

Министерство культуры СССР

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени А. М. ГОРЬКОГО

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ
XLVII



ТРУДЫ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени А. М. ГОРЬКОГО

Рассматриваемую... сторону растворения можно назвать физической. Другая сторона растворения есть чисто химическая... Две указанные стороны растворения и гипотезы до сих пор приложенные к рассмотрению растворов хотя и имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения со временем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов.

Д. И. Менделеев.

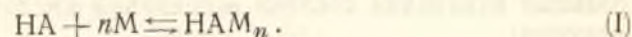
Основы химии, т. 1, стр. 251. 1927.

ТЕОРИЯ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ КИСЛОТ*

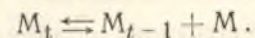
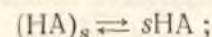
Н. А. Измайлов

В работе рассмотрены процессы, приводящие к диссоциации кислоты HA в растворителе M на ионы: сольватированный катион $MH_{\text{сол}}^+$ и сольватированный анион $A_{\text{сол}}^-$. На основании установленной схемы диссоциации выведено уравнение зависимости силы кислот от физических и химических свойств растворителя, а также уравнение, характеризующее изменение силы кислоты при переходе от одного растворителя к другому. Выведенное уравнение позволяет количественно оценить изменение силы кислот из независимых данных об изменении энергии ионов и молекул при таком переходе. Рассчитанные величины ΔpK совпадают с экспериментально найденными величинами. Выведенное уравнение позволяет предвидеть дифференцирующее действие растворителей на силу кислот и оценить его величину.

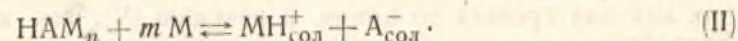
Как было показано нами в ряде работ [1], диссоциация кислот на ионы в растворах происходит в несколько стадий. В первой стадии происходит взаимодействие кислот с растворителями с образованием продуктов присоединения различного состава и различной полярности. Кислота HA реагирует с растворителем M по реакции:



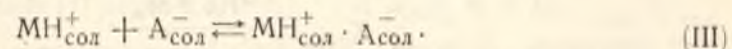
Этот процесс во многих случаях сопровождается изменением степени ассоциации кислоты и растворителя, т. е. сопровождается реакциями:



Образованное соединение HAM_n в результате дальнейшей сольватации диссоциирует с образованием сольватированных ионов:



Образовавшиеся ионы при подходящих условиях (низкая диэлектрическая постоянная) могут взаимодействовать между собой с образованием ионных пар:



* Список обозначений величин, принятых в статье, см. на стр. 83.

Печатать разрешается

Ректор Харьковского государственного университета
имени А. М. Горького
Действительный член Академии наук УССР
профессор *И. Н. Буланкин.*

☆

Редакционная коллегия:

Заслуженный деятель науки УССР
профессор *Е. С. Хотинский* (председатель)

Профессор *Н. А. Измайлов*

Профессор *Л. М. Андреасов*

Доцент *И. П. Комарь*

Доцент *А. М. Шкодин*

Доцент *Д. Н. Грицан* (секретарь)

Доцент *В. Ф. Лаврушин.*

☆

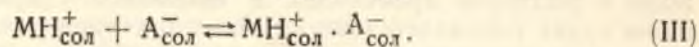
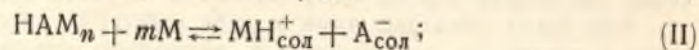
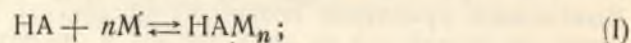
Ответственный редактор —
доктор химических наук
профессор *Н. А. Измайлов.*

Соотношение между концентрацией (активностью) продуктов этих реакций HA , HA_{M_n} , $MH_{\text{сол}}^+$, $A_{\text{сол}}^-$, $MH_{\text{сол}}^+ \cdot A_{\text{сол}}^-$ зависит от свойств вещества HA и M , т. е. кислоты и растворителя, и от их концентрации.

Так, например, электрохимические и оптические исследования азотной кислоты показали, что в очень концентрированных водных растворах азотная кислота ассоциирована с помощью водородных связей; при добавлении воды ассоциаты азотной кислоты уступают место продуктам взаимодействия азотной кислоты с водой, также образованным за счет водородной связи. Этот процесс заканчивается при добавлении 20% воды, т. е. при образовании моногидрата [2]. При увеличении количества воды азотная кислота образует с ней продукты присоединения состава $HNO_3 \cdot 3H_2O$ [3].

При дальнейшем разведении продукт взаимодействия диссоциирует на свободные ионы. Однако, если диэлектрическая постоянная невелика, например, в растворах азотной кислоты в смесях диоксана с водой (даже при 20 весовых процентах диоксана) наряду со свободными ионами и молекулами азотной кислоты в растворе образуются также ионные пары, состоящие из сольватированного протона и сольватированного аниона. Наличие таких ионных двойников (ионных молекул) наряду с недиссоциированными молекулами может быть обнаружено на основании различия между константами диссоциации азотной кислоты, определенными электрохимическими и оптическими методами. Ионная молекула, подобно недиссоциированной молекуле азотной кислоты, не участвует в переносе тока, а ее оптические свойства подобны оптическим свойствам суммы свободных ионов [4].

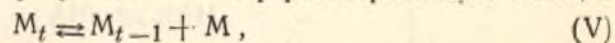
Таким образом, диссоциация кислот в растворах происходит по схеме:



Одновременно с этим рядом реакций могут происходить также реакции изменения степени ассоциации кислоты и растворителя, т. е. реакции:



где s — число молекул, образующих полимер растворенной кислоты, и



где t — число молекул, образующих полимер растворителя.

При рассмотрении диссоциации в разведенных растворах, особенно при обсуждении термодинамических констант, отнесенных к бесконечному разведению, можно не принимать во внимание реакцию (IV), так как она прошла до конца, и реакцию (V), так как она еще не началась.

Константы равновесия этих реакций выразятся так: константа реакции (I) — константа нестойкости [5]

$$K_{\text{нест}} = \frac{a_{HA}^* a_{M_n}^*}{a_{HA_{M_n}}^*}. \quad (1)$$

Индекс * над a показывает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору молекул HA в растворителе M . Принимая во внимание, что величина a_M^* — число молей растворителя в разведенном растворе есть величина постоянная, уравнение (1) можно придать вид:

$$K_{\text{нест}}^* = \frac{a_{HA}^*}{a_{HA_{M_n}}^*}. \quad (1a)$$

Константа второго равновесия, принимая во внимание постоянство величины a_M^* , выразится следующим уравнением:

$$K_{\text{дис}} = \frac{a_{MH_{\text{сол}}^+}^* a_{A_{\text{сол}}^-}^*}{a_{HA_{M_n}}^*}. \quad (2)$$

и, наконец, константа третьего равновесия запишется в следующем виде:

$$K_{\text{асс}}^{-1} = \frac{a_{MH_{\text{сол}}^+}^* a_{A_{\text{сол}}^-}^*}{a_{MH_{\text{сол}}^+ \cdot A_{\text{сол}}^-}^*}. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) активности стандартизованы также же, как и в уравнении (1).

Обычная константа диссоциации кислоты, определенная обычными методами из данных по электропроводности или из данных о потенциалах цепей с переносом или без переноса, т. е. с помощью методов, оценивающих непосредственно активность ионов и определяющих активность остальных веществ (не участвующих в переносе тока и не определяющих потенциалов электродов) по разности, представляет отношение:

$$K_{\text{об}} = \frac{a_{MH_{\text{сол}}^+}^* a_{A_{\text{сол}}^-}^*}{a_{\text{недис. вещества}}^*},$$

в котором величина $a_{\text{недис. вещества}}^*$ определяется суммой из активности свободных молекул кислоты, активности продукта присоединения и активности ионных пар, т. е.:

$$a_{\text{недис. вещества}}^* = a_{HA}^* + a_{HA_{M_n}}^* + a_{MH_{\text{сол}}^+ \cdot A_{\text{сол}}^-}^*$$

$$\text{и} \quad K_{\text{об}} = \frac{a_{MH_{\text{сол}}^+}^* a_{A_{\text{сол}}^-}^*}{a_{HA}^* + a_{HA_{M_n}}^* + a_{MH_{\text{сол}}^+ \cdot A_{\text{сол}}^-}^*}. \quad (4)$$

Выразим в уравнении (4) активности a_{HA}^* , $a_{HA_{M_n}}^*$ и $a_{MH_{\text{сол}}^+ \cdot A_{\text{сол}}^-}^*$ через активность сольватированных ионов с помощью уравнений (1), (2) и (3).

Активность продукта присоединения $a_{\text{НАМ}_n}^*$ определится из уравнения (2).

$$a_{\text{НАМ}_n}^* = \frac{a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^*}{K_{\text{дис}}}$$

Активность молекул $a_{\text{НА}}^*$ определится из уравнения (1а):

$$a_{\text{НА}}^* = \frac{a_{\text{НАМ}_n}^*}{K_{\text{вест}}^{*-1}}$$

Подставляя в это уравнение активность $a_{\text{НАМ}_n}^*$ из уравнения (2), получим:

$$a_{\text{НА}}^* = \frac{a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^*}{K_{\text{дис}} \cdot K_{\text{вест}}^{*-1}}$$

Активность ионного двойника определится из уравнения (3):

$$a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* \cdot a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^* = \frac{a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^*}{K_{\text{асс}}^{-1}}$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (4), получим:

$$\begin{aligned} K_{\text{об}} &= \frac{a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^*}{\frac{a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^*}{K_{\text{дис}} K_{\text{вест}}^{*-1}} + \frac{a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^*}{K_{\text{дис}}} + \frac{a_{\text{МН}^+_{\text{сол}}}^* a_{\text{А}^-_{\text{сол}}}^*}{K_{\text{асс}}^{-1}}} \\ &= \frac{1}{\frac{1}{K_{\text{дис}} \cdot K_{\text{вест}}^{*-1}} + \frac{1}{K_{\text{дис}}} + \frac{1}{K_{\text{асс}}^{-1}}} = \frac{1}{\frac{K_{\text{вест}}^{*-1} + 1}{K_{\text{дис}}} + \frac{1}{K_{\text{асс}}^{-1}}} \end{aligned}$$

Уравнение показывает, что обычная константа диссоциации $K_{\text{об}}$ является функцией только постоянных величин и, следовательно, в свою очередь представляет постоянную величину. Для удобства полученное уравнение запишем в виде:

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{вест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}} \quad (5)$$

Из этого уравнения следует, что обратная величина обычной константы диссоциации (константа ассоциации) является суммой констант, характеризующих превращение ионов в недиссоциированные молекулы НА, НАМ_n и в ионные двойники МН⁺_{сол} · А⁻_{сол}.

Для ряда частных случаев уравнение (5) упрощается и принимает различные значения:

1) если, как это имеет место в растворителях со сравнительно высокой диэлектрической постоянной, отсутствует ассоциация ионов и, следовательно,

$$K_{\text{асс}} \ll (K_{\text{вест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1}$$

уравнение (5) принимает вид:

$$K'_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{вест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} \quad \text{или} \quad K'_{\text{об}} = \frac{K_{\text{дис}}}{K_{\text{вест}}^* + 1} \quad (5a)$$

$K'_{\text{об}}$ обозначает обычную константу без учета ассоциации. Принципиально переход в уравнение (5a) должен иметь место в любой среде по отношению к термодинамическим константам, отнесенным к бесконечному разведению. В действительности в средах с низкой диэлектрической постоянной, даже в очень разведенных растворах, доступных для измерения, ассоциация ионов достигает значительной величины;

2) если кислота НА полностью вступила во взаимодействие с растворителем, образовав продукт присоединения НАМ_n, $K_{\text{вест}}^*$ мала по сравнению с единицей ($K_{\text{вест}}^* \ll 1$), и уравнение (5) принимает вид:

$$K_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}}; \quad (5b)$$

3) если выполняются оба условия, т. е. $K_{\text{асс}} \ll (K_{\text{вест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1}$ и $K_{\text{вест}}^* \ll 1$, как это имеет место в растворителях с хорошей способностью к образованию продуктов присоединения и со сравнительно высокой диэлектрической постоянной (вода, спирты), уравнение (5) примет вид:

$$K'_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{дис}}^{-1} \quad \text{или} \quad K'_{\text{об}} = K_{\text{дис}} \quad (5в)$$

При этом, если растворитель обладает значительной основностью, происходит полное превращение кислоты в ионы, и кислота становится сильным электролитом. В этом случае:

$$K_{\text{дис}}^{-1} = 0; \quad K_{\text{асс}} = 0 \quad \text{и} \quad K_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}} = 0;$$

4) если растворитель характеризуется большой основностью, благодаря которой происходит полное превращение кислоты в ионы, но имеет низкую диэлектрическую постоянную (пиридин, анилин), обуславливающую значительную ассоциацию ионов

$$(K_{\text{вест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} \ll K_{\text{асс}}$$

то уравнение (5) приходит к виду:

$$K_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{асс}} \quad \text{или} \quad K_{\text{об}} = K_{\text{асс}}^{-1} \quad (5г)$$

Рассмотрим зависимость величины обычной константы диссоциации $K_{\text{об}}$ от свойств среды М. Для этого сначала рассмотрим влияние растворителя на диссоциацию в средах со сравнительно высокой диэлектрической постоянной, т. е. в отсутствии ассоциации. В этом слу-

чае, как мы видели, константа диссоциации определяется уравнением

$$K'_{об} = \frac{K_{дис}}{K_{нест}^* + 1}. \text{ Из этого уравнения следует, что изменение вели-}$$

чины $K'_{об}$ с изменением растворителя зависит от изменения величины константы нестойкости при переходе от растворителя к растворителю и от изменения величины $K_{дис}$. При таком переходе обычная константа диссоциации $K'_{об}$ зависит от величины константы нестойкости

$K_{нест}^*$ только в тех случаях, когда она велика, т. е. когда не произошло полное превращение кислоты в продукт присоединения; при полном превращении в продукт присоединения величины $K_{нест}^* \ll 1$ и

$$K'_{об} = K_{дис}.$$

Таким образом, зависимость величины $K'_{об}$ от свойств растворителя в основном определяется зависимостью $K_{дис}$ от свойств растворителя. Для того чтобы выяснить этот вопрос, сравним равновесие $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, протекающее в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной и не взаимодействующей химически с молекулами HA , с равновесием $HAM_n \rightleftharpoons MH_{сол}^+ + A_{сол}^-$, протекающим в данной среде M .

Константа первого равновесия запишется уравнением

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}. \quad (6)$$

Константа этого равновесия характеризует способность вещества HA к диссоциации — к выделению протона, т. е. характеризует внутреннюю, собственную кислотность вещества, не зависящую от среды.

Равновесие второе, как мы видели, характеризуется уравнением (2):

$$K_{дис} = \frac{a_{MH_{сол}^+}^* \cdot a_{A_{сол}^-}^*}{a_{HAM_n}^*}. \quad (2)$$

Сопоставление этих уравнений может быть произведено на том основании, что константа K_a в уравнении (6) будет оставаться неизменной в любой среде, если активности веществ, участвующих в равновесии, будут отнесены к единому стандартному состоянию, т. е. к среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной,

$$K_a = \frac{a_{MH_{сол}^+}^* a_{A_{сол}^-}^*}{a_{HAM_n}^*} \cdot \frac{\gamma_{MH_{сол}^+}^\infty \gamma_{A_{сол}^-}^\infty}{\gamma_{HAM_n}^\infty}, \quad (6a)$$

в котором активности, обозначенные индексом *, отнесены к бесконечно разбавленному раствору в данной среде, как к стандартному состоянию.

Коэффициенты активности γ_i^∞ являются коэффициентами перехода от активности, отнесенной к данной среде, к активности, отнесенной к единому стандартному состоянию, т. е. единая активность

$a = a^* \cdot \gamma_i^\infty$; индекс ∞ при коэффициентах активности указывает, что в качестве стандартного состояния выбрана среда с бесконечно большой диэлектрической постоянной. Индекс 0 указывает, что коэффициент активности γ_i^∞ является коэффициентом не к концентрации, а к индивидуальным активностям, т. е. является коэффициентом активности данного вещества в бесконечно разбавленном растворе.

Из этого следует также, что все рассмотренные константы являются термодинамическими константами, т. е. отнесенными к бесконечно разбавленному раствору. Отношение активностей в уравнении (6a) представляет собой не что иное, как константу диссоциации из уравнения (2), т. е.:

$$K_a = K_{дис} \frac{\gamma_{MH_{сол}^+}^\infty \gamma_{A_{сол}^-}^\infty}{\gamma_{HAM_n}^\infty}$$

или

$$K_{дис} = K_a \frac{\gamma_{HAM_n}^\infty}{\gamma_{MH_{сол}^+}^\infty \gamma_{A_{сол}^-}^\infty}. \quad (7)$$

Таким образом, влияние растворителя на величину константы диссоциации определяется значением величин единичных коэффициентов активности γ_i^∞ .

Как следует из соотношения $a_i = a_i^* \gamma_{oi}^\infty$, коэффициент активности определяется отношением активности в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной к активности веществ в данной среде при равновесии между ними.

Коэффициент активности γ_i^∞ , как и любые другие коэффициенты активности, определяется работой переноса веществ (молекул или ионов) из среды с бесконечно большой диэлектрической постоянной в данную среду, т. е. $RT \ln \gamma_i^\infty = RT \ln \frac{a_i}{a_i^*} = A_i$ и $\ln \gamma_i^\infty = \frac{A_i}{RT}$, физи-

ческий смысл уравнения (7) может быть легко понят, если полученное уравнение представить в логарифмической форме и умножить все члены на RT ; тогда получим:

$$RT \ln K_{дис} = RT \ln K_a + RT \ln \gamma_{HAM_n}^\infty - RT \ln \gamma_{MH_{сол}^+}^\infty - RT \ln \gamma_{A_{сол}^-}^\infty$$

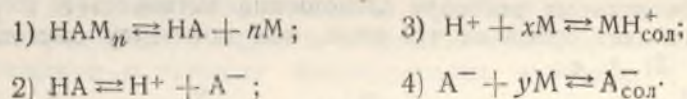
или

$$RT \ln K_{дис} = RT \ln K_a + RT \ln \left(\frac{a}{a^*} \right)_{HAM_n} - RT \ln \left(\frac{a}{a^*} \right)_{MH_{сол}^+} - RT \ln \left(\frac{a}{a^*} \right)_{A_{сол}^-}$$

и, наконец, представить в виде суммы работ:

$$A_{дис} = A_{кис} + A_{HA} - A_{H^+} - A_{A^-}.$$

Из этого уравнения следует, что работа диссоциации вещества HAM_n на ионы $\text{MH}_{\text{сол}}^+$ и $\text{A}_{\text{сол}}^-$ может быть представлена алгебраической суммой работ: 1) работы превращения продукта присоединения в свободную молекулу HA (A_{HA}), 2) работы диссоциации молекул HA на протон и анион ($A_{\text{кис}}$) и суммы работ (с отрицательным знаком) сольватации ионов (протона и аниона) растворителем M . По существу сумма работ в уравнении есть сумма работ кругового процесса диссоциации вещества HAM_n по схеме:



Из условий стандартизации вытекает, что реакция первая является переносом вещества HAM_n из среды M в среду с бесконечно большой диэлектрической постоянной, реакция вторая протекает в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной, а реакция третья и четвертая представляют перенос ионов из среды с бесконечно большой диэлектрической постоянной в данную среду M . Работа переноса ионов через заряженную границу раздела фаз $1/2 F$ (F — фарадей, а $1/2$ — потенциал на границе фаз) не входит в конечное уравнение суммы работ, так как $\sum 1/2 F$ для двух противоположно заряженных ионов равно нулю.

Из сказанного вытекает также, что коэффициент активности γ_0^∞ определяется приведенным выше выражением

$$\ln \gamma_0^\infty = \frac{A_i}{RT}.$$

Рассмотрим значение величины $\ln \gamma_0^\infty$ для ионов и молекул.

1) $\gamma_0^\infty \text{A}_{\text{сол}}^-$, т. е. коэффициент активности сольватированного аниона, согласно Борну, или, как было показано нами на основании теории Дебая, определяется изменением потенциальной энергии ионов при переносе его в среду M с диэлектрической постоянной D

$$A_n = \frac{e^2 Z^2}{2Dr}.$$

Наши наблюдения за растворимостью труднорастворимых солей в зависимости от диэлектрической постоянной, а также за величиной $\lg \gamma_0^\infty$ кислот, части коэффициента активности γ_0 , зависящей от диэлектрических свойств растворителя, показывают, что коэффициент активности γ_0^∞ определяется не только изменением энергии ионов в связи с изменением диэлектрической постоянной, но и изменением энергии ионов в связи с сольватацией ионов дипольными молекулами растворителей, т. е. и от величины $A_{\text{сол}}$, которая зависит от дипольного момента и строения молекул растворителя. Таким образом, изменение энергии аниона при его переходе из стандартной среды в данную среду M определяется суммой $A_n + A_{\text{сол}}$ и

$$\ln \gamma_0^\infty = \frac{A_n + A_{\text{сол}}}{KT} = \frac{e^2 Z^2}{2DKTr_{\text{A}^-}} + \frac{A_{\text{сол}} \text{A}^-}{KT}. \quad (8)$$

2) При определении коэффициента активности γ_0^∞ протона (иона MH^+) следует учесть, что, во-первых, происходит химическое взаимодействие протона с молекулами растворителя с образованием иона MH^+ по реакции $\text{H}^+ + \text{M} \rightarrow \text{MH}^+$, а затем ион MH^+ сольватируется растворителем; изменение энергии протона при переносе его из среды с бесконечно большой диэлектрической постоянной в данную среду определяется: а) химической работой присоединения протона к молекулам $\text{M} - \text{A}_x$, б) изменением потенциальной энергии в связи с изменением диэлектрической постоянной, в) изменением энергии в связи с сольватацией иона, т. е.

$$\ln \gamma_0^\infty \text{MH}^+ = \frac{A_x + A_n + A_{\text{сол}}}{KT}.$$

Сумма работ $A_n + A_{\text{сол}}$ выражается так же, как и для иона $\text{A}_{\text{сол}}^-$, т. е.:

$$A_n + A_{\text{сол}} = \frac{e^2 Z^2}{2Dr_{\text{MH}^+}} + A_{\text{сол}} \text{MH}^+. \quad (9)$$

Величина химической энергии определяется максимальной работой реакции $\text{H}^+ + \text{M} \rightarrow \text{MH}^+$:

$$A_x = RT \ln K_{a(\text{M})} - RT \sum \ln a_i^*, \quad (10)$$

в котором

$$K_{a(\text{M})} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{M}}^*}{a_{\text{MH}^+}} \quad (11)$$

представляет константу кислотности растворителя и характеризует прочность, с которой удерживает протон ион лиония MH^+ , так как коэффициенты активности отнесены к работе превращения протона в ион лиония при их равной концентрации (активности a^*). Уравнение (10) принимает вид:

$$A_x = RT \ln K_{a(\text{M})} - RT \ln a_{\text{M}}^*, \quad (12)$$

а величина $\ln \gamma_0^\infty \text{MH}^+ \text{сол}$ определяется выражением

$$\ln \gamma_0^\infty \text{MH}^+ \text{сол} = \ln K_{a(\text{M})} - \ln a_{\text{M}}^* + \frac{e^2}{2KTr_{\text{MH}^+ \text{сол}}} + \frac{A_{\text{сол}} \text{MH}^+}{KT}. \quad (13)$$

3) Коэффициент активности незаряженного продукта присоединения HAM_n

$$\gamma_0^\infty \text{HAM}_n = \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{HAM}_n}} \quad (14)$$

определяется энергией превращения вещества HA в вещество HAM_n

$$\ln \gamma_0^\infty \text{HAM}_n = \frac{A}{KT},$$

при этом

$$A = RT \ln K_{\text{нест}} - RT \ln a_{\text{M}}^*$$

где

$$K_{\text{нест}}^* = \frac{a_{\text{НА}}^*}{a_{\text{НАМ}_n}^*},$$

то есть

$$\ln \gamma_{\text{НАМ}_n}^{\infty} = \ln K_{\text{нест}}^* - \ln a_M^*. \quad (14a)$$

Смысл коэффициента активности $\gamma_{\text{НАМ}_n}^{\infty}$ может быть также представлен следующим путем. Предположим, что $\gamma_{\text{А}^-}^{\infty}$ и $\gamma_{\text{МН}^+}^{\infty}$ равны единице, тогда уравнение (7) примет вид:

$$K_{\text{дис}} = K_a \gamma_{\text{НАМ}_n}^{\infty}$$

и, следовательно, $\gamma_{\text{НАМ}_n}^{\infty}$ представляет коэффициент, показывающий, как изменяется способность вещества НАМ_n к выделению сольватированного протона по сравнению с способностью вещества НА к выделению протона, т. е. показывает изменение собственной кислотности вещества НА под влиянием сольватации, т. е.

$$\gamma_{\text{НАМ}_n}^{\infty} = \Delta K_a \quad (14б)$$

и

$$\ln \gamma_{\text{НАМ}_n}^{\infty} = \ln \Delta K_a.$$

Логарифмируя уравнение (7) и подставляя в него значения $\ln \gamma_{\text{НАМ}_n}^{\infty}$, получим

$$\ln K_{\text{дис}} = \ln K_a + \ln \Delta K_a - \ln K_{a(M)} + \ln a_M^* - \frac{e^2}{2KT r_{\text{МН}^+ \text{ сол}} D_M} - \frac{A_{\text{МН}^+ \text{ сол}}}{KT} - \frac{e^2}{2KT r_{\text{А}^- \text{ сол}} D_M} - \frac{A_{\text{сол А}^-}}{KT},$$

или

$$\ln K_{\text{дис}} = \ln K_a + \ln \Delta K_a - \ln K_{a(M)} + \ln a_M^* - \sum \frac{e^2}{2KT r_i D_M} - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT}, \quad (15)$$

а обычная константа диссоциации $K'_{\text{об}}$ — без учета ассоциации ионов — запишется:

$$\ln K'_{\text{об}} = \ln K_a + \ln \Delta K_a - \ln K_{a(M)} + \ln a_M^* - \ln (K_{\text{нест}}^* + 1) - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT} - \sum \frac{e^2}{2KT r_i D_M}. \quad (16)$$

Наконец, потенцируя и подставляя полученный результат в уравнение (5) $K_{\text{об}}^{-1} = K'_{\text{об}}^{-1} + K_{\text{асс}}$, получим:

$$K_{\text{об}}^{-1} = \frac{K_{a(M)} (K_{\text{нест}}^* + 1)}{K_a \Delta K_a a_M^*} e^{-\left(\sum \frac{e^2}{2KT r_i D_M} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT}\right)} + K_{\text{асс}}. \quad (17)$$

Подставляя в уравнение (17) выражение для $K_{\text{асс}}$ из теории Бьерума [9], получим:

$$K_{\text{об}}^{-1} = \frac{K_{a(M)} (K_{\text{нест}}^* + 1)}{K_a \Delta K_a a_M^*} e^{-\left(\sum \frac{e^2}{2KT r_i D_M} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT}\right)} + \left(\frac{1000}{4\pi N}\right)^3 \left(\frac{DKT}{e^2}\right)^3 Q_y^{*1}(b), \quad (17б)$$

где

$$Q_y(b) = \int_0^b e^{-y} y^{-4} dy,$$

и в котором

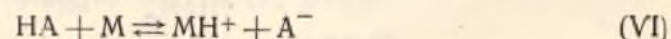
$$\begin{cases} y = \frac{e^2}{DKTr} \\ b = \frac{e^2}{DKTa} \end{cases}$$

При этом r — расстояние между ионами и a — сумма радиусов ионов. Как известно, количественная теория влияния растворителей на силу кислот Бренстеда [1] для незаряженных кислот приводит к выражению

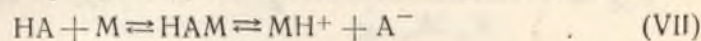
$$\ln K_{\text{НАМ}} = \ln K_a - \ln K_{a(M)} - \sum \frac{e^2}{2KT r_i D_M}. \quad (18)$$

Из сопоставления выведенного нами уравнения (16) с уравнением Бренстеда (18) вытекает, что последнее является частным случаем этого также неполного уравнения, не учитывающего явления ассоциации ионов. Уравнение (16) отличается от уравнения Бренстеда членами

$\ln (K_{\text{нест}}^* + 1)$; $\frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT}$ и $\ln \Delta K_a$. Различие в члене $\ln a_M^*$ возникает в связи с тем, что $K_{\text{НАМ}}$ Бренстеда отличается от константы $K_{\text{об}}$ на активность (концентрацию) растворителя $K_{\text{об}} = K_{\text{НАМ}} \cdot a_M^*$. Таким образом, уравнение Бренстеда описывает частный случай влияния растворителя на силу кислот, когда произошло полное превращение кислоты в продукт присоединения, когда энергия ионов не зависит от сольватации, когда способность вещества к выделению ионов не изменяется в связи с образованием продуктов присоединения. Нужно сказать, что неполнота уравнения Бренстеда является не только результатом неполноты схемы, применяемой Бренстедом, но и результатом неполноты значения коэффициентов активности ионов, которые применяет Бренстед, а также тем, что он принял коэффициенты активности недиссоциированных, незаряженных молекул равными единице. Действительно, схема Бренстеда:

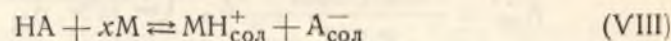


остается неизменной и в том случае, когда предполагается образование промежуточного продукта присоединения, так как в схеме



и в схеме Бренстеда (IV) начальное и конечное состояние одно и то же.

Можно вывести уравнение (16), если записать схему (V) более точно в виде:



и записать соответственно константу равновесия в согласии с Бренстедом в виде

$$K_{\text{HAM}} = \frac{K_a}{K_{a(\text{M})}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}^{\infty} \gamma_{\text{M}}^{\infty}}{\gamma_{\text{MH}^+ \text{сол}}^{\infty} \gamma_{\text{A}^- \text{сол}}^{\infty}} \quad (19)$$

Приняв теперь: 1) что $\gamma_{\text{M}}^{\infty}$ ионов определяется не только диэлектрической постоянной, но и энергией сольватации, т. е., что

$$\ln \gamma_{\text{A}^- \text{сол}}^{\infty} = \ln \gamma_{\text{MH}^+ \text{сол}}^{\infty} = \frac{e^2}{2KT r D} + \frac{A_{\text{сол}}}{KT};$$

2) что коэффициент активности $\gamma_{\text{M}}^{\infty}$ равен единице, так как свойства растворителя не изменяются в связи с небольшой добавкой растворенной кислоты, как это имеет место в очень разбавленных растворах, а к ним относятся и термодинамические константы, о которых идет речь.

3) Что коэффициент активности недиссоциированной молекулы HA не равен единице и может быть определен из соотношения активности молекул HA в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной и в данной среде, т. е.

$$\gamma_{\text{HAM}}^{\infty} = \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{HAM}}} \quad (20)$$

активность a_{HAM} определится константой нестойкости, показывающей степень превращения вещества HA в продукт присоединения

$$K_{\text{нест}}^* = \frac{a_{\text{HAM}}^*}{a_{\text{HAM}_n}^*} = \frac{a_{\text{HAM}} - a_{\text{HAM}_n}^*}{a_{\text{HAM}_n}^*} \quad (21)$$

где a_{HAM}^* — равновесная, а a_{HAM} — исходная концентрации (активности) вещества HA в растворителе M. Исходя из уравнения (21), получим

$$a_{\text{HAM}} = (K_{\text{нест}}^* + 1) a_{\text{HAM}_n}^*$$

Подставляя это значение в уравнение (20), получим

$$\gamma_{\text{HAM}_n}^{\infty} = \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{HAM}_n}^*} \cdot \frac{1}{K_{\text{нест}}^* + 1}$$

Как следует из уравнения (14), соотношение $\frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{HAM}_n}^*}$ равно коэффициенту активности продукта присоединения, т. е.

$$\frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{HAM}_n}^*} = \gamma_{\text{HAM}_n}^{\infty}$$

и, следовательно,

$$\gamma_{\text{HAM}}^{\infty} = \gamma_{\text{HAM}_n}^{\infty} \frac{1}{K_{\text{нест}}^* + 1}$$

или, как следует из уравнения (14б),

$$\ln \gamma_{\text{HAM}}^{\infty} = \ln \Delta K_a - \ln (K_{\text{нест}}^* + 1). \quad (22)$$

Подставляя это значение для коэффициента активности $\gamma_{\text{M}}^{\infty}$ в уравнение (19), получим выражение

$$\ln K_{\text{HAM}} = \ln K_a - \ln K_{a(\text{M})} - \ln (K_{\text{нест}}^* + 1) + \ln \Delta K_a - \sum \frac{e^2}{2KT r D} - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT},$$

которое отличается от уравнения (16) только на величину $\ln a_{\text{M}}^*$ по уже разобранным ранее причинам.

Таким образом, недостатком теории Бренстеда, помимо неправильной схемы диссоциации кислот, является то обстоятельство, что теория не учитывает влияние на активность недиссоциированной кислоты образования продуктов присоединения, т. е. не учитывает степень превращения ее в продукт присоединения, и изменения ее кислотных свойств, а также не учитывает сольватации и ассоциации ионов. Именно поэтому, как было показано нами ранее, теория не предвидит и не может объяснить найденного нами дифференцирующего действия растворителей.

Выведенное уравнение трудно сопоставить с экспериментальными данными, так как нельзя экспериментально определить величину коэффициентов активности $\gamma_{\text{M}}^{\infty}$, отнесенных к среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной. Можно сделать только качественные заключения о том, как будут влиять отдельные члены в уравнении (16) и (17) на силу кислот.

Из такого рассмотрения следует: 1) что сила кислоты будет уменьшаться в связи с увеличением величины членов уравнения, характеризующих потенциальную энергию ионов как в связи с уменьшением диэлектрической постоянной, так и в связи с сольватацией; 2) что сила кислоты будет уменьшаться с увеличением кислотности растворителя $K_{a(\text{M})}$ (или с уменьшением основности $K_{b(\text{M})} = \frac{1}{K_{a(\text{M})}}$), т. е. в связи с

уменьшением способности иона лиония растворителя удерживать протон; 3) что сила кислоты будет увеличиваться в связи с увеличением полноты превращения кислоты в продукт присоединения и с уменьшением энергии этого присоединения. Наконец, сила кислоты будет увеличиваться с уменьшением ассоциации ионов.

Произвести количественную оценку правильности выведенного уравнения (16) возможно путем сопоставления силы кислот в различных растворителях, т. е., наблюдая изменения силы кислот при переходе от одного растворителя, взятого в качестве стандарта (обычно в качестве такого растворителя выбирается вода), к любому неводному растворителю. Тогда изменение силы кислоты может быть сопоставлено с независимыми данными, т. е. с единичными коэффициентами активности γ_0 , отнесенными к водному раствору в качестве стандартного состояния, и с изменением энергии образования продуктов присоединения.

Для осуществления такого сопоставления выразим величину силы кислот в величинах pK . Для простоты займемся случаем диссоциации в растворителях со сравнительно высокой диэлектрической постоянной, в которых отсутствует заметная ассоциация ионов, т. е. будем рассматривать величину $K_{об}$.

Выражение для величины pK' может быть получено из уравнения (16). Принимая, что $pK' = -\lg K'_{об}$, тогда имеем:

$$pK'_{об(M)} = -\lg K_a + \lg K_{a(M)} - \lg \Delta K_a - \lg (K_{нест}^* + 1) + \sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KTrD} + \frac{\Sigma A_{сол}}{2,3KT} \quad (23)$$

Разность величин pK в двух растворителях, например в растворителе М и в воде (H_2O), выразится:

$$pK'_M - pK'_{H_2O} = \lg \frac{K_{a(M)}}{K_{a(H_2O)}} - \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}} + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} + \lg \frac{(K_{нест}^* + 1)_M}{(K_{нест}^* + 1)_{H_2O}} + \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) - \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2,3KT} \quad (24)$$

Уравнение (24) может быть выведено также при рассмотрении переноса кислоты от одного растворителя (например, воды) к другому (неводному) растворителю с помощью единичных коэффициентов активности γ_0 , отнесенных к бесконечно разбавленному водному раствору, как к единому стандартному состоянию. При отсутствии ассоциации ионов, к которому относится уравнение (24), уравнение (5а) для воды и неводного растворителя запишется для pK' :

$$pK'_{об(M)} = -\lg K_{дис(M)} + \lg (K_{нест}^* + 1)_M;$$

$$pK'_{об(H_2O)} = -\lg K_{дис(H_2O)} + \lg (K_{нест}^* + 1)_{H_2O},$$

откуда

$$pK'_{об(M)} - pK'_{об(H_2O)} = \lg K_{дис(H_2O)} - \lg K_{дис(M)} + \lg \frac{(K_{нест}^* + 1)_M}{(K_{нест}^* + 1)_{H_2O}} \quad (25)$$

Рассмотрим выражение $\lg K_{дис(H_2O)} - \lg K_{дис(M)}$. Константа диссоциации

вещества HA_{M_n} в единой шкале активности a , отнесенной к единому стандартному состоянию, выразится так:

$$K_{дис(H_2O)} = \frac{a_{Mn^+_{сол}} \cdot a_{A^-_{сол}}}{a_{HA_{M_n}}} = \frac{a^*_{Mn^+_{сол}} a^*_{A^-_{сол}}}{a^*_{HA_{M_n}}} \cdot \frac{\gamma_{0Mn^+_{сол}} \gamma_{0A^-_{сол}}}{\gamma_{0HA_{M_n}}}, \quad (26)$$

в котором активности a отнесены к бесконечно разбавленному водному раствору, активности a^* — к бесконечно разбавленному неводному раствору. Коэффициент активности γ_0 представляет собой коэффициент активности бесконечно разбавленного неводного раствора. Отношение активностей a^* , в свою очередь, является константой диссоциации вещества HA_{M_n} в растворителе М, то есть

$$K_{дис(H_2O)} = K_{дис(M)} \frac{\gamma_{0Mn^+_{сол}} \gamma_{0A^-_{сол}}}{\gamma_{0HA_{M_n}}} \quad (27)$$

и

$$\lg K_{дис(H_2O)} - \lg K_{дис(M)} = \lg \gamma_{0Mn^+_{сол}} \cdot \gamma_{0A^-_{сол}} - \lg \gamma_{0HA_{M_n}} \quad (27a)$$

Коэффициенты активности γ_0 являются коэффициентами активности бесконечно разбавленного раствора (на что указывает индекс 0) и отнесены к бесконечно разбавленному водному раствору в качестве единого стандартного состояния; таким образом, эти коэффициенты активности γ_0 являются сомножителями не к концентрациям, а к активностям a^* , отнесенным к бесконечно разбавленному раствору ионов в той же среде, как к стандартному состоянию. Из этого следует также, что константы диссоциации $K_{дис(M)}$ и $K_{дис(H_2O)}$ являются термодинамическими константами, так как отнесены к бесконечно разбавленному раствору в той же среде. По существу этот прием установления зависимости силы кислоты от растворителя принципиально не отличается от приема, с помощью которого рассматривается вопрос о зависимости силы кислоты от концентрации раствора. Зависимость от концентрации обычно выражается так:

$$K_{терм} = K_{конц} \frac{\gamma^*_{Mn^+_{сол}} \gamma^*_{A^-_{сол}}}{\gamma^*_{HA_{M_n}}}$$

Последнее выражение отличается от предыдущего различием в стандартизации; термодинамическая константа ($K_{терм}$) и коэффициенты активности (γ^*) стандартизованы по отношению к бесконечно разбавленному раствору ионов в данной среде, т. е. для различных растворителей стандартные состояния различны. Можно объединить оба выражения, записав, что термодинамическая константа $K_{HA_{M_n}}$ в среде М определяется выражением:

$$K_{терм(M)} = K_{конц(M)} \frac{\gamma^*_{Mn^+_{сол}} \gamma^*_{A^-_{сол}}}{\gamma^*_{HA_{M_n}}};$$

подставив это выражение в уравнение зависимости константы от свойств среды, получим

$$K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{дис}}(\text{M})_{\text{конц}} \frac{\gamma_{\text{МН}^+ \text{ сол}} \gamma_{\text{А}^- \text{ сол}}}{\gamma_{\text{НАМ}_n}} \cdot \frac{\gamma_{\text{МН}^+ \text{ сол}}^* \gamma_{\text{А}^- \text{ сол}}^*}{\gamma_{\text{НАМ}_n}^*} =$$

$$= \frac{C_{\text{МН}^+} C_{\text{А}^-}}{C_{\text{НА}}} \frac{\gamma_{\text{МН}^+ \text{ сол}} \gamma_{\text{А}^- \text{ сол}}}{\gamma_{\text{НАМ}_n}} \frac{\gamma_{\text{МН}^+ \text{ сол}}^* \gamma_{\text{А}^- \text{ сол}}^*}{\gamma_{\text{НАМ}_n}^*}$$

или принимая, что $\gamma_0, \gamma^* = \gamma$, получим:

$$K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{дис}}(\text{M})_{\text{конц}} \frac{\gamma_{\text{МН}^+ \text{ сол}} \gamma_{\text{А}^- \text{ сол}}}{\gamma_{\text{НАМ}_n}}$$

Последнее выражение объединяет влияние растворителя и концентрации на силу кислот.

