphi_{\kappa} \approx 0,5$ в) и присутствие ИАС и снижают коррозию порошкового электрода, но не предотвращают полностью переход в раствор ионов металла ($V_{\text{кор}} = 2,65 \cdot 10^{-2}$ г/г порошка в час). Для сравнения укажем, что $V_{\text{кор}}$ компактного Cd-электрода составляет в этих условиях $0,002 \cdot 10^{-2}$ г/см²·ч.

С использованием данных по коррозии некомпактных осадков кадмия под током (табл. 3) для случая электролиза раствора 0,05М $\text{CdSO}_4 + 0,25\text{М } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,137$ изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ рассчи-

тано снижение V_{Cd} в режиме автоколебаний. Оказалось, что экспериментальные и расчетные величины выходов по току хорошо совпадают. Если $i_+ \approx i_{\text{кор}}$ порошка, $i_- \approx i_{\text{к}}$, отношение средних значений величин i_+/i_- составит примерно 0,2; в определенных моменты электролиза это значение может быть и выше.

Резюмируя результаты обсуждения экспериментальных данных по влиянию H_2SO_4 и Na_2SO_4 на величину $i_{\text{кор}}$, выход по току кадмия, характеристики периодических изменений потенциала катода и коррозию Cd-порошков, возникновение автоколебаний при электроосаждении кадмия рассматриваем как следствие самопроизвольного периодического изменения в определенные моменты электролиза скоростей прямой (i_-) и обратной (i_+) реакций процесса:



где А — анион; q — заряд аниона.

Таблица 3

Влияние катодного потенциала φ_{Cd} и изоамилового спирта на коррозию Cd-порошков ($V_{\text{кор}}$)

Электролит для наработки порошка	Раствор для изучения коррозии кадмия	φ_{Cd}, b	$V_{\text{кор}}$ г/г порошка в час
----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------	------------------------------------

0,05 М CdSO_4
0,25 М H_2SO_4

0,25М
 H_2SO_4

-0,55*
-1,05

$9,27 \cdot 10^{-2}$
 $3,71 \cdot 10^{-2}$

” ”

0,25 М H_2SO_4
0,137 М ИАС

-0,55
-1,05

$8,28 \cdot 10^{-2}$
 $2,65 \cdot 10^{-2}$

* Потенциал электрода без тока.

Скорость обратной реакции (растворения осадка) может иметь различные значения: $|i_-| \leq |i_+|$ и $|i_-| > |i_+|$. В первом случае металл вообще не выделяется на катоде, во втором — происходит частичное растворение его при электроосаждении (например, дисперсной части осадка). С увеличением i_+ в прикатодном слое возрастает концентрация электроактивных частиц до величины, при которой процесс разряда не контролируется диффузией ($[\text{CdA}_m^{2+mq}] > 0, i_{\text{к}} < i_{\text{пред.}}$) и вследствие этого наблюдается резкий спад потенциала электрода в область более положительных значений (φ_1). Осаждение кадмия при потенциале φ_1 в виде компактного слоя приводит к резкому снижению скорости коррозионного процесса и увеличению адсорбции ПАВ, что вызывает через определенное время (τ_{φ_1}) при непрекращающемся пропускании тока последующее обеднение прикатодного слоя, и цикл повторяется вновь.

1. Грицан Д. Н., Калугин В. Д. Влияние кислотности электролита на периодические изменения катодной поляризации при электроосаждении кадмия. — «Укр. хим. журн.», 1968, т. 34, вып. 9, с. 889—893.
2. Грицан Д. Н., Шун Д. С., Булгаков Б. М. Периодические явления при электроосаждении кадмия в присутствии спиртов. — Журн. физ. химии», 1955, т. 29, вып. 6, с. 953—958.
3. Грицан Д. Н., Шун Д. С. Периодические явления при электроосаждении металлов. — В кн.: Исслед. и произв. рекомендации в обл. электроосажд. металлов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1964, с. 4—25.
4. Матулис Ю. Ю., Бодневас А. И. О процессах, вызываемых изменением кислотности среды и добавками фурфурола при электроосаждении Cd из сернокислых растворов. — «Тр. АН ЛитССР», 1958, Б, т. I, с. 21—36.
5. Шун Д. С. Исследование влияния поверхностноактивных веществ на периодические явления и смачивание при электроосаждении металлов. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1963. 171 с.

УДК 541.13

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,
А. П. РАДЧЕНКОВА

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СВИНЦА ИЗ РАСТВОРОВ $Pb(NO_3)_2$ И СУСПЕНЗИЙ $PbSO_4$, СОДЕРЖАЩИХ NO_3^- -ИОНЫ И ПАВ

Исследовали влияние концентрации $Pb(NO_3)_2$ и кислотности электролита, материала катода на кинетику восстановления Pb^{2+} . Электроосаждение свинца из раствора нитрата сопровождается, как и в случае электролиза $Cd(NO_3)_2$ или $Cu(NO_3)_2$ [1, 2], катодным восстановлением NO_3^- -ионов, о чем свидетельствуют величины катодных выходов по току свинца ($ВТ_{K_{Pb}}$), не достигающие в кислых электролитах 100%, а также появляющиеся в процессе электролиза NO_2^- и NH_4^+ -ионы (табл. 1). Концентрация образующихся NO_2^- -ионов примерно в восемь — десять раз меньше по сравнению с количествами, образующимися при электролизе $Ca(NO_3)_2$. В отличие от кадмия при электроосаждении свинца из азотнокислого электролита в растворе появляются следы NH_4^+ -ионов. Увеличение концентрации соли свинца в растворе приводит к снижению скорости восстановления NO_3^- -ионов. $ВТ_{K_{Pb}}$ почти не зависит от концентрации соли в пределах 0,10—0,20 н и уменьшается при снижении концентрации до 0,05 н. От концентрации соли зависит характер осадка свинца с уменьшением содержания $Pb(NO_3)_2$ осадок становится более рыхлым, растет количество дендритов. Значительный рост рН при электролизе наблюдается в 0,05—0,20 н растворах $Pb(NO_3)_2$, исходные значения рН которых равны 4,4÷3,0. В этих же пределах наблюдается наибольшее восстановление NO_3^- -иона. При дальнейшем понижении рН исходного раствора рост рН в

Таблица 1

Влияние концентрации $Pb(NO_3)_2$ и pH на BT_{Pb} .
Катодная плотность тока $0,60 \text{ а/дм}^2$. Продолжительность электролиза
60 мин (опыты проводили с перемешиванием)

Катод	Концентрация $Pb(NO_3)_2$, г-экв. л ⁻¹	pH		$[NO_2^-]$ мг	BT _{Pb} , %	
		до электролиза	после электролиза		анодный	катодный
Свинец	0,05	4,45	6,05	13,0	100,7	75,5
Медь	0,05	4,10	6,0		136,0	85,8
Свинец	0,05	3,40	6,20	17,0	108,0	65,1
Медь	0,05	3,10	6,0	10,6	119,3	85,3
Свинец	0,05	1,50	1,80	0,5	113,8	75,7
Медь	0,05	1,45	1,50	0,5	114,7	98,3
Свинец	0,05	1,30	1,40	2,0	109,2	78,8
Медь	0,05	1,30	1,30	1,2	123,5	96,8
Свинец	0,05	0,75	0,90	6,0	110,0	61,8
Медь	0,05	0,85	0,90		134,0	82,8
Свинец	0,10	4,0	5,70	7,0	98,2	96,6
Свинец	0,10	2,90	5,70	15,3	104,1	91,8
Свинец	0,10	1,50	1,55	0,5	106,6	90,8
Свинец	0,10	1,20	1,25	2,1	108,1	86,4
Свинец	0,10	0,80	0,90	7,0	114,7	69,7
Свинец	0,20	4,0	5,40	0,5	99,3	101,8
Свинец	0,20	3,0	5,35	10,6	100,8	103,5
Свинец	0,20	1,60	1,85	1,0	115,9	85,2
Медь	0,20	1,50	1,85		120,3	96,7
Свинец	0,20	1,30	1,40	0,5	111,6	84,6
Медь	0,20	1,30	1,25		126,4	95,5
Свинец	0,20	1,10	1,10	2,0	111,5	85,8
Медь	0,20	1,10	1,20		133,4	97,2
Свинец	0,20	0,90	0,95	5,5	119,0	75,3
Свинец	0,20	0,65	0,65		132,3	53,6
Cd(NO ₃) ₂						
Платина	0,25	5,05	6,85	98,0	77,0	114,0
Платина	0,25	1,75	6,35		120,0	112,6
Платина	0,25	1,65	5,25	118,0	147,0	79,0
Платина	0,25	1,40	4,0	170,0	236,0	60,0
Платина	0,25	1,20	4,40	170,0	273,0	46,0

процессе электролиза замедляется и практически прекращается при значениях 1,2—1,4, хотя скорость восстановления NO_3^- -ионов при этом увеличивается. Резкое снижение BT_{Kpb} происходит при кислотности 0,30 н HNO_3 . Снижение BT_{Kpb} при увеличении концентрации кислоты в растворе и одновременное увеличение анодного выхода по току ($BT_{aPb} > 100\%$) в кислых растворах объясняется коррозией свинца. Сопоставление величин BT_{Cd} и BT_{Pb} при электролизе растворов нитрата кадмия и свинца показывает, что процесс коррозии кадмия в присутствии NO_3^- -ионов протекает более интенсивно. Это подтверждается результатами опытов по изучению саморастворения кадмия и свинца в азотнокислых растворах и без внешней поляриза-

ции. При замене свинцовой подложки на медную ВТК_{РЬ} возрастает.

В результате систематического изучения влияния ПАВ типа моющих и смачивающих средств найдены весьма эффективные добавки, позволяющие получать плотные мелкокристаллические осадки свинца из растворов нитрата. Этим положено начало разрешению вопроса о возможности применения азотнокислой соли в качестве электролита для электроосаждения металлов, в частности свинца [3, 4].

Анализ полученных результатов исследования влияния различных ПАВ показывает, что высокая поверхностная активность органического вещества является необходимым, но далеко не достаточным условием радикального улучшения структуры электролитически выделяемого свинца из растворов нитрата. Так, использование в качестве добавок первичных алкилсульфатов (альфия) и неионогенного ПАВ (превоцела) не дало положительных результатов. При увеличении концентрации альфии от 0,5 до 25,0% в азотнокислом электролите наблюдается слабое улучшающее действие этого ПАВ на характер свинцового покрытия, но осадок остается темным, матовым, крупнокристаллическим.

При взаимодействии ионов свинца с альфией образуется объемистый труднорастворимый осадок. Его количество зависит от отношения компонентов в системе $Pb(NO_3)_2 - HNO_3$ — альфия. В избытке альфии этот осадок растворяется. При электроосаждении свинца из этих растворов на катоде образуется двухслойный осадок: нижний слой блестящий, мелкокристаллический; верхний — налет порошка. Электролиз проходит с низким выходом свинца по току (60—65%) в случае применения платинового анода и повышается при использовании свинцового анода. В качестве электролита взят продукт взаимодействия ионов свинца с альфией. В этом случае на катоде свинец выделяется в виде рыхлых крупнокристаллических конгломератов, плохо связанных между собой и с поверхностью катода.

Для сравнения провели электроосаждение свинца из суспензий сульфата с добавками ПАВ. Для электролиза брали 0,5 г $PbSO_4$ в 100 мл 0,3 н HNO_3 . В качестве добавок использовали те же поверхностно-активные вещества, что и при электроосаждении свинца из растворов нитрата [5]. В отличие от нитрата свинца из суспензий сульфата плотные мелкокристаллические осадки свинца выделяются при добавлении неионогенных ПАВ-ДБ, ОС-20 и превоцела (табл. 2). Плотные мелкокристаллические осадки свинца из растворов азотнокислой соли выделяются при добавлении ионогенных поверхностно-активных веществ типа алкиларилсульфонатов — смачивателя НБ, диспергатора НФ и контакта Петрова [5].

Таблица 2

Влияние ПАВ на VT_{Kpb} . Продолжительность опыта 60 мин (опыты проводились с перемешиванием)

ПАВ, концентрация, %	Плотность тока, $a/d.m^2$	VT_{Kpb} , %	Характеристика осадка
ОС-20			
0,25	0,3	35,0	Светлый, серый, блестящий, равномерный
0,25	0,4	28,5	Серый, плотный налет порошка
0,50	0,5		" "
0,50	1,0		" "
ОП-7			
0,25—0,50	0,4—0,5	17—21	Серый, плотный, неравномерный, неоднородный
0,50	1,0	9,0	То же
ДБ			
0,25	1,0	5,0	Серый, налет порошка
0,50	1,0		" "
0,50	0,5	24,0	Серый, плотный, матовый
0,50	0,4	23,0	Светлосерый, блестящий
НБ			
1,0	0,6	44,0	Серый, плотный, верхний слой—порошкообразный
1,7	0,4	61,0	Серый, рыхлый
3,4	0,4	67,0	" "
Диспергатор НФ			
0,1—0,6	0,1—2,0		Серый, неоднородный, неравномерный, налет порошка
Контакт Петрова			
0,1—1,0	0,2—0,4	37,0	То же
Альфия			
0,35	0,6	11,5	Двухслойный: нижний — плотный, мелкокристаллический, блестящий, верхний — легко вытирающийся порошок
0,50	0,6	5,5	Темносерый, матовый
Превоцел			
0,50	0,6	11,0	Серый, мелкокристаллический, плотный
0,25	0,6	11,0	Светлосерый, мелкокристаллический

Необходимо отметить, что блестящие свинцовые пленки ($VT_{Kpb} = 1—2\%$) можно получить из суспензий сульфата в $0,3 \text{ н}$ H_2SO_4 с добавками альфии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий. Харьков. ИО «Вища школа», 1974, 142 с. Авт.: Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Г. В. Пенцова и др.
2. Влияние NO_3^- -ионов на электроосаждение меди. — «Вестн., Харьк. ун-та.

- Химия», 1975, вып. 6, с. 41—46. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др.
3. Грицан Д. Н., Шун Д. С. Электролитическое осаждение плотных осадков свинца из водных растворов нитрата и ацетата. — «Укр. хим. журн.», 1959, т. 25, вып. 2, с. 183—188.
 4. Пенцова Г. В. Исследование влияния дибutilнафталинсульфоната натрия на электроосаждение кадмия и свинца из растворов нитрата. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1973. 32 с.
 5. Электроосаждение свинца из растворов нитрата, содержащих анионные поверхностно-активные вещества. — В кн.: Исследования и производственные рекомендации в области электроосаждения металлов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1964, с. 59—69. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, С. И. Егорова и др.

УДК 537.363+541.18.047.6

С. Г. ТЕЛЕТОВ, канд. хим. наук

К ВОПРОСУ О ПРАВИЛАХ КОАГУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Накопленный экспериментальный материал в области исследования коагуляции гидрофобных зелей требовал обобщения, определения общих положений. Н. П. Песков в 1932 г. в своем фундаментальном труде по коллоидной химии [1] выразил общие положения в таком виде.

1. Все электролиты способны коагулировать лиофобные коллоиды.

2. Для того чтобы коагуляция началась, необходимо, чтобы концентрация электролита превысила некоторую минимальную величину, называемую «порогом коагуляции».

3. Коагулирующей частью электролита является один из его ионов, при этом порог коагуляции тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона (правило Шульце).

4. Коагулирующий ион всегда несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы и коагуляция наступает в тот момент, когда заряд частицы является равным нулю*, т. е. в изоэлектрическом пункте (правило Гарди).

5. Коагулированный коллоид всегда уносит с собою из раствора некоторую часть коагулировавшего его иона.

6. Различные ионы уносятся коагулирующимся коллоидом в эквивалентных друг другу количествах.

В те же годы И. И. Котюков [2] дал несколько отличную формулировку правил коагуляции [далее везде (П)] электролитами.

Отмечая, что прибавление электролитов «...в общем случае понижает устойчивость лиофобов», автор записывает (П) так:

* В учебнике 1940 г. издания и позднее [16] имеется уточнение: «когда дзета-потенциал частицы доведен до минимума, близкого (но не равного) нулю.

«На устойчивость лиофоба влияет ион противоположного заряда» (Гарди, 1900).

Чем выше валентность коагулирующего иона, тем ниже порог коагуляции (Шульце, 1882), т. е. ион, одинаково заряженный с коллоидом, не имеет никакого влияния или даже задерживает коагуляцию.

Коагулирующий ион связывается частицами посредством преимущественной его адсорбции, и коагулят всегда его содержит в том или ином количестве. Очевидно, чем лучше адсорбируется данный ион, тем он должен быть лучшим коагулятором».

Ранее [3] отмечалось, сколь широкое распространение получили (П) по Пескову. Большинство авторов (в двадцати учебных изданиях по коллоидной химии) пользуется этой формулировкой с малой вариацией. Это вызывает необходимость серьезного внимания к ее уточнению.

В первом пункте (П) слова «все электролиты» (иные авторы применяют «любые») часто дополнены подчеркиванием в «ничтожно малых», «очень малых» концентрациях, усиливая категоричность неточного положения. Нет разъяснения самому понятию «электролит», видимо, принимается, что это «сильный электролит». Фактически исследователи применяли электролиты различной силы, но, пожалуй, не обращали на это должного внимания.

Отметим, что в литературе по коагуляции уделяется недостаточное внимание учету ионной силы коагулирующего электролита, хотя влияние ионной силы четко определено зависимостью толщины диффузной оболочки от ее величины в выражении Дебая и Гюккеля.

С развитием исследований в области коагуляции выбор изучаемых коагуляторов становится разнообразнее, вместе с тем возникает диапазон ионной силы в применяемых растворах электролитов. Представило бы значительный интерес изучить влияние этого фактора, попытаться увязать значения величин коагулирующих концентраций электролитов с величинами ионной силы их растворов по аналогии с зависимостью между дзета-потенциалом и ионной силой в уравнении Эйлера и Корфа [23].

Даже имеющийся экспериментальный материал мог бы стать предметом такого рассмотрения, например, для группы ацетатов разнообразных металлов (5), вероятно, располагающей достаточно широким интервалом различной ионной силы в растворах. Влияние этих ацетатов на коагуляцию золь гидроксидов железа охватывает большой предел концентраций коагулирующих растворов: от значений 8—10 мМ/л (для щелочных и щелочно-земельных металлов), через рост величин (для кадмия, серебра, цинка и др.), до высоких значений 0,5·1500 мМ/л для

свинца и ртути) *. Ацетат меди, вплоть до насыщенного раствора (0,5-750 мМ/л) не вызывал видимых изменений устойчивости золя.

Обзор литературы позволил выявить [3, 6] подобные случаи высоких коагулирующих концентраций и отдельные факты отсутствия коагулирующего действия у некоторых солей. Это всегда не сильные электролиты. Так, ряд авторов рассматривают комплексообразование в растворах, например ацетата меди [7], другие — просто считают, что это электролит типа I—I, в виде комплекса — $\text{CuAc}^+ \text{Ac}^-$ [8].

Необходимо напомнить требование В. Оствальда учитывать величины активностей электролитов. Известно, как переход от концентраций к активности существенно снижал, например, значение эффекта антагонизма, привыкания в исследованиях Крюта.

Ацетаты щелочных металлов, имеющие практически одинаковую ионную силу растворов, проявили закономерную последовательность коагулирующего влияния, симбатную величинам их коэффициентов активностей [5]. Есть основания допустить аналогичную последовательность для ацетатов щелочно-земельных металлов. Отсутствие для них данных по величинам коэффициентов активностей не позволяет это утверждать категорически.

Все эти факты находятся в таком противоречии с первым пунктом, что становится непонятным, как вообще могла возникнуть подобная формулировка. Тем более, что еще Д. И. Менделеев подчеркивал способность коллоидов коагулировать от малейших количеств разных (но не всяких) солей, кислот и оснований» [9]. Там же указывалось на случай отсутствия коагуляции гидрозоля окиси железа солями ртути (по исследованию Думанского).