Вернемся к рассмотрению выражения

$$K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{дис}}(\text{M}) \frac{\gamma_{\text{МН}^+ \text{ сол}} \cdot \gamma_{\text{А}^- \text{ сол}}}{\gamma_{\text{НАМ}_n}}$$

Для того чтобы выразить это уравнение в явной форме, следует найти значение абсолютных коэффициентов активности. Рассмотрим величину коэффициентов активности $\gamma_{\text{НАМ}_n}$ — продукта присоединения кислоты к растворителю. Эти коэффициенты активности определяются изменением способности вещества НАМ_n к диссоциации в различных растворителях, т. е. различной способностью молекул НА , сольватированных молекулами различных растворителей, к диссоциации.

Коэффициент активности $\gamma_{\text{НАМ}_n}$ определяется выражением

$$a_{\text{НАМ}_n}^* \gamma_{\text{НА}} = a_{\text{НА}}(\text{H}_2\text{O}) \text{ и, следовательно, } \gamma_{\text{НА}} = \frac{a_{\text{НА}}(\text{H}_2\text{O})}{a_{\text{НАМ}_n}^*}$$

Коэффициент активности $\gamma_{\text{НАМ}_n}$ может быть определен, как отношение коэффициентов активности $\gamma_{\text{НАМ}_n}^\infty$ в двух растворителях, т. е.

$\gamma_{\text{НАМ}_n} = \gamma_{\text{НАМ}_n}^\infty / \gamma_{\text{НА}}^\infty(\text{H}_2\text{O})$ и, как следует из уравнения (14б),

$$\ln \gamma_{\text{НАМ}_n} = \ln \frac{\Delta K_{a(\text{M})}}{\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}}, \quad (28)$$

в котором $\Delta K_{a(\text{M})}$ — изменение кислотности вещества в растворителе M , а $\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}$ — в воде.

С другой стороны, величина $\lg \gamma_0$ определяется разностью работ присоединения молекулы НА к растворителю M и к воде, т. е.

$$\ln \gamma_0 = \ln \frac{K_{\text{нест}}^*(\text{M})}{K_{\text{нест}}^*(\text{H}_2\text{O})} - \ln \frac{\alpha_{\text{M}}^*}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^*}. \quad (28a)$$

Рассмотрим теперь произведение единичных коэффициентов активности иона катиона и аниона $\gamma_{\text{МН}^+} \gamma_{\text{А}^-}$ кислоты. В предыдущих работах [8] мы рассмотрели эти коэффициенты активности для сильных кислот в различных растворителях как с теоретической, так и с экспериментальной стороны. Мы установили, что эти коэффициенты активности являются функцией от полного потенциала иона $\psi = \psi' + \psi''$ в теории Дебая. Учитывая работу переноса протона в ряду растворителей подобных по своей природе, мы нашли, что средний коэффициент активности γ_0 кислот определяется следующим выражением:

$$\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KT} \left(\frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{M}}^*}.$$

В этом выражении K_r представляет собой константу обмена протона между молекулой растворителя M и молекулами воды (стандартный растворитель), т. е. константу реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{M} \rightleftharpoons \text{МН}^+ + \text{H}_2\text{O}$, для которой константа равновесия

$$K_r = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{M}}}{a_{\text{МН}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Второй член представляет собой изменение потенциальной энергии ионов в связи с изменением диэлектрической постоянной среды

и, наконец, член $\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{M}}^*}$ показывает изменение активности (молярной

концентрации) растворителя, так как коэффициенты активности γ_0 отнесены к 1000 г растворителя.

Однако оказалось, что и это уравнение не является достаточно полным, так как не учитывает изменения энергии ионов в связи с различной сольватацией ионов дипольными молекулами растворителя. Полное уравнение для $\lg \gamma_0$ может быть выведено из изменения эдс цепей без переноса $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ под влиянием растворителя. Известно, что $\lg \gamma_0$ может быть полностью определен выражением

$$\lg \gamma_0 = \frac{E_0 - E_0^*}{2,3 \cdot 2KF},$$

где E_0 — нормальный потенциал цепи в воде, E_0^* — в неводном растворителе.

Согласно Плескову, потенциал отдельного электрода

$$i\varphi_I = \left(\frac{Z\alpha_0^I - s_1 - J}{zF} + i\varphi_0 \right) - \frac{A_x}{zF}, \quad (29)$$

где, α_0^I — работа выхода электронов, s_1 — энергия сублимации, J — потенциал ионизации, $i\varphi_0$ — потенциал на границе металл-вакуум, A_x — химическая работа растворения, равная работе переноса ионов из вакуума в раствор (A_p), за вычетом работы, затрачиваемой на преодоление потенциала на границе фаз, $A_x = A_p - i\varphi_e \cdot ze$.

Выражение, взятое в скобки в уравнении (29), постоянно и не зависит от растворителя, в который опущен электрод; следовательно, уравнение (29) можно записать так:

$${}_1\varphi_l = \text{const} - \frac{A_x}{zF}.$$

Эдс цепи без переноса определится разностью потенциалов 1-го и 2-го электродов и потенциалом на границе твердых фаз ${}_1\varphi_2$, т. е.

$$E = {}_1\varphi_l - {}_1\varphi_2 = \text{const}' + \frac{\Sigma A_x}{zF},$$

в котором $\text{const}' = \frac{(s_2 - s_1) + (J_2 - J_1)}{zF}$, так как выражение $\frac{{}_1a_0^e - {}_2a_0^s}{z} = {}_1V_2$

и выражение ${}_1\varphi_0 - {}_2\varphi_0 - {}_1\varphi_2 = {}_1V_2$ взаимно сокращаются. В этом уравнении константа не зависит также от растворителя, ΣA_x представляет сумму химических работ растворения обеих ионов.

Коэффициенты активности $\lg \gamma_0$ определяются разностью химических энергий растворения

$$\begin{aligned} \lg \gamma_0 &= \frac{E_0 - E_0^*}{2,3 \cdot 2 \cdot KT} = \left(\frac{\Sigma A_{0x}}{zF} - \frac{\Sigma A_{0x}^*}{zF} \right) / \frac{2,3 \cdot 2KT}{zF} = \\ &= \frac{\Sigma A_{0x}}{4,6 KT} - \frac{\Sigma A_{0x}^*}{4,6 KT}, \end{aligned} \quad (30)$$

в котором ΣA_{0x}^* и ΣA_{0x} — суммарная энергия растворения ионов в водном и неводном растворе с активностью растворенного вещества, равной единице.

Таким образом, коэффициент активности определяется, в конечном счете, разностью химической энергии растворения в воде и в неводном растворе. Для иона (аниона), сольватация которого определяется только электростатическим взаимодействием с растворителем и взаимодействием с дипольными молекулами растворителя, энергия выразится

$$A_x = \frac{z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} \right) - A_{\text{сол}}.$$

Для иона водорода, вступившего во взаимодействие с молекулами растворителя с образованием лиониевых ионов, работа, кроме того, определится максимальной работой реакции $\text{H}^+ + \text{M} \rightarrow \text{MH}^+$; макси-

мальная работа реакции равна $A = RT \ln K_{a(\text{M})} - RT \ln \frac{a_{\text{M}}^* a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{MH}^+}^*}$, в ко-

ром a_{M}^* — число молей растворителя в 1000 граммах (в одномоляльном растворе), а $K_{a(\text{M})} = \frac{a_{\text{M}}^* a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{MH}^+}^*}$. Отсюда сумма химических работ

для обеих ионов выразится:

$$\begin{aligned} \Sigma A_x &= \frac{e^2}{2} \Sigma \frac{1}{r} \left(1 - \frac{1}{D_{\text{M}}} \right) - \Sigma A_{\text{сол}} - RT \ln K_{a(\text{MH}^+)} + \\ &+ RT \ln \frac{a_{\text{M}}^* a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{MH}^+}^*}, \end{aligned}$$

в котором $\Sigma A_{\text{сол}}$ — работа взаимодействия с дипольными молекулами растворителя обеих ионов. Для иона лиония эта работа $A_{\text{сол MH}^+}$ включает только работу дальнейшей сольватации ионов лиония.

Подставляя полученное нами выражение в уравнение (30), будем иметь выражение для $\lg \gamma_0$:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_0 &= \Sigma \frac{e^2}{4 \cdot 2,3 KT r} \left(\frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{1 \Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2 \cdot 2,3 KT} + \\ &+ \frac{1}{2} \lg \frac{K_{a(\text{MH}^+)}}{K_{a(\text{H}_3\text{O}^+)}} + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{M}}^*} \end{aligned}$$

При этом a_{H^+} сокращается как постоянная величина, так как при равновесии любой раствор находится в равновесии с одинаковой активностью протонов в вакууме; $a_{\text{MH}^+}^*$ — также величина постоянная во всех растворах, так как γ_0 определяется через величины E_0 , отнесенные к растворам, у которых содержание ионов лиония равно единице, т. е.

$$a_{\text{MH}^+}^* = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.$$

Константы $K_{a(\text{MH}^+)}$ и $K_{a(\text{H}_3\text{O}^+)}$ — неизвестны, но их отношение представляет константу обмена протона между ионами лиония

$$\frac{K_{a(\text{MH}^+)}}{K_{a(\text{H}_3\text{O}^+)}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{M}}}{a_{\text{MH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_r.$$

Подставив значение $\frac{K_{a(\text{MH}^+)}}{K_{a(\text{H}_3\text{O}^+)}}$ в уравнение (30), окончательно получим

$$\begin{aligned} \lg \gamma_0 &= \Sigma \frac{e^2}{4 \cdot 2,3 KT r} \left(\frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{1 \Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2 \cdot 2,3 KT} + \frac{1}{2} \lg K_r + \\ &+ \frac{1}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{M}}^*}. \end{aligned} \quad (31)$$

В этом выражении $\Delta \Sigma A_{\text{сол}}$ представляет собой разность между энергиями сольватации обеих ионов дипольными молекулами в неводном растворителе и в воде.

Это же уравнение может быть получено суммированием $\lg \gamma_{\infty}^{\text{соп}}$ ионов $\text{MH}_{\text{соп}}^+$ и $\text{A}_{\text{соп}}^-$ в данной среде и вычитанием из нее суммы $\lg \gamma_{\infty}^{\text{соп}}$ этих же ионов в воде, т. е.

$$\lg \gamma_0 = \frac{(\lg \gamma_{\infty}^{\text{соп}} \text{MH}^+ + \lg \gamma_{\infty}^{\text{соп}} \text{AM}) - (\lg \gamma_{\infty}^{\text{соп}} \text{H}_3\text{O}^+ + \lg \gamma_{\infty}^{\text{соп}} \text{A}^- \text{H}_2\text{O})}{2}$$

Величину $\lg \gamma_0$ мы расчленили на две величины $\lg \gamma_{\text{осн}}^{\text{соп}}$ и $\lg \gamma_{\text{эл}}^{\text{соп}}$.

Величина $\lg \gamma_{\text{эл}}^{\text{соп}} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Delta \Sigma A_{\text{соп}}}{KT}$, а величина $\lg \gamma_{\text{осн}}^{\text{соп}}$ представляет собой сумму остальных членов и связана только с работой обмена протона.

Экспериментальные данные показывают, что в растворителях одной природы, например спиртах, $\gamma_{\text{эл}}^{\text{соп}}$ сильных кислот является линейной функцией от $\frac{1}{D}$ и, следовательно, в этом случае либо равно нулю, либо линейно зависит от $\frac{1}{D}$.

В дальнейших работах мы показали [9], что $\lg \gamma_0$ солей определяется логарифмом отношения активности насыщенных растворов солей в данном растворителе и в воде, т. е. для солей

$$\lg \gamma_0 = \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M}$$

Для труднорастворимых солей активность насыщенных растворов a^* практически равна растворимости солей s , откуда

$$\lg \gamma_0 = \lg \frac{s_{\text{H}_2\text{O}}}{s_M}$$

Исследования показали, что $\lg \gamma_0$ для солей, равный $\lg \frac{s_{\text{H}_2\text{O}}}{s_M}$, так же линейно зависит от $\frac{1}{D}$ в ряду растворителей близкой природы, например, в ряду спиртов, или в ряду кетонов, но эта зависимость не является универсальной зависимостью.

$\lg \gamma_0$ для солей является линейной функцией от $\frac{1}{D}$ только в растворителях одной природы. Недавнее исследование $\lg \gamma_0$ хлористого водорода в ацетоне, проведенное В. В. Александровым, также показало, что величина $\lg \gamma_{\text{эл}}^{\text{соп}}$ хлористого водорода в ацетоне не укладывается на прямую для спиртов [10]. Все это говорит о том, что

$$\lg \gamma_{\text{эл}}^{\text{соп}} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{2 \cdot 2,3 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Delta \Sigma A_{\text{соп}}}{2,3 KT}$$

линейно зависит от $\frac{1}{D}$ только в ряду растворителей одной природы, т. е. в тех случаях, когда характер сольватации иона дипольными

молекулами растворителя один и тот же и при переходе от растворителя к растворителю энергии сольватации $A_{\text{соп}}$ остаются неизменными или линейно зависят от $\frac{1}{D}$.

О различном характере сольватации ионов дипольными молекулами растворителей говорит также наблюдавшееся нами различие в распределении энергии в спектрах флюоресценции ионов салицилата [11] в ряду спиртов (где они идентичны) и в ряду растворителей, не содержащих гидроксильной группы (где они также идентичны).

Исходя из изложенного, $\lg(\gamma_0 \text{MH}^+ \gamma_0 \text{A}^-)$ равен удвоенному значению $\lg \gamma_0$, т. е.

$$2 \lg \gamma_0 = \lg \gamma_0 \text{MH}^+ \gamma_0 \text{A}^- = \lg K_r + \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - \frac{\Delta \Sigma A_{\text{соп}}}{2,3 KT} + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M}$$

Подставив последнее выражение в уравнение (27a) для константы диссоциации, получим

$$\lg K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) - \lg K_{\text{дис}}(M) = \lg K_r - \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{соп}}}{2,3 KT} + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M} + \lg \frac{\Delta K_a(M)}{\Delta K_a(\text{H}_2\text{O})} \quad (32)$$

Подставляя это выражение в уравнение (26), получим для величины $\Delta pK'_{\text{об}}$ в отсутствие ассоциации ионов уравнение

$$\Delta pK = pK'_{\text{об}}(M) - pK'_{\text{об}}(\text{H}_2\text{O}) = \lg K_r + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M} + \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{соп}}}{2,3 KT} - \lg \frac{\Delta K_a(M)}{\Delta K_a(\text{H}_2\text{O})} + \lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_M}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (33)$$

Выведенное уравнение (33) идентично ранее выведенному уравнению (24). В этих выражениях отличаются члены, характеризующие различие в основности растворителя $\lg K_r$ в уравнении (33) и разность $\lg K_a(M) - \lg K_a(\text{H}_2\text{O})$ в уравнении (24). Легко показать, что разность $\lg K_a(M) - \lg K_a(\text{H}_2\text{O})$ равна $\lg K_r$. Действительно

$$\lg \frac{K_a(M)}{K_a(\text{H}_2\text{O})} = \lg \frac{a_{\text{H}^+} a_M}{a_{\text{MH}^+}} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}^+}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}^+} \cdot a_M}{a_{\text{MH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \lg K_r$$

Таким образом, уравнение (24) и уравнение (33) вполне идентичны.

Уравнение (33) легко может быть представлено в виде

$$\Delta pK = pK'_{об(M)} - pK'_{об(H_2O)} = 2 \lg \gamma_0 - \gamma_0 \text{ НАМ},$$

так как

$$\lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_M}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{H_2O}} - \lg \frac{\Delta K_a(M)}{\Delta K_a(H_2O)} = \lg \gamma_0 \text{ НАМ}$$

Сопоставление уравнения (33) с уравнением, выведенным на основании уравнения Бренстеда

$$pK'_M - pK'_{H_2O} = \lg K_{a(H_2O)} - \lg K_{a(M)} + \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \\ + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} = \lg K_r + \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \lg \frac{a_M^*}{a_{H_2O}}$$

показывает, что это последнее уравнение в соответствии с основным уравнением Бренстеда полностью пренебрегает изменением активности недиссоциированной кислоты при переходе от среды к среде, пренебрегает сольватацией ионов и возникающей ассоциацией ионов. По существу сумма членов в последнем уравнении представляет собой логарифм произведения активностей ионов $\lg \gamma_0 \text{ МН}^+_{\text{сол}} \gamma_0 \text{ А}^-_{\text{сол}}$ без учета изменения активности ионов в связи с изменением энергии сольватации, т. е. не учитывает индивидуального влияния растворителей на активность ионов.

В связи с указанными недостатками уравнения Бренстеда, являющегося количественным выражением теории, оно не предвидит дифференцирующего действия растворителей на силу кислот и ограниченно применимо только при рассмотрении влияния растворителей одной природы на кислоты одной химической группы.

Разберем возможное влияние отдельных членов в уравнении (33) на изменение силы кислот под влиянием растворителя. Прежде всего рассмотрим члены, связанные с изменением активности молекул НА. Влияние растворителя, как мы видели, двояко. С одной стороны, оно определяется степенью превращения кислоты в продукт взаимодействия с растворителем, а с другой стороны, изменением кислотности (способности к выделению иона лиония) диссоциирующего продукта присоединения.

Взаимодействие кислот с растворителем установлено многими методами физико-химического анализа и оптическими методами. Наши криоскопические исследования показали [9], что с различными растворителями кислоты образуют продукты присоединения различного состава и различной прочности. На основании криоскопических исследований были определены состав продуктов присоединения и их константы нестойкости. Исследования показали, что карбоновые кислоты со спиртами (метанол, этанол, бутанол) образуют соединения состава 1:2, с дифференцирующими растворителями (ацетон, ацетонитрил, нитробензол) состава 1:1, фенолы со спиртами и с дифференцирующими растворителями образуют соединения состава 1:1. Исследования спектров поглощения и флуоресценции [11] продуктов присоединения кислот с активными растворителями в бензоле и в чистых

активных растворителях показали их идентичность; это говорит о том, что продукты присоединения, образующиеся в инертных растворителях идентичны тем, которые образуются в чистых растворителях. Однако эти данные ничего не говорят о прочности образовавшихся продуктов присоединения. Константы нестойкости продуктов присоединения кислот с ацетоном, измеренные нами, в бензоле имеют порядок 10^{-2} для карбоновых кислот и 10^{-1} для фенолов. Константы нестойкости продуктов взаимодействия карбоновых кислот со спиртами в бензоле имеют порядок 10^{-3} , фенолов со спиртами порядок 1.

Как следует из ранее выведенного уравнения, неполнота превращения кислоты в продукт присоединения будет сказываться в меру отличия $(K_{\text{нест}}^* + 1)$ от единицы. В исследованных нами случаях в бензоле константы нестойкости $K_{\text{нест}}^*$ продуктов присоединения соответственно имеют порядок для карбоновых кислот в ацетоне $\frac{10^{-2}}{20} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ ($20 \approx$ молярность ацетона в чистом ацетоне) для фенолов в ацетоне $0,5 \cdot 10^{-2}$; для карбоновых кислот в спиртах $\frac{10^{-3}}{20} = 0,05 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-5}$, для фенолов в спиртах $\frac{1}{20} = 0,05$. Расчет показывает, что даже в случае фенолов неполнота превращения мало сказывается на величине pK , так как $\lg(K_{\text{нест}}^* + 1) = \lg 1,05$, т. е. составляет только 0,02 единицы pK .

Однако при таком подсчете следует учесть, что сама величина константы нестойкости должна увеличиться при переходе от бензола-растворителя с очень низкой диэлектрической постоянной (~ 2) к ацетону; у которого диэлектрическая постоянная равна 20 или к этанолу с диэлектрической постоянной равной 25. В этом интервале диэлектрических постоянных константа образования ионных двойников увеличится на 18 единиц в показателе степени, константа образования ионных тройников на 4 единицы в показателе степени [13]. Вероятно, что константа взаимодействия диполей будет в этом интервале диэлектрических постоянных также изменяться на 1—2 единицы в показателе степени, т. е. константы примут порядок $10^1 - 10^2$, тогда возможно неполное превращение в сольваты.

Данные физико-химического анализа, указывающие на образование сольватов при эквивалентном соотношении кислоты и растворителя, с другой стороны, указывают на пользу превращения кислоты в сольват в разведенных растворах. Об этом же говорят наши оптические исследования. Так, оказалось, что в спектрах комбинационного рассеяния кислот в спиртах даже при соотношении кислоты и спирта 1:10 проявляется только одна частота; это говорит о том, что в растворах карбоновые кислоты находятся только в одной форме — форме продукта присоединения кислоты к спирту состава НАМ_2 [12].

Таким образом, в разведенных водных и спиртовых растворах происходит полное превращение молекул НА в сольват НАМ_2 . В этом

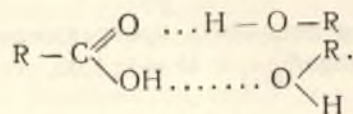
случае, как мы видели, $K_{\text{нест}}^* \ll 1$, а $\lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{H_2O}}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_M}$ обращается в нуль.

Рассмотрим теперь влияние растворителя на активность недиссоциированной молекулы кислоты в связи с изменением собственной кислотности, т. е. рассмотрим член:

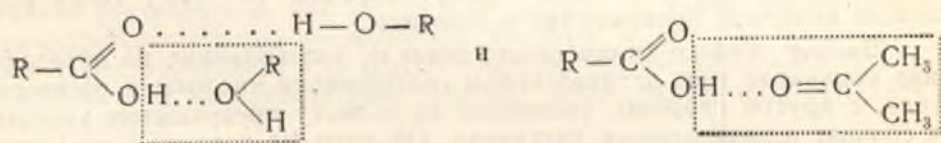
$$\lg \Delta K_a(M) - \lg \Delta K_a(H_2O) = \lg \frac{f_0(H_2O)}{f_0(M)}$$

Если бы взаимодействие кислоты с растворителем происходило только за счет протона кислоты, изменение кислотности продуктов присоединения зависело бы также от основности растворителя и следовательно определилось величиной $\lg K_f$. Однако, как показывают исследования, кислоты взаимодействуют с растворителями не только за счет протона кислоты, но и за счет протонов растворителя.

Это имеет место при взаимодействии карбоновых кислот с гидроксилсодержащими растворителями, т. е. со спиртами. Карбонильный кислород карбоксильной группы $\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ участвует во взаимодействии, в результате чего образуется продукт присоединения состава 1:2 с вероятно следующим строением [9]



В этом случае способность гидроксильного водорода карбоксильной группы к диссоциации зависит и от дипольного момента связи $\text{R—C=O} \dots \text{HOR}$, которая, в свою очередь, зависит от прочности водородной связи и от дипольного момента присоединенной молекулы. Способность этой новой молекулы к выделению иона лиония будет резко отличаться от способности к выделению иона лиония молекулой кислоты, находящейся в растворителе, не способном к взаимодействию с карбонильной группой, т. е. способность к выделению иона лиония у молекул.



резко отличаются между собой.

Таким образом, в связи с изменением полярности и особенно состава образующихся соединений изменяется кислотность диссоциирующих молекул, т. е. изменяются коэффициенты активности $\gamma_{\text{НАМ}}$, или, в терминах теории Бренстеда, изменяются собственные константы кислотности K_a на величину ΔK_a . Максимального значения этот член достигает при переходе от растворителя, взаимодействующего с карбонильной группой, к растворителю, не взаимодействующему с ней, например, от воды или спирта к кетонам. Нужно, однако, сказать, что и при переходе от одного растворителя, содержащего гидроксильную группу, к другому, например, при переходе от воды к спир-

там, собственная кислотность карбоновых кислот также изменяется, и это является одной из причин различного влияния спиртов на изменение силы карбоновых кислот и фенолов. Из этого же следует, что по отношению к кислотам одной природы и в ряду растворителей одной химической группы величина $\lg \Delta K_a(M_1) - \lg \Delta K_a(M_2)$ не велика и вероятно постоянна.

Действительно, проведенные нами исследования показали идентичность оптических свойств растворов кислот одной химической природы в растворителях одной природы и резкое отличие оптических свойств этих же кислот в растворителях другой природы.

Так, наши исследования показали полное совпадение спектров поглощения салициловой кислоты во всех исследованных спиртах (метилловый, этиловый, бутиловый) и полное совпадение распределения энергии в спектрах флуоресценции салициловой кислоты в этих же растворителях [11]. Спектры поглощения и энергетические спектры флуоресценции салициловой кислоты в ряду кетонов и других не содержащих гидроксильных групп растворителей также совпадают, но резко отличаются от спектров в спиртах. Интересно при этом заметить особенность салициловой кислоты, состоящую в том, что ее спектр в воде несколько отличается от спектра в спиртах.

Наши исследования спектров комбинационного рассеяния [12] карбоновых кислот в различных растворителях показали, что группа CO в спиртах характеризуется только одной частотой, идентичной для данной кислоты во всех исследованных спиртах. Изменение частот карбонильной группы, входящей в продукты присоединения со спиртами, линейно зависит от величины pK этих кислот. В растворителях, не содержащих гидроксильных групп, —CO характеризуется несколькими частотами, отличающимися от частоты для спиртов, но также близких для данной кислоты в ряду растворителей одной природы, например, в кетонах.

Таким образом, оптические исследования говорят о том, что в растворителях одной природы кислоты образуют продукты присоединения не только одного состава (что установлено и термодинамическим путем), но и одного строения и близкой полярности и характеризуется близкими по величине константами нестойкости $K_{\text{нест}}$, в результате чего мало меняется и собственная кислотность продукта присоединения. В растворителях другой природы состав, строение и полярность продуктов присоединения также близки между собой, но отличаются от продуктов присоединения в первой группе растворителей. При переходе к этой группе растворителей изменяется собственная кислотность. Эти соображения подтверждаются также тем обстоятельством, что константы нестойкости, определенные в бензоле для кислот с различными спиртами, близки между собой.

Рассмотрим теперь, как влияет на изменение силы кислот ассоциация ионов, возникающая в растворах с низкой диэлектрической постоянной.

В средах с высокой диэлектрической постоянной для термодинамических констант величина $\lg K_{\text{асс}}^{-1} = 0$, так как фактически ассоциация не наступает. Во всяком случае это имеет место в водных растворах ($\text{ДП} = 80$).

В связи с этим следует рассматривать не изменение ассоциации ионов, а ее возникновение в средах с низкой диэлектрической постоянной. Строго говоря, при бесконечном разведении, к которому относятся термодинамические константы, ассоциация не должна возникать

в любом растворителе. Однако, как показывают многочисленные исследования Фоуса и Крауса [13] и наши подсчеты [14], в растворителях с низкой диэлектрической постоянной ассоциации возникают даже при очень больших разведениях, которые следует оценивать как предельное разведение. Особенно заметно проявление ассоциации в средах с низкой диэлектрической постоянной и высокой основностью, которое определяет полное превращение кислоты HA в лиониевую соль $MH_{\text{сол}}^+ A_{\text{сол}}^-$. Растворитель с высокой основностью и высокой диэлектрической постоянной превращает любые кислоты в сильные, полностью ионизированные. Это означает, что в уравнении (16) сумма всех членов равна нулю или больше нуля, или величина $\lg K_a$ равна или больше суммы всех остальных членов:

$$\lg K_a \geq \lg K_{a(M)} + \sum \frac{e^2}{4,6 DKTr} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT} - \lg(K_{\text{нест}}^* + 1) - \lg \Delta K_{a(M)}$$

При этом в средах с высокой диэлектрической постоянной ассоциация ионов также отсутствует, т. е. в уравнении $K_{\text{об}}^{-1} = K'_{\text{об}}^{-1} + K_{\text{асс}} = 0$; в этом случае кислота вся превращается в ионы, что и является характеристикой сильной кислоты, а не равенство этой суммы единице ($K'_{\text{об}}^{-1} + K_{\text{асс}} = 1$), как это обычно принято. Кроме того, можно ожидать, что во всех средах с высокой основностью равна нулю и величина $\lg(K_{\text{нест}}^* + 1)$. В средах с низкой диэлектрической постоянной отличие от сред с высокой диэлектрической постоянной $K_{\text{асс}}$ не равно нулю, и это вызывает ослабление силы кислот и отличие констант диссоциации от единицы.

Величина константы $K_{\text{об}}$ в этих растворах будет определяться только величиной, обратной константе ассоциации ионов. Изменение силы кислот при переходе от воды к основным растворителям можно оценить так: в основных растворителях с высокой диэлектрической постоянной сила кислот уравнивается, и все кислоты становятся одинаково сильными, полностью диссоциированными кислотами. В основных растворителях с низкой диэлектрической постоянной происходит наряду с этим процессом ослабление силы кислот за счет ассоциации ионов. Так как ассоциация ионов сильно зависит, особенно в средах с низкой диэлектрической постоянной, от радиуса ионов (радиус катиона — иона лиония — постоянен) и от взаимодействия ионов за счет некулоновских сил — происходит дифференциация силы кислот.

Эти же причины вызывают дифференциацию силы солей, настолько значительную, что в дифференцирующих растворителях — в ацетоне и др. удается производить раздельное титрование смеси двух бромидов или йодидов по осаждению.

По порядку величин эти константы ассоциации должны быть равны константам ассоциации солей. Однако обычно эти константы для кислот, другими словами для лиониевых солей, заметно ниже, чем для минеральных солей или для солей четвертичных аммониевых оснований, но близки к солям моно-ди- и тризамещенных аммониевых оснований. Так, в пиридине (ДП = 12,5) величина pK тетраэтиламмонийпикрата — 2,9, а диэтиламмонийпикрата — 3,57, пиридинпикрата (раствора пикриновой кислоты в пиридине) — 3,65, т. е. того же порядка, что и диэтиламмонийпикрата. Это уменьшение pK , очевидно, происхо-

дит за счет образования водородной связи между ионами. Величины pK других сильных кислот в этом же растворителе также не велики [1]

фтористый водород	$pK = 8,3$;
хлористый водород	$pK = 5,4$;
бромистый водород	$pK = 4,0$;
йодистый водород	$pK = 3,23$;
хлорная кислота	$pK = 3,12$,

в то время как величина pK тетраэтиламмонийиодида равна 3,28, а тетраэтиламмонийхлората равна 3,16.

Это говорит о том, что у хлорной и йодистоводородной кислот константы ассоциации определяются только ионной ассоциацией, а у пикриновой, фтористоводородной, хлористоводородной кислот происходит не только кулоновское, но и некулоновское взаимодействие ионов за счет образования водородной связи.

Не менее четко различаются между собой константы диссоциации веществ (в том числе кислот), способных к образованию водородных связей и не способных к их образованию в анилине (ДП = 7,2) [14]. Так, тетраизоамиламмоний-пикрат имеет $pK = 4,31$, а пиридин-пикрат уже только 5,43.

Такого же порядка константа диссоциации пикриновой кислоты в анилине. На то, что при взаимодействии анилина с карбоновыми кислотами образуются не только соли, составляющие из ионов, но и неонизованные продукты присоединения, указывает также исследование интенсивности спектров комбинационного рассеяния растворов анилина и паранитроанилина в муравьиной, уксусной и хлористоводородной кислотах, произведенные Шорыгиным [15].

Вероятно ассоциация ионов имеет место не только в основных растворителях, в которых происходит заметная ионизация кислот, но и вообще в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, ослабляя этим диссоциацию кислот (даже сильных).

Рассмотрим теперь изменение силы кислоты в зависимости от величины произведения единичных ионных активностей. Логарифм произведения этих коэффициентов активностей $\gamma_{\text{о}MH^+} + \gamma_{\text{о}A^-}$, как мы видели раньше, определяется выражением

$$2 \lg \gamma_{\text{о}} = \lg \gamma_{\text{о}MH^+} \gamma_{\text{о}A^-} = \lg K_r + \sum \frac{e^2}{2 \cdot 2,3 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT}$$

В этом выражении первый и третий члены полностью определяются изменением активности иона лиония, а члены, зависящие от изменения диэлектрической постоянной и сольватации, определяются обоими ионами, т. е. можно представить себе, что

$$\lg \gamma_{\text{о}MH^+} = \lg K_r + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{2 \cdot 2,3 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} + \frac{\Delta A_{\text{сол} MH^+}}{2,3 KT}$$

$$a \quad \lg \gamma_{0A} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KT_r} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Delta A_{\text{сол}}(A^-)}{2,3KT}$$

На основании данных о эдс цепей без переноса сильных кислот и на основании упругости пара сильных кислот в различных растворителях мы установили значение величины $\lg \gamma_0$ и показали, что $\lg \gamma_0$ для ряда сильных кислот в данном растворителе практически совпадают, завися по существу только от свойств растворителя [8]. Это является следствием того, что в выражении

$$2 \lg \gamma_0 = \lg \gamma_{0\text{MH}^+} \gamma_{0A^-} = \lg \gamma_{0\text{MH}^+} + \lg \gamma_{0A^-}$$

$\lg \gamma_{0\text{MH}^+}$ является величиной постоянной для любой кислоты, а величины $\lg \gamma_{0A^-}$ — для различных анионов близки между собой. Причина этого состоит в том, что радиусы анионов кислот близки между собой не только в одном и том же растворителе, как это следует из подвижности ионов, но и в различных растворителях, как это следует из правила Вальдена [16]; $\lambda_0 \eta = \text{const}$.

В случае простых катионов и анионов величины $\lg \gamma_0$, вероятно, близки не только у различных анионов, но и у различных катионов. Об этом свидетельствует постоянство наклона прямой зависимости логарифма растворимости от $\frac{1}{D}$ для различных щелочно-галогидных солей в ряду спиртов. Об этом свидетельствует также близость величины $\lg \gamma_0$ солей, определенных нами, исходя из растворимости трудно-растворимых солей [17], по уравнению, $\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$.

Таблица 1
Единые коэффициенты активности

$$\lg \gamma_0 = \lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$$

труднорастворимых солей

Соль	Метанол	Этанол
PbClO ₄	1,34	2,06
CsClO ₄	1,31	2,31
AgBr	1,31	2,19
AgCl	1,42	2,02
$\lg \gamma_{0\text{HCl}}$	1,91	2,32

Величина $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ кислот может быть определена, исходя из соотношения

$$2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = 2 \lg \gamma_0 - 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} = \sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KT_r} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Delta A_{\text{сол}}}{2,3KT}$$

Величина $\lg \gamma_0^{\text{осн}}$ включает величины, связанные с обменом протонов между двумя растворителями и может быть подсчитана по уравнению:

$$\lg \gamma_0^{\text{осн}} = \lg K_r + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M}$$

Если принять, что $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ иона лиония и аниона хлористого водорода равны, то можно вычислить величину $\lg \gamma_{0\text{MH}^+}$ и $\lg \gamma_{0A^-}$. Для метанола, этанола и бутанола они равны соответственно:

Растворитель	$2 \lg \gamma_0$	$\lg \gamma_{0\text{MH}^+}$	$\lg \gamma_{0A^-}$
Метанол	3,82	3,05	0,78
Этанол	4,64	3,76	0,89
Бутанол	5,2	4,30	0,90

Исходя из этого обстоятельства, постоянство $\lg \gamma_0$ для различных сильных минеральных кислот легко объясняется тем, что, во-первых, $\lg \gamma_{0\text{MH}^+}$ — постоянен для всех кислот и во много больше величины $\lg \gamma_{0A^-}$ и, во-вторых, тем, что величины $\lg \gamma_{0A^-}$ в ряду минеральных

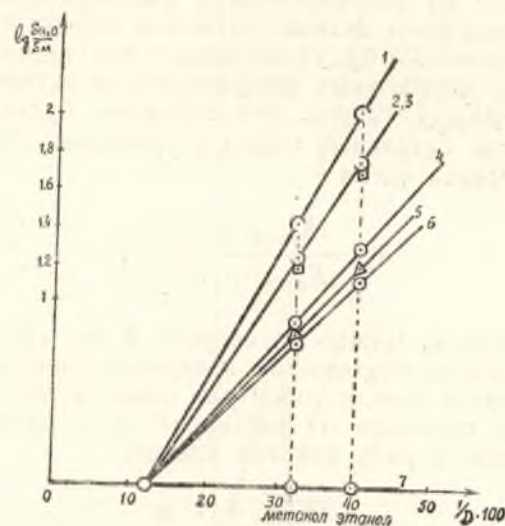


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения растворимости $\lg \frac{s_{H_2O}}{s_{\text{спирта}}}$ серебряных солей органических кислот в воде и спиртах от $\frac{1}{D}$: 1—бензоат, 2—*n*-нитробензоат, 3—салicyлат, 4—хлорид, 5—пикрат.

анионов близки между собой. Как показано нами ранее, в ряду спиртов $\lg s$ является линейной функцией от $\frac{1}{D}$. Это означает, что и величина $\lg \gamma_0$ соли, равная $\lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$, также линейно зависит от $\frac{1}{D}$

(см. рис. 1, на котором приведена зависимость $\lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$ от $\frac{1}{D}$ для некоторых солей серебра [18]). Это говорит о том, что в данных растворителях линейно от диэлектрической постоянной зависит не только член

$$\sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KT_r} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right),$$

но и член

$$\frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT}$$

Вероятно, дело объясняется тем, что в ряду спиртов энергии сольватации ионов молекулами различных спиртов и водой с практически постоянными дипольными моментами линейно зависят от величины обратной диэлектрической постоянной. Этим же обстоятельством объясняется и ранее найденная линейная зависимость $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ от $\frac{1}{D}$.

На это указывает также то обстоятельство, что в ряду кетонов так же как и в ряду спиртов сохраняется линейная зависимость $\lg s$ от $\frac{1}{D}$, но с другим наклоном (см. рис. 2) [17].

Из приведенного выше разбора значимости отдельных членов в уравнении (33) следует, что в некоторых случаях изменение силы кислоты при переходе от растворителя к растворителю будет определяться только изменением активности ионов лиония и анионов кислот, т. е., что в уравнении (33) будут значимы только первые четыре члена, равные логарифму абсолютных коэффициентов активности, т. е., что $\Delta pK = pK_{\text{невод.}} - pK_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \lg \gamma_0$. Это очевидно будет иметь место в тех случаях, когда остальные члены в уравнении (33) остаются равными нулю. Величиной члена

$$\lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{M}}}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{H}_2\text{O}}}$$

как мы уже говорили, можно пренебречь в тех случаях, когда вся рассматриваемая кислота полностью превращается в сольват, или когда эти константы близки между собой для одной и той же кислоты. Это имеет место при переходе от растворителя к растворителю одной и той же природы. В ряду спиртов членом

$$\lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{M}}}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{H}_2\text{O}}}$$

безусловно можно пренебречь в связи с полным превращением кислоты в сольват в воде и в спиртах, для которых $K_{\text{нест}}^* \ll 1$. Второй член $\lg \Delta Ka_{\text{M}} - \lg \Delta Ka_{\text{H}_2\text{O}}$, показывающий изменение кислотности сольвата при переходе от растворителя к растворителю, будет иметь малую величину или равен нулю в том случае, когда при переходе от растворителя к растворителю характер взаимодействия и состав образуемого соединения остается неизменным, т. е. $\lg \Delta Ka = \text{const}$, как это имеет место в смесях воды со спиртом или с диоксаном и в некоторых случаях в ряду спиртов.

Наконец, как мы видели, член, передающий величину бьерровской ассоциации ионов, играет роль только при переходе к растворителю с низкой диэлектрической постоянной (меньшей 20). В растворителях с более высокими диэлектрическими постоянными его величина практически равна нулю, особенно, если речь идет о термодинамических константах. Таким образом, при переходе от растворителя к растворителю одной химической природы в ряду кислот одинаковой химической природы можно ожидать, что влияние растворителя

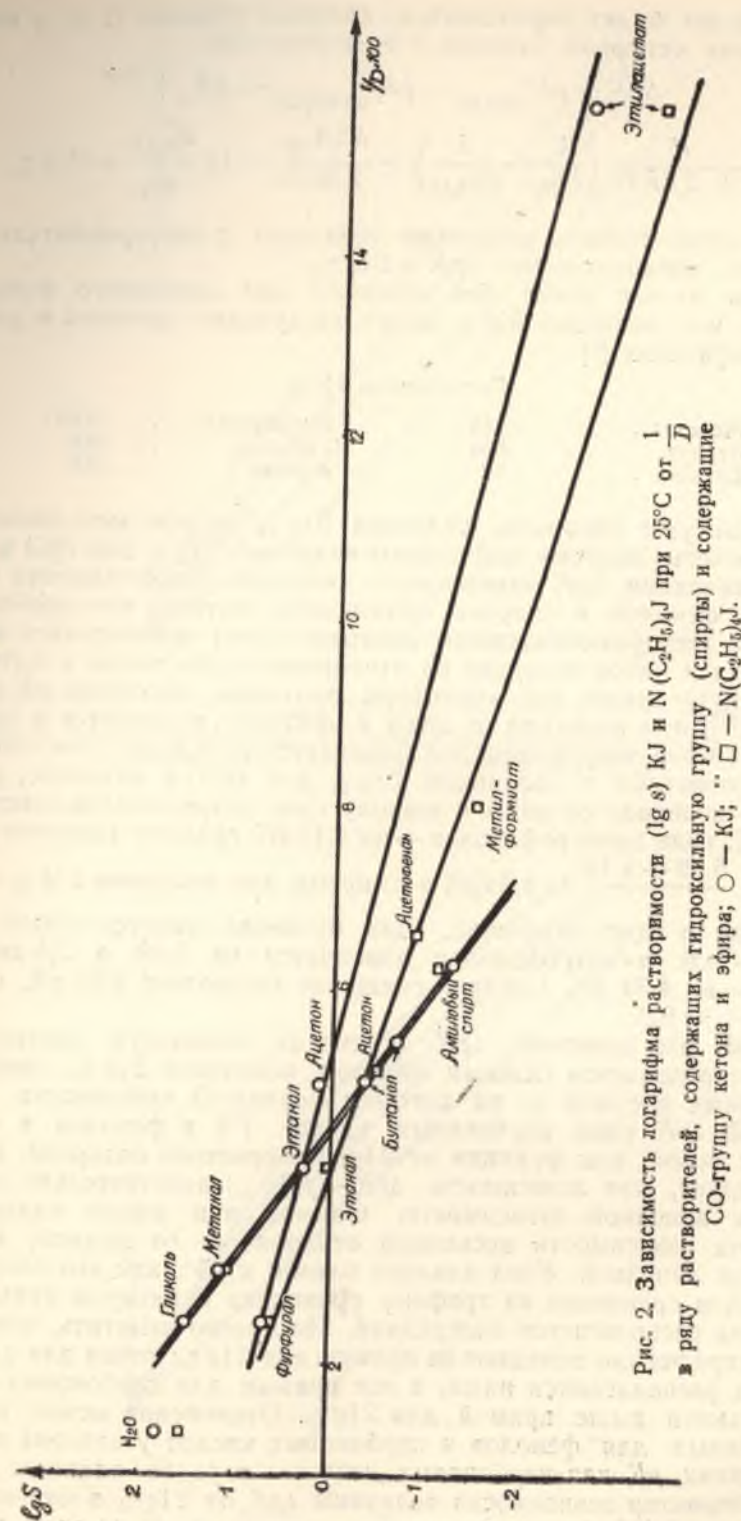


Рис. 2. Зависимость логарифма растворимости ($\lg s$) KJ и N ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ при 25°C от $\frac{1}{D}$ в ряду растворителей, содержащих гидроксильную группу (спирты) и содержащие CO-группу кетона и эфира; ○ — KJ; □ — N(C_2H_5)₂.

на силу кислот будет определяться, главным образом r , a , γ_0 ионов, т. е. первыми четырьмя членами в уравнении (33)

$$\Delta pK = pK'_{об(M)} - pK'_{об(H_2O)} = pK_r + \sum \frac{e^2}{2 \cdot 2,3KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2,3KTr} + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M^*} = 2 \lg \gamma_0.$$

Рассмотрим теперь, насколько совпадает с экспериментальными данными это предположение $\Delta pK = 2 \lg \gamma_0$.

Исходя из эдс цепей без переноса для хлористого водорода, мы нашли, что величина $2 \lg \gamma_0$ имеет следующие значения в различных растворителях [8]:

Растворитель $2 \lg \gamma_0$			
Метанол	3,82	Муравьиная	8,00
Этанол	4,64	Уксусная	10,0
Бутанол	5,2	Аммиак	32,0

Как мы уже говорили, величина $2 \lg \gamma_0$ кислот мало зависит от аниона кислоты, поэтому сопоставим величину $2 \lg \gamma_0$ для HCl в спиртах с величинами ΔpK замещенных фенолов. Сопоставление с данными для фенолов в спиртах произведено потому, что наибольшее согласие с экспериментальными данными будет наблюдаться в ряду растворителей одной природы по отношению к кислотам, с которыми они реагируют лишь как акцепторы протонов. Величина pK нитрофенолов [19], при переходе от воды к метанолу, изменяется в среднем на $3,97 pK$. Сила динитрофенолов изменяется на $3,82 pK$. Эти величины хорошо совпадают с величиной $2 \lg \gamma_0$ для HCl в метаноле, равной $3,82$. При переходе от воды к этанолу сила нитрофенолов изменяется на $5,49 pK$, сила динитрофенолов — на $4,19 pK$, среднее изменение соответствует $\frac{5,49 + 4,19}{2} = 4,84 pK$ в то время, как величина $2 \lg \gamma_0 = 4,84$.

Совпадение и здесь хорошее. Для бутанола имеется очень мало данных. Сила n -нитрофенолов изменяется на $5,49$, а $2,4$ -динитрофенолов — на $4,34 pK$. Среднее смещение составляет $4,94 pK$, а величина $2 \lg \gamma_0 = 5,2$.

О том, что величина ΔpK в смесях неводного растворителя с водой определяется главным образом величиной $2 \lg \gamma_0$, свидетельствует также рисунок 3, на котором приведена зависимость между величиной ΔpK ряда карбоновых кислот [20] и фенолов в смесях этанола с водой, как функция от $2 \lg \gamma_0$ хлористого водорода. Из графика следует, что зависимость $\Delta pK = f(\lg \gamma_0)$ действительно приближается к линейной зависимости. Обычно при малом содержании спирта эта зависимость несколько отклоняется от прямой, а затем становится линейной. Угол наклона близок к 45° , как это следует из теории. Для сравнения на графике проведена пунктиром прямая для $2 \lg \gamma_0$, она располагается посередине. Интересно заметить, что точки для n -нитрофенола попадают на прямую для $2 \lg \gamma_0$; точки для γ -динитрофенола располагаются ниже, а все прямые для карбоновых кислот располагаются выше прямой для $2 \lg \gamma_0$. Отклонение между положением прямых для фенолов и карбоновых кислот у эталона порядка двух единиц pK для карбоновых кислот — порядке единицы pK . Таков же характер зависимости величины ΔpK от $2 \lg \gamma_0$ в смесях диоксана с водой [19], представленный на рисунке 4. И на этом графике также карбоновые кислоты располагаются выше прямой для $2 \lg \gamma_0$ и

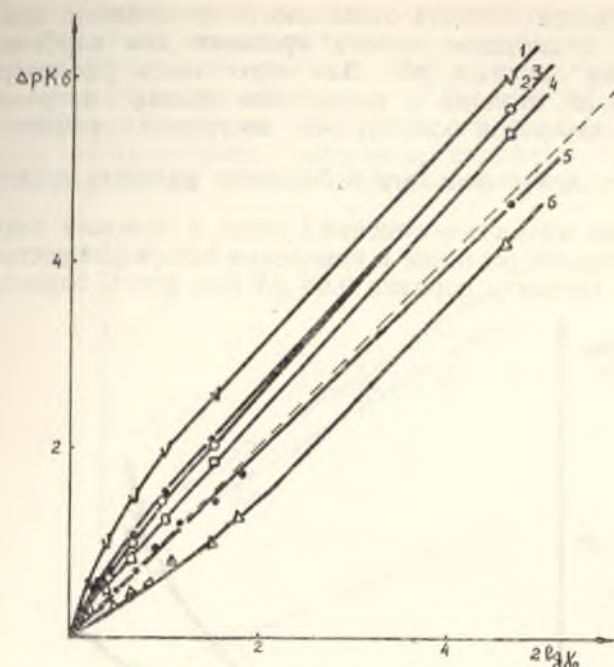


Рис. 3. Зависимость $\Delta pK = pK_{невод} - pK_{H_2O}$ от $2 \lg \gamma_0$ в смесях этанола с водой 1—бензойная, 2—моноклоруксусная, 3—салициловая, 4—муравьиная кислоты, 5— n -нитрофенол, 6— γ -динитрофенол, пунктир— $2 \lg \gamma_0$.

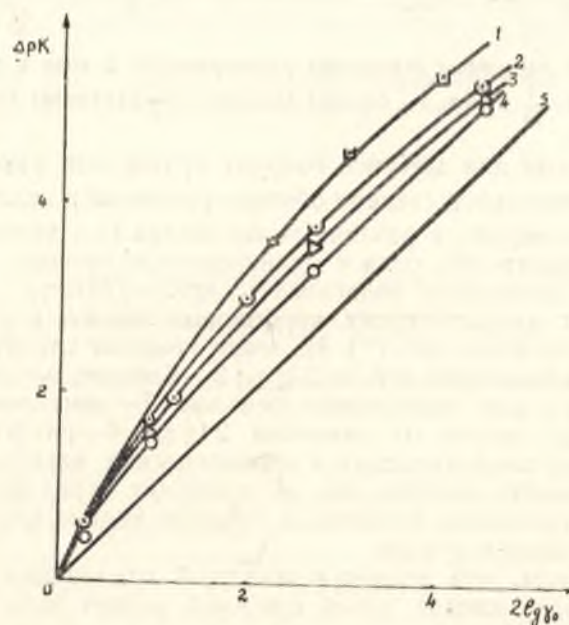


Рис. 4. Зависимость $\Delta pK = pK_{невод} - pK_{H_2O}$ от $2 \lg \gamma_0$ в смесях этанола с водой 1—бензойная, 2— n -пропионовая, 3—уксусная, 4—муравьиная, 5— $2 \lg \gamma_0$ хлористого водорода.

заметно в большей степени отклоняются от прямой, чем в предыдущем случае. Отклонение между кривыми для карбоновых кислот также порядка единицы pK . Для того чтобы рассмотреть, что является причиной отличия в положении прямых, например, для бензойной и салициловой кислот, мы построили график зависимости $\lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$ от $\frac{1}{D}$ для салицилата и бензоата аммония в смесях этанола с водой. Эта зависимость нелинейна в связи с большей растворимостью этих солей. Однако различие в изменении логарифма растворимости [18] салицилата и бензоата порядка 0,65 pK (см. рис. 5) близко к различию

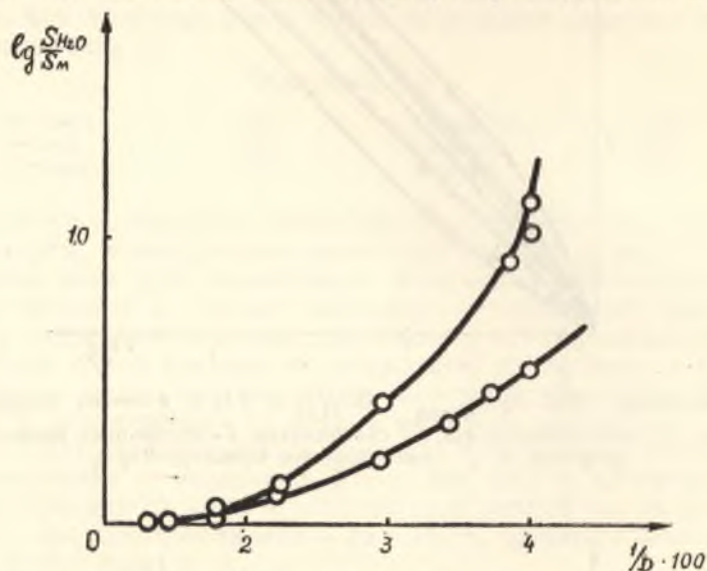


Рис. 5. Зависимость логарифма отношения растворимости в воде и в смесях спирта с водой от $\frac{1}{D}$ смеси: 1—бензоат аммония, 2—салицилат аммония.

положений прямых для ΔpK ; это говорит о том, что различие в величине ΔpK в значительной степени обязано различию в величинах $2 \lg \gamma_0^{эл}$ этих кислот или, вернее, в различных значениях $\lg \gamma_0$ анионов этих кислот, так как сравнивались соли с одинаковым катионом.

На рис. 6 приведена зависимость $\Delta pK = f(2 \lg \gamma_0)$ для фенолов, ароматических и алифатических карбоновых кислот в спиртах; отложены средние значения ΔpK [19]. Из этого графика следует: 1—линейная зависимость величины ΔpK от $2 \lg \gamma_0$; 2—близкие по порядку значения ΔpK и $2 \lg \gamma_0$ для замещенных фенолов; 3—линейная зависимость ΔpK карбоновых кислот от значений $2 \lg \gamma_0$; 4—различные положения прямых для алифатических и ароматических карбоновых кислот. 5—хотя зависимость линейна, она не проходит через нулевую точку, что говорит о различном влиянии на свойства недиссоциированных молекул кислот спиртов и воды.

Вопрос о том, что является причиной отклонения ΔpK от величины $2 \lg \gamma_0$ в ряду кислот одной природы, может быть решен путем сопоставления зависимости $2 \lg \gamma_0$ и $\lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$ от $\frac{1}{D}$ для этих растворителей.

Некоторое представление о влиянии отдельных членов в уравнении (33) на силу кислот можно получить на основании данных Кольтгофа и Лингейна [18] о растворимости серебряных солей органических кислот. Эти авторы подобно Бьерруму и Ларсену [21] рассматривали вопрос о влиянии растворителя на силу кислот, исходя из изменения коэффициентов распределения (величины, подобные коэффициентам активности), определив их экспериментально на основании изменения

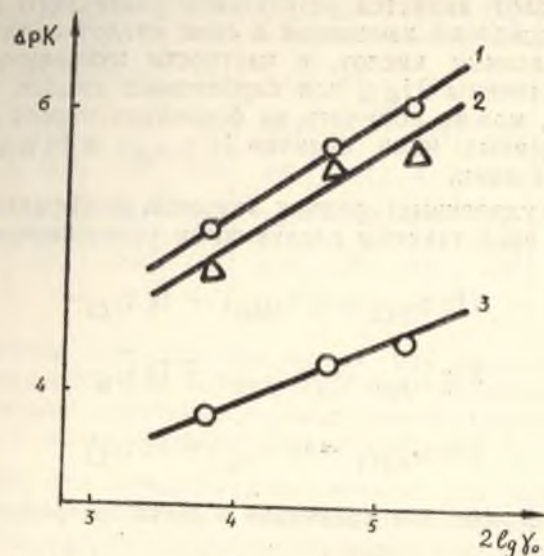


Рис. 6. Зависимость $\Delta pK = pK_{\text{невод}} - pK_{H_2O}$ среднее значение для метанола, этанола и бутанола как функция от $2 \lg \gamma_0$: 1—ароматические карбоновые кислоты, 2—алифатические карбоновые кислоты, 3—фенолы.

растворимости солей серебра, распределения кислоты и эдс цепей без переноса. На рис. 1 отложены логарифмы относительной растворимости ряда серебряных солей органических кислот $\lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$ как функция от $\frac{1}{D}$.

Следует обратить внимание на следующие обстоятельства: зависимость между $\lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$ этих солей и $\frac{1}{D}$ линейна, что лишний раз подтверждает выведенную ранее нами зависимость между логарифмом растворимости и $\frac{1}{D}$.

Логарифмическая зависимость относительной растворимости бензоата и салицилата серебра линейна, но угол наклона для салициловой и других кислот различен.

Это означает, что величины $2 \lg \gamma_0$ для анионов различных органических кислот (катион всех солей один и тот же) довольно сильно отличаются между собой — в этаноле больше, чем на одну логарифмическую единицу, а в метаноле больше, чем на 0,5 логарифмической единицы. Еще сильнее отличается наклон логарифмической прямой для пикрата серебра, показывая резкое отличие величины $2 \lg \gamma_0^{эл}$

пикриновой кислоты от карбоновых кислот. Отсюда следует, что различное влияние растворителей на силу кислот одной природы в значительной степени определяется различием в величинах единичных коэффициентов активности анионов или, другими словами, различием в величинах $\frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT}$.

На основании данных о растворимости можно найти величину $2 \lg \gamma_0$ для карбоновых кислот и установить, насколько влияние спиртов на силу карбоновых кислот является результатом различного значения величины $2 \lg \gamma_0$ и насколько изменение в силе кислот обязано изменению γ_0 недиссоциированных кислот, в частности изменению собственной кислотности. Величины $2 \lg \gamma_0$ для карбоновых кислот, например бензойной кислоты, можно получить на основании наших данных о $\lg \gamma_0$ для HCl и найденных нами величин $\lg \gamma_0 \text{AgCl}$ и $\lg \gamma_0 \text{AgB}$. Эти величины рассчитаны нами.

Логарифмы (удвоенные) средних значений коэффициентов активности могут быть представлены следующими уравнениями:

$$2 \lg \gamma_{0\text{HCl}} = \lg \gamma_{0\text{MH}^+} + \lg \gamma_{0\text{Cl}^-} \quad (1)$$

$$2 \lg \gamma_{0\text{AgB}} = \lg \gamma_{0\text{Ag}^+} + \lg \gamma_{0\text{B}^-} \quad (2)$$

$$2 \lg \gamma_{0\text{AgCl}} = \lg \gamma_{0\text{Ag}^+} + \lg \gamma_{0\text{Cl}^-} \quad (3)$$

Складывая первые два уравнения и вычитая третье, получим:

$$2 \lg \gamma_{0\text{HCl}} + 2 \lg \gamma_{0\text{AgB}} - 2 \lg \gamma_{0\text{AgCl}} = \lg \gamma_{0\text{MH}^+} + \lg \gamma_{0\text{B}^-} = 2 \lg \gamma_{0\text{HB}}$$

Такой подсчет единичных нулевых коэффициентов активности основан на аддитивности величин γ_0 . Их аддитивность, подобно аддитивности в подвижности ионов (при бесконечном разведении), основана на независимости свойств анионов и катионов при бесконечном разведении, к которому относятся коэффициенты активности γ_0 . Их аддитивность вытекает также непосредственно из аддитивности нормальных потенциалов, из которых вычисляются величины γ_0 .

Для бензойной кислоты в этаноле величина $2 \lg \gamma_0$ приобретает следующее значение:

$$2 \lg \gamma_{0\text{HB}} = 4,64 + 3,44 - 4,04 = 4,04.$$

Величина $\Delta pK = 5,93$. Это говорит о том, что изменение силы бензойной кислоты не полностью определяется величиной $2 \lg \gamma_0$. В метаноле $2 \lg \gamma_{0\text{HB}} = 3,82 - 2,84 + 2,50 = 3,48$. $\Delta pK = 5,20$ и близко к этой величине.

В таблице 2 мы сопоставляем величины найденных таким образом $2 \lg \gamma_0$ и ΔpK для карбоновых кислот в спиртах. Из таблицы следует, что величины $2 \lg \gamma_0$ и ΔpK отличаются между собой примерно на 2 единицы pK в метаноле и 2,5 единицы в этаноле.

Наибольшее расхождение наблюдается для бензойной и салициловой кислот. Так для салициловой кислоты величина $(\Delta pK - 2 \lg \gamma_0)$ составляет в этаноле 2,82, в метаноле — 2,4. Это различие в ΔpK и $2 \lg \gamma_0$ связано с изменением свойств недиссоциированной кислоты.

Таблица 2

Расчет величины $2 \lg \gamma_0$ карбоновых кислот

Кислота	Метанол					Этанол				
	$2 \lg \gamma_0 \text{HCl}$	$2 \lg \gamma_0 \text{AgA}$	$2 \lg \gamma_0 \text{AgCl}$	$2 \lg \gamma_0 \text{кислоты}$	ΔpK	$2 \lg \gamma_0 \text{HCl}$	$2 \lg \gamma_0 \text{AgA}$	$2 \lg \gamma_0 \text{AgCl}$	$2 \lg \gamma_0 \text{кислоты}$	ΔpK
Бензойная	3,82	2,50	2,84	3,48	5,2	4,64	3,44	4,04	4,04	5,93
o-нитробензойная	3,82	2,44	2,84	3,42	5,43	4,64	3,40	4,04	4,00	6,28
m-нитробензойная	3,82	1,68	2,84	2,66	4,81	4,64	2,60	4,04	3,20	5,81
p-нитробензойная	3,82	1,64	2,84	2,62	4,96	4,64	2,40	4,04	3,00	5,45
Салициловая	3,82	1,58	2,84	2,56	4,92	4,64	2,20	4,04	2,80	5,62
Пикриновая	3,82	0,00	2,84	0,98	4,00	4,64	0,00	4,04	0,60	2,31

А так как в спиртах кислоты при малых концентрациях полностью вступают во взаимодействие со спиртами, это различие является результатом изменения собственной кислотности молекул кислоты в воде и спиртах, т. е. оно обязано члену $\lg \Delta K_{\alpha(M)} - \lg \Delta K_{\alpha(\text{H}_2\text{O})}$. Очень показательно, что эта разность максимальна для орто-замещенных кислот, так как в этом случае растворитель нарушает полярность OH-группы карбоксила не только в результате взаимодействия растворителя с карбонильной группой, но и в результате нарушения внутримолекулярной водородной связи. Об изменении собственной кислотности при переходе от воды к спиртам в ряду орто-кислот свидетельствует установленное нами раньше различие в спектрах поглощения и энергетических спектрах флуоресценции салициловой кислоты в воде и спиртах.

Таблица 3

Кислота	Метанол	Этанол
	$\Delta pK - 2 \lg \gamma_0$ кисл.	$\Delta pK - 2 \lg \gamma_0$ кисл.
Бензойная	1,72	1,89
o-нитробензойная	2,01	2,28
m-нитробензойная	2,15	2,61
p-нитробензойная	2,34	2,45
Салициловая	2,40	2,82
Пикриновая	3,02	1,72

Сопоставление величины $2 \lg \gamma_0$ и ΔpK , приведенное в таблице 3, показывает, насколько изменение силы кислоты обязано изменению активности ионов и насколько изменению активности недиссоциированных молекул кислоты. Из сопоставления следует, что главной величиной, определяющей изменение (уменьшение) силы кислот при переходе от воды к спиртам, является изменение активности ионов

кислоты и, прежде всего, сольватированного протона (2,5—3,5 единиц для метанола и 3—4 единицы для этанола). Изменение активности недиссоциированных молекул их собственной кислоты (так как в спиртах происходит полное превращение в продукт присоединения) играет меньшую роль; у ряда кислот эти величины составляют только 2—2,6 pK . у салициловой и пикриновой кислот эта величина заметно больше, достигая 2,8 для салициловой кислоты в этаноле и —3,02 у пикриновой кислоты в метаноле. Положительное значение величины $\Delta pK - 2 \lg \gamma_0$ показывает, что кислотность продукта присоединения в спиртах ниже, чем в воде. И что $\lg \gamma_{\text{онедис}}$ кислот имеет отрицательное значение, так как $\Delta pK - 2 \lg \gamma_0 = -\lg \gamma_{\text{ОНАМ}_n}$.

Следовательно, даже в ряду кислот одного зарядного типа и одной химической природы изменение силы кислот не только не определяется изменением основности среды и диэлектрической постоянной, как это следует из теории Бренстеда, но даже и суммарной величиной активности ионов. И в этом случае особенности во влиянии растворителя на орто-замещенные кислоты могут быть объяснены только изменением кислотных свойств растворенных молекул.

Сопоставление величин $2 \lg \gamma_0$ различных кислот с изменением величин ΔpK позволяет установить, насколько дифференцирующее действие растворителя зависит от изменения коэффициентов активности ионов (изменения $2 \lg \gamma_0$) и недиссоциированных кислот ($\lg \Delta K_a$). Для рассмотренного случая салициловой и бензойной кислот в этаноле разница $2 \lg \gamma_0$ составляет 2,14 логарифмической единицы, разница $\Delta pK = 0,30$. Это показывает, что изменение (уменьшение) $\lg \Delta K_a$ кислотности салициловой кислоты больше, чем у бензойной, компенсируя большую разницу в $2 \lg \gamma_0$. Действительно, подсчеты показывают, что $\lg \Delta K_a$ у салициловой кислоты —2,82, а у бензойной —1,89.

Этиловый спирт заметно дифференцирует силу карбоновых кислот и фенолов. Из таблицы 2 следует, что соотношение между силой бензойной кислоты и пикриновой изменяется в этаноле по сравнению с водой на 3,5 (5,83—2,31) логарифмической единицы. Соотношение в $2 \lg \gamma_0$ на 3,44 логарифмической единицы (4,04—0,60). Это резкое различие в $2 \lg \gamma_0$ этих кислот обязано, главным образом, различию в величинах $\Delta \Sigma A_{\text{сол}}$ ионов этих кислот, так как остальные члены в выражении для $2 \lg \gamma_0$ близки для всех кислот. Однако различие между ΔpK несколько больше чем различие между величинами $2 \lg \gamma_0$. Разница $\lg \gamma_0$ и ΔpK показывает различное влияние растворителей на собственную кислотность и, как следует из таблицы 3, составляют в метаноле для бензойной +1,72, пикриновой +3,02 логарифмической единицы, т. е. собственная кислотность пикриновой и бензойной кислот изменяется различно в метаноле. Из приведенных данных следует, что дифференцирующее действие метанола обязано как различиям в величинах $\Delta \Sigma A_{\text{сол}}$, так и различиям в величинах $\lg \Delta K_a$.

Приведенные примеры показывают, что сведения о величинах ΔpK и $2 \lg \gamma_0$ позволяют установить, какие члены в уравнении (33) определяют дифференцирующее действие растворителя на силу кислот.

Предварительные подсчеты величины $\lg \gamma_0$ хлористого водорода в ацетоне и его смесях с водой, произведенные В. В. Александровым, показывают, что и для ацетона величина $2 \lg \gamma_0$ в заметной степени определяет изменение силы кислот. Это следует из сопоставления величин $2 \lg \gamma_{\text{ОНCl}}$ с величинами ΔpK :

Растворитель	$2 \lg \gamma_0^{\text{ОН}}$	$2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$	$2 \lg \gamma_0$	ΔpK^* карб.	ΔpK^* Нитро- фенол.	ΔpK^* Динитро- фенол.
50% ацетон	0,14	0,8	0,94	1,40	1,00	0,46
90% ацетон	1,04	3,28	4,32	5,00	3,61	2,79
100% ацетон	1,68	4,4	6,08	7,20	6,44	4,72

Из этих данных следует, что так же, как и у спиртов, $2 \lg \gamma_{\text{ОНCl}}$ очень близки к величинам ΔpK — нитрофенолов, значительно меньше величин ΔpK — карбоновых кислот, значительно больше ΔpK — динитрофенолов.

К сожалению, в литературе почти отсутствуют данные о растворимости труднорастворимых солей органических кислот в ацетоне и в его смесях с водой, которые позволили бы подсчитать величины $2 \lg \gamma_0$ органических кислот. Резкое различие во влиянии ацетона на растворимость ацетата и 2,4-динитрофенолята натрия также указывает, что дифференцирующее действие ацетона в значительной степени обязано различному влиянию ацетона на сольватацию ионов.

Это проливает свет на то обстоятельство, что растворители, дифференцирующие силу кислоты, дифференцируют и силу солей.

Рассмотрим изменение силы кислот и величин γ_0 в основных растворителях. В этих растворителях величины $2 \lg \gamma_0$ имеют отрицательное значение, в связи с чем основные растворители усиливают силу кислот, приближая их к силе иона лиония, т. е. превращая их в сильные кислоты. При этом в основных растворителях с высокой диэлектрической постоянной даже самые слабые кислоты и даже нейтральные вещества становятся сильными кислотами. В аммиаке, величина $2 \lg \gamma_0$ которого соответствует (—32) [8] все, даже самые слабые кислоты, pK которых достигают порядка 32, т. е. практически нейтральные вещества, становятся сильными кислотами. Действительно, в аммиаке происходит уравнение таких слабых кислот, как сероводород, с такими сильными кислотами, как хлорная кислота [22]. Однако в аммиаке ни одна кислота не становится сильной кислотой. Это является результатом того, что в аммиаке, как в растворителе с сравнительно низкой диэлектрической постоянной, равной 20, происходит также процесс ассоциации ионов, ослабляющий их силу примерно до $pK \sim 2-3$. В основных растворителях с еще более низкой диэлектрической постоянной происходит еще большая ассоциация ионов, сила кислот снижается до 5—8 pK . В связи с различной ассоциацией происходит дифференциация их силы [23].

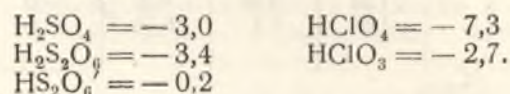
Изменение силы кислот и величины $2 \lg \gamma_0$ в кислых растворителях, в муравьиной и уксусной кислотах, можно оценить только качественно, так как слабые кислоты, константы которых хорошо известны в воде, становятся в этих растворителях слишком слабыми и их константы не могут быть определены, а константы сильных кислот, известные в кислых растворителях, неизвестны в воде.

Для уксусной кислоты можно только воспользоваться величиной pK трихлоруксусной кислоты, которая равна 11,64 [24], а в воде ее $pK = 0,7$. Величина $\Delta pK = 11$ близка к величине $2 \lg \gamma_0 = 10$. К тому же

* Приведены средние значения.

в уксусной кислоте можно ожидать ассоциацию ионов, приводящую к дальнейшему ослаблению трихлоруксусной кислоты.

Для характеристики влияния растворителя на силу сильных кислот можно воспользоваться расчетом истинной силы этих кислот в воде по Косьякову и Харкеры [25], согласно которым pK кислот имеют следующие значения при 25°С:



Исходя из смещения сил этих кислот на величину $2 \lg \gamma_0 = 10$, можно ожидать для HClO_4 $pK = 2,7$, для серной кислоты $pK = 7,0$. В действительности сила HClO_4 равна 5,8 и H_2SO_4 равна 8,2. Вероятно это различие между вычисленными и экспериментальными значениями является результатом ассоциации ионов, тем более, что, как известно, сила сильных кислот в уксусной кислоте тем меньше, чем меньше радиус анионов. Для муравьиной кислоты, в соответствии с величиной $2 \lg \gamma_0 = 8,0$, можно было бы ожидать для HClO_4 $pK = +0,7$, для H_2SO_4 $pK = 6,0$. И действительно, величина pK для HClO_4 близка к единице [26], что соответствует рассчитанной величине $pK = 0,7$. Таким образом, несмотря на приближенность расчета, величина $2 \lg \gamma_0$ для HCl действительно указывает на порядок изменения силы кислот и в этих кислых растворителях.

В предыдущих работах нами было установлено [1, 27] четыре типа дифференцирующего действия растворителей на силу кислот. Предполагаемая трактовка процесса диссоциации и выведенное нами уравнение полностью охватывает четыре типа дифференцирующего действия, установленных нами.

Первым типом дифференцирующего действия является, как мы установили, дифференцирующее действие кислых растворителей на силу сильных кислот. Из выведенного уравнения следует, что такое дифференцирующее действие проявится тогда, когда величины $2 \lg \gamma_0$ настолько велики, что перестает происходить уравнивание силы сильных кислот до силы иона люония, которое имеет место в растворителях с малыми $\lg \gamma_0$, т. е. в воде и других основных растворителях.

В растворителях с малой основностью остается все меньше таких кислот и все большая группа кислот становится слабыми кислотами, проявляя свои индивидуальные свойства.

Следует особо подчеркнуть, что дифференцирующее действие даже таких кислых растворителей, как карбоновые кислоты, проявляется только в тех случаях, когда эти растворители имеют низкую диэлектрическую постоянную. Так, исследования, проведенные в нашей лаборатории, показывают, что в то время, как уксусная кислота (ДП=5) дифференцирует силу кислот, муравьиная кислота (ДП=57) не дифференцирует их силу [26]. Такое же соотношение имеет место и в ряду хлорзамещенных карбоновых кислот. Монохлоруксусная кислота (ДП=20) не дифференцирует их силу, а трихлоруксусная кислота (ДП=6) дифференцирует силу сильных кислот. Очевидно, что одного только увеличения величины $\lg \gamma_0$ недостаточно для проявления дифференцирующего действия, и оно проявляется только в связи с сильным увеличением константы Бьеррумовской ассоциации.

Вторым основным типом дифференцирующего действия является изменение относительной силы кислот различных природных групп. Это дифференцирующее действие связано изменению активности (способности к диссоциации) недиссоциированных молекул кислоты и

различному изменению активности анионов различной природы в связи с различной энергией их сольватации ($A_{\text{сол}}$) в растворителях различной природы.

Изменение активности недиссоциированных молекул определяется членом $\lg \Delta K_a(M) - \lg \Delta K_a(\text{H}_2\text{O})$, который значителен при переходе от растворителя одной природы к растворителю другой природы.

Член, связанный с полнотою превращения кислоты в продукт присоединения $\lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_M}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{H}_2\text{O}}}$ играет заметно меньшую роль, так

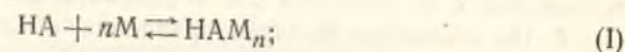
как в большинстве растворителей происходит полное превращение кислоты в продукт присоединения. Только в растворителях, которые представляют собой смеси протолитических растворителей с апротонными, этот член может играть большое значение.

Третьим типом является дифференцирующее действие основных растворителей с низкой диэлектрической постоянной. Величина этого дифференцирующего действия полностью определяется последним членом в уравнении (17), представляющим Бьеррумовскую константу ассоциации.

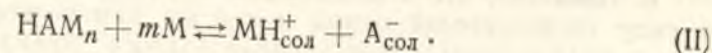
Четвертым типом дифференцирующего действия является изменение относительной силы кислот в результате взаимодействия растворителя с заместителями в радикале кислот. Таково, например, влияние формалина на силу аминокислот в связи с взаимодействием аминогрупп с формалином. В настоящей трактовке этот тип дифференцирующего действия трудно отличить от второго типа и в этом случае дифференцирующее действие проявляется в изменении собственной кислотности, т. е. в большой величине члена $(\lg \Delta K_a(M) - \lg \Delta K_a(\text{H}_2\text{O}))$ с тем отличием, что изменение этого члена обязано не взаимодействию растворителя с кислотной группой, являющейся носителем протона, а с заместителями в радикале кислоты.

Выводы

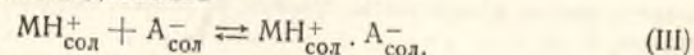
1. Диссоциация кислот в растворе происходит в несколько последовательных стадий. В первой стадии происходит образование продукта присоединения по реакции



во второй стадии образовавшийся продукт присоединения в результате дальнейшей сольватации диссоциирует с образованием сольватированных ионов



В средах с низкой диэлектрической постоянной происходит также ассоциация ионов в ионные двойники



Обычная константа диссоциации является сложной функцией от констант всех, указанных выше равновесий: $K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}}$, в котором $K_{\text{нест}}^*$ — константа равновесия первого процесса, $K_{\text{дис}}$ — второго, $K_{\text{асс}}$ — третьего.

2. Выведено полное уравнение зависимости силы кислот от свойств растворителя

$$K_{об}^{-1} = \frac{K_{a(M)} (K_{нест}^* + 1)}{K_a \Delta K_{a(M)} a_M^*} e^{-\left(\sum \frac{e^2}{2KT r D_M} + \frac{\Sigma A_{сол}}{KT}\right)} + \left(\frac{1000}{4\pi N}\right)^3 \left(\frac{DKT}{e^2}\right)^3 Q^{+1} (b),$$

согласно которому сила кислоты определяется собственной кислотностью HA , — K_a , ее изменением под влиянием растворителя ΔK_a , константой кислотности (или основности) $K_{a(M)}$ растворителя, диэлектрической постоянной D_M , энергией сольватации ионов $\Sigma A_{сол}$ и величиной бьерумовской ассоциации ионов.

$$K_{асс}^{-1} = \frac{1000}{4\pi N} \left(\frac{DKT}{e^2}\right)^3 Q^{-1} (b).$$

3. Выведено уравнение, характеризующее изменение силы кислот под влиянием растворителей (в отсутствии ассоциации ионов):

$$\Delta pK' = pK'_{об(M)} - pK'_{об(H_2O)} = \lg K_r + \sum \frac{e^2}{4,6KT r} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2,3KT} + \lg \frac{a_M^*}{a_{H_2O}^*} - \lg \frac{(K_{нест}^* + 1)_M}{(K_{нест}^* + 1)_{H_2O}} - \lg \frac{\Delta K_a(M)}{\Delta K_a(H_2O)}.$$

Из этого уравнения следует, что изменение силы кислот под влиянием неводных растворителей обусловлено: 1) константой обмена протонов между молекулой растворителя и водой K_r , 2) изменением потенциальной энергии ионов за счет: изменения диэлектрической постоянной, изменения характера сольватации ионов $\Sigma A_{сол}$, 3) изменением величины константы нестойкости продуктов присоединения $K_{нест}^*$, 4) изменением собственной кислотности молекул кислот под влиянием ассоциации с молекулами растворителя ΔK_a .

4. На основании полного уравнения объяснены четыре типа дифференцирующего действия растворителей, установленных нами ранее. Показана доля участия отдельных членов уравнения на величину дифференцирующего действия растворителей на силу кислот.

5. Показано, что в простейших случаях изменение силы кислоты в ряду растворителей одной и той же химической природы, например, в воде и спиртах при условии полного превращения в продукт присоединения и в отсутствии ассоциации ионов в двойники (высокая диэлектрическая постоянная растворителя) в первом приближении определяется изменением единых нулевых коэффициентов активности ионов, т. е.

$$\Delta pK = \lg \gamma_{0, MN^+} + \lg \gamma_{0, A^-} = 2 \lg \gamma_0.$$

6. Разработан метод определения величины $2 \lg \gamma_0$ любой кислоты на основании величины $\lg \gamma_0$ хлористого водорода и величины $\lg \gamma_0$ труднорастворимых солей соляной кислоты и исследуемой кислоты.

Показано, что единые нулевые коэффициенты активности этих труднорастворимых солей могут быть найдены из растворимости по уравнению.

$$\lg \gamma_0 = \lg \frac{s_{H_2O}}{s_M},$$

в котором s_{H_2O} — растворимость в воде и s_M — в растворителе M .

7. Так как величины $\lg \gamma_0$ для различных кислот одной природы в гидроксилсодержащих растворителях мало отличаются между собой, изменение их силы при переходе от одного растворителя к другому мало отличается между собой, т. е. в этом случае величины $\Delta pK = \text{const}$.

8. Уравнение Бренстеда, характеризующее влияние растворителя на силу кислот, есть частный случай выведенного нами уравнения.

9. Показано, что дифференцирующее действие кислых растворителей является результатом не только уменьшения основности растворителя, но и уменьшения их диэлектрических постоянных.