Вероятно, неприемлемость такого вывода («все») не позволило внести такое утверждение в (П) Котюкову и некоторым другим авторам [9—14] или вызвало более осторожную форму изложения [15, 29]. Естественно, исключение слова «все» из (П) более правильно, но по сути конкретного решения вопроса не означает.

Неизменной частью большинства вариантов (П) были и остаются те пункты, которые констатируют: коагулирующая часть электролита — ион — по знаку противоположна заряженной коллоидной частице (грануле), порог коагуляции тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона, коагулирующий ион адсорбируется коагулированной им коллоидной фазой.

* Такие высокие значения концентраций вызывают, правда, сомнение в истинности коагуляции в настоящем смысле этого термина в наблюдаемом нарушении устойчивости системы.

Это те положения, которые основываются на правилах Шульце и Гарди.

Правила Шульце можно считать первым приближением в оценке зависимости порога коагуляции от валентности коагулирующих ионов, которое получило обоснование и количественное уточнение в теории Дерягина, в виде члена Z^6 [23].

Формулировка первого из отмеченных пунктов практически идентична в различных (П). Ряд авторов начинает (П) этим положением [12—14]. Второе положение наиболее обстоятельно дано у Пескова *, оно расширено введением понятия порога коагуляции, определяющего начало коагуляции **. Наконец, последнему положению (П) [см. начало статьи] отведено в формулировке Пескова два пункта. Также несколько шире, чем у других, это положение дано у Котюкова. В дальнейшем [16] и у многочисленных авторов, придерживающихся (П) по Пескову, последний пункт отпал. Как известно, устанавливаемая ранее эквивалентность обменов ионов при коагуляции [17] оспаривалась [18]. Вопрос этот в свое время приобрел остродискуссионный характер [17, 19]. Позже появилась попытка усреднить остроту крайних позиций [20], но, пожалуй, и после цикла новых работ [21] не все спорные вопросы получили исчерпывающее разрешение. Нужно отметить, что в некоторых (П) третье положение не включается [13, 14, 22], а других — лишь подразумевается в тексте (П) правил [10—12].

В большинстве приводимых в учебной литературе (П) рассмотрено влияние коагулирующего иона без учета возможного влияния иона, ему сопутствующего (из многочисленных терминов, по примеру Пескова, будем пользоваться именно этим [3]). И хотя в (П), по Пескову, сопутствующим ионам не нашлось места, этому вопросу автором уделено серьезное внимание [1]. Развитые им представления о сопутствующих ионах, их роли в процессах коагуляции представляют большой интерес и можно только досадовать, что они не получили освещения в последующих [25], а также в современных учебниках [31, 33], кроме книги С. С. Воюцкого [32] *. Песков четко определяет: «Активность коагулирующего иона заметно меняется с природой иона, ему сопутствующего».

Только в (П) у Котюкова упоминается возможное влияние этого иона, как «задерживающего коагуляцию». У Жукова [12] этот вопрос находит отражение в (П), как подразумевающийся в духе Оствальда — доминирующее и «побочное» влияние

* Ни в одном из (П), даже у Пескова не упоминается, что величина порога коагуляции несколько зависит от концентрации золя.

** По нашим наблюдениям для гидроокиси железа вместо «порога» возникает зона, имеющая «интервал обратимости», при добавлении новых порций золя.

* Этот вопрос включен в рассмотрение в новом издании книги.

ионов электролита. Я. С. Пржеборовский [22] отмечает: «ион одного знака заряда с гранулой почти не влияет на коагуляцию». Возникшее обстоятельство, по-видимому, можно объяснить двумя причинами. Во-первых, исследователи довольно часто констатировали малость влияния сопутствующих ионов. Это происходило во всех тех случаях, когда сопутствующие ионы имели конфигурацию оболочек инертных газов, следовательно, обладали малой адсорбционной тенденцией. В таком случае электролит-коагулятор в целом должен быть отнесен к сильным электролитам. Кроме того заметную роль должна играть индифферентность ионов к коллоидной фазе. В тех же случаях, когда сопутствующие ионы одновременно являлись и потенциалоопределяющими, всегда обнаруживалось громадное возрастание величин порога коагуляции [3]. Этот факт воспринимался как исключение, хотя его можно рассматривать в плане различной силы влияния разнообразных сопутствующих ионов.

Во-вторых, оказывал влияние своеобразный психологический барьер, который не позволял представить себе «посадку» ионов на одноименно заряженной поверхности. К тому же понятие «адсорбционный потенциал иона», по Штерну, только появилось и не было тенденции распространить его и на сопутствующие ионы.

Большой фактический материал о сопутствующих ионах продолжает пополняться. В отдельных случаях гетерокоагуляции [23] теория Дерягина предусматривает (когда различие природы частиц может изменить характер взаимодействия для молекулярных сил и электрических) возможность изменения соотношения в «доминирующем» и «побочном» влиянии. При возникшей «анархии» может произойти даже обмен ролей для ионов — партнеров в электролите.

Рассмотренное вызывает необходимость включения соответствующего пункта в (П), что и было сделано Цюрупой [14], хотя положение о сопутствующих ионах имелось еще в книге Пескова и включалось в (П) Котюковым [2].

При ясно намечающейся необходимости переработки (П), вероятно, полезно учесть некоторые особенности иных формулировок. Так, в (П) у Пржеборовского [22]* в трех пунктах рассмотрена зависимость величины порога коагуляции от валентности коагулирующих ионов. Жуков [12] подчеркивает влияние валентности активного иона на электрофоретическую скорость или электроосмотический перенос. Особое внимание уделено ионам специфического влияния H^+ и OH^- , органическим ионам, оказывающим более сильное действие, чем это отвечает их валентности, а также многовалентным неорганическим

* Автор применил слово мицелла, имея в виду заряженную частицу. Такое явно неточное применение термина повторяется в литературе.

ким и тем органическим ионам, которые способны вызвать перезарядку.

Эти вопросы имеют особое значение в практике применения коагулянтов при очистке вод [24], что оправдывает включение их в (П).

Отличие в подходе Каблукова, Гапона, Гриндаля [11] выражается в освещении пунктов (П) в духе происходящих при коагуляции адсорбционных взаимодействий. Рабинерсон [10] приводит формулировку Фрейндлиха, с его уравнением и общей изотермой, за исключением упоминания о ионах специфической адсорбируемости. Понижение заряда частицы связывается с адсорбцией и нейтрализацией, производимой коагулирующими ионами. Здесь не охватывается современный уровень знания и известный подход рассматривающий две стадии процесса [15—29]. Шелудко [13] пункты (П) связывает с величиной дзета-потенциала. Это не отвечает положению из теории Дерягина, по которой значение величины потенциала, как характеристики степени устойчивости, закономерно лишь для слабозаряженных зелей.

Ряд авторов, не выделяя в пункты основные положения, определяющие сущность (П), излагают их в тексте [15, 25—28]. Нам представляется, что четкое определение в виде (П) является полезным и необходимым для изучающих. Учитывая современный подход, расширяющий границы распространения коллоидно-химических свойств [30], диапазон степени дисперсности, можно ожидать расширения и применимости (П) не только к типично коллоидным объектам.

Наконец, формулировка Цюрупы, представляющая наиболее современное изложение правил коагуляции гласит.

1. Коагуляцию вызывает ион, заряженный противоположно частице золя.

2. Чем больше валентность иона, тем меньше порог коагуляции.

3. Ионы разной валентности вызывают различный коагуляционный эффект по отношению к данному золю; на степень коагуляции влияет не только заряд, но и природа коагулирующего иона.

4. На величине порога коагуляции отражается также природа иона, сопутствующего коагулирующему.

Данная формулировка лишена традиционных для (П), отмеченных выше недостатков, строга и компактна, акцентирует влияние природы обоих ионов электролита-коагулятора. Однако, по нашему мнению, она воспринимается с удовлетворением как совершенствование и уточнение ранее общепринятого изложения. Методически для изучающего предмет более эффективна развернутая формулировка (П) по Пескову. Нам представляется дальнейшее совершенствование (П) в удачном сочетани-

нии именно этих двух, а может быть с учетом особенностей (П) формулировок и других авторов.

В настоящей статье мы не рассматривали принципиальные возможности включения в (П) основных положений из теории, именуемой ныне теорией ДЛФО [31] (Дерягина — Ландау — Фервая — Овербека).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Песков Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки. М., Госхимиздат, 1932. 434 с.
2. Котюков И. И. Физическая химия. Изд. 2-е. Т. II. Коллоидная химия. Томск, 1933. 1139 с.
3. Телетов С. Г. К изложению вопроса о сопутствующих ионах электролита-коагулятора в курсе коллоидной химии. — В кн.: Вопросы методологии и методики преподавания в высшей школе. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, с. 88—98.
4. Оствальд В. — «Успехи химии», 1940, № 9, с. 969—989.
5. Телетов С. Г. — «Коллоидн. журн.», 1959, № 21, с. 102—107.
6. Телетов С. Г. Особенности коагуляции гидрозольа окиси железа. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Киев, 1963. 27 с.
7. Pedersen R. S. The complex formation between cupric and acetate ions. Kobenhavn, 1945. 120 p.
8. Doucet V. et Cognias K. Comptes rendus hebdomadaires des séances l'Académie des Sciences, t. 240. Paris, 1955, p. 986, 1616.
9. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 13-е. Т. II. М., Госхимиздат, 1947. 458 с.
10. Рабинерсон А. И. Проблемы коллоидной химии. Л., «Химтеорет», 1937. 380 с.
11. Каблуков И. А., Гапон Е. Н., Гриндель М. А. Физическая и коллоидная химия. М., «Сельхозгиз», 1949. 411 с.
12. Жуков И. И. Коллоидная химия. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1949. 90 с.
13. Шелудко А. Коллоидная химия. М., ИЛ, 1960. 135 с.
14. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1963. 44 с.
15. Липатов С. М. Физико-химия коллоидов. М., Госхимиздат, 1948. 240 с.
16. Песков Н. П., Александрова Е. М. Курс коллоидной химии. М., Госхимиздат, 1948. 213 с.
17. Рабинович А. И. Устойчивость коллоидных систем. — «Успехи химии», 1941, с. № 10, с. 26—50.
18. Каргин В. А. — «Журн. физ. химия», 1933, № 4, с. 594—602.
19. Крестинская В. Н. — «Журн. общей химии», 1943, № 13, с. 781—789. Крестинская В. Н. Адсорбция сернокислого серебра осадками и гелями. Крестинская В. Н., Хакимов З. В. — «Журн. общей химии», 1944, т. 14, с. 70—75 и с. 129—135.
20. Черникова Т. Н., Гапон Е. Н. Распределение электролитов между твердой и жидкой фазами. — «Коллоидный журн.», 1949, т. 11, с. 120—126.
21. Дмитренко О. И., Каргин В. А., Рябинина А. И. О молекулярном поглощении слоем серебра гидроокисного железа. — «Коллоидный журн.», 1951, т. 13, с. 1—10. Дмитренко О. И., Павлова П. А. Связанные воды тонкодисперсными осадками. Т. 22, с. 154—158. Дмитренко О. И., Рябинина А. И. Обращение адсорбции электролита. 1961, т. 23, с. 54—66. Дмитренко О. И. Молекулярная сорбция солей серебра на ферра-алюмокремниевых смешанных гелях. Дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. 1940. 350 с.

22. Пржеборовский Я. С. Введение в физическую и коллоидную химию. М., Медгиз, 1938. 282 с.
23. Телетов С. Г. К вопросу устойчивости коллоидных систем. Физическая теория устойчивости и коагуляции лиофобных суспензий и золей. Б. В. Дерягина (пособие). Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1970. 85 с.
24. Гамер П., Джексон Д., Серетти И. Очистка воды для промышленных предприятий. М., ИЛ, 1968. 303 с.
25. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1961. 265 с.
26. Писаренко А. П., Попелова К. А., Яковлева А. Г. Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1963. 280 с.
27. Наумов В. Химия коллоидов. Л., Госхимиздат, 1932. 532 с.
28. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. М., ИЛ, 1955. 538 с.
29. Думанский А. П. Учение о коллоидах. М., Госхимиздат, 1948. 410 с.
30. Александрова Е. М. Методическое указание по коллоидной химии. М., Изд. МХТИ, 1969. 51 с.
31. Sonntag H., Strenge K. Koagulation und Stabilität dispeser Systeme. Berlin, 1970, S. 64.
32. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1975. 512 с.
33. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., «Химия», 1974. 351 с.

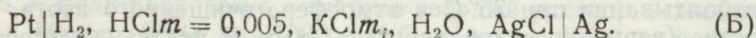
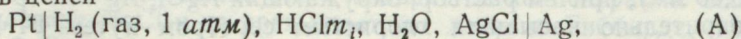
УДК 543.134.5+541.123.21

А. З. КАФТАНОВ, В. Н. ПОДНОС

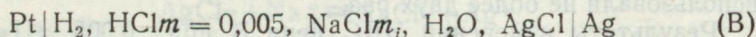
ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПЕЙ БЕЗ ПЕРЕНОСА. ПАРАМЕТРЫ ЦЕПИ

$Pt|H_2, HCl\ m=0,005, NaCl\ m_i, H_2O, AgCl|Ag$ ПРИ 25°C

В [1, 2] приведены результаты совокупного измерения параметров цепей



Электродвижущая сила (ЭДС) цепи



выражается уравнением

$$E_i = E^0 - k \lg m_{HCl} - 2k \lg \gamma_{\pm}, \quad (1)$$

где m_i — известные начальные моляльности и $k = RT/F \ln 10$.

Полагая

$$E_i + k \lg m_{HCl} = E'_i, \quad (2)$$

запишем, как и в работах [1, 2]:

$$E'_i = E^0 + 2k a I_i^{1/2} (1 + b a I_i^{1/2})^{-1}. \quad (3)$$

После линеаризации (3) параметры E^0 , a , b рассчитывали методом наименьших квадратов (МНК). При известных значениях E^0 , a , b выражение (3) позволяет вычислить E'_i или $\lg \gamma_{\pm}$ при любой ионной силе I на фоне NaCl.

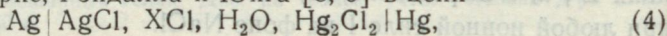
Электродвижущие силы цепи (В) при $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$; $m_H = 5,010 \cdot 10^{-3} = \text{const}$ для позиций 2—20

i	$I_C = C_{Cl}$	$I_m = m_{Cl}$	n	$s_E^2 \times 10^{10}$	$\bar{E} \pm \epsilon_{0,95}$
1	0,0050	0,00500	69	1,800	0,49840 \pm 0,0 ₄ 3
2	0,0100	0,01002	18	10,77	0,48188 \pm 0,0 ₄ 7
3	0,0500	0,05016	12	9,566	0,44518 \pm 0,0 ₄ 7
4	0,1000	0,10039	6	3,137	0,42984 \pm 0,0 ₄ 4
5	0,1500	0,15072	6	79,00	0,42085 \pm 0,0 ₃ 2
6	0,2000	0,20118	6	4,100	0,41449 \pm 0,0 ₅ 5
7	0,2500	0,25162	6	9,859	0,40938 \pm 0,0 ₄ 8
8	0,3500	0,35234	6	13,68	0,40147 \pm 0,0 ₄ 9
9	0,4000	0,40436	6	5,05	0,39812 \pm 0,0 ₄ 6
10	0,4500	0,45536	6	9,613	0,39517 \pm 0,0 ₄ 8
11	0,5000	0,50570	6	7,815	0,39250 \pm 0,0 ₄ 7
12	0,6000	0,60797	6	9,763	0,38765 \pm 0,0 ₄ 8
13	0,8500	0,86644	6	13,85	0,3776 \pm 0,0 ₃ 1
14	1,0000	1,0213	6	6,46	0,37258 \pm 0,0 ₄ 6
15	1,2000	1,2306	6	3,68	0,36638 \pm 0,0 ₄ 5
16	1,6000	1,6536	6	25,08	0,3555 \pm 0,0 ₃ 2
17	1,8000	1,8689	6	3,48	0,35056 \pm 0,0 ₄ 5
18	2,0000	2,0839	6	12,75	0,34584 \pm 0,0 ₄ 9
19	2,5000	2,6390	6	23,87	0,3346 \pm 0,0 ₃ 1
20	3,0000	3,2024	8	60,16	0,3241 \pm 0,0 ₃ 2

Техника измерений дана в [1, 3]. Очистку и контроль фоновой соли (NaCl) производили по методикам [3—6]. Электроды цепи В располагались в сосуде с капилляром типа [1] (диаметр 0,02—0,03 мм), причем раствор, окружающий AgCl, Ag-электрод, предварительно насыщали хлористым серебром путем 24-часового взбалтывания при 25°С в атмосфере очищенного азота. Равновесие (вернее, псевдоравновесие) цепи В устанавливалось от 40 до 120 минут. В растворах хлористого натрия AgCl, Ag-электроды использовали не более двух раз.

Результаты измерений ЭДС цепи В при $0,005 \leq I \leq 3,000$ приведены в табл. 1 в виде интервальных значений, рассчитанных для n измерений с надежностью $\alpha=0,95$ [7], а также на рисунке. Результаты совокупного расчета стандартного потенциала E^0 и параметров формулы Дебая-Хюккеля для цепи В сопоставляли со значениями соответствующих параметров для цепей А и Б [1, 2] (табл. 2).

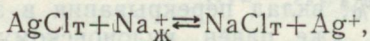
Очевидно, что величина E^0 действительно сохраняет постоянное значение на широком интервале ионных сил и концентраций и является основной характеристикой электродной пары и электродной реакции. И так как значения E^0 цепей А и Б практически совпадают, их межфазные равновесия, по-видимому, одинаковы при $0,001 \leq I \leq 3,00$, что согласуется с измерениями Герке, Рэндалла и Юнга [8, 9] в цепи



Параметры цепей А, Б и В ($0,001 \leq i < 3,00$, формула (3), МНК)

Цепь	А	Б	В
k	12	29	17
$10^{10} \times s_{E^0}^2$	0,309	1,80	4,973
$10^3 \times s_a^2$	8,95	9,08	0,202
$10^5 \times s_b^2$	0,367	0,262	0,02502
$10^9 \times s_{\gamma_{\pm}}^2$	15,2	15,0	0,354
$\overline{E^0}$	0,22233	0,22238	0,22232
\overline{a}	4,1	4,7	3,96
\overline{b}	-0,125	-0,065	-0,0977
$\overline{\gamma_{\pm}}$	0,9042	0,9046	0,9032

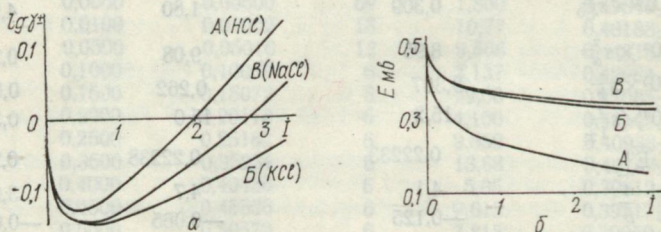
где $x \equiv \text{Na}^+$ и ЭДС не зависит от концентрации хлорида вплоть до 15 мол. л⁻¹. Однако в случае $x \equiv \text{Na}^+$ Гиббард [10] отметил изменение ЭДС цепи (4), не превышающее, впрочем, 0,3 мВ при $I \leq 3$, что соответствует 0,002 логарифмической единицы. Это смещение почти не выходит за пределы случайной погрешности измерения γ_{\pm} по методу ЭДС [3]. Рентгено-диффрактометрическим методом Гиббард установил, что при встряхивании в течение 72 ч мелкодисперсного AgCl с 4-6-моляльными растворами NaCl образуется твердая фаза AgCl—NaCl, в которой молярное содержание NaCl зависит от концентрации водного раствора NaCl и не превышает, по данным Гиббарда, 1% при $I \leq 3$. Если равновесие в системе твердый раствор — жидкий раствор ($m_{\text{NaCl}} = 6,144$ мол/1000 г H₂O, $\gamma_{\pm \text{NaCl}} = 1,0004$) оценивать приближенно с помощью произведений растворимости как



где $P_{\text{AgCl}} P_{\text{NaCl}}^{-1} = 2,64 \cdot 10^{-12}$, то равновесие представляется сильно смещенным влево. Свойства твердых растворов AgCl—NaCl подробно исследуются Назаровым [11]. Весьма вероятно, что образование твердого раствора при взаимодействии твердой фазы AgCl с водным раствором NaCl в сильной мере определяется стерическими (солеватация) и кинетическими факторами. По-видимому, в условиях наших измерений, которые значительно отличаются от условий [10], флюктуации потенциала AgCl, Ag-электрода превышают дрейф потенциала за счет медленного образования твердого раствора (табл. 2).