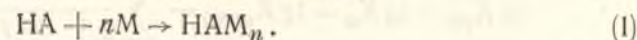
ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов. Труды и-и инст. химии ХГУ, 9, 139 (1951), ЖФХ, 24, 321 (1950).
2. O. Redlich. Chem. Rev. 44, 1 (1949).
3. O. П. Чануквадзе. ЖОХ, 17, 411 (1947).
4. O. Redlich and J. Bigeleisen. J. Am. Ch. Soc. 65, 1883 (1943); H. S., Halban and Litmanowitsck. Helv. chim. acta 31, 1963 (1948).
5. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак, В. Н. Левченкова. Труды и-и инст. химии ХГУ, 7, 123, 135 (1950); Н. А. Измайлов и Л. Л. Спивак, 7, 153 (1950); Н. А. Измайлов, ЖФХ, 25, 1070 (1951).
6. N. Bjerrum. Kgl. Dansk. Vidensk. Selskab (at. Fis. Med) 7, № 9, 3 (1929)
7. I. N. Brønsted. Zeit fur Phys. Chem. Abt. A, 169, 32 (1934).
8. Н. А. Измайлов, ЖФХ, 23, 639, 647 (1949).
9. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров и Е. И. Вайль. ДАН, 74, 91 (1950).
10. Н. А. Измайлов и В. В. Александров. ЖФХ, 21, 1004 (1950).
11. Н. А. Измайлов и В. А. Кремер. Известия АН СССР, 15, 565 (1951); Труды и-и инст. химии ХГУ, 9, 307, (1951).
12. Н. А. Измайлов и Л. М. Куцына. Тезисы конференции по оптическим методам исследования (1952).
13. Г. Харнед и Б. Оуен. Физическая химия растворов, электролитов, И. Л. Москва, 1952, стр. 182.
14. Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль, Н. П. Белова и И. Я. Нахманович. Труды и-и инст. химии ХГУ, 9, 169 (1951).
15. П. П. Шорыгин и А. Х. Халилов. ЖФХ, 25, 1475 (1951).
16. P. Walden. Elektroch. Nichtwässrigen Lösungen (1924).
17. Saydel Solubility.
18. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane. J. Am. Ch. Soc. 60, 2514 (1938).
19. Н. А. Измайлов, ЖФХ, 24, 321 (1950).
20. E. Grunwald. J. Am. Ch. Soc. 73, 4934 (1951); E. Grunwald, B. I. Berkowitz. J. Am. Ch. Soc. 73, 4939 (1951).
21. N. Bjerrum and E. Larsen. Zeit fur. Phys. Ch. 127, 358 (1927).
22. Е. Н. Гурьянова и Б. А. Плесков. ЖФХ, 8, 345 (1936).
23. Н. А. Измайлов, ЖФХ, 24, 321, (1951). M. Hlasko. Rossnikl Chemil, 17, 11 (1937); M. M. Davies, Trans. Farad. Soc. 31, 1561 (1930).
24. Н. А. Измайлов. ЖАХ, 4, 267 (1948).
25. A. Kocssakoff and D. Harker. J. Am. Ch. Soc. 60, 2047 (1938).
26. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба. ЖОХ, 23, № 1 (1953).
27. Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова. Сборник работ по физической химии. Изд. АН СССР, 301 (1947); Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара. Сборник работ по физической химии. Изд. АН СССР, 310 (1947).

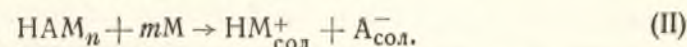
ТЕОРИЯ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ ОСНОВАНИЙ —
КАТИОННЫХ КИСЛОТ

Н. А. Измайлов

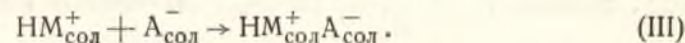
В предыдущей работе [1] мы установили, что диссоциация незаряженных кислот происходит по следующей схеме. В первой стадии происходит образование продукта присоединения:



Образовавшийся продукт присоединения под влиянием дальнейшей сольватации диссоциирует на ионы:



Эти ионы в средах с низкой диэлектрической постоянной ассоциируют в ионные двойники



Обычная константа диссоциации, установленная с помощью методов, основанных на прямом определении ионов и на определении недиссоциированных веществ по разности, определяется соотношением

$$K_{\text{об}} = \frac{a_{\text{MH}^+}^* a_{\text{A}_{\text{сол}}^-}^*}{a_{\text{HA}}^* + a_{\text{HAM}_n}^* + a_{\text{HM}_{\text{сол}}^+ \text{A}_{\text{сол}}^-}^*}, \quad (1)$$

в котором a^* представляет собой активность соответствующих ионов или молекул, отнесенную к бесконечно разбавленному раствору ионов или молекул в той же среде.

Эта константа связана с константами перечисленных выше равновесий уравнением

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}}, \quad (2)$$

в котором

$$K_{\text{нест}}^* = \frac{a_{\text{HA}}^*}{a_{\text{HAM}_n}^*} \quad (3)$$

характеризует первое равновесие;

$$K_{\text{дис}} = \frac{a_{\text{MH}_{\text{сол}}^+}^* a_{\text{A}_{\text{сол}}^-}^*}{a_{\text{HAM}_n}^*} \quad (4)$$

характеризует второе равновесие, а

$$K_{\text{асс}}^{-1} = \frac{a_{\text{HM}_{\text{сол}}}^+ a_{\text{A}_{\text{сол}}}^-}{a_{\text{MH}_{\text{сол}}}^+ a_{\text{A}_{\text{сол}}}^-} \quad (5)$$

характеризует третье равновесие.

Для обычной константы диссоциации без учета ассоциации ионов

$$K'_{\text{об}} = \frac{K_{\text{дис}}}{K_{\text{нест}}^* + 1}$$

мы установили следующую зависимость силы кислоты от свойств растворителя:

$$\lg K_{\text{об}} = \lg K_a - \lg K_{a(M)} - \sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KTrD} - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT} - \lg (K_{\text{нест}}^* + 1) + \lg \Delta K_a + \lg a_M^* \quad (6)$$

в котором K_a — константа собственной кислотности диссоциирующей кислоты; $K_{a(M)}$ — константа собственной кислотности растворителя (его иона лиония); $K^* = \frac{K_{\text{нест}}}{a_M^*}$, где a_M^* — активность растворителя; $\lg \Delta K_a$ —

изменение собственной кислотности кислоты под влиянием растворителя, $\sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KTrD}$ — член, характеризующий потенциальную энергию иона в зависимости от диэлектрической постоянной растворителя; $\Sigma A_{\text{сол}}$ — энергия сольватации ионов (энергия взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя);

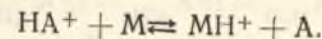
Мы установили, что в простейших случаях при рассмотрении влияния на силу кислот одного строения ряда растворителей одной химической природы можно принять неизменной собственную кислотность кислоты и неизменной энергию сольватации ионов.

Тогда, если растворитель обладает достаточно большой основностью, обеспечивающей полное превращение кислоты в продукт присоединения и достаточно высокой диэлектрической постоянной, при которой не происходит ассоциация ионов, уравнение (6) может быть приведено к виду

$$\lg K_{\text{НАМ}} = \lg K_a - \lg K_{a(M)} - \sum \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KTrD} \quad (7)$$

т. е. к выражению Бренстеда [2]. В этом случае диссоциация может быть рассмотрена по схеме $\text{HA} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HM}_{\text{сол}}^+ + \text{A}_{\text{сол}}^-$; различие в члене $\lg a_M^*$ объясняется тем, что константа $K'_{\text{об}}$ отличается от константы Бренстеда $K_{\text{НАМ}}$ на величину активности растворителя a_M^* .

Влияние растворителей на силу катионных кислот (оснований) Бренстед рассматривает по той же схеме:



В настоящей работе показано, что эта схема Бренстеда, по которой обычно рассматривают диссоциацию катионных кислот, даже в простейших случаях, когда это оправдывается для незаряженных кислот, неприменима для количественной оценки влияния растворителя на силу катионных кислот, и только качественно указывает, что влияние растворителей на эти группы кислот различно.

В связи с этим мы рассмотрели влияние растворителей на силу оснований (катионных кислот) и пришли к новой трактовке этого вопроса. Развита нами теория позволяет количественно оценить влияние растворителей на силу катионных кислот из независимых данных и учитывает дифференцирующее влияние растворителей на силу этих кислот.

Уравнение (7) является частным случаем более общего уравнения Бренстеда [2], пригодного, по его мнению, для любого зарядного типа кислоты

$$\lg K_{\text{НАМ}} = \lg K_a - \lg K_{a(M)} + \frac{e^2}{2,3 \cdot 2KTD} \left(\frac{2Z_{\text{НА}} - 1}{r_{\text{A}^-}} - \frac{2Z_{\text{HM}^+} - 1}{r_{\text{M}}} \right) \quad (8)$$

При диссоциации катионных кислот $Z_{\text{НА}^+} = +1$ и $Z_{\text{HM}^+} = +1$, второй член оказывается равным нулю и

$$\lg K_{\text{НАМ}} = \lg K_a - \lg K_{a(M)} \quad (9)$$

При диссоциации незаряженных кислот $Z_{\text{НА}} = 0$, а $Z_{\text{MH}^+} = +1$, и уравнение (8) переходит в уравнение (7).

Изменение силы кислот при переходе от растворителя M_1 к растворителю M_2 , если принять равенство радиусов $r_{\text{НА}} = r_{\text{M}}$ в случае незаряженных кислот, определяется выражением

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{НАМ}_1} - \lg K_{\text{НАМ}_2} &= \\ &= \lg K_{a(M_1)} - \lg K_{a(M_2)} - \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

а в случае катионных кислот

$$\lg K_{\text{НАМ}_1} - \lg K_{\text{НАМ}_2} = \lg K_{a(M_1)} - \lg K_{a(M_2)} \quad (11)$$

принимая во внимание, что $pK = -\lg K_{\text{НАМ}} - \lg a_M^*$, так как $pK = -\lg \frac{a_{\text{MH}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{НА}}}$; а константа $\lg K_{\text{НАМ}} = \lg \frac{a_{\text{HM}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{НА}} a_{\text{M}}}$, получим для

ΔpK незаряженных кислот следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Delta pK &= pK_{\text{M}} - pK_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= \lg K_{a(M)} - \lg K_{a(\text{H}_2\text{O})} + \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{M}}^*}, \end{aligned} \quad (12)$$

а для катионных

$$\Delta pK = pK_M - pK_{H_2O} = \lg K_{a(M)} - \lg K_{a(H_2O)} + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} \quad (13)$$

В предыдущей работе мы показали, что если сравнение силы кислот произведено по отношению к водному раствору, влияние растворителей на силу кислот может быть охарактеризовано с помощью коэффициентов активности γ_0 .

Коэффициенты активности γ_0 [3] представляют собой единые нулевые коэффициенты активности сильных кислот, т. е. коэффициенты активности бесконечно разбавленного раствора кислоты в данном растворителе, отнесенные к бесконечно разбавленному водному раствору в качестве стандартного состояния. Эти величины были определены нами из потенциалов цепей без переноса в различных растворителях с различными электродами второго рода и из упругости пара летучих кислот. Исследование показало, что в ряду сильных кислот, величины $\lg \gamma_0$ изменяются очень мало. Зависимость коэффициентов активности γ_0 кислот от свойств растворителя выражается уравнением

$$\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} + \frac{1}{2} \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT} \quad (14)$$

и ряду растворителей одной природы, если $\Delta \Sigma A_{\text{сол}} = 0$, уравнение принимает вид (3)

$$\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} \quad (15)$$

В этих уравнениях K_r представляет собой константу обмена протона между водой и неводным растворителем, измеренную в неводном растворителе:

$$K_r = \frac{a_{H_3O^+}^* a_M^*}{a_{H_2O}^* a_{MH^+}^*} \quad (16)$$

Эти коэффициенты активности были расчленены нами на величины, зависящие от основности растворителя,

$$\lg \gamma_0^{\text{осн}} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M}$$

и величины, зависящие от диэлектрической постоянной среды и сольватации ионов

$$\lg \gamma_0^{\text{эл}} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT}$$

Как было сказано нами в ряду спиртов (растворителей одной природы),

$\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ является линейной функцией от $\frac{1}{D}$ и, следовательно, в этом случае, если $\Delta \Sigma A_{\text{сол}} = 0$,

$$\lg \gamma_0^{\text{эл}} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right)$$

Приведем данные для этих величин:

Таблица 1

Растворители	$\lg \gamma_0$	$\lg \gamma_0^{\text{осн}}$	$\lg \gamma_0^{\text{эл}}$
Метанол	1,91	1,18	0,72
Этанол	2,32	1,48	0,84
Бутанол	2,60	1,57	1,03
Муравьиная кислота . .	4,00	—	—
Уксусная кислота . . .	5,00	—	—

Можно показать также, что разность логарифмов констант собственной кислотности двух растворителей $\lg K_{a(M)} - \lg K_{a(H_2O)}$ в уравнениях (12) и (13) равна $\lg K_r$. Действительно,

$$\lg K_{a(M)} - \lg K_{a(H_2O)} = \lg \frac{a_M^* a_{H^+}^*}{a_{MH^+}^*} - \lg \frac{a_{H_2O}^* a_{H^+}^*}{a_{H_3O^+}^*} = \lg \frac{a_{H_3O^+}^* a_M^*}{a_{H_2O}^* a_{MH^+}^*}$$

Заменяя в уравнениях (12) и (13) соответствующие выражения величинами $\lg K_r$, $\lg \gamma_0$, $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$, $\lg \gamma_0^{\text{осн}}$, получим следующие выражения для ΔpK незаряженных кислот:

$$\Delta pK = pK_{M_1} - pK_{M_2} = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} + 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = 2 \lg \gamma_0 = \text{const}(0) \quad (17)$$

для катионных кислот:

$$\Delta pK = pK_{M_1} - pK_{M_2} = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} = \text{const}(+1). \quad (18)$$

Исходя из этого, можно было бы ожидать, что изменение величины ΔpK для заряженных кислот (в ряду растворителей одной природы) должно быть равно $2 \lg \gamma_0^{\text{осн}}$ подобно тому, как нами было показано ранее ΔpK незаряженных кислот равно $2 \lg \gamma_0$. В действительности, как следует из таблицы 2, величины ΔpK и $2 \lg \gamma_0^{\text{осн}}$ сильно отличаются между собой.

Таблица 2

Растворители	ΔpK [4]	$2 \lg \gamma_0^{\text{осн}}$
Метанол	1,1	2,36
Этанол	1,01	2,96
Бутанол	0,87	3,14

Можно было также ожидать, что разность в константах в уравнении для ΔpK незаряженных (17) и катионных (18) кислот определяется величиной $2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$, так как $\text{const}(0) = 2 \lg \gamma_0$, а $\text{const}(+1) = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}}$, а $2 \lg \gamma_0 - 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} = 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$, т. е. $\Delta \text{const} = 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$. Для сопоставления

мы определили величину Δconst для незаряженных и катионных кислот, исходя из экспериментальных данных о величинах ΔpK для катионных и незаряженных кислот [4], а также исходя из графиков зависимости $pK_M = f(pK_{H_2O})$ для незаряженных и катионных кислот. Разность между отрезками, отсекаемыми на ординате, равна по теории Бренстеда Δconst (см. рис. 1).

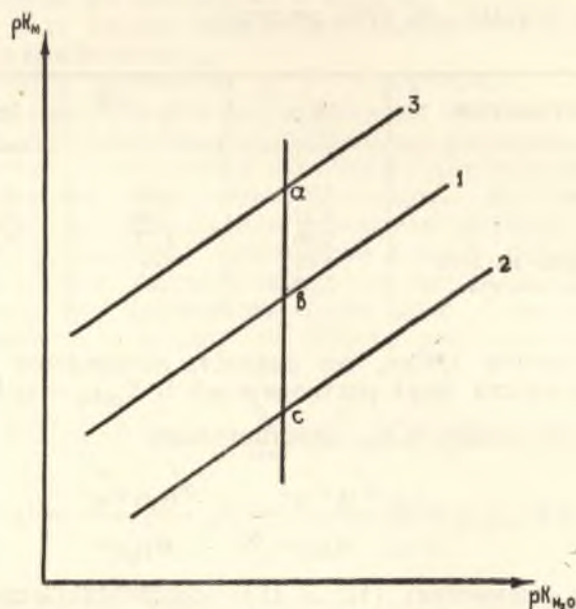


Рис. 1. Зависимость pK незаряженных (прямая 1), катионных (прямая 2) и анионных (прямая 3) кислот в растворителе M , как функция от pK этих же кислот в воде. Согласно теории Бренстеда отрезок $\overline{ab} = \text{const}(+1) - \text{const}(0) = 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$, также как и отрезок $\overline{bc} = \text{const}(0) - \text{const}(-1) = 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$.

В качестве незаряженных кислот в том и в другом случае были выбраны замещенные фенолы, сила которых в меньшей степени подвергается дифференцирующему действию. Результаты подсчета приведены в таблице 3.

Таблица 3

Растворители	Δconst			$2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$
	из смещения	графически	средняя	
Метанол	2,8	2,95	2,87	1,44
Этанол	3,09	3,07	3,08	1,87
Бутанол	3,6	4,2	3,9	2,06

Можно возразить против указанного сопоставления на том основании, что нами не учтено различие в радиусах анионов и катионов. Однако сравнение величин коэффициентов активности $\lg \gamma_0$ сильных кислот и величин $\lg \gamma_0$ солей, подсчитанных из растворимости труднорастворимых солей [5] $\lg \gamma_0 = \lg \frac{s_{H_2O}}{s_M}$ (см. табл. 4), показывает, что величины $\lg \gamma_0$ близки между собой. Эти же исследования показали, что $\lg \gamma_{\text{осоли}}$ в ряду спиртов, подобно $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ кислот, линейно зави-

сят от $\frac{1}{D}$, указывая на то, что в этом ряду растворителей $\Delta \Sigma A_{\text{сол}} = 0$ или является линейной функцией от $\frac{1}{D}$.

Таблица 4

Растворители	$\lg \gamma_0$ солей (среднее значение)	$\lg \gamma_0$ кислот (среднее значение)
Метанол	1,44	1,91
Этанол	2,08	2,32
Бутанол	2,6	2,60

Наконец, если подсчитать величину

$$\sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) = 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$$

для разумных радиусов при переходе ионов от воды к этанолу, то окажется, что подсчитанные величины близки к ранее найденным величинам, полученным из растворимости солей и из коэффициентов активности кислот. Так, величина $2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$, найденная для среднего радиуса, равного $2,75 \text{ \AA}$, по уравнению

$$\frac{4,77^2 \cdot 10^{20}}{2 \cdot 2,3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298} \cdot \frac{1}{5,5 \cdot 10^{-8}} \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{80} \right) \cong 2,1$$

близко совпадает с экспериментально найденной величиной для сильных кислот, равной 1,68. Радиус 2,75 представляет собой средний ионный радиус тетрабутиламмоний-пикрата в различных растворителях [6].

К изложенному следует добавить еще одно сомнение. Мы видели, что различие в выражениях для заряженных и катионных кислот определяется величиной

$$\sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right),$$

равной в простейших случаях $2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$. Если, исходя из уравнения Бренстеда, установить влияние растворителей на диссоциацию отрицательно заряженных кислот и сравнить его с влиянием на незаряженные кислоты, то можно показать, что различие во влиянии растворителя на эти группы кислот должно быть подобным. Действительно, из уравнения Бренстеда [2] следует, что величина ΔpK для незаряженных кислот равна

$$\Delta pK = pK_M - pK_{H_2O} = \lg K_r + \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M^*} = \text{const}(0), \quad (18)$$

а для отрицательно заряженных кислот:

$$\Delta pK = pK_M - pK_{H_2O} = \lg K_r + 2 \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} = \text{const} (-1). \quad (19)$$

Следовательно, различие в константах

$$\text{const}(-1) - \text{const}(0) = \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) = 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$$

равно различию между константами незаряженных и катионных кислот, но с другим знаком. Графически это выражается в том, что прямая зависимости pK отрицательно заряженных кислот в неводных растворах от pK в воде расположится по отношению к прямой незаряженных кислот так же, как и прямая для катионных кислот, но в другую сторону, т. е. на графике l отрезок $\bar{ab} = \bar{bc}$. (см. рис. 1). В действительности, как показывает опыт, изменение относительной силы незаряженных и анионных кислот очень невелико и много меньше, чем изменение соотношения в силе катионных и незаряженных кислот (см. табл. 12). В этом случае наиболее удобно сравнивать величины первой и второй констант диссоциации двуосновных кислот. К сожалению, о двуосновных кислотах имеется очень мало данных, однако уже имеющиеся данные показывают, что изменение очень невелико. В этаноле соотношения в силе первой и второй констант янтарной кислоты изменяются по сравнению с водой на 0,6 pK , молочной — на 1,0 pK . Соотношение у фумаровой кислоты в метаноле изменяется на 0,4 pK и т. д. Во всяком случае, изменение относительной силы во много раз меньше, чем между заряженными и катионными кислотами. Это обстоятельство также противоречит теории оснований (катионных кислот) Бренстеда.

Интересно отметить, что если величина ΔpK катионных кислот не равна $2 \lg \gamma_0^{\text{осн}}$, а величина Δconst не равна $2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$, как следовало бы по теории Бренстеда, то сумма величин

$$\Delta pK + \Delta \text{const} = \lg K_r + \frac{e^2}{2,3 KTr} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} + 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = 2 \lg \gamma_0$$

действительно близка к сумме этих величин, хотя каждое из слагаемых не равно соответствующим величинам [4], как это следует из таблицы 5.

Таблица 5

Растворители	Δconst	ΔpK	$\Delta pK + \Delta \text{const}$	$2 \lg \gamma_0$
Метанол	2,87	1,1	3,97	3,82
Этанол	3,3	1,01	4,31	4,6
Бутанол	3,9	0,87	4,75	5,20

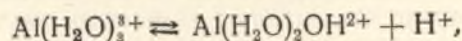
Отсюда следует заключить, что величина $\Delta pK_{\text{осн}}$ катионных кислот на некоторую величину меньше, чем $2 \lg \gamma_0^{\text{осн}}$, а величина Δconst на ту же величину больше, чем $2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$.

Таким образом, выводы из теории Бренстеда о том, что диссоциация катионных кислот определяется только обменом протонов и другие выводы из теории по отношению к катионным кислотам неправильны. Это, несомненно, является результатом того, что нельзя основывать количественную оценку влияния растворителей на силу катионных кислот — оснований на универсальной схеме Бренстеда для кислот $BH^+ + M \rightarrow MH^+ + B$, как это сделал сам Бренстед и особенно исследователи, развивавшие его теорию. В этой схеме рассматривается не возникновение диссоциации оснований и различное положение равновесия диссоциации в различных растворителях, а только процесс передачи протона от одной, уже образованной из основания катионной кислоты к растворителю, как к основанию, с образованием новой катионной кислоты, т. е. рассматривается только процесс $BH^+ + M \rightleftharpoons B + MH^+$, а не превращение основания в катионную кислоту.

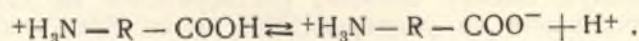
Вопрос о диссоциации оснований по сути не рассматривается вообще. По этой схеме можно рассматривать диссоциацию уже готовой катионной кислоты, т. е. гидролиз соли основания в различных растворителях, но не влияние растворителя на диссоциацию основания, на превращение основания в катионную кислоту. Из этой схемы вытекает ложное следствие, что превращение основания в кислоту происходит только за счет взаимодействия с растворителем с образованием ионов лиония MH^+ , а не за счет взаимодействия с молекулами растворителя с образованием ионов лиата. Конечно, в растворе всегда есть ионы лиония и ионы лиата; однако экспериментальные данные говорят о том, что в результате диссоциации оснований в растворе всегда имеется избыток ионов лиата $(M - H)^-$. Таким образом, первичным процессом является взаимодействие незаряженной молекулы основания с молекулами растворителя с образованием ионов по схеме $B + M \rightleftharpoons BH^+ + (M - H)^-$, т. е. возможность протекания процесса диссоциации основания в водном растворе, в отличие от незаряженных кислот, определяется константой кислотности молекул H_2O или константой основности иона OH^- , а не константой кислотности иона H_3O^+ или константой основности молекулы H_2O , как в случае незаряженных или анионных кислот. В более общей форме это положение формулируется так, что диссоциация кислот (незаряженных) определяется основностью молекул растворителя, а диссоциация оснований — кислотностью молекул растворителя. Это же положение можно выразить и так, что диссоциация кислот определяется основностью молекул растворителя, а оснований — основностью лиат-иона. Возможность диссоциации кислот и оснований определяется амфотерностью растворителя.

Таким образом, влияние растворителя на силу оснований (катионных кислот) следует рассматривать в том смысле, что происходит передача протона от растворителя к веществу, являющемуся основанием, а не наоборот, как в случае кислоты. Это не мешает рассматривать уже образованные продукты взаимодействия оснований с растворителем (соли оснований) в качестве катионных кислот в единой шкале силы кислот. Этот прием имеет и принципиальное и практическое значение; он уже давно использован и используется в аналитической химии независимо от теории кислот и оснований. Универсальная схема диссоциации кислот и количественная теория влияния

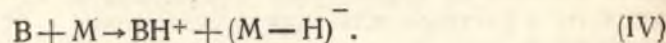
растворителя на диссоциацию катионных кислот, вытекающей из этой схемы, может быть применена лишь для таких случаев диссоциации, когда действительно диссоциирует заряженная кислота, т. е. вещество, отдающее протон и несущее на себе положительный заряд, например, если диссоциирует вещество такого типа:



или вещество:



Количественную оценку влияния растворителей на диссоциацию основания (катионных кислот) следует рассматривать в простейших случаях по другой схеме Бренстеда:

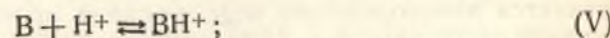


Рассмотрим подробно эту схему Бренстеда. Константа этого равновесия запишется:

$$K_{\text{осн}(M)} = \frac{a_{\text{BH}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})^-}^*}{a_{\text{B}}^* a_{\text{M}}^*} \quad (20)$$

Константа $K_{\text{осн}(M)}$ представляет собой термодинамическую константу, не зависящую от концентрации. Активности a^* в этом и других выражениях отнесены к бесконечно разбавленному раствору в данной среде в качестве стандартного состояния.

Это равновесие может быть представлено двумя сопряженными равновесиями



Константы этих равновесий в данной среде запишутся в следующем виде:

$$K_{\text{осн}(A)} = \frac{a_{\text{B}}^* a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{BH}^+}^*}, \quad (21)$$

$$K'_{AM} = \frac{a_{\text{H}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})^-}^*}{a_{\text{M}}^*} \quad (22)$$

Константа диссоциации основания $K_{\text{осн}(M)}$ может быть выражена через эти константы

$$\begin{aligned} K_{\text{осн}(M)} &= \frac{K'_{AM}}{K_{\text{осн}(A)}} = \frac{a_{\text{H}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})^-}^*}{a_{\text{M}}^*} \cdot \frac{a_{\text{BH}^+}^*}{a_{\text{H}^+}^* a_{\text{B}}^*} = \\ &= \frac{a_{\text{BH}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})^-}^*}{a_{\text{B}}^* a_{\text{M}}^*} \end{aligned}$$

Введем в это уравнение константы кислотности и основности, не зависящие от среды и отнесенные к среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной:

$$K_{\text{осн}(a)} = \frac{a_{\text{B}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{BH}^+}}, \quad (23)$$

$$K'_{a(M)} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{(\text{M}-\text{H})^-}}{a_{\text{M}}}.$$

В этих уравнениях активности a отнесены к единому стандартному состоянию — среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной. Их соотношения с константами уравнений (21) и (22) определяются

$$\frac{K_{\text{осн}(A)}}{K_{\text{осн}(a)}} = \frac{a_{\text{B}}^* a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{BH}^+}^*} \cdot \frac{a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}} a_{\text{H}^+}}$$

и соответственно:

$$\frac{K'_{A(M)}}{K'_{a(M)}} = \frac{a_{\text{H}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})^-}^*}{a_{\text{M}}^*} \cdot \frac{a_{\text{M}}}{a_{\text{H}^+} a_{(\text{M}-\text{H})^-}}$$

Если ввести коэффициенты активности γ_i^∞ , отнесенные к среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной в качестве стандартного состояния, то можно записать $a_i = a_i^* \gamma_i^\infty$ и, следовательно,

$$\frac{a_i}{a_i^*} = \gamma_{oi}^\infty.$$

Тогда соответственно

$$\frac{a_{\text{M}}}{a_{\text{M}}^*} = \gamma_{oM}^\infty; \quad \frac{a_{(\text{M}-\text{H})^-}}{a_{(\text{M}-\text{H})^-}^*} = \gamma_{o(\text{M}-\text{H})^-}^\infty; \quad \frac{a_{\text{B}}}{a_{\text{B}}^*} = \gamma_{oB}^\infty; \quad \frac{a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{BH}^+}^*} = \gamma_{o\text{BH}^+}^\infty.$$

Отсюда получим

$$K_{\text{осн}(A)} = K_{\text{осн}(a)} \frac{\gamma_{o\text{BH}^+}^\infty}{\gamma_{oB}^\infty} \quad (25)$$

$$K'_{A(M)} = K'_{a(M)} \frac{\gamma_{o(M)}^\infty}{\gamma_{o(\text{M}-\text{H})^-}^\infty} \quad (25a)$$

Следовательно,

$$K_{\text{осн}(M)} = \frac{a_{\text{BH}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})^-}^*}{a_{\text{B}}^* a_{\text{M}}^*} = \frac{K'_{a(M)}}{K_{\text{осн}(a)}} \cdot \frac{\gamma_{oM}^\infty \gamma_{oB}^\infty}{\gamma_{o(\text{M}-\text{H})^-}^\infty \gamma_{o\text{BH}^+}^\infty} \quad (26)$$

Логарифмируя, получим

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{осн}(M)} &= -\lg K_{\text{осн}(a)} + \lg K'_{a(M)} + \lg \frac{\gamma_{\infty M} \gamma_{\infty B}}{\gamma_{\infty (M-H)^-} \gamma_{\infty BH^+}} = \\ &= \lg K_{\text{осн}(a)} + \lg K'_{a(M)} + \lg \frac{\gamma_{\infty M} \gamma_{\infty B}}{\gamma_{\infty (M-H)^-} \gamma_{\infty BH^+}}. \end{aligned}$$

Подставляя выражение для единичных коэффициентов активности $\lg \gamma_{\infty}^{\circ}$,

$$\lg \gamma_{\infty}^{\circ} = \frac{e^2 Z^2}{2,3 \cdot DKTr}$$

и принимая во внимание, что

$$Z_M = Z_{(M-H)^-} + 1, \quad \text{а} \quad Z_{BH^+} = Z_B + 1,$$

получим

$$\begin{aligned} \lg \frac{\gamma_{\infty M}}{\gamma_{\infty (M-H)^-}} - \lg \frac{\gamma_{\infty BH^+}}{\gamma_{\infty B}} &= \\ &= \frac{e^2}{2 \cdot 2,3DKT} \left(\frac{(2Z_{(M-H)^-} + 1)}{r_M} - \frac{(2Z_B + 1)}{r_B} \right), \end{aligned} \quad (27)$$

но $2Z_{(M-H)^-} + 1 = -1$; $2Z_B + 1 = +1$ и, принимая $r_M \approx r_B$, выражение (27) запишется в виде:

$$\lg K_{\text{осн}(M)} = -\lg K_{\text{осн}(a)} + \lg K'_{a(M)} - \sum \frac{e^2}{4,6DKTr}. \quad (28)$$

Полученное выражение близко по форме к выражению для зависимости константы диссоциации кислоты $K_{\text{ИММ}}$; $K_{\text{осн}(a)}$ в уравнении (28) также представляет константу абсолютной кислотности кислоты (BH^+), образованной из основания (B), но $K'_{a(M)}$ представляет константу кислотности растворителя M , а не константу кислотности иона лияния HM^+ в отличие от выражения для незаряженных кислот. Запишем полученные выражения для обычных констант диссоциации

$$pK'_{\text{осн}(M)} = -\lg K'_{\text{об}} = -\lg \frac{a_{BH^+}^* a_{(M-H)^-}^*}{a_B^*}.$$

Эти константы отличаются от констант $K_{\text{осн}(M)}$ на величину a^* , т. е. $K_{\text{об}} = K_{\text{осн}} a^*_M$. Отсюда следует, что $pK'_{\text{осн}(M)} = -\lg K_{\text{осн}(M)} - \lg a^*_M$. Подставляя в уравнение (28), получим

$$pK'_{\text{осн}(M)} = \lg K_{\text{осн}(a)} - \lg K'_{a(M)} + \sum \frac{e^2}{2 \cdot 2,3KTrD_M} - \lg a^*_M. \quad (29)$$

Это уравнение действительно описывает влияние растворителя на силу оснований в простейших случаях, когда величина $K_{\text{осн}(a)}$ не изменяется при переходе от растворителя к растворителю, т. е. когда растворитель не оказывает дифференцирующего действия, когда ди-

электрическая постоянная растворителя не настолько низка, чтобы началась ассоциация ионов и, наконец, когда образование продуктов присоединения из оснований и растворителя произошло нацело, а величина энергии сольватации ионов дипольными молекулами растворителя равна нулю.

Рассмотрим изменение величины $pK_{\text{осн}}$ при переходе от водного раствора к растворителю M . Уравнение (29) для водного раствора запишется так:

$$\begin{aligned} pK_{\text{осн}(H_2O)} &= \lg K_{\text{осн}(a)} - \lg K'_{a(H_2O)} + \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \\ &+ \lg a^*_{H_2O}. \end{aligned} \quad (30)$$

Откуда

$$\begin{aligned} pK_{\text{осн}(M)} - pK_{\text{осн}(H_2O)} &= \lg K'_{a(H_2O)} - \lg K'_{a(M)} + \\ &+ \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} \end{aligned} \quad (31)$$

Рассмотрим выражение $\lg K'_{a(M)} - \lg K'_{a(H_2O)} = \lg \frac{K'_{a(M)}}{K'_{a(H_2O)}}$.

$$K'_{a(M)} = \frac{a_{H^+} a_{(M-H)^-}}{a_M}; \quad K'_{a(H_2O)} = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}.$$

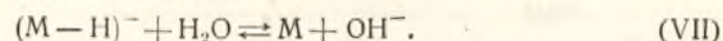
Тогда

$$\frac{K'_{a(M)}}{K'_{a(H_2O)}} = \frac{a_{(M-H)^-} a_{H_2O}}{a_M a_{OH^-}} = K'_r \quad (32)$$

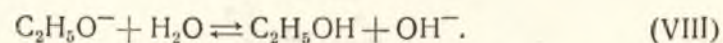
и, следовательно,

$$\lg K'_{a(M)} - \lg K'_{a(H_2O)} = \lg K'_r$$

равна логарифму константы обмена протона между молекулами второго растворителя как кислотой и ионом лиата первого растворителя, т. е. обмен совершается по реакции



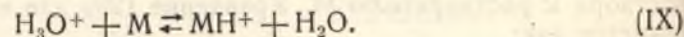
Например:



Заменяя в уравнении (31) величину $\lg K'_{a(H_2O)} - \lg K'_{a(M)}$ величиной $pK'_r = -\lg K'_r$, получим:

$$\begin{aligned} pK_{\text{осн}(M)} - pK_{\text{осн}(H_2O)} &= pK'_r + \sum \frac{e^2}{2,3KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \\ &+ \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M}. \end{aligned}$$

При этом следует подчеркнуть, что константа K'_r отличается от константы $K_r = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{M}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{MH}^+}}$, использованной нами при рассмотрении незаряженных кислот, так как последняя относится к другому равновесию

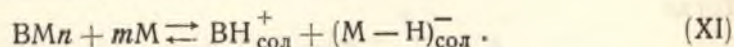


Таким образом, изменение логарифма константы диссоциации основания, подобно изменению константы диссоциации кислот, зависит от константы обмена протона, но не между ионами лиония и молекулами растворителей, а между молекулами растворителя и ионами лиата. Второй член, определяющий изменение силы основания, вполне аналогичен члену, определяющему изменение силы кислоты в соответствии с изменением диэлектрической постоянной. Этот член может изменяться только в связи с различием в радиусах катиона основания или аниона кислоты, так как величины радиуса иона лиония и иона лиата близки между собой, отличаясь только на радиус двух протонов.

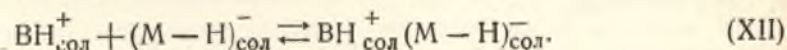
В действительности диссоциация оснований происходит по той же схеме, что и диссоциация кислот. Первичной стадией процесса является образование продукта присоединения между основанием и растворителем



Во второй стадии процесса под влиянием дальнейшей сольватации продукт присоединения диссоциирует на ионы



В средах с низкой диэлектрической постоянной образованные ионы ассоциируют в ионные двойники:



Первое равновесие характеризуется константой нестойкости

$K_{\text{нест}} = \frac{a_{\text{B}}^* a_{\text{M}}^*}{a_{\text{BM}}^*}$ или, так как a_{M}^* есть величина постоянная, константой

$$K_{\text{нест}}^* = \frac{a_{\text{B}}^*}{a_{\text{BM}}^*}. \quad (34)$$

Второе равновесие характеризуется константой диссоциации,

$$K_{\text{дис}} = \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{a_{\text{BM}_n}^*}, \quad (35)$$

так как $a_{\text{M}}^* = \text{const.}$

Третье равновесие характеризуется бьеррумовской константой ассоциации:

$$K_{\text{асс}}^{-1} = \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+ (\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}. \quad (36)$$

Обычная константа диссоциации основания представляет, следовательно, функцию от этих трех констант.

Так же как и в случае незаряженных кислот, обычная константа диссоциации, измеренная известными методами, при которых непосредственно определяется концентрация ионов, а концентрация недиссоциированных частиц определяется по разности, выражается уравнением:

$$K_{\text{об}} = \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{a_{\text{B}}^* + a_{\text{BM}_n}^* + a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+ (\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}. \quad (37)$$

Индекс * при активностях указывает на то, что они отнесены к бесконечно разбавленному раствору в той же среде в качестве стандартного состояния.

Найдем величины a_{B}^* , $a_{\text{BM}_n}^*$ и $a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+ (\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*$, исходя из уравнений (34), (35) и (36).

Из уравнения (35) следует, что $a_{\text{BM}_n}^* = \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{K_{\text{дис}}}$.

Из уравнений (35) и (34) следует, что $a_{\text{B}}^* = \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{K_{\text{дис}} K_{\text{нест}}^{*-1}}$.

Из уравнения (36) соответственно следует, что $a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+ (\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^* = \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{K_{\text{асс}}^{-1}}$.

Подставляя эти выражения в уравнение (38), получим:

$$K_{\text{об}} = \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{\frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{K_{\text{дис}} \cdot K_{\text{нест}}^{*-1}} + \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{K_{\text{дис}}} + \frac{a_{\text{BH}_{\text{сол}}^+}^* a_{(\text{M}-\text{H})_{\text{сол}}^-}^*}{K_{\text{асс}}^{-1}}} = \frac{1}{\frac{1}{K_{\text{дис}} \cdot K_{\text{нест}}^{*-1}} + \frac{1}{K_{\text{дис}}} + \frac{1}{K_{\text{асс}}^{-1}}} = \frac{1}{\frac{K_{\text{нест}}^* + 1}{K_{\text{дис}}} + \frac{1}{K_{\text{асс}}^{-1}}}, \quad (38)$$

откуда

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}}. \quad (39)$$

Это уравнение представляет наиболее полную зависимость обычной константы диссоциации от всех перечисленных выше равновесий. Из

этого общего уравнения могут быть получены уравнения для частных случаев в зависимости от соотношения указанных выше констант. Так, если диэлектрическая постоянная растворителя велика и $K_{\text{асс}} \ll (K_{\text{нест}}^* + 1)K_{\text{дис}}$, уравнение (39) переходит в уравнение

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1)K_{\text{дис}}^{-1}$$

или

$$K_{\text{об}}' = \frac{K_{\text{дис}}}{K_{\text{нест}}^* + 1}. \quad (39a)$$

Если при этом растворитель обладает значительной способностью к образованию продуктов присоединения ($K_{\text{нест}}^* \ll 1$), уравнение переходит к виду

$$K_{\text{об}}' = K_{\text{дис}}. \quad (39b)$$

Если растворитель обладает значительной основностью и способностью к образованию продуктов присоединения, что обычно совпадает,

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1)K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}} = 0$$

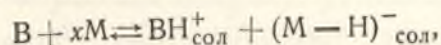
основание диссоциирует полностью, т. е. становится сильным электролитом. Если при этом среда обладает большой основностью и низкой диэлектрической постоянной ($(K_{\text{нест}}^* + 1)K_{\text{дис}}^{-1} \ll K_{\text{асс}}$, уравнение (39) приходит к виду $K_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{асс}}$ или $K_{\text{об}} = K_{\text{асс}}^{-1}$.

Однако в ряде случаев уравнение (39) может принимать также вид $K_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}}$. В этом случае стремление ионов объединиться в продукт присоединения и в ионную пару соизмеримо.