Кривые зависимости $\lg \gamma_{\pm}(\text{HCl})$ от ионной силы на фоне HCl, NaCl, KCl (рисунок) расходятся уже при 0,1, в то время как E^0 остается постоянным. Порядок расположения кривых соответствует порядку расположения фоновых катионов H⁺,

Na^+ и K^+ в таблице Менделеева, т. е. порядку возрастания их собственных эффективных радиусов и уменьшению напряженности ионного поля, а также порядку изменения структуры ионных косфер [12]. Кривые $\lg \gamma_{\pm}$ — I разделяет взаимодействие катионных косфер. Значение I_{\min} , абсциссы минимума кривой, возрастает с увеличением кристаллохимического радиуса фо-



Зависимость ЭДС цепей $\lg \gamma_{\pm}$ (а) и А—В (б) от ионной силы раствора I.

нового катиона, а коэффициент активности уменьшается. В разбавленном растворе взаимодействие ионных косфер есть дальнее кулоновское взаимодействие, которое ведет ко взаимному уменьшению ионных коэффициентов активности с возрастанием ионной силы на отрезке $[0,001; I_{\min}]$; но уже при $I=0,001$ значение члена bI выходит за пределы случайной ошибки измерения, а нарастающее взаимодействие косферы протона (или H_3O^+) с более-менее деструктурированными косферами Cl^- , K^+ и гидрофильными упорядоченными косферами протона и Na^+ -иона, как следует из теории Гэрни—Фрэнка, имеет обратный эффект и отражается во взаимном увеличении γ_i . Точки пересечения кривых с осью абсцисс сдвигаются вправо; они лежат в критической области [13], где доля перекрывающихся косфер достигает 100%, вклад перекрывания в значение коэффициента активности уже равен кулоновскому вкладу и сам коэффициент активности становится равным единице.

Автор благодарит Н. П. Комаря и В. Н. Колесникова за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарь Н. П., Кафтамов А. З. О параметрах цепи без переноса.— «Журн. аналит. химии», 1971, т. 26, с. 2086—2089.
2. Комарь Н. П., Кафтамов А. З., Дунай Б. И. Измерение E° и $\lg \gamma_{\pm}$ соляной кислоты на фоне хлорида калия в цепи без переноса.— «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 1177—1179.
3. Кафтамов А. З. Стандартизация рН-метрических измерений. Кандидатская диссертация. Харьков, ИО «Вища школа», 1974. 130 с.
4. Pinching G. D., Bates R. G. I. Res. Nat. Bur. Standards, 1946, vol. 37, p. 311—315.
5. Hahn T. L., I. Amer. Chem. Soc., 1935, vol. 57, p. 2537—2543.

6. «Тр. ин-тов Гос. ком. стандартов. Сер. физ.-хим.», 1963, вып. 68, (128). Авт.: В. В. Александров, Л. В. Врублевская, Д. К. Коллеров и др.
7. Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М., «Наука», 1965. 511 с.
8. Gerke R. H. IACS, 1922, vol. 44, p. 1684—1686.
9. Randall M., Young L. E. JACS, 1927, vol. 50, p. 989—996.
10. Gibbard H. F. I. Electrochem. Soc. 1973, vol. 120, N 5, p. 624—627.
11. Назаров А. А. Термодинамические свойства твердых растворов AgCl—NaCl.—«Журн. физ. химия», 1965, т. 39, № 6, с. 1451—1457.
12. Gurney R. W. Ionic process in solution. N. Y., L., Mc. Graw—Hill Book Company, I пс. 1953, 350 p.
13. Sotoh T., J. Phys. Soc. Japan, 1960, vol. 15, p. 1134—1145, 1658—1667.

УДК 543:620.1

Ю. М. ХОРОШЕВСКИЙ, канд. хим. наук,
Г. С. ЗАСЛАВСКАЯ, канд. хим. наук

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОСТИ СОЛЕЙ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ

Методы количественного определения кислотно-основных примесей описаны в ряде работ [1—4]. Мы предлагаем новую модификацию метода, описанного в [4]. Он основан на рН-метрическом титровании растворов слабой кислоты HA (pK ~ 7) растворами NaOH на фоне исследуемой соли ХУ. Х⁺-катион сильного основания, У⁻-анион сильной кислоты. При условии нейтральности ХУ и выполнении условий, изложенных в [4], разность рН между точками *k* и *i* на кривой титрования рассчитываем по уравнению [4]:

$$\Delta pH_0 = pH_k - pH_i = \lg \frac{(A\overset{\circ}{v} - X\omega_i)\omega_k}{(A\overset{\circ}{v} - X\omega_k)\omega_i}, \quad (1)$$

где $\overset{\circ}{v}$ — объем *A* молярного раствора кислоты HA, взятый для титрования; ω_i и ω_k — объемы *X* молярного раствора NaOH, добавленного в соответствующих точках. Присутствие в исследуемой соли кислотных или основных примесей приводит к расхождению между ΔpH_0 и $\Delta pH_{\text{экс}}$, измеренным экспериментально. Количественное определение примесей проводилось по экспериментальному калибровочному графику зависимости ΔpH от количества искусственно вводимых в исследуемую соль примесей. В отличие от [4] здесь предлагается расчетный способ построения калибровочного графика. В присутствии сильного основания в исследуемой соли уравнение (1) имеет вид

$$\Delta pH_i = \lg \frac{(A\overset{\circ}{v} - X\omega_i - xv_i)(X\omega_k + xv_k)}{(A\overset{\circ}{v} - X\omega_k - xv_k)(X\omega_i + xv_i)}, \quad (2)$$

а в присутствии сильной кислоты

$$\Delta p H_t = \lg \frac{(A\overset{\circ}{v} - Xw_i + yv_i)(Xw_k - yv_k)}{(A\overset{\circ}{v} - Xw_k + yv_k)(Xw_i - yv_i)}, \quad (3)$$

где $v_i = \overset{\circ}{v} + w_i$, $v_k = \overset{\circ}{v} + w_k$, x , y — концентрации соответствующих примесей (в мол/л).

Задавая разные x и y , по (1) — (3) строим график зависимости $\Delta p H_t = f(x, y)$, не прибегая к эксперименту, как это делалось в [4]. Следует отметить, что в данном случае строится график зависимости $\Delta p H_t$ от аналитической концентрации (мол/л), а не от количества искусственно вводимой примеси на моль соли, как в [4]. Очевидно, что x и y необходимо задать так, чтобы получить несколько значений $\Delta p H_t > \Delta p H_{\text{экс}}$ и несколько значений $\Delta p H_t < \Delta p H_{\text{экс}}$. Перпендикуляр, опущенный из точки $\Delta p H_{\text{экс}}$ на ось абсцисс, показывает концентрацию примеси в исследуемом растворе. Зная концентрацию соли в этом растворе, легко перейти к обычно используемой и более удобной концентрации примеси в молях на моль ХУ. Экспериментальная часть исследования при таком варианте решения задачи сводится к трем-четырем измерениям $\Delta p H_{\text{экс}}$. Техника и условия эксперимента (выбор А, X, w_i , w_k и концентрация ХУ) остаются такими же, как в [4]. Здесь измеряются $\Delta p H$, а не рН, что дает возможность практически исключить влияние диффузионного и асимметрического потенциалов на точность измерений.

Совпадение в пределах ошибки эксперимента значения $\Delta p H_t$, рассчитанного по (1) — (3) и измеренного экспериментально (табл. 1, 2), позволяет убедиться в правильности измерения $\Delta p H$ в наших условиях и возможности измерения $\Delta p H$ с необходимой точностью ($\pm 0,003$ ед. рН), а также подтвердить предположение о том, что исследуемые соли в качестве примесей содержат именно сильную кислоту или сильное основание. В противном случае $\Delta p H_t$ рассчитанные и экспериментальные совпадать не должны.

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные значения $\Delta p H_t$ при разных $C_{\text{хон}}$ и $C_{\text{ну}}$ (ХУ — NaCl; $C_{\text{NaCl}} = 3,0$ моль/л; $A = 9,616 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $X = 9,404 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\overset{\circ}{v} = 25,0$ мл; $w_i = 4,0$ мл; $w_k = 8,0$ мл)

$\Delta p H$	$C_{\text{хон}} \cdot 10^5$ моль/л			$C_{\text{ну}} \cdot 10^5$ моль/л		
	5,88	2,63	0,67	0,00	0,64	7,16
$\Delta p H_t$ по (1) — (3)	0,371	0,381	0,388	0,390	0,392	0,421
$\Delta p H_t$ экспериментальное	0,368	0,378	0,388		0,392	0,420

Расчетные и экспериментальные значения ΔpH_t при разных $C_{\text{ХОИ}}$ и $C_{\text{НУ}}$
 (XV — KCl; $C_{\text{KCl}}=3,0$ моль/л; $A=9,616 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $X=9,320 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $v=25,0$ мл; $w_i=4,0$ мл; $w_R=12,0$ мл)

ΔpH_t	$C_{\text{ХОИ}} \cdot 10^5$ моль/моль			$C_{\text{НУ}} \cdot 10^5$ моль/моль		
	6,60	3,03	0,125	0,00	1,49	9,64

ΔpH_t по (1)—(3)	0,654	0,665	0,675	0,676	0,701	0,729
ΔpH_t экспериментальное	0,651	0,663	0,675		0,701	0,729

Новая методика повышает точность и понижает трудоемкость метода определения нейтральности солей, основанного на рН-метрическом изучении свойств слабых кислот на фоне этих солей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pinching G., Bates R. Purification by Sodium Chloride and Potassium Chloride for Use in Electrochemical Work. «J. Res. NBS», 1946, vol. 37, N 5, p. 311—315.
2. Ciavatta L. Potentiometric Purity Control of Solt Media for Equilibrium Studies. «Arkiv Kemi», 1963, vol. 20, N 5, p. 417—435.
3. Науменко В. А., Старченко А. В., Комарь Н. П. Оценка нейтральности солей типа XV.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 7, Харьков, 1972, с. 160—163.
4. Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С. Определение нейтральности солей.— «Журн. аналит. химии», 1973, т. 28, № 7, с. 1262—1265.

УДК 543—4:541.49:542.61:546.561

В. М. СКОРОБОГАТОВ,
 Л. П. АДАМОВИЧ, д-р хим. наук,
 А. Л. ГЕРШУНС, канд. хим. наук

ЭКСТРАКЦИЯ $\text{Cu}(1)$ -КОМПЛЕКСА 2,2-ДИХИНОЛИЛА В ПРИСУТСТВИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

2,2'-Дихинолил, предложенный Хостом [1, 2] и включенный в рациональный ассортимент [3], является специфичным, но сравнительно малочувствительным реагентом для экстракционно-фотометрического определения меди. Чувствительность определения в видимой области можно значительно повысить, если экстрагировать катионный хелат в присутствии сульфоталеиновых красителей [4, 5]. Полезно использовать для тех же целей широко распространенные азокрасители, содержащие одну сульфогруппу и способные поэтому к образованию однозарядных окрашенных анионов. Подобные способы повышения чувствительности, включающие применение некоторых азокрасителей, предложены для определения железа с 1,10-фенантро-

лином [6—8], меди с 6,7-диметил-2,3-ди(2-пиридил)-хиноксалином [9], олова с 8-оксихинолином [10].

В эксперименте использовали метиловый оранжевый (МО), метаниловый желтый (МЖ) и тропеолин ОО (ТП) азокрасители, которые сами по себе не являются комплексообразователями. Применение тропеолинов О и ООО нежелательно, поскольку имеются сведения [11, 12] об образовании ими комплексов с ионами Ti, Zr, Ni и Th. Попытка использовать краситель бензиловый оранжевый, который в предварительных опытах дал хорошие результаты, не привела к успеху, так как в условиях нашего эксперимента бензиловый оранжевый высаливался и флотировался на границе раздела фаз. Лучшим экстрагентом оказался 1,2-дихлорэтан.

Для приготовления растворов использовали $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации х. ч., дополнительно очищенную по методике [13] и сохранявшуюся в условиях, обеспечивающих постоянство состава. Красители очищали двукратной перекристаллизацией из воды, чистоту их контролировали спектрофотометрически. Использовали универсальные либо фосфатные буферные растворы. Растворы 2,2'-дихинолила (ДХ) в дихлорэтане готовили по точным навескам препарата х. ч., растворитель очищали по методике [14]. Постоянство ионной силы обеспечивали введением в водную фазу раствора Na_2SO_4 х. ч. до общей концентрации 0,3 М. Объемы водной и органической фаз были одинаковы. Для восстановления $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I})$ применяли аскорбиновую кислоту, поскольку использование гидроксилamina приводило к существенному уменьшению оптической плотности экстрактов, что связано, по-видимому, с комплексообразованием между гидроксилamiном и медью [15]. Опыты вели при температуре $25 \pm 1^\circ$. Методика работы и аппаратура описаны в [5].

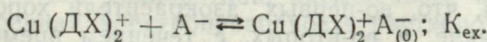
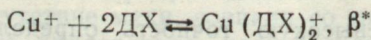
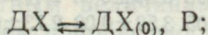
Оптимальные интервалы рН экстракции определены при 10-кратных избытках ДХ и соответствующего красителя (табл. 1). Соотношение $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+ : \text{А}$, где А — краситель, установлено методами изоляриных серий и по кривым насыщения. Оказалось, что с одним катионом хелата экстрагируется один анион красителя. Горизонтальные участки кривых насыщения использовали для расчета молярных коэффициентов погашения ϵ . Значения ϵ_{max} , обработанные с применением критерия Стьюдента при $\alpha = 0,95$, приведены в табл. 1. Спектры поглощения экстрактов, полученные при использовании различных красителей, подобны, поэтому на рис. 1 приведены результаты для одного из красителей — ТП. Были сняты спектры поглощения водных растворов красителей и спектр перхлората $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+$, соответствующие кривые приведены на рис. 1.

В видимой области спектра $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+ \text{А}^-$ имеются две полосы, одна из которых с $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$ полностью совпадает с по-

лосой поглощения водного раствора красителя с той лишь разницей, что она сдвинута в область меньших длин волн ($\Delta\lambda \approx 50$ нм). Поскольку спектры поглощения азокрасителей сильно зависят от природы органического растворителя [16], то можно приписать наблюдаемый сдвиг влиянию дихлорэтана. Дополнительные опыты по экстракции дихлорэтаном анионов красителей с катионом тетраэтиламмония показали, что в этом случае единственная полоса поглощения красителя в видимой области полностью совпадает со второй полосой поглощения красителя, экстрагированного с катионом $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+$ (рис. 1). Таким образом, кривая поглощения $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+ \text{А}^-$ фактически получена в результате алгебраического сложения кривых поглощения катиона $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+$ и аниона А^- . По мнению Берендса [17], факты такого рода свидетельствуют о значительной диссоциации ионной пары на ионы $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+$ и А^- . Употребление термина «тройной комплекс» [7, 9] по отношению к такого рода соединениям, на наш взгляд, мало обосновано.

Обсуждаемые красители не образуют комплексы с изученными в цитируемых работах ионами металлов и, таким образом, полученные комплексы не носят характера тройных, в которых возможна конкуренция между лигандами. Действительно, величины констант ассоциации комплекса $\text{Cu}(\text{2,9-диметил-1, 10-фентантролин})_2^+ \text{СлО}_4^-$, весьма схожего с изученными нами соединениями, в различных растворителях колеблются в пределах 0— 10^2 [18—20]. По-видимому, для характеристики соединений этого типа более уместен термин «ионная пара», которым мы будем в дальнейшем пользоваться.

Предположим, что в рассматриваемой системе устанавливаются следующие равновесия в нейтральной среде*:



И далее, возможно,

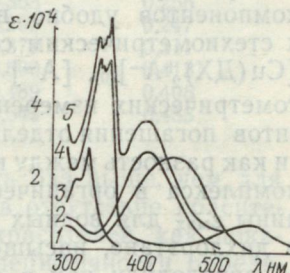
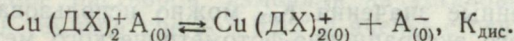
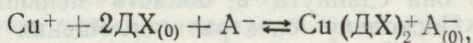


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — ТП, водный р-р, рН 7; 2 — $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{ТП}$, р-р в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 3 — ДХ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 4 — $\text{Cu}(\text{ДХ})_2\text{ClO}_4$, р-р в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 5 — $\text{Cu}(\text{ДХ})_2\text{ТП}$, р-р в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

* Ступенчатом комплексеобразовании пренебрегаем по аналогии с работой [21].

Суммарная константа экстракции K'_{ex} , отвечающая процессу



равна, очевидно,

$$K'_{ex} = P^{-2} \beta K_{ex}.$$

При определении K_{ex} начальные концентрации реагирующих компонентов удобно выбрать так, чтобы они были близки к стехиометрическим соотношениям. Равновесные концентрации $[Cu(DX)_2^+ A^-]_{(0)}$, $[A^-]$ и $[DX]_{(0)}$ можно получить из спектрофотометрических измерений, если величины молярных коэффициентов погашения отдельных частиц ϵ_λ известны. $[Cu^+]$ определяли как разность между начальной концентрацией и концентрацией комплекса в органической фазе. Предварительно нашли величины ϵ_{max} для водных растворов красителей и ϵ_{314} раствора ДХ в дихлорэтано, насыщенном водой (табл. 1). Для ионных пар ϵ_λ определили как в области максимального поглощения красителей, так и в области поглощения ДХ. Выбор аналитической длины волны $\lambda = 314$ нм ясен из рис. 1. Значение $\beta = 3 \cdot 10^{16}$ взято из [22], определение величины P дало значение $(5,8 \pm 0,4) \cdot 10^4$. Величины K'_{ex} и K_{ex} приведены в табл. 1. Для примера в табл. 2 представлены результаты для одного из кра-

Таблица 1

Некоторые характеристики красителей и ионных пар, образованных анионами с $Cu(DX)_2^+$

Краситель	λ_{max} красителя в воде, pH—7	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ красителя при λ_{max} , водный раствор	Оптимальный интервал pH экстракции ионной пары	λ_{max} ионной пары, нм	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-4}$ ионной пары при λ_{max}	$\epsilon_{314} \cdot 10^{-4}$ ионной пары	K_{ex}	K'_{ex}
МО 463	$2,60 \pm 0,03$	5,0—11,5	417	$3,13 \pm 0,02$	$1,90 \pm 0,01$	$(2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^9$	
МЖ 438	$2,20 \pm 0,02$	5,0—9,5	398	$3,34 \pm 0,03$	$2,49 \pm 0,06$	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^9$	
ТП 444	$2,53 \pm 0,02$	4,0—8,5	405	$3,52 \pm 0,02$	$2,73 \pm 0,07$	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$	$2,5 \cdot 10^8$	

сителей — ТП. Невысокую точность определения $[A^-]$ можно объяснить тем, что, во-первых, азокрасители хорошо адсорбируются на стекле, а во-вторых, с течением времени аскорбиновая кислота способна обесцвечивать растворы азокрасителей [23]. Полученные значения K_{ex} можно использовать при разработке нового экстракционно-фотометрического метода определения меди, использующего ДХ и азокрасители. Применение изученных красителей позволит существенно повысить чувствительность определения меди с ДХ в видимой области, так как

Таблица 2

Зависимость оптических плотностей водной и органической фаз от концентрации меди, ТП и ДХ

$(C_{Cu} = C_A) \cdot 10^4$	$C_{ДХ} \cdot 10^4$	A_{444} (водная фаза)	A_{405} (органическая фаза)	A_{314} (органическая фаза)
0,119	0,259	0,124	0,222	0,197
0,149	0,288	0,137	0,303	0,256
0,149	0,308	0,124	0,292	0,247
0,179	0,322	0,162	0,377	0,311
0,209	0,439	0,154	0,500	0,413
0,209	0,439	0,149	0,489	0,406
0,238	0,468	0,187	0,549	0,453

значения ε_{\max} ионных пар более чем в пять раз выше, чем для комплекса меди с ДХ, экстрагированного в отсутствие красителя. Существенно также, что применение красителей, как показали опыты, не влечет за собой потери специфичности определения.