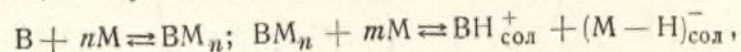
Рассмотрим подробно зависимость $K_{\text{об}}$ от свойств кислоты и растворителя в отсутствие ассоциации ионов, т. е. в том случае, когда

$$K_{\text{об}}' = \frac{K_{\text{дис}}}{K_{\text{нест}}^* + 1}.$$

Вывод этой зависимости можно сделать по той же схеме



которую мы применяли раньше, так как в этой схеме и в схеме, учитывающей образование промежуточного продукта присоединения



конечные и начальные состояния совпадают.

Мы видели (28), что константа этого равновесия определяется уравнением

$$pK_{\text{осн}}(M) = \lg K_{\text{осн}}(a) - \lg K'_{a(M)} + \lg \frac{\gamma_{\text{об}}^{\infty} \gamma_{\text{М}}^{\infty}}{\gamma_{\text{ВН}}^{\infty} \gamma_{\text{М-Н}}^{\infty}}$$

Для правильного решения вопроса о влиянии растворителя на силу кислот необходимо, в отличие от Бренстеда, учесть коэффициенты активности незаряженных молекул и учесть, что коэффициенты активности ионов определяются не только изменением энергии ионов в связи с изменением диэлектрической постоянной, но и изменением энергии ионов в связи с взаимодействием ионов с дипольными молекулами растворителя.

Как было показано нами в предыдущей работе, логарифм коэффициента активности ионов ($\lg \gamma_{\text{ВН}}^{\infty}$ и $\lg \gamma_{\text{М-Н}}^{\infty}$) определяется выражением

$$\lg \gamma_{\text{о}}^{\infty} = \frac{e^2}{2,3 \cdot 2 KTDr} + \frac{A_{\text{сол}}}{2,3KT}.$$

Коэффициент активности растворителя $\gamma_{\text{М}}^{\infty} = 1$, так как в разведенных растворах, о которых идет речь, при определении термодинамических констант свойства растворителя остаются неизменными.

Коэффициент активности молекулы В в растворителе М определяется степенью превращения вещества В в продукт присоединения BM_n и способностью BM_n к диссоциации — способностью сольватированного основания превращаться в ион $BH_{\text{сол}}^+$, другими словами, способностью к присоединению протона продуктом BM_n , отличной от этой способности молекул исходного основания В, в соответствии с тем, как было показано нами в предыдущей работе о кислотах,

$$\gamma_{\text{В}}^{\infty} = \frac{\gamma_{\text{В}}^{\infty(BM_n)}}{K_{\text{нест}}^* + 1}; \quad \gamma_{\text{ВМ}_n}^{\infty} = \frac{a_{\text{В}}}{a_{\text{ВМ}_n}}.$$

Это отношение определяется работой превращения молекул В в молекулы BM_n . Следовательно,

$$RT \lg \gamma_{\text{ВМ}_n}^{\infty} = RT \lg \frac{a_{\text{В}}}{a_{\text{ВМ}_n}} = RT \lg K_{\text{нест}}^* + RT \ln a_{\text{М}_n}^* \quad (40)$$

и соответственно $\lg \gamma_{\text{ВМ}_n}^{\infty} = \lg K_{\text{нест}}^* + \lg a_{\text{М}_n}^*$; с другой стороны, как

было доказано нами, для кислот $\gamma_{\text{о}}^{\infty} \text{НАМ}_n = \Delta K_a$, следовательно, так как эта величина показывает изменение собственной кислотности молекул НАМ_n по сравнению с молекулами НА ; соответственно, для оснований можно доказать, исходя из уравнения (25), что $\gamma_{\text{о}}^{\infty} \text{ВМ}_n = \Delta K_b$ или так как $K_{\text{осн}}(a) = \frac{1}{K_{\text{осн}}(a)}$, то $\gamma_{\text{о}}^{\infty} \text{ВМ}_n = \frac{1}{\Delta K_{\text{осн}}(a)}$, показывая изменение собственной основности или кислотности основания. Исходя из этого, получим для $\gamma_{\text{о}}^{\infty} \text{ВМ}_n$ выражение

$$\lg \gamma_{\text{ВМ}_n}^{\infty} = -\lg (K_{\text{нест}}^* + 1) + \lg K'_{a(M)} = -\lg (K_{\text{нест}}^* + 1) + \lg \Delta K_{\text{осн}}(a). \quad (41)$$

Подставляя эти выражения для коэффициентов активности в уравне-

ние (26) и учитывая, что константы $K_{осн(M)}$ отличаются от обычных констант $K'_{об}$ на активность растворителя a_M^* , получим

$$\lg K'_{об} = -\lg K_{осн(a)} + \lg K'_{a(M)} - \lg \Delta K_{осн(a)} - \lg(K_{нест}^* + 1) + \lg a_{(M)}^* - \frac{\Sigma A_{сол}}{2,3KT} - \sum \frac{e^2}{4,6KTrD} \quad (42)$$

Выведенное уравнение (42) также является неполным уравнением диссоциации основания, а относится только к уравнению (39а), т. е.

$$K'_{об} = \frac{K_{дис}}{K_{нест}^* + 1}$$

Для получения полного выражения подставим выражение для $K'_{об}$, исходя из уравнения (42), в уравнение (39), произведя предварительно его потенцирование. Тогда получим

$$K_{об}^{-1} = \frac{K_{осн(a)} \Delta K_{осн(a)} (K_{нест}^* + 1)}{K'_{a(M)} \cdot a_M^*} e^{-\left(\sum \frac{e^2}{4,6KTrD} + \frac{\Sigma A_{сол}}{2,3KT}\right)} + K_{асс} \quad (43)$$

Подставляя в это выражение значение $K_{асс}$, исходя из теории Бьерума, получим окончательно

$$K_{об}^{-1} = \frac{K_{осн(a)} \Delta K_{осн(a)} (K_{нест}^* + 1)}{K'_{a(M)} a_M^*} e^{-\left(\sum \frac{e^2}{4,6KTrD} + \frac{\Sigma A_{сол}}{2,3KT}\right)} + \left(\frac{1000}{4\pi N}\right)^{-1} \left(\frac{DKT}{e^2}\right)^{-3} Q(\theta), \quad (43a)$$

где $Q(\theta) = \int_0^\theta e^{-y} y^{-4} dy$ (y и θ — соответственно определяются выражением $y = \frac{e^2}{DKTr}$; $\theta = \frac{e^2}{DKTa}$); r — расстояние между ионами; a — наименьшее расстояние между ионами.

Для случая, когда кислотность основания не изменяется под влиянием растворителя, т. е. $\lg \Delta K_{осн(a)} = 0$, когда произошло полное превращение основания в продукт присоединения, т. е. $\lg(K_{нест}^* + 1) = 0$, когда сольватацией ионов дипольными молекулами можно пренебречь, т. е. $A_{сол} = 0$, и если при этом отсутствует также ассоциация ионов в ионные двойники, уравнения (42) и (43) превращаются в простейшее, ранее выведенное нами уравнение (28);

$$\lg K_{осн(M)} = -\lg K_{осн(a)} + \lg K'_{a(M)} - \sum \frac{e^2}{4,6KTrD}$$

Рассмотрим теперь изменение силы основания при переходе от одного растворителя к другому в том случае, когда отсутствует ассоциация ионов. Для этого запишем уравнение (42) для величины $pK'_{осн(M)} = -\lg K'_{об}$:

$$pK'_{осн(M)} = \lg K_{осн(a)} - \lg K'_{a(M)} + \lg \Delta K_{осн(a)} + \lg(K_{нест}^* + 1) - \lg a_M^* + \sum \frac{e^2}{2,3KTDr_M} + \frac{\Sigma A_{сол}}{2,3KT} \quad (42a)$$

Изменение силы основания при переходе от одного растворителя M к другому (вода), выраженное в $\Delta pK'$ запишется так:

$$\Delta pK' = pK'_{осн(M)} - pK'_{осн(H_2O)} = \lg \frac{K'_{a(H_2O)}}{K'_{a(M)}} + \lg \frac{\Delta K_{осн(a)M}}{\Delta K_{осн(a)H_2O}} + \lg \frac{(K_{нест}^* + 1)_M}{(K_{нест}^* + 1)_{H_2O}} + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M^*} + \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) - \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2,3KT} \quad (44)$$

$$\lg \frac{K'_{a(H_2O)}}{K'_{a(M)}} = \lg \frac{a_M^* a_{OH^-}^*}{a_{(M-H)}^- a_{H_2O}^-} = -\lg K'_r = pK'_r,$$

где K'_r — константа реакции обмена протона между ионами лиата [уравнение (32)].

Тогда уравнение (44) примет вид:

$$\Delta pK'_{осн} = pK'_r + \lg \frac{\Delta K_{осн(a)M}}{\Delta K_{осн(a)H_2O}} + \lg \frac{(K_{нест}^* + 1)_M}{(K_{нест}^* + 1)_{H_2O}} + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M^*} + \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2,3KT} + \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) \quad (44a)$$

Выведенное нами полное уравнение (43) зависимости силы основания от свойств растворителя, так же как и уравнение (44), показывающее изменение силы основания при переходе от растворителя к растворителю, позволяет предвидеть дифференцирующее действие неводных растворителей на силу оснований.

Дифференцирующее действие растворителей на силу оснований может быть результатом ряда особенностей во влиянии растворителей, учитываемых уравнениями (43) и (44). Так же как по отношению к кислотам, возможно несколько типов дифференцирующего действия растворителей на силу оснований.

В кислых и амфотерных растворителях с высокой диэлектрической постоянной многие достаточно сильные основания полностью превращены в лионные соли, т. е. полностью диссоциированы, благодаря чему они становятся одинаково сильными основаниями, их сила

нивелируется—уравнивается. В этом случае обратная величина константы диссоциации равна нулю и отдельно равна нулю константа ассоциации $K_{асс}$. Однако обычно считают вещество сильным электролитом в том случае, если $\lg K_{осн(M)} > 0$. В этом случае собственная кислотность основания $\lg K_{осн(a)}$ равна или больше суммы остальных членов в уравнении (43). При переходе к основным растворителям, у которых $\lg K_{a(M)}$ много меньше суммы членов в уравнении (44), кислотность основания уже не равна нулю, а меньше нуля. В зависимости от того, какова величина основности (или кислотности) основания величина $pK_{осн(M)}$ приобретает различное значение, т. е. ранее уравнившиеся в своей силе основания теперь приобретают различное индивидуальное ее значение. Сила оснований в этих растворителях не только ослабляется, но и дифференцируется. Это первый тип дифференцирующего действия, вытекающий из того, что сумма членов в уравнении (42), равная нулю или большая нуля, в кислых и амфотерных растворителях приобретает разное значение в основных растворителях.

Если в кислых растворителях с высокой диэлектрической постоянной происходит уравнивание силы оснований, в кислых растворителях с низкой диэлектрической постоянной происходит ослабление и некоторая дифференциация силы оснований.

В кислых растворителях с низкой диэлектрической постоянной диссоциация основания определяется только выражением Бьеррума [7], которое зависит для данного растворителя только от радиуса иона основания. При близких ионных радиусах, выражение Бьеррума дает близкое значение констант диссоциации.

В муравьиной кислоте (ДП=57) большинство оснований становится одинаково сильными, полностью диссоциированными основаниями. В уксусной кислоте, т. е. тоже в кислом растворе, но с малой диэлектрической постоянной большинство оснований превращается в свою ионную форму, но благодаря низкой диэлектрической постоянной происходит заметная ассоциация ионов. В результате основания имеют меньшую силу.

В зависимости от ионного радиуса катиона основания ассоциация приобретает различное значение; при близких ионных радиусах основания становятся одинаково сильными, но не полностью диссоциированными основаниями. При заметном различии в ионном радиусе и при низкой диэлектрической постоянной происходит дифференцирование силы оснований за счет различной степени ассоциации. Это второй возможный тип дифференцирующего действия.

Следует заметить, что ассоциация в таких случаях может происходить не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет водородной связи с образованием продуктов взаимодействия не ионного характера. Эти же продукты присоединения могут образоваться и путем прямого присоединения основания к молекулам растворителя, особенно кислого. На образование в уксусной кислоте продуктов присоединения неионного характера указывает исследование спектров комбинационного рассеяния растворов анилина и орто-нитроанилина в муравьиной и уксусной кислоте, произведенные Шорыгиным [8], показавшим, что в этих растворителях почти не проявляется изменение интенсивности в частотах, которое происходит при превращении основания в ионную форму.

Однако основным, третьим типом, дифференцирующего действия растворителей на силу оснований, также как и на силу кислот,

является изменение относительной силы оснований различной природы при переходе от растворителей одной природы, например, содержащей гидроксильную группу, к растворителям не содержащим гидроксильных групп.

Это дифференцирование является результатом различного взаимодействия растворителей различной природы с недиссоциированными молекулами основания и с образовавшимися при их диссоциации ионами.

В уравнении (43) различное взаимодействие с молекулами основания учитывается членом $\lg \Delta K_{осн(a)}$, оценивающим изменение основности (или кислотности) основания в результате образования продук-

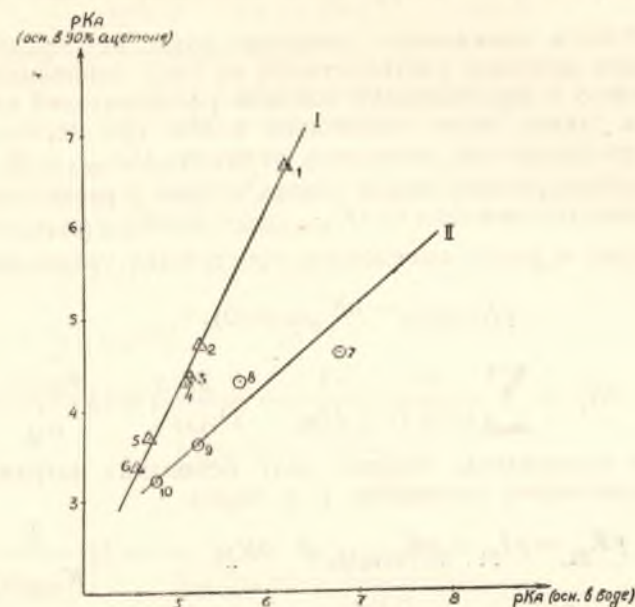


Рис. 2. Зависимость pK_M оснований в 90-процентном (по объему) ацетоне от pK_{H_2O} оснований в воде. Прямая I. Незамещенные и монозамещенные ароматические амины: 1—*p*-фенилэтиламин; 2—бензидин; 3—этиламин; 4—*p*-толуидин; 5—метиламин; 6—анилин. Прямая II. Дизамещенные ароматические амины: 7—диэтиламин; 8—Диметил-*p*-толуидин; 9—диметиламин; 10—*p*-нитрозодиметиламин.

тов присоединения различного состава и различной полярности, а также членом $\lg(K_{нест}^* + 1)$, зависящим от полноты превращения основания в продукт присоединения. Различие в энергии взаимодействия растворителя с ионами основания учитывается в уравнении (43) членом $\frac{\Sigma A_{сол}}{2,3KT}$, приобретающим различные значения в связи с различием в структуре и в дипольном моменте молекул растворителя.

Таковы причины, вызывающие третий тип дифференцирующего действия. При анализе данных Принга мы еще ранее показали, что ацетон не только дифференцирует силу кислот, но и дифференцирует силу оснований, особенно если они относятся к различной степени замещенным аммониевым основаниям [9]. В качестве примера приводим график II зависимости pK_M в 90-процентном (по объему) ацетоне от их pK в воде по данным Принга [9] (см. рис. 2). Из

рисунка следует, что ацетон в заметной степени дифференцирует силу третичных аминов в отличие от первичных и вторичных. Подобные же соотношения имеют место и в 50-процентном (по объему) ацетоне. Очевидно, что в этом случае дифференцирующее действие является результатом того, что первичные и вторичные амины способны к образованию продуктов присоединения с молекулами растворителя за счет водородных связей с водородом аминной группы, а третичные амины, не содержащие водорода в аминогруппе, не способны к образованию таких продуктов присоединения. В связи с этим изменяется относительная сила этих оснований.

В недавно опубликованной работе Введенская установила, что ацетон дифференцирует силу таких алкалоидов, как анобазин и лупин [10].

Таким образом, выведенное уравнение позволяет предвидеть дифференцирующее действие растворителей на силу оснований и показывает, как сложно и многообразно влияние растворителей на силу кислот. Только в случае, если сольватация ионов при переходе от растворителя к растворителю неизменна (величина $\Delta \Sigma A_{\text{сол}} = 0$), константа ассоциации в обоих растворителях близка к нулю и растворитель не изменяет кислотности основания $\lg \Delta K'_{\text{осн}(a)M} - \lg \Delta K_{\text{осн}(a)H_2O} = 0$, уравнение переходит в ранее выведенное простейшее уравнение:

$$pK'_{\text{осн}(M)} - pK'_{\text{осн}(H_2O)} = \\ = pK'_r + \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M^*}.$$

Как уже говорилось, обычно силу основания выражают через константу кислотности основания, т. е. через

$$pK'_M = pI_M - pK'_{\text{осн}(M)} \quad \text{и} \quad pKM^- = -\lg \frac{I}{K_{\text{осн}(M)}},$$

где $K_i = a_{(M+H)^+} a_{(M-H)^-}$ есть ионное произведение среды, а pI — отрицательный логарифм этого произведения. Следовательно, pK_M — выразит

$$pI_M - pK_{\text{осн}(M)} = pI_M - \lg K_{\text{осн}(a)} + \lg K'_{a(M)} - \sum \frac{e^2}{4,6 KTrD} + \\ + \lg a_M^* - \lg \Delta K_{\text{осн}(a)} - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT} - \lg (K_{\text{нест}} + 1)_M \quad (45)$$

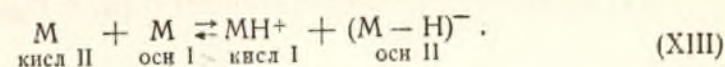
и соответственно изменение величины pK'_M при переходе от воды к растворителю M выразится уравнением:

$$pK'_M - pK'_{H_2O} = pI_M - pI_{H_2O} - (pK'_{\text{осн}(M)} - pK'_{\text{осн}(H_2O)}) = \\ = pI_{(M)} - pI_{(H_2O)} - pK'_r - \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) - \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M^*} - \\ - \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT} - \lg \frac{(K_{\text{нест}} + 1)_M}{(K_{\text{нест}} + 1)_{H_2O}} - \lg \frac{\Delta K_a(M)}{\Delta K_a(H_2O)}, \quad (46)$$

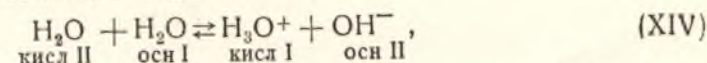
если принять во внимание, что

$$\lg K'_{a(M)} - \lg K'_{a(H_2O)} = -\lg K'_r = -pK'_r.$$

Для того чтобы оценить влияние растворителя на силу основания необходимо оценить величины pK'_r . Эти величины сами по себе неизвестны, но их можно оценить из сопоставления величины pK_r с величинами pI растворителей. Для этого рассмотрим подробно диссоциацию амфотерных растворителей. Их диссоциация происходит по реакции:



Например, при диссоциации воды



в которой одна молекула растворителя служит кислотой, а вторая — основанием. Процесс диссоциации может быть представлен в виде двух сопряженных равновесий:



и



Ионное произведение среды:

$$K_{i(M)} = \frac{a_{MH^+}^* a_{(M-H)^-}^*}{a_M^{*2}}$$

например,

$$K_{i(H_2O)} = \frac{a_{H_3O^+}^* a_{OH^-}^*}{a_{H_2O}^{*2}}$$

определяется константами равновесия этих сопряженных реакций, константой первой сопряженной реакции

$$K_{a(M)} = \frac{a_{H^+}^* a_M^*}{a_{MH^+}^*}$$

или обратной величиной

$$K_{s(M)} = \frac{a_{MH^+}^*}{a_{H^+}^* a_M^*},$$

например, в случае воды

$$K_{a(H_2O)} = \frac{a_{H^+}^* a_{H_2O}^*}{a_{H_3O^+}^*} \quad \text{и} \quad K_{s(H_2O)} = \frac{a_{H_3O^+}^*}{a_{H^+}^* a_{H_2O}^*}$$

и константой второй сопряженной реакции

$$K'_{a(M)} = \frac{a_{H^+}^* a_{(M-H)^-}^*}{a_M^*} \quad \text{и} \quad K'_{s(M)} = \frac{a_M^*}{a_{H^+}^* a_{(M-H)^-}^*}$$

например, в случае воды

$$K'_{a(H_2O)} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad \text{и} \quad K'_{s(H_2O)} = \frac{a_{H_2O}}{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}$$

Исходя из этих равновесий, константа диссоциации среды может быть выражена произведением константы $K'_{a(M)}$ и $K'_{s(M)}$, т. е. $K_{i(M)} =$

$= K'_{a(M)} K'_{s(M)}$ или отношением констант $K'_{a(M)}$ и $K_{a(M)}$, т. е.

$$K_{i(M)} = \frac{K'_{a(M)}}{K_{a(M)}}$$

В логарифмической форме эти уравнения примут вид:

$$\lg K_{i(M)} = \lg K'_{a(M)} + \lg K'_{s(M)} \quad \text{и} \quad \lg K_{i(M)} = \lg K'_{a(M)} - \lg K_{a(M)}$$

Следует заметить, что приведенные здесь величины $pK_{i(M)}$ отличаются от обычных на величину удвоенного логарифма активности растворителя $2 \lg a_M^*$, так как обычное выражение для $pI = \lg \frac{a_{H_3O^+}}{a_{MH^+} \cdot a_{(M-H)^-}}$.

Соотношение между ними определяется выражением $pI_M =$
 $= pK_{i(M)} - 2 \lg a_M^*$.

Ионное произведение воды $pI = 14$, величина pK_i будет отличаться от этой величины на величину $2 \lg 55,5$, т. е. $pK_{i(H_2O)} = 14 + 3,5 =$

$= 17,5$. Это означает, что отношение $\frac{K'_a}{K_a} = 10^{-17,5}$. Следовательно,

константа кислотности (константа диссоциации) кислоты H_3O^+ в $10^{17,5}$ раз больше константы кислотности молекулы воды H_2O , а основность молекулы H_2O на ту же величину меньше основности OH^- -иона.

Рассмотрение диссоциации среды, как сопряженного процесса и выражение ионного произведения среды, как отношения двух констант кислотности, позволят сопоставить изменение ионного произведения среды с константами обмена протона. Для этого представим величину $pK_{i(M)} - pK_{i(H_2O)}$ в уравнении (37) через константы кислотности растворителя (M и H_2O) и ионов лиония (MH^+ и H_3O^+).

Из выведенных соотношений следует, что

$$pK_{i(M)} - pK_{i(H_2O)} = -\lg K_{i(M)} - (-\lg K_{i(H_2O)}) = \lg K_{i(H_2O)} - \lg K_{i(M)} =$$

$$= \lg K_{a(H_2O)} - \lg K_a(H_2O) - (\lg K'_{a(M)} - \lg K_{a(M)}) = \lg \frac{K_{a(H_2O)}}{K_{a(M)}} + \lg \frac{K_{a(M)}}{K_{a(H_2O)}}$$

так как

$$\begin{aligned} \lg \frac{K'_{a(M)}}{K'_{a(H_2O)}} &= \lg \frac{a_{H^+} \cdot a_{(M-H)^-}}{a_M} - \lg \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \\ &= \lg \frac{a_{(M-H)^-} \cdot a_{H_2O}}{a_{OH^-} \cdot a_M} = \lg K'_r, \end{aligned}$$

а

$$\lg \frac{K_{a(M)}}{K_{a(H_2O)}} = \lg \frac{a_{H^+} \cdot a_M}{a_{MH^+}} \cdot \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O} \cdot a_{H^+}} = \lg \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_M}{a_{MH^+} \cdot a_{H_2O}} = \lg K_r,$$

получим

$$pK_{i(M)} - pK_{i(H_2O)} = -\lg K'_r + \lg K_r = pK'_r - pK_r \quad (47)$$

Отсюда разность обычных показателей ионного произведения выразится

$$pI_M - pI_{H_2O} = pK_{i(M)} - pK_{i(H_2O)} + 2 \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M^*} = pK'_r - pK_r + 2 \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M^*} \quad (48)$$

На основе выведенного уравнения можно найти, чему равна разность членов $pI_M - pI_{H_2O} - pK'_r$ в уравнении (46). Для этого заменим разность $pI_M - pI_{H_2O}$ из уравнения (48), тогда получим:

$$pK'_r - pK_r + 2 \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M^*} - pK'_r = -pK_r + 2 \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M^*}.$$

Подставляя это выражение вместо членов $pI_M - pI_{H_2O} - pK'_r$ в уравнении (46), получим

$$\begin{aligned} \Delta pK &= \lg K_r + \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M^*} - \sum \frac{e^2}{2,3 \cdot KT r} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) - \\ &- \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT} - \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}} - \lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_M}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{H_2O}}. \end{aligned} \quad (49)$$

Если теперь сравнение силы катионных кислот производится в двух растворителях, одинаковой природы с достаточно большой способностью к образованию продуктов присоединения, обусловившей полное превращение основания в продукт присоединения (следовательно,

$\lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_M}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{H_2O}} = 0$), в одинаковой степени изменяющихся кислот-

ность основания $\lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}} = 0$, а также с достаточно высокой

диэлектрической постоянной, благодаря которой не происходит ассоциация ионов, уравнение (49) принимает вид

$$\Delta pK = \lg K_r + \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M^*} - \sum \frac{e^2}{4,6KT r} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) - \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT}. \quad (50)$$

Если теперь обозначить, как это было сделано нами ранее, величину

$$\lg K_r + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M} \text{ через } 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}},$$

а величину

$$\frac{e^2}{4,6KT\tau} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT} \text{ через } 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}},$$

уравнение (50) может быть представлено в виде

$$\Delta pK = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} - 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}. \quad (51)$$

Это выражение может быть сопоставлено с независимыми экспериментальными данными о величинах $\lg \gamma_0^{\text{осн}}$ и $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$, найденных для сильных электролитов.

Из уравнения (51) становится понятным малое изменение констант диссоциации катионных кислот при переходе от растворителя к растворителю, которое, следовательно, определяется разностью между $\lg \gamma_0^{\text{осн}}$ и $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$, в то время как влияние растворителя на силу незаряженной кислоты определяется суммой этих величин. Таким образом, правильная трактовка вопроса о влиянии растворителя на силу катионных кислот приводит к уравнению, отличающемуся от уравнения Бренстеда

$$\Delta pK = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}}.$$

Мы видели, что в простейшем случае для незаряженных кислот

$$\Delta pK = pK_M - pK_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} + 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = \text{const } (0),$$

а для заряженных кислот

$$\Delta pK = pK_M - pK_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} - 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = \text{const } (+1).$$

Исходя из этого, разность во влиянии растворителей выразится

$$\begin{aligned} \Delta \text{const} &= \text{const } (0) - \text{const } (+1) = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} + 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} - \\ &- 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} + 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = 4 \lg \gamma_0^{\text{эл}}, \end{aligned} \quad (52)$$

т. е. большое различие во влиянии растворителя на незаряженные и заряженные кислоты определяется не величиной $\lg K_r$, как это следовало бы из теории Бренстеда, а величиной $4 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$.

Сопоставим выведенные выражения для Δconst , $\Delta pK_{\text{осн}}$ и ΔpK с экспериментальными данными [4]. Для этого прежде всего используем данные для метанола, этанола и бутанола. Для этих растворителей имеется наибольшее число данных.

В таблице 6 приведено сопоставление величин $4 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$ и Δconst .

Таблица 6

Растворитель	$\lg \gamma_0^{\text{эл}}$	$4 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$	Δconst
Метанол	0,72	2,88	2,83
Этанол	0,84	3,36	3,39
Бутанол	1,03	4,12	3,9

Приведенные данные показывают, что в пределах ошибок опыта Δconst , вычисленная как разность между константами для незаряженных кислот, у которых главным или единственным видом взаимодействия с растворителем является взаимодействие, сопровождающееся обменом протона с растворителем, и константами для катионных кислот, совпадает с величиной $4 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$ в пределах индивидуального различия этих величин. При таком подсчете следует иметь в виду то обстоятельство, что величины $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ определены для суммы аниона кислоты и иона лиония, а не для суммы катион и ион лиата.

Величина $2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$, определяющая изменение активности ионов сольватированного основания, равна сумме $\lg \gamma_0^{\text{эл}} \text{BH}^+ \text{ сол} + \lg \gamma_0^{\text{эл}} (\text{M}-\text{N})^- \text{ сол}$. Можно принять, что $\lg \gamma_0^{\text{эл}} \text{BH}^+ = \lg \gamma_0^{\text{эл}} (\text{M}-\text{N})^-$, так как их ионные радиусы (например H_3C^+ и OH^-) отличаются только на размер двух протонов. Из величин γ_0 -солей следует, что вероятно $\gamma_0^{\text{эл}}$ неорганических катионов и анионов близки между собой. Поэтому величины $4 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$ HCl действительно близки с $4 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$ для основания.

На основании экспериментальных данных мы показали, что сумма $\Delta pK_{\text{кат. кис}} + \Delta \text{const } (+1)$ близка к величине $2 \lg \gamma_0$. Действительно, сложение уравнений (51) и (52) показывает, что сумма

$$\Delta pK + \Delta \text{const} = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} - 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} + 4 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} + 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = 2 \lg \gamma_0$$

в соответствии с экспериментальными данными, приведенными ранее в таблице 2.

Из изложенного следует, что изменение величины $\Delta pK_{\text{осн}}$ под влиянием растворителя в простейшем случае определяется уравнением

$$\Delta pK_{\text{осн}} = pK_r' + \sum \frac{e^2}{4,6KT\tau} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M} + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT}.$$

Величины $\lg K_r'$ могут быть определены из уравнения

$$pK_{i(\text{M})} - pK_{i(\text{H}_2\text{O})} = - \lg K_r' + \lg K_r = pK_r' - pK_r.$$

Данные для такого подсчета вместе с полученными величинами приведены в таблице 7.

Таблица 7

Растворитель	pK_i	ΔpK_i	pK_r	pK_r'
Вода	17,5	—	—	—
CH_3OH	19,87	2,37	-2,12	0,24
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	21,8	4,50	-2,56	1,94
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	22,75	5,25	-2,60	2,65
HCOOH	8,47	-9,03	-7,0	-16,03

Интересно отметить, что логарифм константы обмена между водой и муравьиной кислотой принимает отрицательное значение, количественно показывая большую кислотность этих растворителей по сравнению с водой.

Величина полного смещения силы основания в простейших случаях определяется, как мы видели, уравнением (33), которое может быть представлено в виде

$$\Delta pK_{\text{осн}} = pK_M - pK_{\text{H}_2\text{O}} = pK_r' + 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M^*}$$

Данные для такого подсчета представлены в таблице 8 вместе с экспериментальными данными о величинах $\Delta pK_{\text{осн}}$.

В этой и следующих таблицах представлены средние данные. Экспериментальные данные, приведенные для подсчета этих средних значений, представлены в таблицах 10 и 11.

Таблица 8

Растворитель	pK_r'	$2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M^*}$	Σ	Экспериментальное наблюдаемое смещение $\Delta pK_{\text{осн}}$
Метанол	0,24	1,44	0,25	1,93	1,6
Этанол	1,94	1,68	0,42	4,04	4,34
Бутанол	2,65	2,06	0,62	5,33	5,87

Приведенные в таблице данные показывают хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений ΔpK .

Изменение величины ΔpK катионных кислот при переходе от воды к неводному растворителю определяется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta pK &= pK_M - pK_{\text{H}_2\text{O}} = \lg K_r + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_M^*} - 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = \\ &= 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} - 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}. \end{aligned}$$

Данные для этих величин приведены в таблице 9 для метанола, этанола и бутанола вместе с экспериментальными данными.

Таблица 9

Смещение величин pK катионных кислот

$$\Delta pK = 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} - 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$$

Растворитель	$\lg \gamma_0^{\text{осн}}$	$2 \lg \gamma_0^{\text{эл}}$	ΔpK	ΔpK экспер.
Метанол	2,36	1,44	0,92	1,16
Этанол	2,96	1,68	1,28	1,00
Бутанол	3,14	2,06	1,08	0,74

Из таблицы следует хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных величин.

Таблица 10

Константы диссоциации оснований

Основания	Вода		Метанол		Этанол		Бутанол	
	pK	$pK_{\text{осн}}$	pK	$pK_{\text{осн}}$	pK	$pK_{\text{осн}}$	pK	$pK_{\text{осн}}$
Анилин	4,62	9,38	6,00	10,87	5,7	13,4	3,75	15,88
o-CH ₃ -анилин	4,39	9,61	5,90	10,97	5,6	12,5	—	—
m-CH ₃ -анилин	4,68	9,37	6,20	10,67	5,9	13,2	—	—
p-CH ₃ -анилин	5,12	8,88	6,6	4,27	6,24	12,85	—	—
Пиридин	5,21	8,81	5,55	11,23	4,27	14,83	—	—
Этиламин	10,75	3,75	—	—	11,99	7,11	11,49	9,0

Таблица 11

Смещение величин pK_M и $pK_{\text{осн}}$

Основание Растворитель	Смещение величин pK_M и $pK_{\text{осн}}$							Среднее
	Анилин	o-CH ₃ -анилин	m-CH ₃ -анилин	p-CH ₃ -анилин	Пиридин	Этиламин	Среднее	
Метанол	ΔpK	1,38	1,11	1,52	1,48	0,34	—	1,16
	$\Delta pK_{\text{осн}}$	1,50	1,33	1,36	1,39	2,42	—	1,6
Этанол	ΔpK	1,12	1,21	1,22	1,12	-0,94	1,24	1,00
	$\Delta pK_{\text{осн}}$	-4,02	4,39	3,83	3,98	6,02	3,86	4,34
Бутанол	ΔpK	-0,87	—	—	—	—	0,74	—
	$\Delta pK_{\text{осн}}$	6,50	—	—	—	—	5,25	—

Таким образом, для спиртов с известной величиной $\lg \gamma_0^{\text{осн}}$ и $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ можно вычислить величину $\Delta pK_{\text{осн}}$ и $\Delta pK_{\text{кат. кис}}$. Во всех случаях экспериментальные данные совпадают с рассчитанными, подтверждая выведенную теорию.

Величины $\lg \gamma_0$ известны также для уксусной ($\lg \gamma_0 = 5$) и муравьиной ($\lg \gamma_0 = 4$) кислот. Для того чтобы произвести такие же расчеты и сопоставить эти величины для кислых растворителей, следует оценить отдельно величину $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ и $\lg \gamma_0^{\text{осн}}$.

Если произвести подсчет $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ по прямой зависимости $\lg \gamma_0^{\text{эл}} = f\left(\frac{1}{D}\right)$ для спиртов, то соответствующие величины окажутся равными для уксусной кислоты $\lg \gamma_0^{\text{эл}} = 4,2$, а для муравьиной $\lg \gamma_0^{\text{эл}} = 0,3$.

Действительно для муравьиной кислоты можно считать, что величина $\lg \gamma_0^{\text{эл}}$ будет не велика, так как диэлектрическая постоянная муравьиной кислоты равна 57. Исходя из зависимости для спиртов, $\lg \gamma_0^{\text{эл}} = 0,3$. Примем эту величину, тогда

$$\begin{aligned} \lg \gamma_0 &= 4,0; \quad \lg \gamma_0^{\text{осн}} = 3,7; \quad 2 \lg \gamma_0^{\text{осн}} = 7,4, \quad \text{а} \quad 2 \lg \gamma_0^{\text{эл}} = 0,6, \\ \lg K_r &= 7,4 - 0,40 = 7,0. \end{aligned}$$

Величину ионного произведения муравьиной кислоты можно принять, согласно исследованиям Шкодина, Измайлова и Дзюбы [11], равной 5,75. Отсюда

$$pK_i = pI + 21g \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} = 5,75 + 2,7 = 8,45 \text{ и } \Delta pK_i = 8,45 - 17,5 = -9,05,$$

а величина

$$pK_r' = -9,05 - 7,0 = -16,05.$$

Величина смещения силы основания равна

$$\Delta pK_{осн} = -16,05 + 0,6 + 0,41 = -15,04.$$

На основании этих данных можно ожидать, что основания, сила которых в воде порядка 10^{-14} , в муравьиной кислоте будут сильными основаниями. Действительно, теобромин с константой в воде 13,81 имеет в муравьиной кислоте $pK = 0,69$ и является по своим свойствам сильным основанием. Сильным основанием становится и кофеин. Мочевина, величина pK которой в воде равна 13,82, в муравьиной кислоте имеет $pK = 1,25$. Расчет для мочевины дает соответственно $15,04 - 13,82 = 1,22$. Совпадение очень хорошее.

Таким образом, даже очень приближенные данные об единичных нулевых коэффициентах активности уксусной и муравьиной кислот позволяют оценить влияние этих кислых растворителей на силу оснований.

В связи с вопросом о различном влиянии растворителей на силу катионных и незаряженных кислот, рассмотрим также влияние растворителей на силу отрицательно заряженных анионных кислот. Мы уже видели, что экспериментальные данные говорят о том, что соотношение первой и второй констант диссоциации двусосновных кислот под влиянием растворителей изменяется мало. Из общего выражения Бренстеда мы вывели, что различие в силе анионных кислот в двух растворителях примет вид (в величинах pK).

$$pK_M - pK_{H_2O} = \lg K_{a(M)} - K_{a(H_2O)} + 2 \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M} = \text{const}(-1).$$

Это выражение отличается от выражения для незаряженных кислот величиной члена, зависящего от диэлектрической постоянной. В последнем выражении он в два раза больше. Различие между $\text{const}(-1)$ для анионных кислот и $\text{const}(0)$ для незаряженных кислот, как мы видели раньше, определяет член, зависящий от диэлектрической постоянной

$$\text{const}(0) - \text{const}(-1) = \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) = 21g \gamma_0^{2a}.$$

Таким образом, можно ожидать, что изменение соотношения в силе первой и второй константы диссоциации двусосновных кислот будет иметь порядок $21g \gamma_0^{2a}$, т. е. в первом приближении для метанола 1,44, для этанола 1,86 и бутанола 2,06.

Действительно, в ряде случаев изменение соотношения первой и второй констант имеют этот порядок, но в большинстве случаев меньше [1,9], чем $21g \gamma_0^{2a}$, как это следует из таблицы 12. Это может быть объяснено тем, что изменение энергии ионов опреде-

Таблица 12

Кислота	Вода	Метанол	Этанол	Изменение ΔpK в метаноле	Изменение ΔpK в этаноле
Вишняя	pK_1	3,01	7,4	1,95	
	pK_2	3,56	9,9		
	ΔpK	0,55	2,5		
Янтарная	pK_1	4,11	8,95	8,5	0,99
	pK_2	5,57	11,4	10,6	
	ΔpK	1,46	2,45	2,1	
Фумаровая	pK_1	3,0	7,6	0,34	
	pK_2	4,6	9,35		
	ΔpK	1,6	1,94		
Малоновая	p_1K	2,8		6,87	0,69
	pK_2	5,38		10,14	
	ΔpK	2,58		3,27	
Глутаровая	pK_1	4,16		9,56	1,02
	pK_2	5,27		11,59	
	ΔpK	1,11		2,03	

ляется, как мы видели, не только изменением диэлектрических свойств растворителей, но и изменением в энергии сольватации дипольными молекулами растворителей. Эти различия могут быть особенно велики для одно- и двухвалентных ионов.

Кроме того, можно ожидать различного влияния отрицательных зарядов в одновалентных анионах кислот на диссоциацию второй кислотной группы в различных растворителях, т. е. можно ожидать изменения величины ΔK_a . Согласно Кирвуду, Вестгеймеру [12, 13] и др. соотношения в первой и второй константах диссоциации определяются выражением

$$\lg \frac{K_0}{K_{(-1)}} = \frac{e^2}{2,3DEKTr},$$

в котором D_E — эффективная диэлектрическая постоянная (средняя диэлектрическая постоянная растворителя и вещества кислоты), ρ — расстояние между отрицательным зарядом и кислотной группой. Если учесть изменение в соотношении первой и второй константы диссоциации в двух растворителях, то уравнение для разности в константах в первом приближении запишется так:

$$\text{const}(-1) - \text{const}(0) = \sum \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) - \frac{e^2}{4,6KTr} \left(\frac{1}{D_{E(M)}} - \frac{1}{D_{E(H_2O)}} \right) \quad (52)$$

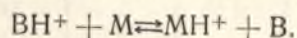
Это выражение приводит к меньшему влиянию растворителя на изменение соотношения в первых и вторых константах диссоциации двусосновных кислот. Уравнение показывает, что уменьшение диэлектрической постоянной растворителя увеличивает различие между первой и второй константами диссоциации, в связи с увеличением различия в потенциальной энергии одно- и двухвалентных ионов и уменьшает это различие в связи с увеличением взаимодействия между

протоном второй кислотной группы и отрицательным зарядом аниона. Соотношение между первой и второй константами диссоциации двухосновных кислот может быть еще меньше, чем это следует из уравнения (52), в связи с уменьшением собственной кислотности первой кислотной группы при переходе от воды к неводному растворителю, которое еще больше сближает первую и вторую константы диссоциации.