Поскольку коэффициент распределения ионной пары в широком интервале концентраций в общем случае зависит от степени ее диссоциации [17, 24], мы попытались измерить константу диссоциации $K_{\text{дис}}$ методом электропроводности. Спектрофотометрическое определение $K_{\text{дис}}$ невозможно, так как полосы поглощения экстрактов сохраняют свою форму и интенсивность в весьма широком интервале концентраций, что говорит об отсутствии в нашем случае заметной разницы в спектральных характеристиках ассоциированных и диссоциированных частиц.

Для получения растворов $Cu(ДХ)_2^+ A^-$ в делительную воронку вносили стандартный раствор меди, растворы аскорбиновой кислоты, красителя и добавляли раствор ДХ в дихлорэтане. После перемешивания фазы разделяли, экстракт трижды промывали дистиллированной водой, затем путем последовательных разбавлений растворителем, насыщенным водой, из него готовили ряд растворов с различными концентрациями $Cu(ДХ)_2^+ A^-$. Концентрации растворов контролировали спектрофотометрически по известным величинам коэффициентов молярного погашения. Электропроводность холостого опыта, поставленного в отсутствие меди, совпала со значениями, полученными для чистого дихлорэтана, насыщенного водой. Таким образом, измеренная электропроводность растворов была обусловлена только поведением ионных пар.

Сопротивления растворов измеряли на установке, описанной в [25], при температуре $25 \pm 0,02^\circ$ в ячейке с гладкими платиновыми электродами.

Известно [26], что для расчета $K_{\text{асс}}$ необходимо знать величину эквивалентной электропроводности при бесконечном раз-

ведении Λ_0 . На рис. 2 приведены данные по электропроводности ионной пары $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+\text{МО}^-$ (остальные красители дали такие же результаты). Видно, что наблюдается так называемая аномальная электропроводность, так что экстраполяция на $C=0$ дает крайне ненадежные значения Λ_0 . Аномальную электропроводность объясняют иногда [26] образованием ионных тройников.

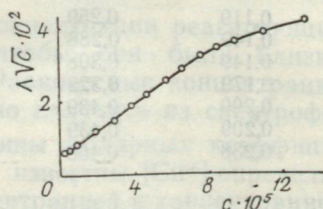
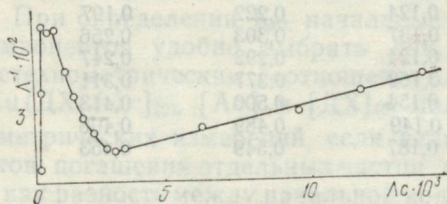


Рис. 2. Зависимость электропроводности р-ра $\text{Cu}(\text{ДХ})_2\text{МО}$ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ от концентрации.

Рис. 3. Проверка теории ионных тройников.

ков. В этом случае в соответствии с уравнением Фуосса—Крауса зависимость в координатах $\Lambda \sqrt{C}-C$ должна быть линейной. Действительно, в нашем случае рис. 3 в интервале концентраций $(0,5-7,5) \cdot 10^{-5}\text{M}$ график представляет собой прямую. Однако Сухотин [27] связывает аномальную электропроводность с изменением коэффициентов активности ионов при возрастании концентрации, указывая на то, что до сих пор нет экспериментальных доказательств существования ионных тройников. Довольно высокие значения Λ , полученные в наших опытах, служат косвенным подтверждением такой точки зрения.

Таким образом, $K_{\text{асс}}$ нам определить не удалось, поскольку причина аномальной электропроводности не ясна. Оценка величины $K_{\text{асс}}$ дает значения порядка 10^4 , что указывает на почти полную диссоциацию ионных пар при обычно употребляемых аналитических концентрациях $10^{-4}-10^{-5}\text{M}$.

ВЫВОДЫ

1. Катион хелата $\text{Cu}(\text{I})$ с 2,2'-дихинолилом экстрагируется дихлорэтаном в присутствии анионов азокрасителей метилового оранжевого, метанилового желтого и тропеолина ОО в виде ионной пары, в значительной степени диссоциированной в органической фазе.

2. Найлены оптимальные условия экстракции, величины молярных коэффициентов погашения и констант экстракции.

3. Обнаружена аномальная электропроводность экстрактов, что не позволило рассчитать константы диссоциации ионных пар.

4. Перечисленные азокрасители предложено использовать для повышения чувствительности определения меди в виде комплекса с 2,2'-дихинолилом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoste, J., Helremans A., Gillis J. Le dosage colorimétrique du cuivre par la cuproïne. — «Mikrochem.», 1951, Vol. 36/37, No. 1, p. 349—361.
2. Hoste J., Eeckhout J., Gillis J. Spectrophotometric determination of copper with cuproïne. — «Anal. chim. acta», 1953, Vol. 9, No 3, p. 263—274.
3. Мустафин И. С., Фрумина Н. С. Интелегатор М. Д. Ассортимент реактивов на медь. М., НИИТЭХИМ, 1969. 139 с.
4. Скоробогатов В. М., Гершунс А. Л., Адамович Л. П., Франсис Окуй С. Новый метод определения микроколичеств меди при помощи 2,2'-дихинолила и красителей сульфоталеинового ряда. — «Тезисы докл. науч.-техн. конф. Прогрессивные методы аналитического контроля органических и неорганических соединений». Куйбышев, 1973.
5. Гершунс А. Л., Адамович Л. П., Скоробогатов В. М. Экстракция комплекса Cu(I) с 2,2'-дихинолилом в присутствии кислотных красителей. — «Журн. аналит. химии», 1974, т. 29, № 11, с. 1905—1911.
6. Kņížek M., Musilová M. Improvement of iron determination by use of ferroin-organic dye ion-association complexes. — «Talanta», 1968, Vol. 15, No. 5, p. 479—481.
7. Kasterka B., Weppe J. Spektrofotometriczne oznaczanie zelaza w czystym selenie metodami o-fenantrolinowa oraz kompleksa mieszanego ferroinu z oranżem metylowym. — «Chem. anal.», 1973, t. 18, No. 4, s. 879—885.
8. Hulaniccki A., Nieniewska J. Study of ion-association complex used in spectrophotometric determination of iron. — «Talanta», 1974, Vol. 21, No. 8, p. 896—899.
9. Foster D., Trusell F. Improvement in the sensitivity of the spectrophotometric determination of copper with 6,7-dimethyl-2,3-di(2-pyridyl) quinoxaline. — «Anal. chim. acta», 1969, Vol. 47, No. 1, p. 154—155.
10. Раковский Э. Е., Крылова Т. Д. Экстракция катионного комплекса олова (IV) с 8-оксихинолином. — «Журн. аналит. химии», 1974, т. 29, № 5, с. 910—913.
11. Tripathi S. N., Singh R. S., Agarvala B. V., Dey A. K. Selective gravimetric determination of Ti(IV), Zr(IV), and Hf(IV) by means of tropaeolin 0 and tropaeolin 000. — «Z. anal. Chem.», 1969, Vol. 245, No. 5, p. 323.
12. Saxena K. K., Agarvala B. V., Tripathi S. N., Singh R. S., Dey A. K. La tropéoline 0 comme agent précipitant pour le dosage gravimétrique du thorium. — «Chim. anal.», 1970, Vol. 52, No. 9, p. 981—9856. 52, No. 9, p. 981—986.
13. Карякин Ю. В., Ангелов М. М. Чистые химические вещества. М., «Химия», 1974. 407 с.
14. Мазуренко Е. А. Справочник по экстракции. Киев, «Техника», 1972. 448 с.
15. Брикун И. К., Козловский М. Т., Никитина Л. В. Гидразин и гидроксилламин и их применение в аналитической химии. Алма-Ата, «Наука», 1967. 175 с.
16. Като К. Поведение кислотно-основных индикаторов в смешанных растворителях. III. Спектры поглощения кислотно-основных индикаторов в смешанных растворителях (пер. с япон.). — «Бунсэки кагаку», 1966, т. 15, № 3, с. 241—246; РЖХим, 1966, 23 Г 8.
17. Behrends K. Über Dissoziation von Ionenpaaren in organischen Lösungsmitteln. — «Z. anal. Chem.», 1970, Vol. 250, No. 3, s. 161—166.