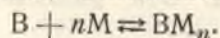
Как видим, влияние растворителя на соотношение в силе незаряженных и анионных кислот в отдельных случаях равно $2 \lg \gamma_{\text{о}}^{3,1}$, как это следует из простейшего уравнения, но обычно меньше в связи с указанными причинами. Таким образом, развитая теория объясняет заметно меньшее влияние растворителя на соотношение в константах диссоциации незаряженных и анионных кислот по сравнению с влиянием растворителей на соотношение констант незаряженных и катионных кислот.

Выводы

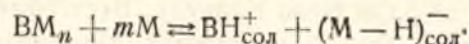
1. На основании теоретических соображений и количественных данных о диссоциации в неводных растворах показано несостоятельность трактовки влияния растворителя на диссоциацию оснований — катионных кислот по универсальной схеме Бренстеда



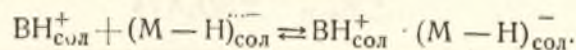
2. Диссоциация основания на ионы в растворах происходит по следующей схеме. В первой стадии процесса происходит образование продукта присоединения между основанием и растворителем



Во второй стадии под влиянием дальнейшей сольватации продукт присоединения диссоциирует на ионы



В средах с низкой диэлектрической постоянной кроме того происходит ассоциация ионов в ионные двойники:



Обычная константа диссоциации основания является функцией от констант указанных равновесий

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс.}}$$

3. На основании предложенной схемы выведено уравнение, характеризующее зависимость силы оснований от свойств растворителя и основания

$$K_{\text{об}}^{-1} = \frac{K_{\text{осн}(a)} \Delta K_{\text{осн}(a)} (K_{\text{нест}}^* + 1)}{K_{a(M)} a_{\text{М}}^*} e^{-\left(\sum \frac{e^2}{4,6 KTrD} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT}\right)} + K_{\text{асс.}}$$

в котором $K_{\text{осн}(a)}$ — константа кислотности иона ВН^+ ; $\Delta K_{\text{осн}(a)}$ — изменение этой константы под влиянием сольватации иона ВН^+ ; $K_{a(M)}$ — константа кислотности молекулы растворителя; $a_{\text{М}}^*$ — моляльность раство-

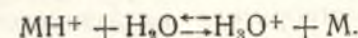
рителя, член $e^{-\left(\sum \frac{e^2}{4,6 KTrD} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT}\right)}$ характеризует изменение энер-

гии ионов в связи с диэлектрической постоянной растворителя и в связи с взаимодействием ионов с дипольными молекулами растворителей ($\Sigma A_{\text{сол}}$); $K_{\text{асс}}$ — характеризует ассоциацию ионов в ионные двойники в средах с низкой диэлектрической постоянной.

4. Выведено уравнение, характеризующее изменение силы катионных кислот при переходе от воды к неводному растворителю (в отсутствие ассоциации):

$$\Delta pK = \lg K_r + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{М}}^*} - \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_{\text{М}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT} - \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}} - \lg \frac{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{М}}}{(K_{\text{нест}}^* + 1)_{\text{H}_2\text{O}}},$$

в котором K_r — константа реакции обмена протона между водой и растворителем



5. Выведенное уравнение показывает, что под влиянием неводных растворителей не только изменяется сила оснований, но и соотношение в их силе. Из уравнения следует, что возможны три типа дифференцирующего действия:

1) дифференцирующее действие основных растворителей по отношению к сильным основаниям, обязанное неполному превращению их в ониевые соли в этих растворителях;

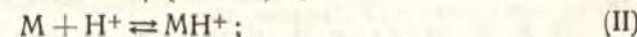
2) дифференцирующее действие кислых растворителей с низкой диэлектрической постоянной, возникающее благодаря различной ассоциации ионов;

3) дифференцирующее действие растворителей, не содержащих гидроксильных групп, возникающее за счет образования продуктов присоединения различного состава и различной энергии сольватации ионов дипольными молекулами этих растворителей.

6. Показано, что изменение pK оснований под влиянием растворителей одной природы (с большой диэлектрической постоянной) определяется константой обмена протона между ионами лиата (K_r), изменением потенциальной энергии ионов в связи с изменением диэлектрической постоянной растворителя и изменением взаимодействия их с дипольными молекулами растворителя по уравнению

$$pK_{\text{осн}(M)} - pK_{\text{осн}(\text{H}_2\text{O})} = pK_r + \sum \frac{e^2}{4,6 KTr} \left(\frac{1}{D_{\text{М}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2,3 KT} + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{М}}^*}.$$

7. Ионное произведение любого растворителя может быть представлено отношением констант двух сопряженных равновесий



$$K_i = \frac{K_{a(M)}}{K_{a\text{МН}^+}}.$$

На этом основании показано, что изменение ионного произведения двух растворителей связано с константами протонного обмена между ионами лиония и ионами лиата

$$pK_{i(M)} - pK_{i(H_2O)} = pK'_r - pK_r,$$

где

$$pK_r = -\lg K_r; \quad pK'_r = -\lg K'_r,$$

и

$$K_r = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_M}{a_{H_2O} \cdot a_{MH^+}}; \quad K'_r = \frac{a_{H_2O} a_{(M-H)^-}}{a_M a_{OH^-}}.$$

Определено численное значение этих констант.

8. Изменение величин pK катионных кислот сопоставлено с величинами единичных нулевых коэффициентов активности γ_0 . Показано, что в простейших случаях величина ΔpK катионных кислот определяется разностью между величиной $\lg \gamma_{0сн}^-$ (величина, характеризующая влияние основности растворителя на активность сольватированного протона) и величиной $\lg \gamma_{0л}^+$ (величина, характеризующая влияние диэлектрических свойств растворителя на активность сольватированного протона), т. е.

$$\Delta pK = \lg \gamma_{0сн}^- - \lg \gamma_{0л}^+.$$

Выведенное уравнение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

9. На основании величины $\lg \gamma_0$ единичных коэффициентов активности, отнесенных к воде в качестве стандартного состояния, величины $\lg \gamma_{0сн}^-$, $\lg \gamma_{0л}^+$, а также pK_i ионных производений неводных растворителей и воды, вычислены изменения констант диссоциации оснований под влиянием неводных растворителей. Рассчитанные величины совпадают с экспериментальными данными.

10. Из развитой в настоящей работе теории влияния растворителя на силу оснований (катионных кислот) становится ясным, почему большому изменению в соотношении силы незаряженных и катионных кислот при переходе от воды к неводному растворителю соответствует малое изменение в соотношении силы незаряженных и анионных кислот.

11. Выведено полное уравнение для характеристики влияния растворителей на соотношение в силе первых и вторых констант диссоциации двуосновных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов. Труды н.-и. инст. химии ХГУ, 10, 5, (1952).
2. J. N. Brønsted. Zeit für Phys. Ch. Abt. A, 169, 52 (1934).
3. Н. А. Измайлов. ЖФХ, 23, 639, 647 (1949).
4. Н. А. Измайлов. ЖФХ 24, 321 (1950) Труды н.-и. инст. химии ХГУ, 9, 139 (1951).
5. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль. ДАН, 74, 91 (1950).
6. Г. Харнед и Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов И. Л. Москва 183 (1952).
7. N. Bjerrum Kgl. Dansk. Vidensk. Selskab (Mat. Fys. Med.), 7, № 9, 3 (1926).
8. П. П. Шорыгин и А. Х. Халилов. ЖФХ, 25, 1475 (1951).
9. N. Pring. Trans Far. Soc., 19, 705 (1924).
10. Л. А. Веденская. Взаимодействие анабазина с кислотами (автореферат диссертации) издат. СГУ Ташкент, 1952.
11. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба. ЖОХ, 20, 1999 (1950) ЖАХ, 6, 273 (1951).
12. J. G. Kirkwood a F. H. Westheimer. Jour. of Ch. Phys. 6, 596 (1938);
13. F. H. Westheimer und J. G. Kirkwood. Jour. of Ch. Phys. 6, 513 (1938).

СПИСОК

обозначений к статьям Н. А. Измайлова

- HA — диссоциирующая кислота.
 B — диссоциирующее основание.
 M — растворитель.
 $MH_{сол}^+$ — сольватированный ион лиония.
 $(M-H)_{сол}^-$ — сольватированный ион лиата.
 $BH_{сол}^+$ — катионная кислота.
 $A_{сол}^-$ — сольватированный анион.
 HAM_n — продукт взаимодействия кислоты с растворителем.
 BM_n — продукт взаимодействия основания с растворителем.
 $MH_{сол}^+ A_{сол}^-$ — ионная пара при диссоциации кислот.
 $BH_{сол}^+ (M-H)_{сол}^-$ — ионная пара при диссоциации оснований.
 a — активность вещества, отнесенная к единичному стандартному состоянию для всех растворителей.
 a^* — активность веществ, отнесенная к бесконечно-разбавленному раствору в данном растворителе.
 γ^∞ — коэффициенты активности бесконечно разбавленного раствора в растворителе M, отнесенные к растворителю с бесконечно большой диэлектрической постоянной как к стандарту.
 γ — единичные коэффициенты активности вещества в любом растворителе, отнесенные к бесконечно разбавленному водному раствору как к стандарту.
 γ_0 — единичные коэффициенты активности бесконечно разбавленного раствора в любом растворителе, отнесенные к бесконечно разбавленному водному раствору как к стандарту.
 γ^* — коэффициенты активности раствора, отнесенные к бесконечно разбавленному раствору в том же растворителе как к стандарту.
 $\gamma_0^{эл}$ — часть коэффициента активности γ_0 , зависящая от электрического взаимодействия ионов с растворителем.
 $\gamma_0^{сн}$ — часть коэффициентов активности γ_0 , зависящая от реакции обмена протонов $MH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + M$.
 $K_{нест}$ — константа реакции образования продукта присоединения HAM_n или BM_n .

- $K_{нест}^* = \frac{K_{нест}}{a_M}$, где a_M^* — активность растворителя.
 $K_{дис}$ — константа диссоциации продукта присоединения на ионы.
 $K_{асс}$ — константа реакции образования ионных пар из отдельных ионов.
 $K_{об}$ — обычная константа диссоциации кислоты

$$K_{об} = \frac{a_{MH_{сол}^+} \cdot a_{A_{сол}^-}}{a_{недис. вещества}}$$
или основания

$$K_{об} = \frac{a_{BH_{сол}^+} \cdot a_{(M-H)_{сол}^-}}{a_{недис. вещества}}$$
 $K_{об}^*$ — обычная константа диссоциации без учета ассоциации ионов.
 K_{HAM} — константа диссоциации кислоты по Бренстеду.

$$K_{HAM} = \frac{K_{об}}{a_M}$$
 $K_{осн(M)}$ — константа диссоциации основания по Бренстеду

$$K_{осн(M)} = \frac{K_{об}}{a_M}$$
 K_a — константа собственной кислотности кислоты, не зависящая от растворителя.
 K_b — константа собственной основности кислоты, не зависящая от растворителя

$$K_b = \frac{1}{K_a}$$
 $K_{a(M)}$ — константа кислотности ионов лиония MH^+ .
 $K_{a(M)}^*$ — константа кислотности молекул растворителя M.
 $K_{b(M)}$ — константа основности молекул растворителя M.
 $K_{b(M)}^*$ — константа основности ионов лиата $(M-H)^-$.
 ΔK_a — изменение константы собственной кислотности кислоты (HA) в результате образования продукта присоединения (HAM_n).
 $K_{осн(a)}$ — константа собственной кислотности катионной кислоты BH^+ .

$\Delta K_{\text{осн}}(a)$ — изменение константы собственной кислотности катионной кислоты.

$pK_M = -\lg K_{\text{об}}$ — в случае кислоты.

$pK_M = pI_M - pK_{\text{осн}}(M)$ — в случае основания.

$pK_{\text{осн}}(M) = -\lg K_{\text{об}}$

$pK' = -\lg K'_{\text{об}}$

$\Delta pK = pK_M - pK_{\text{H}_2\text{O}}$

I — ионное произведение растворителя M .

$pi = -\lg i$.

$K_{i(M)} = \frac{I_M}{a_M^*}$ — константа диссоциации растворителя M .

$pK_i = -\lg K_i$.

$\Sigma A_{\text{сол}}$ — сумма работ сольватации ионов дипольными молекулами растворителя.

$\Delta \Sigma A_{\text{сол}}$ — изменение величины $\Sigma A_{\text{сол}}$ при переходе от одного растворителя к другому.

ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛОЙ ОБЛАСТИ

III. ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ

Н. А. Измайлов и А. М. Александрова

В кислой области наблюдается отклонение потенциала стеклянного электрода от прямолинейной зависимости между потенциалом электрода и рН раствора. Дальнейшее повышение кислотности опять приводит к возрастанию величины потенциала стеклянного электрода и к прямолинейной его зависимости от кислотности раствора.

В свое время мы высказали предположение [1], что отклонение зависимости потенциала стеклянного электрода от прямолинейности в кислой области связано с влиянием на этот потенциал не только активности иона водорода, но и активности аниона.

Прямолинейный участок калибровочной кривой (графическое изображение зависимости потенциала стеклянного электрода от рН раствора) в сильно кислой области соответствует действию стеклянного электрода, как электрода обратимого по отношению к аниону. Это подтвердилось нашими данными при работе со стеклянным электродом в кислотах [2]. Но при работе с соляной, серной и ортофосфорной кислотами, несомненно, изменению активности аниона сопутствовало и изменение активности иона водорода. Если же потенциал стеклянного электрода в сильно кислой области является функцией активности аниона в растворе, то следует предположить, что потенциал стеклянного электрода после перегиба калибровочной кривой должен меняться с изменением активности аниона независимо от того, будет ли изменяться при этом значение рН раствора или нет.

Для проверки этого положения мы предприняли работу с электродами из стекла Юза в солянокислых растворах различных хлористых солей. Перегиб калибровочной кривой этого электрода для растворов соляной кислоты находится между концентрациями кислоты 1—2 н. Имея в виду исследовать поведение стеклянного электрода после перегиба в области отрицательной ветви калибровочной кривой, мы использовали в качестве растворителя, раствор 3 н. соляной кислоты. Начиная с 3 н. соляной кислоты, потенциал стеклянного электрода при повышении концентрации кислоты меняется линейно с изменением активности иона хлора.

Мы приготовили растворы различной концентрации в 3 н. соляной кислоте хлористого лития, хлористого натрия, хлористого кальция и хлористого магния. Значение рН таких растворов должно меняться незначительно при большом изменении активности иона хлора.

Состав растворов приведен в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п.	Концентрация солей (н)				
	в 3 н. HCl				в 5 н. HCl
	LiCl	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	LiCl
1	2	1	2	2	2
2	4	2,2	3	3	4
3	7	3,1	4	4	7
4	11		5	Насыщен- ный раствор	10

Желая проверить, не будет ли сказываться более высокая концентрация кислоты в растворах солей на результаты измерений со стеклянным электродом, были приготовлены растворы хлористого лития в 5 н. соляной кислоте. Концентрации этих растворов приведены в последней графе таблицы 1. По этим растворам калибровались стеклянные электроды из стекла Юза.

Так как наши растворы состоят из солей соляной кислоты, то, естественно, имеющиеся в литературе данные о средних коэффициентах активности хлористых солей в воде не могут их характеризовать.

Поэтому для контроля изменения активности иона хлора в наших исследуемых растворах мы провели измерения потенциала хлорсеребряного электрода в цепи:



Хлорсеребряный электрод является электродом, обратимым по отношению к иону хлора. В исследуемых растворах измерялись потенциалы

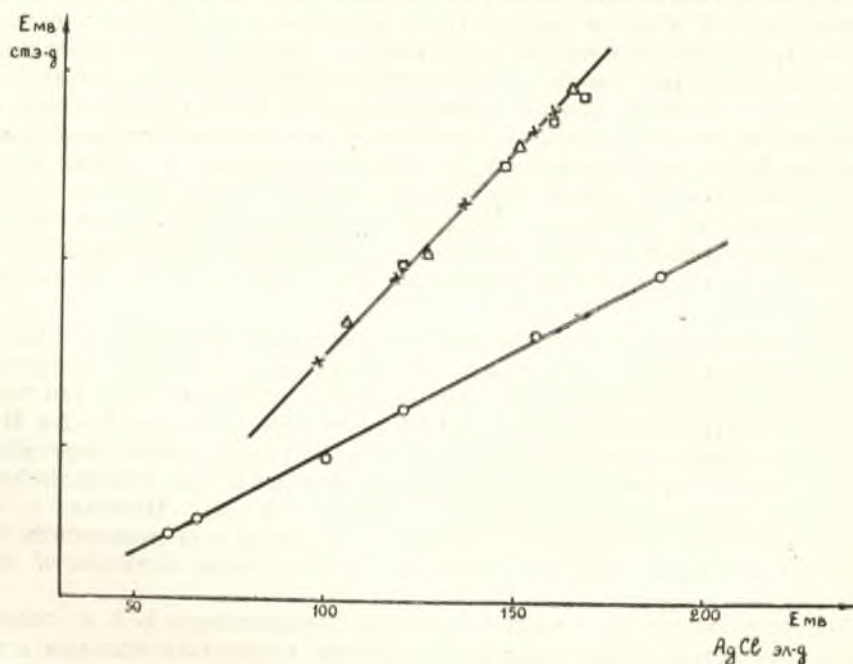


Рис. 1. Сопоставление измерений потенциалов стеклянного электрода в растворах солей в соляной кислоте и в растворах соляной кислоты; ○—растворы HCl; □—растворы MgCl₂ в 3 н. HCl; ×—растворы CaCl₂ в 3 н. HCl; △—растворы LiCl в 3 н. HCl.

стеклянного и хлорсеребряного электродов, и потенциал стеклянного электрода откладывался графически относительно потенциала хлорсеребряного электрода.

Результаты измерений потенциала стеклянного электрода в растворах солей приведены на рис. 1. На рис. 2 показано сопоставление измерений потенциала стеклянного электрода в растворах хлористого лития в 3 н. и 5 н. соляной кислоте.

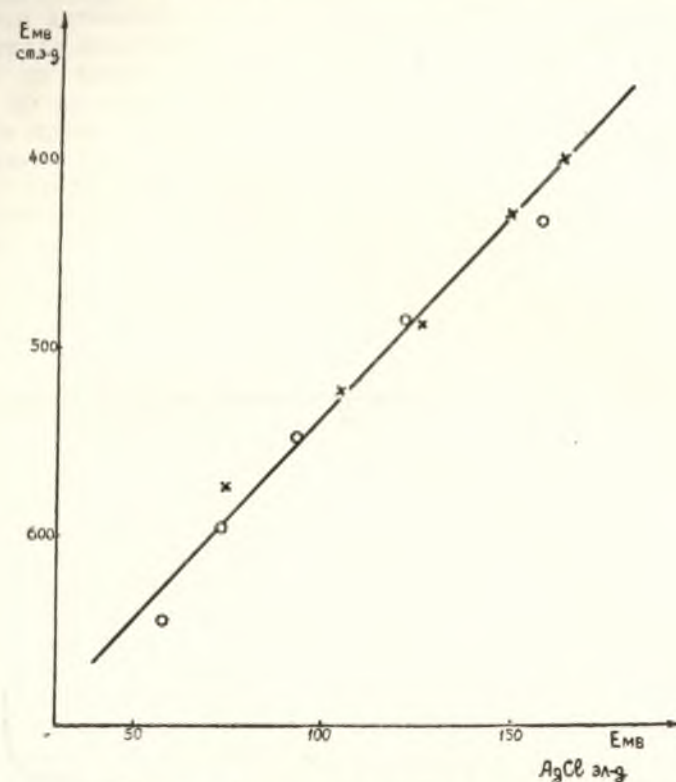


Рис. 2. Измерение потенциала стеклянного электрода в растворах хлористого лития в 3 н. и 5 н. соляной кислоте: ○—в 3 н. HCl; ×—в 5 н. HCl.

Во всех случаях потенциал стеклянного электрода изменяется линейно с изменением потенциала хлорсеребряного электрода, т. е. с изменением активности иона хлора в растворе. Этими данными еще раз подтверждается наше предположение о том, что стеклянный электрод после перегиба в кислой области ведет себя как электрод, обратимый по отношению к анионам.

Если сравнить результаты измерений со стеклянным электродом в приведенных выше растворах солей с результатами измерений в растворах соляной кислоты, то окажется, что угол наклона различен для обоих случаев.

На рис. 1 (в координатах: потенциал стеклянного электрода — потенциал хлорсеребряного электрода) сопоставлены измерения со стеклянным электродом растворов соляной кислоты и растворов хлористых солей в соляной кислоте. Все соли, независимо от валентности катиона, располагаются вдоль одной прямой, в то время, как измерения в кислоте дают другую прямую с другим углом наклона. Угол наклона прямой для

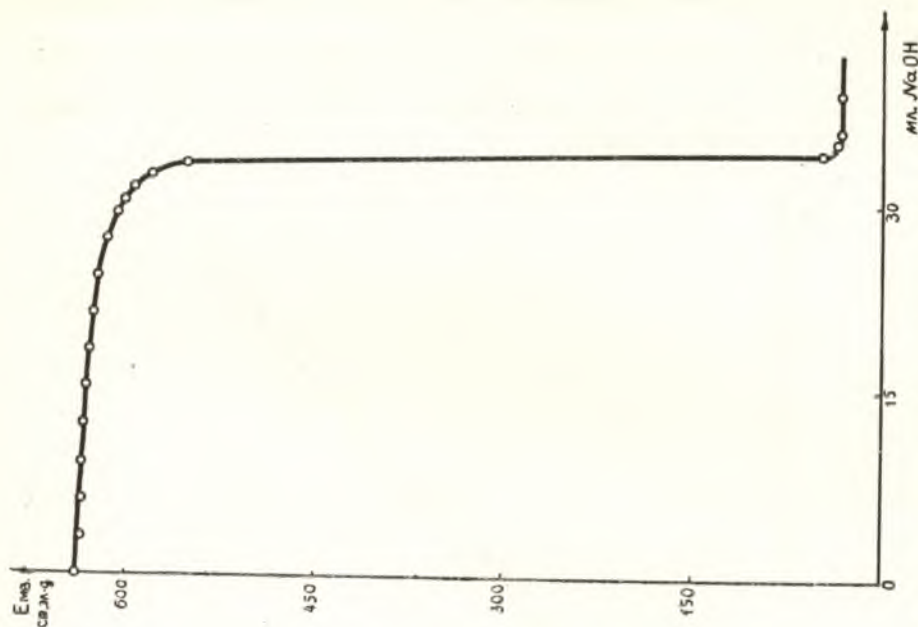


Рис. 4. Кривая титрования 50 мл раствора 3 н. HCl раствором едкого натра со стеклянным электродом.

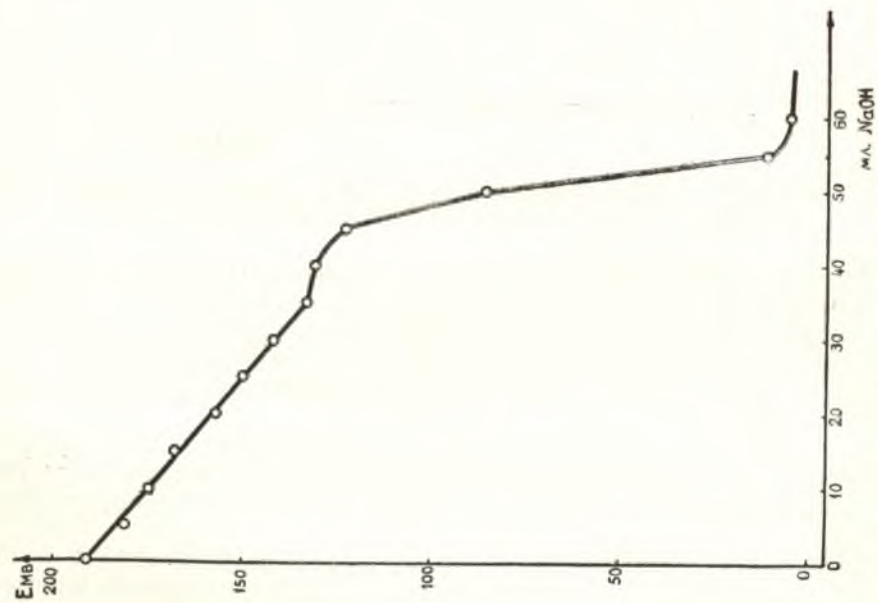


Рис. 3. Кривая титрования со стеклянным электродом 50 мл раствора 5 н. HCl в присутствии 10 н. LiCl раствором едкого натра.

солей в два раза превышает угол наклона прямой для кислоты. Следовательно, механизм возникновения потенциала стеклянного электрода в кислотах и в растворах солей в кислоте различен.

Очень интересными являются кривые титрования со стеклянным электродом растворов 5 н. или 3 н. HCl в присутствии 10 н. LiCl раствором едкого натра. Кривая титрования 50 мл 10 н. LiCl в 5 н. HCl раствором 5 н. едкого натра приведена на рис. 3. После прибавления первых же капель едкого натра выпадает осадок хлористого натрия, благодаря чему уменьшается активность ионов хлора в растворе, и потенциал стеклянного электрода изменяется прямолинейно с прибавлением щелочи. Прямая идет до точки, соответствующей 35 мл едкого натра, после чего кривая титрования имеет обычный вид, как и любая кривая титрования со стеклянным электродом, т. е. когда стеклянный электрод обратим только по отношению к ионам водорода. Для сравнения на рис. 4 приведена кривая титрования со стеклянным электродом 50 мл раствора 3 н. HCl раствором едкого натра и на рис. 5 — кривые титрования раствора 3 н. HCl в присутствии 10 н. LiCl и раствора 3 н. HCl едким натром с хлорсеребряным электродом. Начало кривой титрования на рис. 3, подобно кривым на рис. 5, т. е. стеклянный электрод в этом интервале ведет себя подобно хлорсеребряному электроду, а с точки перелома, когда стеклянный электрод теряет свои анионные функции, кривая титрования аналогична обычной кривой титрования, приведенной на рис. 4.



Рис. 5. Титрование раствора 3 н. HCl при наличии 10 н. LiCl и 3 н. HCl раствором едкого натра с хлорсеребряным электродом: O — 3 н. HCl; X — 10 н. LiCl в 3 н. HCl.

Кривая титрования, приведенная на рис. 3, показывает различное поведение стеклянного электрода в зависимости от среды. Никольским и его сотрудниками, в частности М. М. Шульцем [3] показано, что в щелочной области, после перегиба, т. е. после прохождения максимума калибровочной кривой, стеклянный электрод приобретает функции натриевого электрода.

Следовательно, подводя общий итог, можно сказать, что стеклянный электрод ведет себя, как натриевый электрод после перегиба в щелочной области, как водородный электрод в средней области pH по всему прямолинейному участку калибровочной кривой и как анионный электрод после перегиба в сильно кислой области.

Выводы

1. Проведено измерение потенциала стеклянного электрода из стекла Юза в растворах хлоридов — LiCl, NaCl, MgCl₂ и CaCl₂ в 3 н. соляной кислоте.

2. Проведено титрование со стеклянным электродом из стекла Юза раствора 5 н. HCl при наличии в растворе 10 н. LiCl раствором щелочи.

3. Показано, что потенциал стеклянного электрода после перегиба в кислой области является функцией активности аниона. Однако угол наклона калибровочных прямых различен для растворов солей в соляной кислоте и для растворов соляной кислоты.

Поступила 25.IX 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, ДАН СССР, Нов. серия, 71, 311 (1950).

2. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова. Сборник статей по общей химии. Изд. АН СССР, том I, стр. 173 (1953).

3. М. М. Шульц. Исследование натриевой функции стеклянных электродов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата хим. наук Л. 1951.

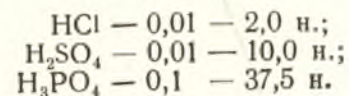
ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛОЙ ОБЛАСТИ

IV. ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛОТАХ И ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

Н. А. Измайлов и А. М. Александрова

Продолжая начатую нами работу [1] по изучению поведения стеклянного электрода в кислой области, мы провели исследование со стеклянным электродом в кислых спиртовых растворах. С этой целью были измерены потенциалы стеклянного электрода в спиртовых растворах кислот и в солянокислых спиртовых растворах хлористого лития. Стеклянные электроды, как и во всех предыдущих случаях, изготавливались по типу Габера из стекла Юза [2]. В качестве растворителя был использован 88,5-процентный (по весу) этиловый спирт.

Потенциалы стеклянного электрода измерялись в минеральных кислотах различной основности — в соляной, серной и ортофосфорной кислотах в интервалах концентраций:



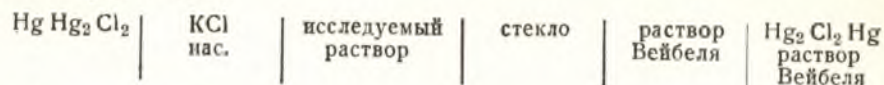
Значение рН растворов кислот в этиловом спирте определялось с водородным электродом относительно стандарта — 0,1 н. раствора соляной кислоты в том же растворителе. Величина рН стандартного раствора рассчитывалась по формуле:

$$\text{pH} = \frac{E - E_0}{0,1154} \text{ при } 18^\circ.$$

Значение E и E_0 взяты из работы Гарнеда и Флечера [2]. Величины рН относительно спиртового стандарта для приведенных выше растворов кислот в этаноле лежали в интервале: для серной кислоты от +2,35 до -2,15; для ортофосфатной кислоты от +3,05 до -0,6; и для соляной кислоты от +2,55 до -0,45.

Кроме того, был приготовлен в этиловом спирте буферный раствор салициловой кислоты — 0,1 н. и салициловокислого натрия — 0,01 н. со значением рН = 4,45 относительно стандарта в том же растворителе. В растворах серной кислоты в этиловом спирте выше 10 н. концентрации измерить потенциал стеклянного электрода не удалось. В более концентрированных растворах серной кислоты стеклянный электрод растрескивается (подобное растрескивание стеклянного электрода нами наблюдалось и в водных растворах серной кислоты, но при более высокой концентрации кислоты порядка 20 н.).

Потенциал стеклянного электрода во всех приведенных растворах был измерен в цепи:



Электродвижущая сила этой цепи откладывалась графически относительно величины рН исследуемого раствора, т. е. мы получали калибровочную кривую стеклянного электрода.

Общий вид калибровочной кривой стеклянного электрода из стекла Юза в 88,5-процентном этиловом спирте [3] приведен на рис. 1. В щелочной области для калибровки использованы растворы едкого натра, затем

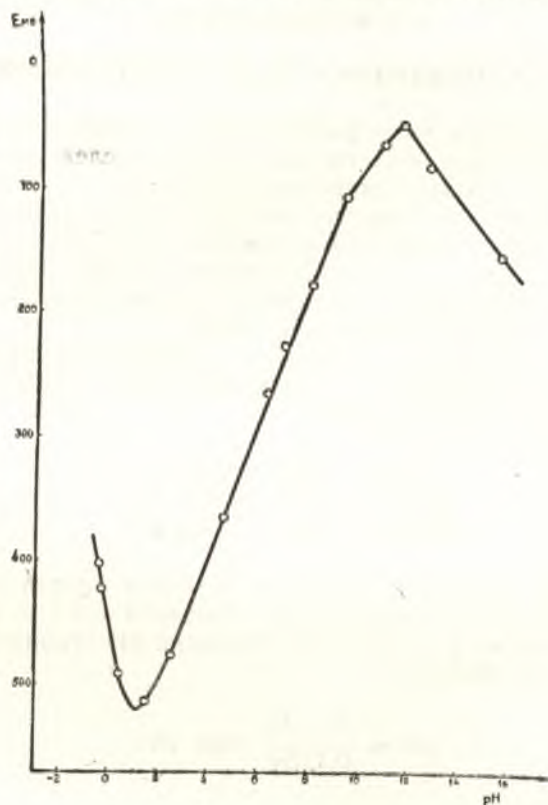


Рис. 1. Калибровочная кривая стеклянного электрода в 88,5-процентном этиловом спирте.

буферные растворы и в кислой области растворы соляной кислоты. Как видим, калибровочная кривая стеклянного электрода в солянокислых растворах в этиловом спирте, как и в воде проходит через положение минимума [4] с той лишь разницей, что точка перегиба лежит при более высоких значениях рН в этиловом спирте, чем в воде. Перегиб в воде для растворов соляной кислоты наблюдается между концентрациями 1 н. и 2 н. в то время, как в 88,5-процентном этиловом спирте, перегиб осуществляется между концентрациями соляной кислоты 0,1 н. и 1,0 н. Следовательно, в солянокислых растворах, в 88,5-процентном этиловом спирте на потенциал стеклянного электрода оказывает влияние не только активность иона водорода, но и активность иона хлора.

Измерения потенциала стеклянного электрода в растворах серной и ортофосфорной кислот в этиловом спирте, несмотря на максимально возможные высокие концентрации обеих кислот, не дали перегиба на калибровочной кривой.

Потенциал стеклянного электрода из стекла Юза в спиртовых растворах серной кислоты был измерен до концентрации кислоты порядка 10 н. (измерение в серной кислоте более высокой концентрации ограничено стойкостью стекла, т. е. растрескиванием электрода). В растворах ортофосфорной кислоты потенциал стеклянного электрода был измерен

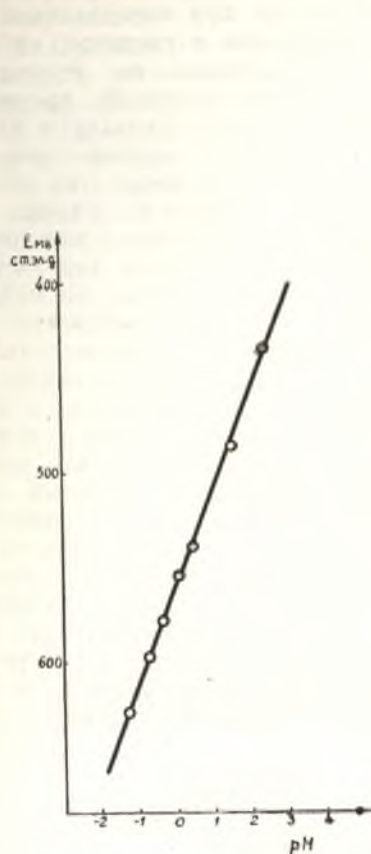


Рис. 2. Калибровочная кривая стеклянного электрода по растворам серной кислоты в спирте.

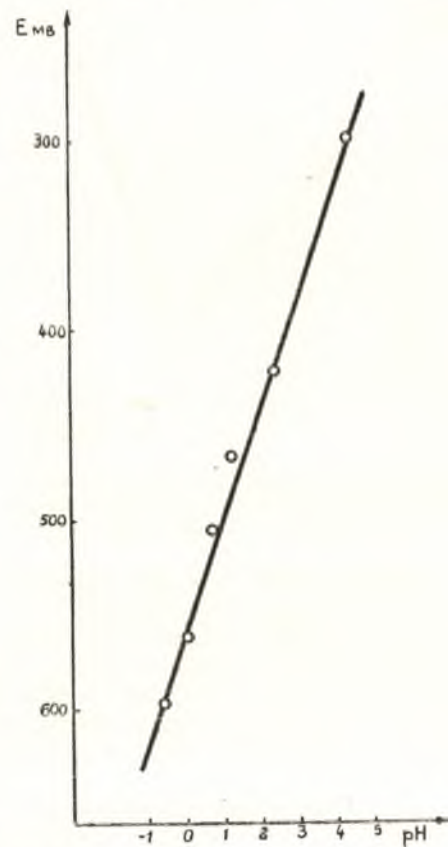


Рис. 3. Калибровочная кривая стеклянного электрода по растворам фосфорной кислоты в спирте.

до концентрации кислоты порядка 37,5 н. (37,5 н. раствор ортофосфорной кислоты в спирте имеет уже сиропообразную консистенцию).

На рис. 2 приведена калибровочная кривая, построенная по результатам измерений потенциала стеклянного электрода в растворах серной кислоты в 88,5-процентном этиловом спирте, а на рис. 3 калибровочная кривая, построенная по данным измерений потенциала стеклянного электрода в растворах ортофосфорной кислоты. Как в первом, так и во втором случае, наклон калибровочной кривой соответствует угловому коэффициенту для водородного электрода. В водных растворах фосфорной и серной кислот наблюдаются перегибы калибровочной кривой стеклянного электрода, для фосфорной кислоты при рН порядка — 0,4 и для

серной кислоты при рН порядка $-0,9$ [4]. Если в водных растворах изменение значения рН в сернистых и фосфорнокислых растворах со стеклянным электродом ограничено отклонением калибровочной кривой от прямолинейной зависимости потенциала, от рН раствора и затем перегибом калибровочной кривой, то этого нельзя сказать о спиртовых растворах серной и ортофосфорной кислот. В спиртовых растворах серной и ортофосфорной кислот стеклянный электрод из стекла Юза может быть применен для измерения величины рН.

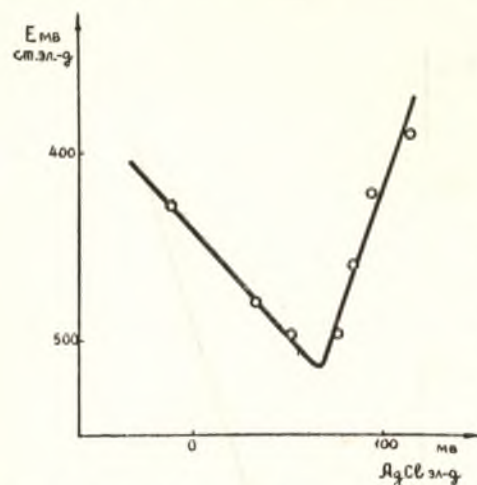


Рис. 4. Калибровочная кривая стеклянного электрода по спиртовым растворам хлористого лития в соляной кислоте.

Следовательно, для водных растворов серной и ортофосфорной кислот при определенной их концентрации в растворе, наблюдается влияние на потенциал стеклянного электрода, кроме активности иона водорода и влияние активности аниона кислоты. В спиртовом растворе этих кислот влияние активности аниона на потенциал стеклянного электрода, как это указывалось для растворов соляной кислоты, не наблюдается. По всей вероятности это объясняется более высокой активностью ионов хлора в спирте по сравнению с активностями в спиртовом растворе анионов серной и ортофосфорной кислот, что может быть результатом меньшей диссоциации этих кислот в спирте по сравнению с соляной кислотой.

Подобно тому, как это нами делалось в водных растворах соляной кислоты [5], мы приготовили в 88,5-процентном этиловом спирте растворы хлористого лития в соляной кислоте. В этиловом спирте был взят 1 н. раствор соляной кислоты, а не 3 н. раствор, как в воде, так как перегиб в этиловом спирте наблюдается при более низких концентрациях. В 1 н. соляной кислоте в этиловом спирте, был приготовлен ряд растворов хлористого лития, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Концентрация раствора в 88,5-процентном этиловом спирте
1	1 н. HCl
2	1 н. HCl + 0,5 н. LiCl
3	• HCl + 1,0 •
4	• HCl + 1,5 •
5	• HCl + 2,0 •

По этим растворам калибровались стеклянные электроды. Измерение потенциала в растворах хлористого лития в соляной кислоте весьма затруднительно, потенциал плохо устанавливается. Для характеристики изменения активности иона хлора в растворах хлористого лития, растворы были измерены в цепи с хлоросеребряным электродом, так как хлоросеребряный электрод является электродом обратимым по отношению к ионам хлора.

Потенциалы стеклянного электрода откладывались графически относительно потенциалов хлоросеребряного электрода. Результаты измерений приведены на рис. 4. Как видим, и в спирте, как и в воде, угол наклона калибровочной кривой стеклянного электрода для растворов хлористого лития в кислоте больше, чем угол наклона калибровочной кривой стеклянного электрода в растворах соляной кислоты. Это еще раз подтверждает различие в механизме возникновения потенциала стеклянного электрода в кислотах и растворах солей в кислоте.

Выводы

1. Проведено измерение потенциала стеклянного электрода из стекла Юза в растворах трех кислот — соляной, серной и ортофосфорной в 88,5-процентном этиловом спирте.
2. Проведено измерение потенциала стеклянного электрода из стекла Юза в растворах хлористого лития в 88,5-процентном этиловом спирте.
3. Показано, что в растворах соляной кислоты в 88,5-процентном этиловом спирте калибровочная кривая стеклянного электрода проходит через положение минимума. В спиртовом растворе серной и ортофосфорной кислот калибровочная кривая стеклянного электрода не дает перегиба, и угол наклона калибровочной кривой стеклянного электрода равен углу наклона калибровочной кривой водородного электрода.
4. В растворах хлористого лития в 1 н. соляной кислоте в 88,5-процентном этиловом спирте потенциал стеклянного электрода изменяется линейно с изменением потенциала хлоросеребряного электрода, но наклон калибровочной кривой много больше нормального значения углового коэффициента.

Поступила 25.IX 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова. ДАН СССР. Нов. серия, 71, 311 (1950).
2. H. S. Harned and M. H. Fleisher. J. Am. chem. Soc., 47, 82 (1925).
3. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова. ЖОХ, 19, 1403 (1949).
4. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова. Сборник статей по общей химии, Изд. АН СССР, том 1, стр. 173 (1953).
5. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова. Труды н.-и. инст. химии ХГУ, 10, 85 (1953).

СВОЙСТВА КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В КИСЛЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХVI. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПРИМЕСИ СЕРНОЙ
КИСЛОТЫ К МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЕ В БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ*А. М. Шкодин и Т. И. Середенко*

В производстве пищевых кислот (молочная, лимонная, яблочная) представляет интерес определение примеси серной кислоты. Существующие весовые методы определения серной кислоты громоздки, так как требуют предварительного удаления растворимых сульфатов, а это в свою очередь вызывает необходимость обезвоживания исследуемого продукта. Поэтому разработка быстрых и в тоже время достаточно точных методов анализа пищевых кислот на содержание в них серной кислоты является актуальным вопросом.

Значительное ускорение определения свободной серной кислоты в пищевых кислотах могут дать методы прямого потенциометрического титрования примеси минеральной кислоты.

Возможность отдельного титрования смеси двух кислот, как известно, определяется соотношением их констант диссоциации и соотношением их концентраций в растворе [1].

Отношение констант диссоциации серной и молочной кислот в воде равно:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 85,7.$$

При таком незначительном отношении констант отдельное титрование кислот, даже при одинаковых их концентрациях, невозможно. Тем более это невозможно, когда концентрация более слабой кислоты в 100 раз превышает концентрацию сильной кислоты.

Если соотношение концентраций $C_1 : C_2 = 0,01$, то для отдельного титрования кислот с точностью до 0,5% необходимо, чтобы

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 10^6.$$

Как показали исследования Измайлова и его сотрудников [2], некоторые органические растворители, в частности кетоны, обладают по отношению к кислотам значительным дифференцирующим действием. По сравнению с водой в кетонах увеличивается соотношение в силе различных кислот. Например, отношение констант диссоциации хлористоводородной и монохлоруксусной кислот в воде равно 69,1. При таком соотношении констант диссоциации названных кислот их отдельное титрование в водных растворах невозможно.

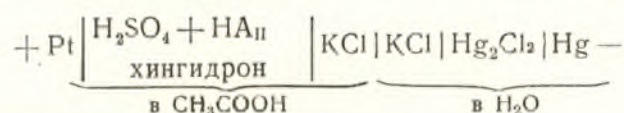
Совершенно иное положение наблюдается в ацетоне. В этом растворителе $\frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 9 \cdot 10^5$. Следовательно, в ацетоне отношение констант диссоциации кислот уже достаточно благоприятное для их раздельного титрования.

Дифференцирующее действие ацетона на силу минеральных и карбоновых кислот позволило одному из нас предложить метод раздельного титрования смеси серной и молочной кислот [3].

Существенные изменения в константах диссоциации минеральных и карбоновых кислот имеют место в кислых растворителях. Так, в уксусной и муравьиной кислотах органические кислоты настолько ослабляются, что не титруются основаниями, не проявляют каталитических свойств и т. д. В то же время минеральные кислоты остаются достаточно сильными [4]. Как показали наши исследования, безводная уксусная кислота дифференцирует и минеральные кислоты. Следовательно, для раздельного титрования смесей минеральных и карбоновых кислот наиболее благоприятными должны быть кислые растворители.

Задачей этого исследования было выяснение возможности применения безводной уксусной кислоты как среды для определения примесей серной кислоты в пищевой молочной кислоте методом потенциометрического титрования.

Опыты производились следующим образом: навеска 40-процентного водного раствора молочной кислоты, не содержащей ни избытка серной кислоты, ни лактата кальция, растворялась в мерной колбе в 100-процентной уксусной кислоте. К раствору добавлялось такое количество серной кислоты, чтобы последняя составляла 1,5, 1,0, 0,6 и 0,3% от молочной кислоты. Вносившаяся с молочной и серной кислотами вода связывалась соответствующим количеством уксусного ангидрида. После этого раствор в колбе доводился до метки безводной уксусной кислотой. В отмеренной пробе раствора серная кислота из микробюретки титровалась 0,2 н. уксуснокислым натром, растворенным в безводной уксусной кислоте. Титрование производилось на потенциометре Москип с ламповым усилителем. Цепь для титрования представляла собой следующее:



Подобная цепь и соответствующий сосуд для титрования неоднократно описаны в наших предыдущих работах [4].

На рис. 1 приведены кривые титрования примесей серной кислоты к молочной кислоте в дифференциальной форме.

Результаты исследования показывают, что в безводной уксусной кислоте возможно раздельное титрование смеси серной и молочной кислот даже при весьма неблагоприятном соотношении их концентраций. Скачок потенциала при этом точно соответствует эквивалентной точке.

Представлялось интересным изучить влияние примесей воды к растворителю на точность титрования серной кислоты в присутствии молочной кислоты. Для этой цели была приготовлена уксусная кислота, содержащая 9% воды. Как и в первом случае брались растворы смеси серной и молочной кислот с содержанием серной в 1,5, 1,0, 0,6 и 0,3% по отношению к молочной кислоте. В остальном опыты ничем не отличались от опытов с безводной уксусной кислотой. Оказалось, что в присутствии воды скачок потенциала значительно уменьшается, и положение скачка не соответствует точке эквивалентности. Скачок потенциала в этом случае

соответствует 85-процентной нейтрализованной серной кислоты. Этот интересный факт вполне совпадает с нашими более ранними наблюдениями [5], а также с наблюдениями других исследователей [6].

Представляет также интерес случай титрования серной кислоты как примеси к лимонной кислоте. Первая константа диссоциации лимонной кислоты в воде равна $8,7 \cdot 10^{-4}$. Отношение констант диссоциации серной и лимонной кислот равно $\frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{8,7 \cdot 10^{-4}} = 13,8$. Это отношение говорит о еще менее благоприятных условиях для раздельного титрования

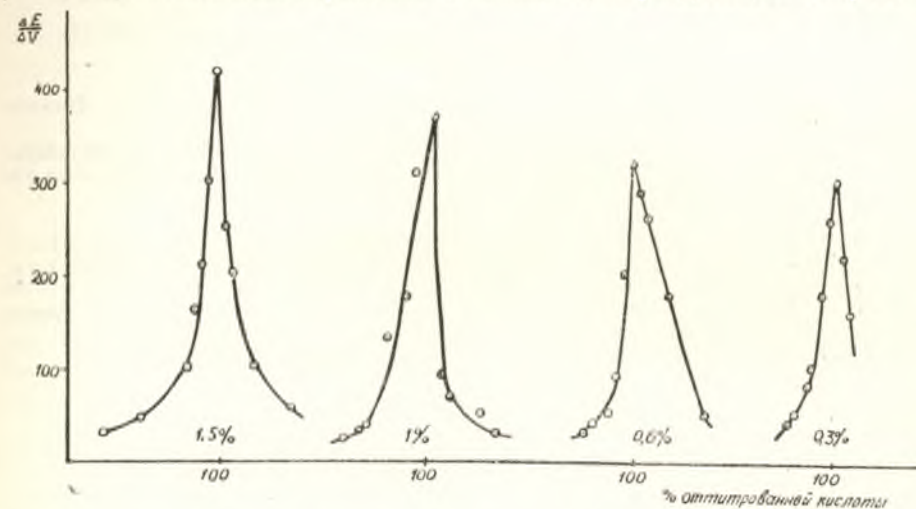


Рис. 1. Дифференциальные кривые титрования 1,5, 1,0, 0,6 и 0,3-процентной примеси серной кислоты к молочной кислоте в безводной уксусной кислоте.

водных растворов, чем смесь серной и молочной кислот. Поэтому представлялось интересным изучить возможность титрования примеси серной кислоты к лимонной кислоте в уксуснокислых растворах.

Лимонная кислота растворялась в небольшом количестве воды, затем раствор разбавлялся безводной уксусной кислотой и прибавлялась серная кислота в количестве 1,0 и 0,4% по отношению к лимонной кислоте. Вода связывалась рассчитанным количеством уксусного ангидрида. В качестве основания применялся раствор уксуснокислого натра в безводной уксусной кислоте.

Полученные результаты говорят о том, что в безводной уксусной кислоте как растворителе имеются благоприятные условия для раздельного титрования смеси серной и лимонной кислот, даже при весьма неблагоприятном соотношении их концентраций. Скачок потенциала соответствует точке эквивалентности: в первом случае определено 1,02%, во втором — 0,43% серной кислоты. Добавка к растворителю 1,5% воды и в этом случае ухудшает условия титрования: серная кислота титруется не полностью, скачок потенциала в точке эквивалентности снижается.

Выводы

1. Изучена возможность потенциометрического титрования серной кислоты в присутствии молочной и лимонной кислот при условии, что концентрация более слабой кислоты в 100 раз превышает концентрацию серной кислоты. Средой при титровании бралась безводная уксусная кислота.

2. Показано, что в безводной уксусной кислоте, благодаря дифференцирующим свойствам этого растворителя, серная кислота титруется полностью в присутствии достаточно сильных органических кислот — молочной и лимонной. Раздельное титрование в водных растворах невозможно.

3. Добавка воды к уксусной кислоте ухудшает условия титрования: серная кислота нейтрализуется не полностью. Скачок потенциала в точке нейтрализации снижается по сравнению со скачком в безводной уксусной кислоте.

Поступила в редакцию 2.II 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Кольтгоф и В. А. Стенгер. Объемный анализ, том I. Госхимиздат, 37 (1950).
2. Н. А. Измайлов, М. Н. Шустова и Н. Водорез. ЖОХ, 9, 598 (1939); Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова. ЖОХ 9, 453 (1939); Н. А. Измайлов. Журн. анал. химии, 4, 267, 275 (1949).
3. А. М. Шкодин. ЖОХ 10, 1694 (1940).
4. А. М. Шкодин и Н. А. Измайлов. ЖОХ, 20, 38 (1950); А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба. ЖОХ, 20, 1999 (1950); А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба. ЖОХ 23, 27 (1953).
5. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба. Труды и-и. инст. химии ХГУ, 9, 163 (1951).
6. O. Tomiřek a. A. Neugovsk, Ch. Listy, 44, 245 (1950).

ПЕНООБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ ЗОЛЕЙ ГИДРООКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ВСПЕНИВАНИЕ ЗОЛЯ ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ*

А. М. Шкодин и Л. Д. Шапошников

Образование пены в смесях электролитов и неорганических коллоидных взвесей представляет большой интерес. Однако до сих пор не существует физико-химической теории, которая надежно объяснила бы явление вспенивания в отсутствии поверхностно-активных веществ и могла бы дать указания на меры борьбы с пенообразованием растворов неорганических коллоидов в присутствии электролитов [1].

Талмуд и Суховольская [2] считают, что растворы большинства электролитов способны вспениваться, причем устойчивость элементарной пены не меньше устойчивости пены, образованной поверхностно-активными веществами. Стабильность элементарной пены, как полагает Талмуд и Суховольская, пропорциональна инактивности электролита. По Ерчиковскому [3] растворы электролитов сами по себе способны пениться, а присутствующие неорганические коллоидные взвеси только катализируют пенообразование в растворах электролитов. Фуулк [4] также приписывает электролитам самостоятельную роль во вспенивании, хотя признает определенное значение и коллоидных взвесей. По Фуулку вспенивание является аддитивным результатом вспенивающего действия электролитов и коллоидных взвесей.

По Дурову ни коллоидные растворы неорганических веществ, ни растворы электролитов сами по себе не способны пениться. Только при совместном присутствии в растворе коллоидных взвесей и электролитов образуется пена, устойчивость которой значительно ниже устойчивости пены, образуемой растворами типичных поверхностно-активных пенообразователей [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние природы и концентрации электролитов на вспениваемость гидрозоля алюминия

Целью нашей работы было изучение влияния электролитов на пенообразующие свойства золь гидроксидов металлов. В этом сообщении приведены данные о влиянии электролитов на вспениваемость золя гидроокиси алюминия.

Исследование проводилось на золе, полученном из $AlCl_3$ по методу Васильева и Рабиновича [6]; золь отдиализовывался, концентрация золя оказалась равной 0,875 г/л Al_2O_3 . Применявшиеся соли минеральных и органических кислот были марки х, ч, ил, ч. д, а.

Вспенивание растворов производилось в совершенно одинаковых пробирках стандартным образом от руки при комнатной температуре. Пенообразующая способность оценивалась высотой столба пены, а пеностойкость — временем полного разрушения пены (до появления зеркала жидкости). Объем растворов для вспенивания был во всех опытах постоянным и составлял 15 мл.

* Основные положения этой работы доложены на научном семинаре кафедры коллоидной химии Харьковского государственного университета в октябре 1950 года.

Данные о влиянии электролитов на вспениваемость золя приведены в таблицах 1, 2 и 3. Отмечаем, в согласии с Дуровым, что наши растворы золя и электролитов порознь не обладали способностью вспениваться. Только смеси золь—электролит обладают этой способностью.

Из приведенных данных следует, что объем пены во всех случаях изменяется незначительно. Лишь пеностойкость оказывается достаточно характерной для различных электролитов, хотя в отдельных случаях и первоначальный объем пены резко выделяется.

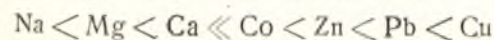
Таблица 1
Влияние природы электролитов на вспениваемость золя $Al(OH)_3$
Концентрация золя 0,292 г/л Al_2O_3 , концентрация электролитов 0,133 н.

Электролит	Высота пены (в см)	Время существования пены (в сек.)	Электролит	Высота пены (в см)	Пеностойкость
KCl	2,1	4	$NaClO_4$	4,0	3 сек.
NaCl	2,5	6	Na_2CO_3	1,5	15 "
$BaCl_2$	2,6	15	$Na_2C_2O_4$	1,7	16 "
$MgCl_2$	2,9	22	$NaC_7H_5O_2$	12,0	Более 14 суток
$CuCl_2$	3,3	37			Более 20 суток
$CoCl_2$	3,4	48	$NaC_7H_5O_3$	12,5	Более 20 суток
KNO_3	2,3	3			5 сек.
$NaNO_3$	4,0	4	$NaCH_3COO$	1,3	6 "
$Pb(NO_3)_2$	3,3	12	$Mg(CH_3COO)_2$	1,2	6 "
$Zn(NO_3)_2$	3,0	18	$Ca(CH_3COO)_2$	2,5	35 "
$Co(NO_3)_2$	2,6	37	$Co(CH_3COO)_2$	2,6	16 часов
$Cu(NO_3)_2$	3,2	25	$Zn(CH_3COO)_2$	2,9	18 "
K_2SO_4	2,0	3	$Cd(CH_3COO)_2$	3,0	19 "
Na_2SO_4	3,2	4	$Pb(CH_3COO)_2$	3,7	21 "
$MgSO_4$	1,8	6	$Cu(CH_3COO)_2$	6,1	Более суток
$ZnSO_4$	4,0	16			
$CuSO_4$	3,4	7			

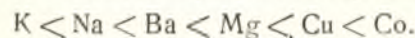
На пенообразование в смесях золь—электролит оказывает влияние как катион, так и анион. Среди анионов особенно резко выделяются анионы органических кислот: ацетат-, бензоат-, салицилат-ион. В присутствии салициловокислого натрия пена образуется настолько прочной (гелеобразной) структуры, что при переворачивании пробирки жидкость не выливается. Стойкость пены в присутствии некоторых солей органических кислот измеряется сутками. Поэтому представление об «электролитных» пенах, как очень неустойчивых, оказывается неверным.

Измерение поверхностного натяжения по методу наибольшего давления пузырька показало, что при добавке солей уксусной кислоты, бензоата и салицилата натрия к золю поверхностное натяжение не изменяется.

В ряду катионов, особенно солей органической кислоты, весьма резко выделяются кадмий, свинец и медь. Катионы солей уксусной кислоты по влиянию на пеностойкость располагаются в ряд:



Катионы солей соляной кислоты образуют следующий ряд:



Зависимость пенообразования и пенокстойчивости золя от концентрации добавленного электролита приведена в таблице 2 и выражается кривой с одним максимумом, а не с двумя максимумами, как считает Дуров [5].

Таблица 2

Влияние концентрации электролитов на вспениваемость золя $Al(OH)_3$
Концентрация золя постоянная (0,292 г/л Al_2O_3)

Электролит	Концентрация электролитов, нормальность		Концентрация золя постоянная (0,292 г/л Al_2O_3)									
	Высота пены (в см)	Пеностойкость (в сек.)	0,027	0,081	0,133	0,187	0,240	0,295	0,350	0,376	0,400	
Na_2SO_4	0,5	1	2,4	3,2	3,4	3,7	3,8	3,6	—	—	3,0	
	1,2	1	3	4	6	10	15	10	—	—	4	
$NaNO_3$	1,2	1	2,8	3,9	5,2	5,0	5,3	5,5	—	—	5,6	
	1,2	1	8	22	35	55	145	300	—	—	390	
$CuSO_4$	1,2	2	2,6	5,2	5,5	5,1	4,3	3,6	—	—	3,0	
	1,0	2	8	16	21	16	12	9	—	—	7	
$Cu(NO_3)_2$	1,0	2	1,8	3,2	3,4	3,8	3,9	3,5	—	—	3,0	
	0,5	2	12	25	165	390	420	170	—	—	40	
$NaCH_3COO$	0,5	2	1,3	1,6	1,6	1,6	—	—	—	—	—	
	0,6	2	6	8	8	8	—	—	—	—	—	
$Mg(CH_3COO)_2$	0,6	2	1,0	1,2	1,3	1,5	1,8	—	—	—	2,4	
	1,5	3 сек.	3	6	10	43	60	—	—	—	85	
$Pb(CH_3COO)_2$	0,6	2	3,0	3,7	5,6	4,7	3,6	3,1	—	—	2,5	
	3,0	19 сек.	42 сек.	21 час.	31 час.	25 час.	20 час.	18 час.	—	—	10 час.	
$Cu(CH_3COO)_2$	3,0	19 сек.	5,0	6,3	7,8	9,3	11,0	11,9	—	—	12,7	
	19 сек.	19 сек.	2 часа	24 часа	56 час.	108 час.	154 час.	192 час.	—	—	240 час.	

Таблица 3
Влияние добавок ацетатов меди и магния на вспенивание золя $Al(OH)_3$
в присутствии минеральных солей

Концентрация золя 0,292 г/л Al_2O_3 ; концентрация минеральных солей 0,133 н.

Электролит	Добавлен электролит	Концентрация добавки	Высота пены (в см)	Стойкость пены (в сек.)
NaCl	—	—	2,5	6
"	$Cu(CH_3COO)_2$	0,013	3,5	32
"	"	0,026	4,0	53
NaClO ₄	—	—	4,0	3
"	$Cu(CH_3COO)_2$	0,013	3,4	225
"	"	0,026	3,8	360
NaNO ₃	—	—	4,0	4
"	$Cu(CH_3COO)_2$	0,013	2,3	28
"	"	0,026	2,3	32
NaCH ₃ COO	—	—	1,3	5
"	$Cu(CH_3COO)_2$	0,013	3,0	50
"	"	0,026	3,2	120
Zn(NO ₃) ₂	—	—	3,0	18
"	$Cu(CH_3COO)_2$	0,013	3,8	90
"	"	0,026	3,0	120
ZnSO ₄	—	—	4,0	16
"	$Cu(CH_3COO)_2$	0,013	4,2	40
"	"	0,026	5,0	50
NaCl	—	—	2,5	6
"	$Mg(CH_3COO)_2$	0,013	2,0	6
"	"	0,026	2,3	7

В серии опытов, представленных таблицей 2, для некоторых электролитов максимум пенообразования не был достигнут при данной концентрации золя и электролита. Но в другой серии опытов (данные Донской) золь был разбавлен и на кривой пенообразования, даже при добавке ацетата меди*, были получены перегибы на кривой зависимости пенообразования от концентрации электролита. В целях экономии места мы не приводим этих данных, они не отличаются от имеющихся в литературе [5, 19].

Наличие максимума пенообразования золя $Al(OH)_3$, как и других зольей, связано с коагуляцией золя при добавке электролита. При этом следует иметь в виду, что на первых стадиях коагуляции зольей возникают пространственные сетчатые структуры [12, 16, 21], которые, по нашему мнению, и обеспечивают пенообразование. Далее, при избытке электролита пространственные структуры переходят в компактные, частицы золя седиментируют. Поэтому недоумения по поводу наличия максимума пенообразования в зависимости от концентрации электролита необоснованы [19].

Большой интерес представляет изучение влияния смесей электролитов на пенообразующие свойства зольей. В таблице 3 приведены результаты исследования влияния небольших добавок ацетата меди, очень сильно способствующего вспениванию золя $Al(OH)_3$, и ацетата магния, который сам по себе не вызывает образования стойкой пены. Опыт ставился следующим образом: к золю $Al(OH)_3$ добавлялась смесь растворов

* По данным Симоновой и Телетова (см. этот сборник, стр. 135) по отношению к золю $Fe(OH)_3$ ацетат меди является пептизатором.

минеральных солей, указанных в таблице, и ацетата меди или магния. Раствор золя в присутствии смеси электролитов вспенивался, как указано выше. Данные таблицы 3 показывают, что даже незначительные добавки ацетата меди способствуют стабилизации пены. Добавка ацетата магния не улучшает стабилизацию пены.

К обсуждению этих результатов мы вернемся ниже.

Влияние электролитов на скорость образования и свойства пленок на границе золь / воздух

По современным представлениям, развитым главным образом в работах Ребиндера и его школы, основным условием стабилизации пены является образование поверхностной пленки гелеобразного типа на границе раствор / газ. Известно, что в растворах поверхностно-активных пенообразователей поверхностные пленки возникают мгновенно. Например, по данным Лангмюра и Шефера [17] монослой белка образуется в течение долей секунды.

Мокрушин [13] показал, что на границе воздух / золь гидроокиси металла также спонтанно образуется мономиллярная пленка, но очень медленно. Так, на поверхности раствора золя гидроокиси железа мономиллярная пленка возникает в течение 15—20 дней, а на поверхности золя гидроокиси алюминия формирование мономиллярной пленки заканчивается на протяжении трех дней. Процесс образования пленки Мокрушин объясняет поверхностной коагуляцией двухмерного золя в связи с увеличением концентрации золя в поверхностном слое под влиянием избыточного количества анионов и ориентированных диполей воды поверхностного слоя.

На скорость образования поверхностной пленки очень большое влияние оказывают температура и концентрация золя: с повышением температуры и концентрации золя скорость формирования пленки увеличивается [8].

Скорость возникновения поверхностной пленки имеет большое значение для пенообразования. Сами по себе золи гидроокисей металлов не образуют сколько-нибудь устойчивой пены. В присутствии же электролитов, в зависимости от природы последних, образуется более или менее устойчивая пена. Можно представить себе, что если бы пузырек воздуха находился в растворе золя в течение нескольких суток, то он оказался бы вполне стабилизированным даже без прибавления электролита. В присутствии же электролитов, повидимому, стабилизация пузырьков газа осуществляется значительно быстрее, иначе не могла бы возникнуть пена. Поэтому представлялось интересным изучить влияние электролитов на скорость образования поверхностной пленки коллоидных гидроокисей металлов.

Наблюдение за временем образования пленки проводилось следующим образом: к 5 мл золя $Al(OH)_3$ прибавлялось 5 мл воды и 5 мл раствора электролита; исходная концентрация золя 0,875 г/л Al_2O_3 , концентрация после разбавления — 0,292 г/л. Смесь выливалась в чашку Петри и оставлялась в спокойном состоянии при комнатной температуре. На поверхность раствора наносилось несколько пылинков талька. Если пленка образовывалась, то при воздействии струи воздуха пылинки талька не двигались или при очень сильном дутье передвигались вместе с поверхностной пленкой золя гидроокиси металла. Временем образования пленки принималось время от начала опыта до тех пор, пока пылинки талька не передвигались свободно по поверхности раствора при воздействии на них струи воздуха. Ошибка при этом составляла около 3 секунд.

На границе диализированный золь / воздух без добавки электролита (концентрация золя 0,875 г/л) пленка образовалась в течение трех суток. Влияние различных электролитов и их концентрации представлены в таблице 4. Наблюдавшаяся видимая коагуляция золя в присутствии электролитов зафиксирована в графе примечаний.

Как показывают данные таблицы 4, добавка солей минеральных кислот вызывает коагуляцию золя $Al(OH)_3$, пленка на границе золь / воздух не образуется. Добавка минеральных солей в концентрациях, недостаточных для коагуляции, не увеличивает скорость образования пленки. Иная картина наблюдается при добавке ацетатов меди, свинца, цинка,

Таблица 4

Скорость образования поверхностной пленки на границе золь $Al(OH)_3$ / воздух в зависимости от природы и концентрации электролитов

Электролит	Концентрация электролита	Время образования пленки	Примечание
$Cu(CH_3COO)_2$	0,057 н.	70 сек.	Видимой коагуляции нет
	0,133 "	60 "	
	0,200 "	40 "	
	0,300 "	15 "	
	0,400 "	9 "	
$Pb(CH_3COO)_2$	0,038 "	45 мин.	Видимой коагуляции нет
	0,058 "	15 "	
	0,133 "	1 "	
	0,190 "	44 сек.	
	0,267 "	30 "	
$Cd(CH_3COO)_2$	0,038 "	35 мин.	Видимой коагуляции нет
	0,058 "	26 "	
	0,133 "	10 "	
	0,190 "	4 "	
	0,267 "	50 сек.	
$Zn(CH_3COO)_2$	0,038 "	55 мин.	Видимой коагуляции нет
	0,0158 "	30 "	
	0,133 "	13 "	
	0,190 "	5 "	
	0,267 "	1 "	
$Co(CH_3COO)_2$	0,038 "	100 мин.	Видимой коагуляции нет
	0,058 "	60 "	
	0,133 "	28 "	
	0,190 "	15 "	
	0,267 "	6 "	
$Mg(CH_3COO)_2$	0,038 "	14 час.	Видимой коагуляции нет
	0,058 "	8 "	
	0,133 "	2 час. 50 мин.	
	0,190 "	1 " 40 "	
	0,267 "	1 "	
NaC_6H_5COO	0,038 "	1 час. 20 мин.	Видимой коагуляции нет
	0,058 "	35 "	
	0,133 "	12 "	
	0,190 "	7 "	
NaC_6H_4OHCOO	0,038 "	40 мин.	Видимой коагуляции нет
	0,058 "	23 "	
	0,133 "	6 "	
	0,190 "	4 "	
$NaCl$	0,010 "	3 суток	Коагуляция
	0,038 "	Пленка не образуется	
	0,267 "	"	
$NaNO_3$	0,010 "	3 суток	Видимой коагуляции нет
	0,038 "	Пленка не образуется	
	0,267 "	"	
$NaCH_3COO$	0,010 "	3 суток	Видимой коагуляции нет
	0,038 "	Пленка не образуется	
	0,267 "	"	
$MgCl_2$	0,010 "	3 суток	Видимой коагуляции нет
	0,038 "	Пленка не образуется	
	0,267 "	"	
$MgSO_4$	0,010 "	3 суток	Видимой коагуляции нет
	0,038 "	Пленка не образуется	
	0,267 "	"	

кобальта, кадмия. В этом случае поверхностная пленка возникает значительно быстрее, чем без электролита. В присутствии ацетата магния пленка хотя и образуется, но медленнее, чем при добавках ацетатов меди, свинца, кобальта, кадмия, цинка, а в присутствии ацетата натрия пленка не образуется.

Измерение толщины монослоя золь $Al(OH)_3$ в присутствии $Cu(CH_3COO)_2$ по цветам интерференции, выполнявшимся аналогично Мокрушину [13] показало, что толщина монослоя составляет (13 Å), что близко к данным Мокрушина (12 Å) и указывает на законченность формирования монослоя. Но возникновение сетчатой пленки начинается еще раньше [13], поэтому можно считать, что при добавлении некоторых электролитов структурообразование в поверхностном слое начинается мгновенно.

Для характеристики пленок, образующихся на границе золь / воздух, мы измеряли устойчивость пленок с помощью прибора Смирновой и Ребиндера [15]. В отличие от предложения этих авторов характеризовать пленку по максимальной ее длине мы измеряли время существования пленки длиной 1 см, образующейся между платиновыми проволоками при постоянной скорости свободного вытекания раствора из сосуда. Результаты измерения устойчивости элементарных пленок приведены в таблице 5. В этих опытах исходный золь $Al(OH)_3$ разбавлялся водой и раствором электролита, взятых в разных объемах.

Таблица 5

Устойчивость элементарной пленки золь гидроокиси алюминия в зависимости от природы электролита

Концентрация золь 0,292 г/л. концентрация электролитов—0,133 н.

Электролит	Время существования пленки	Электролит	Время существования пленки (в сек.)
Na-ацетат	12 сек.	KCl	1
Mg-ацетат	14 "	NaCl	2
Co-ацетат	20 "	MgCl ₂	3
Zn-ацетат	25 "	BaCl ₂	3
Cd-ацетат	1 час	CaCl ₂	7
Pb-ацетат	3 часа	CoCl ₂	40
Cu-ацетат	25 часов	CuCl ₂	25
K ₂ SO ₄	Пленка не вытягивается	NaClO ₄	Пленка не вытягивается
Na ₂ SO ₄	2 сек.	Na-бензоат	17
MgSO ₄	2 "	Na-салицилат	25
ZnSO ₄	9 "		
CuSO ₄	4 "		

Данные об устойчивости элементарных пленок в зависимости от природы электролита качественно вполне совпадают с влиянием электролитов на стойкость пены золь гидроокиси алюминия.

В присутствии солей минеральных кислот устойчивость пленки, как и устойчивость пены, незначительна. Более устойчивые пленки и пены образуются при добавках солей органических кислот. Следует подчеркнуть, что соли кобальта, кадмия, цинка, свинца и меди во всех случаях значительно повышают стабильность пленок и пены.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представление о том, что чисто электролитные растворы способны вспениваться экспериментально необосновано.

Данные Дурова и его сотрудников, а также наши опыты показали, что истинные растворы электролитов, как и молекулярно растворимые поверхностно-активные вещества, не способны сколько-нибудь заметно стабилизировать пузырьки газа, так как на границе раствор/газ не образуется пленка, обладающая структурно-механическими свойствами. Золи гидроокисей металлов сами по себе также не образуют пены. Лишь в присутствии электролитов образуется более или менее устойчивая пена. Как показывают приведенные выше данные, в присутствии некоторых электролитов образуется хотя и не обильная, но весьма стойкая пена, не уступающая по стойкости пене типичных поверхностно-активных пенообразователей.

В некоторых [5] работах проводится чаще всего формальная аналогия между пенами типичных поверхностно-активных пенообразователей и пенами, образованными неорганическими коллоидными взвесями в присутствии электролитов. Уже указывалось Ребиндером на несостоятельность этих аналогий [1]. В работе одного из нас было показано, что аналогия по так называемой S-образной форме кривых пенообразования — pH не имеет под собой почвы [18]. Одно несомненно, как и в случае поверхностно-активных пенообразователей, стабилизация «электролитной» пены обеспечивается возникновением поверхностной пленки на границе раствор/газ, т. е. наличием структурно-механического фактора стабилизации. Вопрос заключается лишь в том, чтобы объяснить механизм возникновения структурированных пленок в отсутствие поверхностно-активных веществ, объяснить различное стабилизирующее действие электролитов разной природы.

Немировский [19] обратил внимание на важную роль гидрофильности коллоидных взвесей для пенообразования. Указывалось на то, что при рассмотрении влияния электролитов следует учитывать гидролиз добавляемого электролита и т. д. Однако, как показывают наши данные, не это является специфичным для действия того или другого электролита.

Уже были попытки связать влияние различных ионов на пенообразование в смесях золь гидроокиси металла—электролит с радиусом ионов, лиотропным рядом, коэффициентами активности [5].

Дуров, например, действие электролитов на вспенивание золь гидроокиси металлов сводит к коагуляции и выталкиванию (высаливанию) мицелл золя в поверхностный слой, в котором частицы подходящего размера составляют каркас поверхностного слоя, скрепленный диполями воды.

Но такие представления о роли электролитов недостаточны и не учитывают процессов, протекающих на поверхности мицеллы при добавке электролита, не учитывают индивидуального влияния электролитов на процесс структурообразования как в объеме, так и в поверхностном слое. Если бы явление заключалось только в коагуляции и высаливании частиц определенного размера в поверхностный слой и сцепление частиц осуществлялось бы только диполями воды, то пеностойкость была бы одинаковой при добавках некоторого оптимального количества различных электролитов независимо от их природы (количество электролита может быть разным в зависимости от коагулирующего действия). В действительности же это не так. С другой стороны, остается неясным механизм стабилизации пленки при концентрациях золя, недостаточных для полного бронирования пузырька [1].

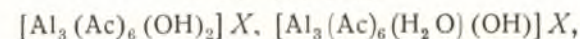
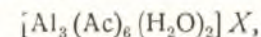
Наши данные показывают, что наибольшая устойчивость пены наблюдается при добавке ионов (как катионов, так и анионов) особенно

склонных к комплексообразованию. Катионы, обладающие электронной оболочкой типа инертного газа, оказывают незначительное влияние на стабильность пены, тогда как добавка кобальта, кадмия, свинца, цинка и меди, обладающих известными особенностями строения электронных оболочек и особенно склонных к комплексообразованию, вызывает значительное повышение устойчивости пены.

Исследованные анионы по влиянию на пенообразование располагаются в ряд, совпадающей с рядом анионов-входить в комплексы, и по влиянию на возникновение пространственных структур в золях гидроокисей металлов [12]. Поэтому при оценке влияния ионов на вспениваемость золь необходимо прежде всего учитывать, находятся ли ионы в растворе добавляемого к золю электролита в виде простых ионов или комплексных и какие будут продукты взаимодействия добавляемого электролита в первую очередь со стабилизирующим электролитом в интермицеллярной жидкости.

Считают, что стабилизирующим электролитом золя $Al(OH)_3$ является $AlCl_3$ или хлорокись алюминия $AlOCl$, или же хлорокиси более сложного состава.

Каргин с сотрудниками [9] находят, что для золя гидроокиси алюминия стабилизирующим электролитом является $Al_2O_3 \cdot HCl$, основное количество которого находится в истинно-растворенном состоянии в интермицеллярной жидкости и небольшая доля адсорбирована частицами золя. При добавлении коагулирующего электролита, например, Na_2SO_4 , в результате взаимодействия между стабилизирующим и коагулирующим электролитами образуются основные соли алюминия типа $2Al_2O_3 \cdot H_2SO_4$ или вообще $Al_2O_3 \cdot HA$ (где А — анион любой кислоты). Однако здесь не исключено образование комплексов типа

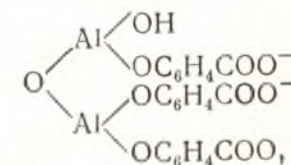


где As — остаток одновалентной органической кислоты [10].

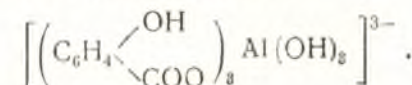
Уже указывалось, что большое стабилизирующее действие на пеностойкость оказывают соли уксусной кислоты с типичными комплексообразующими катионами (кадмий, свинец, медь) и даже натриевые соли ароматических кислот — салициловой и бензойной. Стойкость пены в этих случаях измеряется сутками.

При добавке этих электролитов возможно образование соединений типа основных солей, внутрикомплексных (клетчатых соединений) или многоядерных соединений [11, 14, 22]. Например, в случае добавки салицилата натрия к раствору ионов Al^{3+} по Бабко образуются клеш-

невидные ионы $\left[\left(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ COO \end{array} \right\rangle \right)_n Al \right]^{3-2n}$ или согласно Павлиновой



или же соединение типа основной соли



Какие соединения получаются в нашем случае, покажет специальное исследование.

Соединения, образующиеся в результате взаимодействия стабилизирующего и коагулирующего электролитов, адсорбируются в значительно большей мере, чем стабилизирующий электролит, причем, как указывает Каргин, возможно образование полислоев [9]. Благодаря этому становится возможным межмолекулярное взаимодействие между коллоидными частицами, являющееся «основной причиной образования структур с характерной механической прочностью» [21].

Именно благодаря связи коллоидных частиц через комплексные соединения представляется возможной стабилизация пленок и образование устойчивой пены даже при незначительных концентрациях золя, когда невозможно сплошное бронирование пузырьков пены коллоидными частицами.

На роль комплексообразования в стабилизации белковых пен золям гидроокиси железа уже указывалось [20, 7].

Дуров и Немировский отмечают, что соли стронция как сами по себе, так и в смесях (например, $\text{SrCl}_2 + \text{LiCl}$), обладают особенно сильным вспенивающим действием, не объяснимым лиотропными свойствами стронция. Ермоленко и Левитман [23] изучили образование соединений высшего порядка в растворах смесей галонидных солей лития, натрия, калия, магния, бария и стронция и показали, что в смесях LiCl и NaCl соединение высшего порядка не образуется, тогда как в других случаях образуются комплексные ионы типа $[\text{MgCl}_3]^-$, причем стронций дает наиболее прочный комплекс. Поэтому, как нам представляется, соли стронция и обладают более высокой вспенивающей способностью, чем соли калия, натрия и даже магния и бария.

Данные по влиянию электролитов на свойства и скорость образования пленок и на пенообразование показывают, что намечаются два типа взаимодействия золь-электролит, имеющих значение для вспенивания:

1) электролит вызывает коагуляцию золя, поверхностная пленка при этом не образуется: возникающая пена нестойкая. Такое действие оказывают минеральные соли. Структурно-механические свойства коагелей такого типа изучаются Запромметовым [24];

2) электролит в определенных пределах его концентрации не вызывает явной коагуляции. Быстро образуется устойчивая поверхностная пленка на границе раствор / газ. В этом случае возникает стойкая пена.

Выводы

1. Изучено влияние некоторых электролитов на пенообразующие свойства золя гидроокиси алюминия. Показано, что стабильность пены значительно возрастает в присутствии катионов, для которых характерна склонность к комплексообразованию. Катионы, имеющие электронную оболочку типа инертного газа в значительно меньшей степени способствуют образованию стойкой пены.

Анионы по влиянию на вспениваемость золя гидроокиси алюминия располагаются в ряд, соответствующий способности анионов внедряться в комплексы гидроокисей металлов.

2. Изучено влияние электролитов на скорость образования и устойчивость пленок на границе золь / воздух. В присутствии минеральных солей пленки не образуются, в присутствии же некоторых солей органических кислот почти мгновенно возникают пленки на границе золь / воздух. При добавке этих электролитов образуется пена, не уступающая по своей стойкости пене типичных поверхностно-активных пенообразователей.

3. Указано на роль сверхмицеллярных пространственных структур в пенообразовании в смесях золь гидроокиси алюминия-электролит, возникновение которых в весьма разбавленных золях обязано комплексным соединениям, образующимся в результате взаимодействия между стабилизирующим и добавляемым (коагулирующим) электролитами. На границе раствор-воздух эти структуры претерпевают дальнейшее превращение — образуется двухмерный гель, структурно-механические свойства которого определяются природой электролита.