18. Miyoshi K. Conductance and ion-pair formation of bis(2,9-di-methyl-1, 10-phenanthroline) copper(I) perchlorate. I. In normal alcohols and ketones. — «J. Phys. Chem.», 1972, Vol. 76, No. 21, p. 3029—3033.
19. Miyoshi K., Tominaga T. Conductance and ion-pair formation of bis(2,9-dimethyl-1, 10-phenanthroline)copper(I) perchlorate. II. In nitrobenzene carbon tetrachloride and methol—carbon tetrachloride mixtures. — «J. Phys. Chem.», 1973, Vol. 77, No. 4, p. 519—523.
20. Miyoshi K., Tominaga T. Conductance and ion-pair formation of bis(2,9-dimethyl-1, 10-phenanthroline)copper(I) perchlorate. III. In acetonitrile—carbon tetrachloride and waterdioxan mixtures. — «J. Phys. Chem.», 1973, Vol. 77, No. 6, p. 819—821.
21. Anderegg G. Pyridinderivate als Komplexbildner. VI. Reaktionen—enthalpie und—entropie bei der Bildung der Metallkomplexe von 1, 10-Phenanthrolin und α , α' -Dipyridil. — «Helv. chim. acta», 1963, Vol. 46, Nr. 7, s. 2813—2822.
22. James B. R., Williams R. J. P. The oxidation-reduction potentials of some copper complexes. — «J. Chem. Soc.», 1961, May, p. 2007—2019.
23. Eisenbrandt J. Über di Beschleunigung der Entfärbung von Azofarbstoffen durch die Ascorbinsäure in wässriger Lösung durch den Zusatz von Wasserstoffperoxid. — «Dtsch. Lebensmittel — Rdsch.», 1973, Vol. 69, Nr. 4, s. 167.
24. Золотов Ю. А., Голованов В. И. Некоторые вопросы экстракции комплексных кислот. — «Журн. неорганической химии», 1971, т. 16, № 10, с. 2755—2759.
25. Шкодин А. М., Садовнича Я. П. Кислотно-основные равновесия. IV. Электропроводность и константы диссоциации оснований. — «Журн. физ. химии», 1962, т. 36, № 8, с. 1826—1829.
26. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с.
27. Сухотин А. М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л., Госхимиздат, 1959. 96 с.

УДК 543.70

В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук,
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА РАВНОВЕСИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Адипиновая кислота (H_2A) является основным веществом для стандартизации щелочей. Она используется для гравиметрического определения Hg_2^{2+} -иона, входит в состав многих буферных растворов и образует комплексы с Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} [1].

В литературе нет полного набора параметров, необходимых для расчета равновесий с участием адипинат-иона. Ниже приводятся результаты совокупного измерения этих параметров, связанных системой уравнений (1):

$$(\varphi_{HA} f_A \sigma_1)_I + \frac{\bar{n}_i h_i}{n_i - 1} (\varphi_{H_2A} f_A \sigma_2)_I = \frac{2 - \bar{n}_i}{n_i - 1} h_i^{-1}, \quad (1)$$

которая для двухпротонной кислоты, не дающей катионных кислот, получается из универсальной системы уравнений [10], приведенной в следующем уравнении:

$$\sum_{j=1}^{\alpha'} (\varphi_{H_j A} f_A \sigma_j)_i (\alpha - j - \bar{n}_i) h_i^j = \bar{n}_i - \alpha \quad (2)$$

при $\alpha' = \alpha = 2$.

В (1) $\varphi_m = f_m^{-1}$ — величины, обратные коэффициентам активности m -ой частицы; σ_j — термодинамические константы протонизации; α — число зарядов при $A^{\alpha-}$ -ионе; j — стехиометрические коэффициенты;

$$\bar{n}_i = - \left(\varphi_{H} h_i - \varphi_{OH} W h_i^{-1} + \frac{x_i}{v_i} \right) \frac{v_i}{A}, \quad (3)$$

где W — ионное произведение воды, v_i — объем системы при i -ом отсчете титрования; $A = \overset{\circ}{A} \overset{\circ}{v}$ ($\overset{\circ}{A}$ — концентрация исходного раствора H_2A , $\overset{\circ}{v}$ — взятый его объем); $x = \overset{\circ}{x} W_i$ ($\overset{\circ}{x}$ — концентрация исходного раствора $NaOH$, W_i — его объем при i -ом отсчете).

В уравнении (1) при постоянной ионной силе $\overset{\circ}{I}$, созданной с помощью $NaCl$, произведения

$$\overset{*}{\sigma}_1 = (\varphi_{HA} f_A \sigma_1) \overset{\circ}{I}, \quad (4a)$$

$$\overset{*}{\sigma}_2 = (\varphi_{H_2A} f_A \sigma_2) \overset{\circ}{I} \quad (4б)$$

являются смешанными константами протонизации адипинат-иона (A^{2-}).

Титрование исходного раствора АК раствором $NaOH$ дает все значения, необходимые для расчета величин

$$\frac{\bar{n}_i h_i}{n_i - 1} \text{ и } \frac{2 - \bar{n}_i}{n_i - 1} h_i^{-1}, \quad (5)$$

входящих в систему (1).

Свертывая систему (1) по способу наименьших квадратов (СНК) и решая полученную систему нормальных уравнений, находим наимвероятнейшие значения произведений (4a) и (4б) [3].

Повторяя измерения при разных $\overset{\circ}{I}$ от 0,1 до 3,0 через 0,1 ионной силы, получаем ряд значений $(\overset{*}{\sigma}_1)_i$ и $(\overset{*}{\sigma}_2)_i$. В первую очередь смешанные константы протонизации использовали для вычисления значений термодинамических констант протонизации σ_1 и σ_2 .

Термодинамические константы оценивали как свободные члены уравнений. Для этого испробованы уравнения

$$y = \sum_{t=0}^n a_t I^t, \quad (6)$$

$$y = \sum_{t=0}^n a_t I^{t/2}, \quad (7)$$

$$y = y_0 + \frac{Az_t^2 I^{1/2}}{1 + B_a I^{1/2}} + bI + cI^{3/2}, \quad (8)$$

$$y = y_0 + a_1 I^{1/3} + a_2 I + a_3 I^2. \quad (9)$$

Оказалось, что наилучшим образом описывает экспериментальные данные уравнение (9). Коэффициенты этих уравнений вычисляли по СНК на ЭВМ*. Сами уравнения имеют вид:

$$\lg \sigma_1^* = (5,416 \pm 0,008) - 0,7412 I^{1/3} + 0,1955 I - 0,0213 I^2, \quad (10)$$

$$\lg \sigma_2^* = (9,827 \pm 0,007) - 1,034 I^{1/3} + 0,2824 I - 0,0422 I^2. \quad (11)$$

Они обеспечили получение интервальных значений $\lg \sigma_j$ и расчет значений $\lg \sigma_j^*$ при любых I на интервале $0,1 \leq I \leq 3,0$.

Для вычисления величин, обратных коэффициентам активности молекул, использовали значения растворимости АК в чистой воде и в изучавшихся солевых растворах. Измерения и расчеты проводились по [3]. Подстановка значений $(\varphi_{H_2A\sigma_2})_I$ в (4б) дает значения $(f_A)_I$. Подобная же подстановка $(f_{A\sigma_1})_I$ в (4а) позволяет рассчитать значения $(\varphi_{HA})_I$.

Измеренные таким образом значения коэффициентов активности при различных ионных силах позволили рассчитать по СНК коэффициенты уравнений, хорошо описывающих опытные данные. В этом случае также были испробованы различные виды уравнений, и наиболее подходящими оказались следующие:

$$\lg \varphi_{H_2A} = 0,0026 I^{1/3} - 0,1407 I + 0,0022 I^2, \quad (12)$$

$$\lg \varphi_{HA} = 0,2618 I^{1/3} - 0,1402 I, \quad (13)$$

$$\lg \varphi_{A^{2-}} = 0,9759 I^{1/3} - 0,3361 I + 0,0215 I^2. \quad (14)$$

Отклонения рассчитанных значений по этим уравнениям от экспериментальных не превышали 0,002.

Аппаратура, реагенты. В работе использовали дважды пе-

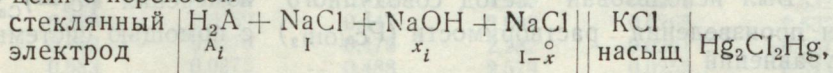
* Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Поднос за проведенные расчеты на ЭВМ.

реганную воду, очищенную от CO_2 кипячением [3], АК очищали многократной перекристаллизацией из пятикратного количества воды и высушивали при 130°C . Чистоту кислоты проверяли по температуре плавления, равной 153°C , и путем титрования едким натром раствора которого готовились из NaOH марки х. ч., насыщенного относительно $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию раствора NaOH устанавливали по о-гидрофтальату калия, бензойной, соляной и адипиновой кислотам.

Использовали NaCl марки х. ч. Нейтральность проверяли по феноловому красному [3]. Растворы соли готовили из точных навесок.

Измеренные ЭДС и растворимости проводили в водянном термостате при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Активность ионов водорода измеряли потенциометрически в цепи с переносом



которая калибровалась перед каждым титрованием по буферным растворам для кислой области, установленным ГОСТ 10170-61 и 10171-62 1964.

Измерения рН выполняли на потенциометре Р-307, в качестве нуль-инструмента использовали ЛПУ-01, чувствительность до $0,1 \text{ мв}$. В работе применяли специально отобранные стеклянные электроды с устойчивой водородной функцией.

Для измерения растворимости в ячейки, плотно закрытые тефлоновыми пробками, помещали раствор NaCl и избыток АК. Гетерогенную смесь интенсивно перемешивали в специальном сосуде с механической мешалкой в течение $3,5 \text{ ч}$ (продолжительность перемешивания устанавливали экспериментально). По достижении равновесия раствор отделяли от твердой фазы с помощью фильтровальной палочки (фильтр № 4) и анализировали его. Концентрацию кислоты определяли титрованием с фенолфталеином в качестве индикатора и потенциометрически.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gillen L. G., Martell A. E. Stability constants of metal-ion complexes. London, 1971. 865 p.
2. Комарь Н. П., Нгуен тинь Зунг. Протонизация слабых оснований: система $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$. — «Журн. неорг. химии», 1967, т. 12, с. 1265—1268.
3. Комарь Н. П., Мусаилов О. С., Ты Вьет Шанг. Исследование протонизации сукцинат-иона. — «Журн. аналит. химии», 1967, т. 22, вып. 57, с. 973—983.