В экспериментальной работе принимали участие студентки ХГУ Р. Донская и А. А. Еременко.

Поступила в редакцию 20.IX 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер. Предисловие к книге Дурова, см. 5.
2. Д. Л. Талмуд и С. Д. Суховольская, ЖФХ, 2, 31 (1931).
3. Г. О. Ерчиковский. Образование флотационной пены, ГОНТИ, 1939.
4. Fofuik, Ind. Eng. Ch., 26, 203 (1934); 30, 158 (1938).
5. С. А. Дуров. Физико-химические основы пенящего перебора котловой воды. Изд. АН СССР. М.-Л., 1948.
6. Г. Холмс. Лабораторные работы по коллоидной химии. ОНТИ—Химтеорет. Л., 1936.
7. С. Г. Мокрушин. КЖ, 12, 448 (1950).
8. С. Г. Мокрушин. КЖ, 10, 305 (1948).
9. З. Я. Берестнева и В. А. Каргин. ЖФХ, 10, 593 (1937); В. А. Каргин и Н. А. Оганджанова, ЖФХ, 10, 782 (1937); В. А. Каргин. УХ, 8, 993 (1939).
10. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, 1945.
11. А. К. Бабко и Т. Н. Рычкова. ЖОХ, 18, 1617 (1948).
12. Э. И. Квят. КЖ, 4, 557, 621 (1938); 5, 225 (1939); А. И. Рабинерсон. УХ, 7, 1433 (1938).
13. С. Г. Мокрушин. ЖОХ, 16, 11 (1946).
14. А. В. Павлинова. ЖПХ, 10, 732 (1937).
15. А. М. Смирнова и П. А. Ребиндер. ДАН СССР, 52, № 4, 319 (1946).
16. А. И. Рабинерсон. Проблемы коллоидной химии. ОНТИ, Л., 1937.
17. И. Лангмюр и В. Шефер. УХ, 8, 1232 (1939).
18. А. М. Шкодин и Г. П. Тихомирова. КЖ, 14, 279 (1952).
19. Я. М. Немировский. Гидрохимические материалы. Изд. АН СССР, 17, 51 (1950).
20. Н. Е. Ермоленко и Г. Н. Пленина. КЖ, 5, 193 (1939).
21. П. А. Ребиндер. Конспект общего курса коллоидной химии. Изд. МГУ, 1949, стр. 104.
22. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии. ОНТИ Л., 1936, стр. 278.
23. Н. Ф. Ермоленко и С. Я. Левитман. ЖОХ, 20, 31 (1950).
24. Б. Г. Запромметов и Г. М. Вирская. КЖ, 10, 339 (1948).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФОРМИАТА МАРГАНЦА

В. П. Корниенко

Эта работа является продолжением исследования кинетики и химизма термического разложения формиатов ряда двухвалентных металлов IV периода периодической системы [1].

Термическое разложение формиата марганца было исследовано, наряду с другими формиатами, Гофманом с сотрудниками [2], однако кинетика этого процесса никем не была изучена.

Методика исследования

Формиат марганца получался растворением в небольшом избытке 75-процентной HCOOH свежесажженного и отмытого от посторонних ионов карбоната марганца. Полученный кристаллический осадок промывался холодной водой и выдерживался в эксикаторе над серной кислотой до постоянного веса. Соответствие полученного препарата составу дигидрата контролировался по содержанию марганца, который определялся по Фольгарду, а также весовым методом в виде Mn_3O_4 . Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Метод определения	Навеска формиата	Найдено	Процентное содержание Mn в формиате	
			найдено	вычислено из формулы
По Фольгарду	0,2012	0,0606	30,11	30,36
Весовое определение .	0,1154	0,0488	30,45	

Кинетика термического разложения формиата марганца изучалась с помощью волюмометрической методики, описание которой дано в ранее опубликованной работе [1]. Кроме измерения скорости распада производились также анализы газообразных и твердых продуктов разложения. Для определения содержания свободного марганца, а также закиси марганца в твердом продукте распада был использован метод А. К. Лаврухиной [3]. Кроме того, фазовый состав твердого продукта разложения был определен с помощью полуколичественного рентгенографического метода. Навеска вещества, как правило, составляла 1 миллимоль.

Состав продуктов разложения

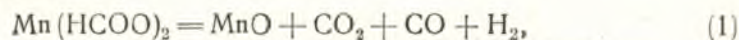
Термическое разложение формиата марганца исследовано в интервале 338—402°. Некоторые опыты проведены при температуре 317 и 445°. Данные о составе продуктов разложения сведены в таблицу 2.

Таблица 2

№ опыта	t° разложения в °С	Количество и состав газообразных продуктов разлож. (в молях на моль соли)					Вес тверд. прод. разложения (грамм на ммоль соли)	Вес газообр. прод. разложения	Вес жидких прод. и формальд.	Состав твердых продуктов разложения (%)		
		Всего	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄				Mn	MnO	C
13	317	1,90	0,69	0,38	0,74	0,08	0,0727	0,0431	0,0292	—	—	6,35
6	338	2,27	0,84	0,78	0,65	—	0,0678	0,0601	0,0171	—	—	—
10	338	2,15	0,80	0,72	0,62	0,01	0,0758	0,0568	0,0124	8,85	88,54	3,91
19	338	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,83
7	360	2,30	0,81	0,97	0,52	—	—	—	—	~10	~90	—
12	360	2,32	0,79	0,81	0,71	0,02	—	—	—	—	—	—
14	360	2,16	0,78	0,72	0,50	0,06	0,0776	0,0564	0,0110	13,7	85,2	—
15	360	2,14	—	—	—	—	0,0773	0,0594	0,0083	—	—	1,87
16	360	2,24	—	—	—	—	0,0737	0,0621	0,0082	—	—	1,82
3	381	2,25	0,73	1,07	0,45	—	—	—	—	—	—	—
8	381	2,18	0,65	1,15	0,38	—	—	—	—	—	—	—
28	381	—	—	—	—	—	0,0718	—	—	—	—	—
5	402	2,15	0,54	1,29	0,30	0,02	—	—	—	—	—	—
2	445	2,13	0,52	1,32	0,27	0,02	—	—	—	—	—	—
4	445	2,09	—	—	—	—	0,0719	—	—	—	—	—

На основании данных таблицы 2 можно констатировать следующее:

а) количество твердого продукта реакции составляет в среднем 0,0736 г на миллимоль формиата и несколько превышает требуемое (0,0710) г уравнением (1):



но достаточно близкое к нему. Учет количества свободного углерода, находящегося в твердом остатке снижает расхождение опыта с теорией;

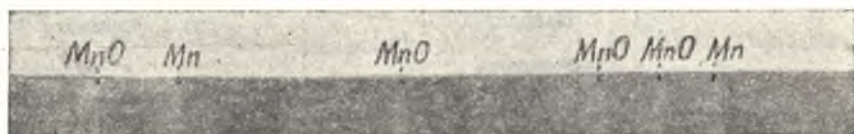


Рис. 1. Рентгенограмма твердого продукта термического разложения формиата марганца при температуре 360°, опыт 7.

б) количество газообразных продуктов распада значительно меньше трех молей, требующихся по уравнению (1), и составляет в среднем около 2,2 моля на моль соли;

в) состав газообразных продуктов претерпевает заметные изменения с повышением температуры разложения формиата. Эти изменения состоят в том, что количество CO увеличивается, а CO₂ и H₂ несколько понижается с повышением температуры;

г) химическим анализом твердого продукта разложения (опыты 10 и 14) установлено наличие свободного металла в количестве 8,85—13,7%. Это совпадает с результатами рентгенографического определения фазового анализа (опыт 7, рентгенограмма на рис. 1).

Количество жидких продуктов пиролиза непосредственно не определялось, но представление об их количестве (вместе с формальдегидом, который растворялся в запирающей жидкости) дают числа, находящиеся

в графе 10 таблицы 2. Они представляют собой разность между весом миллимоля безводной соли и суммой весов газообразных и твердых продуктов распада.

Кинетика термического разложения формиата марганца

Первичные опытные данные представляют собой зависимость величины объема газа, выделившегося при разложении формиата, от времени. При полном разложении взятой навески вещества конечный объем газа v_∞ пропорционален начальному количеству распадающегося формиата. Поэтому доля α распавшегося ко времени t вещества выразится отношением $\frac{v_t}{v_\infty} = \alpha$ и скорость разложения $-\omega = \frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$.

Опытные данные о кинетике разложения формиата марганца рассчитывались по обобщенному уравнению топкикинетики [4, 5]:

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n}, \quad (2)$$

которое применяется в его логарифмическом виде:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \lg t + \lg K \quad (3)$$

Из опытных данных вычисляют значения $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ для ряда моментов времени и, построив график зависимости этой величины от $\lg t$, судят о пределах применимости уравнения (2) к рассматриваемому процессу, а также определяют значения показателя n и $\lg K$ в этом уравнении. Показатель степени времени n может быть вычислен и другим путем, по формуле

$$n = 1 + \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_m t_m}{(1-\alpha)_m}, \quad (4)$$

где $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_m$, t_m , $(1-\alpha)_m$ — максимальная скорость, время ее достижения и количество нераспавшегося вещества ко времени t_m соответственно. Эта формула получается из уравнения (2) по правилам нахождения максимумов.

Как видно из рис. 2, при низкой температуре (338°), скорость выделения газообразных продуктов проходит через три максимума. С повышением температуры первые два максимума сближаются и затем сливаются в один. При температуре 402° кривая зависимости скорости от времени превращается в более или менее симметричную кривую, типичную для большинства автокаталитических процессов.

Числу максимумов на кривой скорость — время соответствует количество прямолинейных отрезков в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ по $\lg t$, которые различаются между собой значениями \lg угла наклона n (рис. 3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что термическое разложение формиата марганца является сложным процессом, проходящим через несколько стадий, различающихся пропорциональностью процесса той или иной степени времени.

Кинетические характеристики, полученные для одной из серий опытов графическим путем, представлены в таблице 3. Значения показателя n определены также и по уравнению (4). Значения $\lg K$ вычислены при $n = 1$.

Значения показателя n до излома логарифмической прямой, полученные графически и вычисленные по уравнению (4), совпадают, имея тенденцию к повышению до двух с ростом температуры. Значения n конечной части зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ близки к трем.

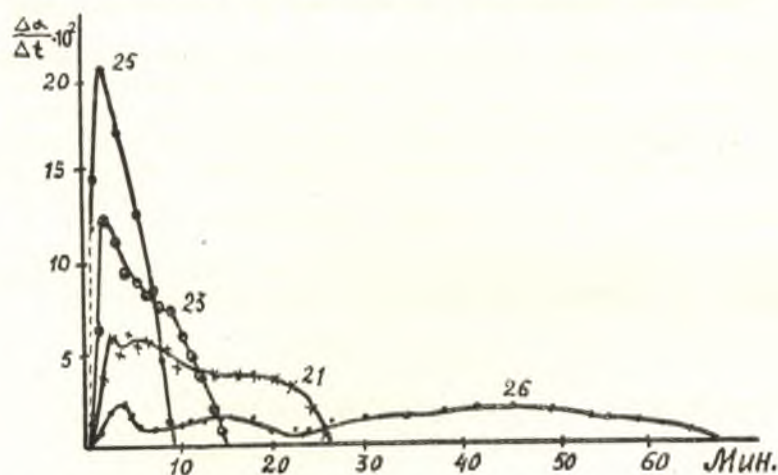


Рис. 2. Зависимость скорости разложения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ от времени. Опыты 26 (338°), 21 (360°), 23 (381°), 25 (402°).

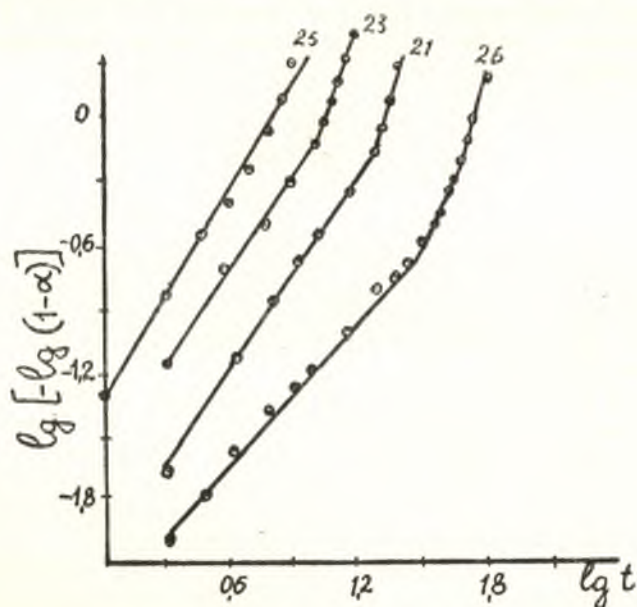


Рис. 3. Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ для разложения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Опыты 26, 21, 23, 25.

В соответствии с теорией топкикинетики увеличение показателя n от 1 до 3 может быть обусловлено наличием двух стадий образования плоских ядер реакции [5]. Если это химические стадии, то излом логарифмической прямой обусловлен изменением характера химического процес-

Таблица 3

№ опыта	t° разложе- ния	$n_{\text{граф}}$		$n_{\text{выч}}$ по (4)	$\lg K$ при $n = 1$	$\lg K$ (средн.)	Протяжен- ность I отрезка (в % разло- жения)	Протяжен- ность II отрезка
		I отрезок	II отрезок					
19	338°	1,18	3,07	1,10	-1,98	2,05	7,3 — 60,1	60,1 — 100
26	338°	1,12	2,90	1,09	-2,13		3,9 — 52,7	52,7 — 100
20	360°	1,55	2,66	1,25	-1,50	1,57	7,9 — 77,3	77,3 — 100
21	360°	1,46	2,88	1,35	-1,64		11 — 80,0	80,0 — 100
22	381°	1,48	3,03	1,39	-1,37	1,33	11 — 87,2	87,2 — 100
23	381°	1,47	2,71	1,29	-1,29		15 — 83,8	83,8 — 100
24	402°	1,68	—	1,86	-0,91	0,96	5,5 — 94,5	—
25	402°	1,70	—	1,62	-1,01		9,2 — 94,1	—

са при распаде формиата. Последнее нашло бы отражение в изменении состава продуктов разложения.

С целью проверки этого предположения были проведены опыты по определению состава газообразных продуктов на различных этапах разложения формиата. Эти опыты проводились следующим образом: реакционный сосуд (ампула) с навеской вещества, равной 3 миллимолям, погружали в нагретую до нужной температуры оловянную ванну и после того, как объем выделяющегося газа достигал заданной величины, опыт прерывали, извлекая ампулу из ванны и изолируя ее от газовой бюретки поворотом крана. После анализа отобранной порции газа опыт продолжали; отобрав новую порцию газа, опыт снова прерывали. Так поступали до полного разложения взятой навески вещества. Результаты определения состава газа на различных этапах разложения представлены в таблице 4.

Таблица 4

№ опыта	α (степень разложе- ния)	Δn			$\Sigma \Delta n / \Sigma \Delta \alpha$			Δt мин.
		CO_2	CO	H_2	CO_2	CO	H_2	
10 338°	0 — 0,11	0,060	0,077	0,097	0,55	0,71	0,89	7
	0,11 — 0,25	0,084	0,152	0,067	0,58	0,92	0,65	9
	0,25 — 0,52	0,215	0,187	0,160	0,69	0,80	0,62	20
	0,52 — 1,00	0,439	0,305	0,293	0,80	0,72	0,62	31
12 360°	0 — 0,10	0,065	0,091	0,082	0,65	0,91	0,82	3
	0,10 — 0,25	0,076	0,169	0,085	0,56	1,04	0,66	2,5
	0,25 — 0,50	0,208	0,231	0,159	0,70	0,98	0,65	4,5
	0,50 — 0,71	0,184	0,141	0,157	0,75	0,90	0,72	5,5
	0,71 — 1,00	0,252	0,182	0,219	0,79	0,81	0,73	10,5

В этой таблице Δn — количество каждого компонента газовой смеси в молях на один моль соли в порции газа, отобранной в промежутке $\alpha_2 - \alpha_1 = \Delta \alpha$; $\frac{\Sigma \Delta n}{\Sigma \Delta \alpha}$ — отношение числа молей данного компонента к доле разложившегося вещества, т. е. количество молей данного компонента, выделяющегося при разложении целого моля соли от нуля разложения до $\alpha = \Sigma \Delta \alpha$; Δt — промежуток времени, в течение которого произошло это разложение. Значение Δt определены на основании данных о времени реакции в опытах 26 (338°) и 21 (360°). Вычисляя отно-

шения $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ для каждого газа и откладывая их значения против времени ($\Sigma \Delta t$), получаем график зависимости скорости выделения CO_2 , CO и H_2 от времени (рис. 4 и 5). На основании этих графиков можно заключить, что первый и второй максимумы суммарной скорости при температуре 338° обуславливаются выделением водорода и CO . При темпера-

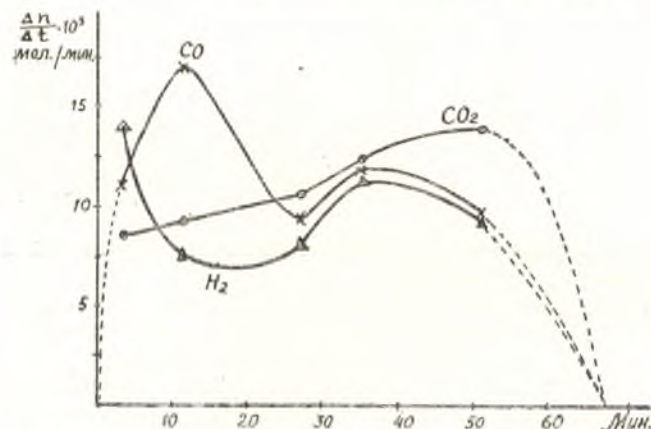


Рис. 4. Зависимость скорости выделения CO_2 , CO и H_2 от времени при термическом разложении $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Опыт 10 (338°).

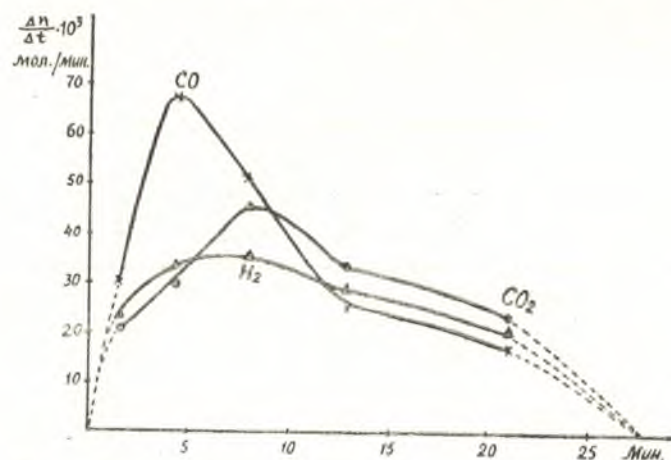


Рис. 5. Зависимость скорости выделения CO_2 , CO и H_2 от времени при термическом разложении $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Опыт 12 (360°).

туре 360° максимумы выделения CO и H_2 совпадают. Последний максимум кривой суммарной скорости обусловлен одновременным ускорением выделения всех трех компонентов газовой смеси.

Эти данные можно рассматривать как экспериментальное подтверждение предположения о стадийном характере процесса термического разложения формиата марганца.

Гофман и Шумпельт считали, что термическое разложение формиатов тяжелых металлов может проходить через образование карбоната в качестве промежуточного продукта, которое связано с образованием форм-

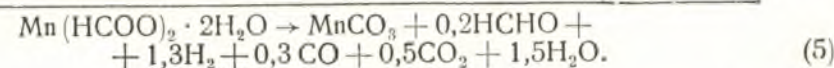
альдегида или продуктов его разложения — CO и H_2 . По данным этих авторов, термическое разложение формиата марганца сопровождается заметным образованием формальдегида. Поэтому, а также исходя из вида кривых зависимости выделения CO_2 от времени, были произведены качественные испытания на присутствие карбоната в твердом продукте неполного ($77-80\%$) разложения при температуре 338° , которые дали положительный результат.

Обсуждение результатов

1. Термическому разложению формиата марганца предшествует удаление кристаллогидратной воды. Однако не вся эта вода удаляется с одинаковой легкостью. По данным Гуареши, который изучал дегидратацию двухводных кристаллогидратов [6], формиат марганца начинает терять воду с 70° , и полторы молекулы воды удаляются легко, но последние 0,5 молекулы удаляются чрезвычайно медленно. Этот факт подлежит учету при рассмотрении термического разложения формиата марганца.

На основании полученных сведений о составе твердых и газообразных продуктов распада и учитывая литературные данные, начальный период разложения можно представить в виде упоминавшейся выше детализированной и дополненной схемы Гофмана и Шумпельта:

- а) $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{HCOO})_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{MnCO}_3 + \text{HCHO}$;
- г) $0,8\text{HCHO} \rightarrow 0,8\text{H}_2 + 0,8\text{CO}$;
- д) $0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CO} = 0,5\text{H}_2 + 0,5\text{CO}_2$;

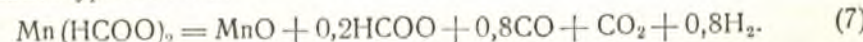


Из этой схемы следует, что первой стадией разложения формиата марганца является образование карбоната марганца. Тот факт, что разложение начинается с минимальной скорости выделения CO и максимальной скорости выделения H_2 , мы склонны объяснить присутствием кристаллогидратной воды, которое обуславливает возможность протекания реакции водяного газа. Последняя по видимому является источником большей части CO_2 в начальной стадии распада. При написании этой схемы предположено, что 20% формальдегида удаляется из сферы реакции в неразложившемся состоянии.

Вторая стадия разложения формиата марганца начинается образованием центров разложения, получающегося в первой стадии карбоната:



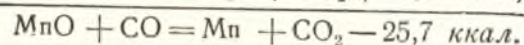
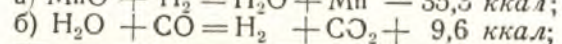
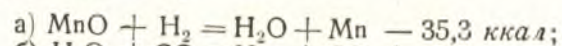
В результате реакции (5) образуется межфазовая поверхность $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 / \text{MnCO}_3$. Реакция (6) связана с появлением второй межфазовой поверхности $\text{MnCO}_3 / \text{MnO}$. Если линейная скорость продвижения второй границы превышает линейную скорость первой, то по истечении некоторого времени образуется единый фронт реакции, которую можно представить уравнением:



В действительности, например, в опыте 12, проба газа, отобранная в пределах от $\alpha = 0,71$ до конца разложения, состоит из 0,9 моля CO_2 , 0,64 моля CO и 0,77 моля H_2 на моль разложившегося формиата.

2. Термическое разложение формиата марганца осложняется некоторыми вторичными реакциями, к числу которых следует отнести:

а) восстановление закиси марганца. Факт появления свободного марганца в твердом продукте разложения формиата при температуре 338—360° в количестве 10% не лишен интереса. Известно, что закись марганца восстанавливается водородом лишь при 2500° [7]. Появление свободного марганца является результатом совместного действия двух восстановителей — CO и H₂:



Зависимость константы равновесия реакции (б) от температуры изучена экспериментально. Зависимость эта такова, что при температуре 300° доля CO, способная реагировать с водой, близка к единице, а при температуре 338° — к 0,9, т. е. равновесие сдвинуто далеко вправо. Окись углерода при температурах ниже 840° является более сильным восстановителем, чем водород, а с энергетической стороны реакция восстановления окисла металла чистой CO и равномолярной смесью ее с водородом равноценны. Однако они могут быть кинетически неравноценными, так как реакции восстановления окислов водородом в смеси с окисью углерода протекают быстрее, чем в случае восстановления каждым восстановителем порознь [8]. Ускоряющая роль принадлежит здесь, вероятнее всего, водороду, появляющемуся в атомарном состоянии в результате реакции (б) и с этой точки зрения водород может рассматриваться как катализатор процесса восстановления окисью углерода [9];

б) вторичная реакция образования метана протекает в незначительной степени при всех температурах; это указывает на то, что в системе протекает гидрирование CO водородом.

3. С точки зрения изложенного выше представления о механизме термического разложения формиата марганца полученные значения показателя n в уравнении Б. В. Ерофеева могут быть истолкованы следующим образом. Значение показателя степени времени $n = 1$ в топохимическом процессе возможно в том случае, если разложение протекает путем роста плоских ядер реакции, число которых постоянно. Начальные центры таких ядер, повидимому, образуются при хранении препарата. Увеличение показателя n до 1,5 и выше с ростом температуры может быть обусловлено усилением процесса новообразования начальных центров реакции (5).

На второй стадии разложения формиата марганца значение показателя n близко к трем. Оно может быть истолковано различным образом. Б. В. Ерофеев показал, что n представляет собой сумму двух чисел, из которых одно, могущее принимать значения 1, 2, 3, характеризует форму ядер реакции. Другое же представляет собой число стадий процесса образования начальных центров:

$$n = \sigma + 1, 2 \text{ или } 3.$$

Зная число σ стадий формирования начальных центров, можно получить указание о форме ядер реакции. Образование начального центра реакции (6) происходит на поверхности MnCO₃, который является продуктом реакции (5). Поэтому образование начального центра реакции (6) проходит по крайней мере через две химические стадии. Если это так, т. е., если $\sigma = 2$, то разложение формиата марганца как на первой, так и на второй стадии проходит в форме роста плоских ядер реакции.

Следует отметить, что из опытов по кинетике термического разложения частично окисленного карбоната марганца при температуре 457°, показатель $n = 1,06$. Это можно понимать так, что в отсутствие процесса образования начальных центров распад карбоната протекает путем роста плоских ядер реакции.

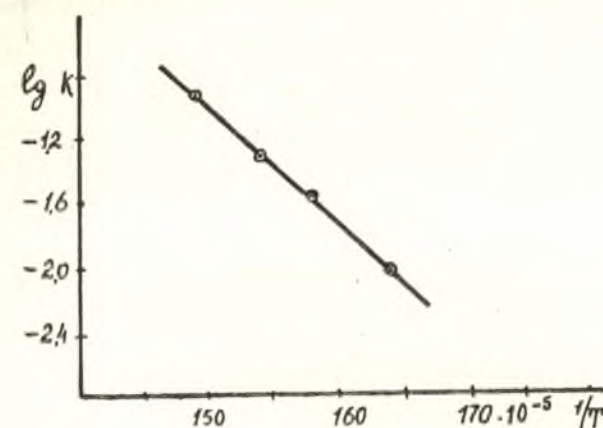


Рис. 6. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для термического разложения дигидрата формиата марганца

4. Зависимость константы распада от температуры в интервале 338—402° подчиняется уравнению Аррениуса. Средние значения $\lg K$, как видно из рис. 6, являются линейной функцией $\frac{1}{T}$. Величина опытной энергии активации составляет 32,3 ккал.

Выводы

1. Волюмометрическим методом изучена кинетика термического разложения формиата марганца (двухводного кристаллогидрата) в интервале температур 338—402°. При этом: а) установлено, что термическое разложение формиата марганца проходит через две стадии, различающиеся химизмом и кинетикой процесса; б) показано, что зависимость доли разложившегося вещества от времени следует обобщенному уравнению топокинетики. На первой стадии процесс протекает пропорционально первой степени, на второй — кубу времени.

2. На основе теории стадийности образования начальных центров топохимических реакций дано толкование полученным значениям показателя степени времени в топокинетическом уравнении, которые указывают на то, что процесс развивается путем роста плоских ядер реакции.

3. Зависимость скорости разложения формиата марганца от температуры в интервале 338—402° следует уравнению Аррениуса. Величина опытной энергии активации составляет 32,3 ккал.

* * *

В заключение автор выражает благодарность Л. С. Палатнику за внимание и проявленный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

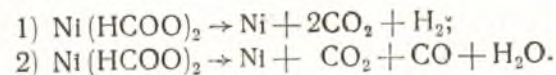
1. М. С. Новаковский и В. П. Корниенко. Уч. зап. Харьк. унив., 23, 38 (1946). В. П. Корниенко и М. С. Новаковский, Уч. зап. Харьк. унив., 30, 265 (1950). В. П. Корниенко и М. Н. Селихова, Труды н.-и. химии ХГУ, 9, 301 (1951).
2. K. A. Hofmann и K. Schumpelt. Ber. 49, 303 (1916); Hofmann и Schibstedt. Ber. 51, 1398, (1918).
3. А. К. Лаврухина. ЖАХ, 4, 40 (1949).
4. Б. В. Ерофеев. ДАН СССР, 52, 6, 515 (1946).
5. Б. В. Ерофеев. Изв. АН БССР, 4, 138 (1950).
6. J. Guareschi. Gazz. chim. ital. 49, 1, 134 (1919).
7. Ф. Эфраим. Неорганическая химия, ч. I, 1932, стр. 154.
8. В. А. Ройтер, В. А. Юза и А. Н. Кузнецов. ЖФХ, 25, 960 (1951).
9. М. И. Коробова и Н. И. Коробов. Изв. АН СССР хим., 4, 567 (1946).

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАЗЛОЖЕНИЕ ФОРМИАТОВ

В. П. Корниенко

При термическом разложении солей муравьиной кислоты получают CO_2 , CO , H_2 , H_2O , некоторые органические вещества, а твердые продукты обычно состоят из карбонатов, окислов или металлов. Состав продуктов разложения изменяется в зависимости от природы катиона; при этом повышению содержания CO_2 в газообразных продуктах всегда сопутствует увеличение количества металла и уменьшение количества окислов в твердых продуктах распада формиатов.

Некоторые исследователи изучали термическое разложение формиатов с целью выяснения механизма каталитического распада муравьиной кислоты на различных катализаторах и зависимости распада формиатов от природы катиона [1, 2]. При рассмотрении влияния природы катиона авторы этих исследований на основании собственных опытов и литературных данных приходят к заключению, что специфичность действия катиона подобна избирательному действию катализатора при разложении муравьиной кислоты. Например, распад формиата никеля может протекать по следующим уравнениям:



Так как никель является катализатором гидрогенизации-дегидрогенизации, то поэтому и термическое разложение формиата протекает с отщеплением водорода. В ускорении одной из двух указанных выше параллельных реакций проявляется избирательность катализатора, его направляющее действие [2]. С другой стороны, распад формиата бария, идущий с образованием воды и окиси углерода, объясняется с этой точки зрения тем, что образующаяся окись бария является катализатором дегидратации муравьиной кислоты [1].

Нельзя считать эти взгляды достаточно обоснованными. Прежде всего имеющиеся экспериментальные данные о составе продуктов термического разложения формиатов различных металлов можно объяснить не только существованием различных параллельных направлений распада этих солей. Возможно, и в ряде случаев более обосновано, полагать, что термическое разложение формиатов состоит из первичного процесса и ряда следующих за ним вторичных реакций.

Природа элемента определяется его положением среди других элементов, его положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Недооценка общего закона при попытке решить вопрос о влиянии природы катиона на распад формиатов привела авторов упомянутых выше и других более поздних работ к сведению этой зависимости к мало что объясняющей аналогии между распадом формиатов и способностью различных

катализаторов ускорять реакции дегидрирования и дегидратации муравьиной кислоты. Для решения указанного выше вопроса требуются не единичные, а систематические исследования на основе периодического закона. Пока что в литературе имеется лишь одна попытка такого рода исследования термического разложения формиатов щелочных металлов [3].

Теоретическая основа для изучения зависимости термического разложения солей одной и той же кислоты от природы катиона содержится в представлениях С. З. Рогинского о катионе в кристаллической решетке соли с неустойчивым анионом, как об элементарном катализаторе, каталитическое поле которого тождественно с его деформирующим полем [4, 5, 6]. На основе этих представлений принципиально возможно предвидеть как относительную скорость термического распада солей с общим анионом, так и закономерности в изменении химизма этого процесса с переходом от одного катиона к другому. Первым условием для этого является наличие возможности характеризовать деформирующее поле различных катионов. Если деформирующую способность ионов типа инертного газа можно характеризовать дробями $\frac{e}{r^2}$ [7] или $\frac{e}{r}$ [6], то оха-

актеризовать точно поляризующее действие ионов не типа инертного газа мы пока не имеем возможности [7]. Но именно изучение зависимости между строением прежде всего этих ионов и характером термического разложения их однотипных солей представляет интерес по двум обстоятельствам: во-первых, сами *d*-элементы, преимущественно образующие неблагородногазовые ионы, а также их соединения, являются компонентами многих катализаторов; во-вторых, систематические исследования термического разложения солей с этим типом катионов отсутствуют. На этом основании были избраны в качестве объектов для исследования зависимости термического разложения формиатов от природы катиона формиаты двухвалентных марганца, железа, кобальта, никеля и меди.

В качестве величины, характеризующей деформирующее поле катиона, нами принято значение суммарного (1-го и 2-го) ионизационного потенциала соответствующих атомов. Так как энергия ионизации

$$J = \frac{(Ze - Se)e}{r},$$

где *Ze* — заряд ядра, *Se* — константа экранирования заряда ядра всеми электронами, кроме удаляемого, то относительная величина поляризующего действия ряда катионов может быть выражена отношением значений:

$$J_1 : J_2 : \dots : J_n = \frac{Z_1 e - S_1 e}{r_1} : \frac{Z_2 e - S_2 e}{r_2} : \dots : \frac{Z_n e - S_n e}{r_n}.$$

Отношение между дробями $\frac{Ze - Se}{r}$ отличается от отношения дробей $\frac{e}{r^2}$

или $\frac{e}{r}$, так как в первом случае в числителе находится не формальный, а эффективный заряд иона. Из таблицы 2 (графа 6) видно, что в ряду элементов от Mn до Cu суммарный потенциал ионизации увеличивается от 532,7 до 643,0 ккал. Следовательно, если внутрикристаллическое ускоряющее действие катиона пропорционально величине его деформирующего поля, то скорость распада формиатов в указанном ряду должна увеличиваться от Mn до Cu в соответствии с величиной суммарного ионизационного потенциала катиона.

С целью экспериментальной проверки этого положения было предпринято исследование кинетики термического разложения формиатов ряда марганец—медь. В этом исследовании о скорости термического разложения судили по приросту объема газообразных продуктов реакции [8]. Кинетические данные обрабатывались с помощью топокинетического

уравнения Б. В. Ерофеева $\alpha = 1 - e^{-Kt^n}$, где α — доля разложившегося вещества, *K* и *n* — постоянные [9].

Естественно также ожидать в указанном ряду формиатов закономерности в изменении химизма термического разложения, связанной с закономерным изменением характеристик химических связей, зависящих от деформирующего поля катиона. Поэтому известный интерес представляет получение данных о составе твердых и газообразных продуктов термического разложения формиатов ряда марганец—медь, проведенного в сходных условиях.

Таким образом, целью настоящей работы явилось установление конкретного вида зависимости между природой катиона одной стороны и скоростью, и направлением термического разложения формиатов ряда марганец—медь, с другой.

Результаты исследования кинетики разложения

Практически невозможно провести термическое разложение всех формиатов ряда Mn—Cu при какой-либо одной температуре. Поэтому с целью изучения кинетики термического распада этих солей (в виде дигидратов) было проведено около двухсот опытов при различных температурах в сосудах одинаковой формы и размера, при навеске вещества, равной 1 миллимолю. Значительная часть данных этих опытов была рассчитана по уравнению Б. В. Ерофеева с целью получения основной кинетической характеристики — константы скорости разложения. Для этого расчета топокинетическое уравнение применяется в логарифмической форме:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \lg t + \lg K$$

и составляются графики зависимости $-\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$. Оказалось, что во всех исследованных случаях наблюдаются более или менее резко выраженные изменения показателя *n* как от степени разложения, так и от температуры. При некоторых значениях температур разложения на графиках зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ имеется ряд точек со значением \lg угла наклона $K=3$. В таблице 1 приводятся данные о величине интервалов степени разложения, в которых находятся экспериментальные точки со значением $n=3$.

Таблица 1

Формиат	№ опытов	<i>t</i> ^o разложения (в градусах)	Время реакции (мин.)	$\lg K$	<i>n</i> = 3 от — до (в %)
Mn (HCOO) ₂ . . .	19, 26	335°	61	— 5,07	53 — 100
Fe (HCOO) ₂ . . .	112, 113	338	22,5	— 3,55	75 — 100
Co (HCOO) ₂ . . .	44, 45	263	20	— 3,36	35 — 100
	12, 13				60 — 100
Ni (HCOO) ₂ . . .	35, 43, 46	253	22	— 3,82	8 — 46
Cu (HCOO) ₂ . . .	42, 43	180	27	— 4,22	

Откладывая значения $\lg K$ при $n=3$, полученные из графиков зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ против $\frac{1}{T}$ и проводя параллельно оси абсцисс прямую, соответствующую выбранному значению $\lg K$ (например $-4,00$, рис. 1), можно получить значения температур, при которых константы скоростей распада различных формиатов имеют одну и ту же величину (графа 2, табл. 2). Из рис. 1 видно, что точки, принадлежащие различным формиатам, располагаются в соответствии с

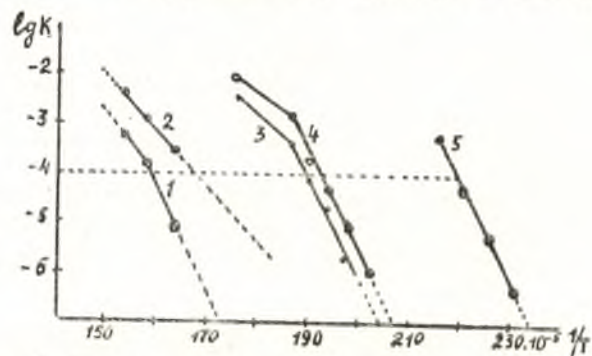


Рис. 1. Зависимость $\lg K$, вычисленного из уравнения $\alpha = 1 - e^{-Kt^n}$ от $\frac{1}{T}$ для термического разложения формиатов Mn (1) Fe (2), Co (3), Ni (4), Cu (5).

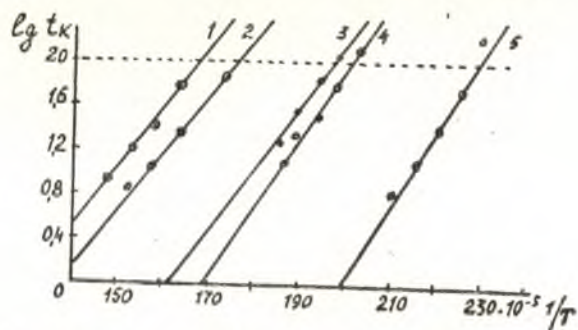


Рис. 2. Зависимость $\lg t_K$ (времени полного разложения) от $\frac{1}{T}$ для термического разложения формиатов ряда марганец—медь (обозначения см. на рис. 1).

величиной порядкового номера элемента, образующего катион, температуры же равных констант разложения находятся в обратной зависимости от величины суммарного ионизационного потенциала соответствующих металлов.

Эта же зависимость получается и в том случае, если в качестве величины, характеризующей скорость распада формиатов, воспользоваться временем реакции. В этом случае могут быть использованы результаты значительно большего числа опытов. Зависимость логарифма времени реакции $\lg t_K$ от $\frac{1}{T}$ представлена на рис. 2. Линейный характер этой зависимости выступает более рельефно, чем на рис. 1. Так же, как и ранее, можно получить значения температур, при которых разложение каждого формиата протекает за одно и то же время, например, за 100 минут.

Значения этих температур приведены в графе 4 таблицы 2 и подтверждают ту же зависимость между скоростью распада формиатов и величиной суммарного ионизационного потенциала, что и температурный ряд равных констант распада.

Таблица 2

Формиат	Абс. t° разложения при $K = 10^{-4}$	ΔT	Абс. t° разложения при $t_K = 100$ мин.	ΔT	Суммарный ионизационный потенциал (в ккал)
Mn (HCOO) ₂	632	—	599	—	532,7
Fe (HCOO) ₂	597	35	567	28	553,4
Co (HCOO) ₂	527	70	506	61	579,8
Ni (HCOO) ₂	519	8	496	10	593,7
Cu (HCOO) ₂	455	64	436	60	643,0
Zn (HCOO) ₂	—	—	520	—	628,5

На рис. 3 приведены кривые зависимости величины суммарного ионизационного потенциала ряда элементов от марганца до меди (кривая 1), а также полученных значений температур равных констант распада (кри-

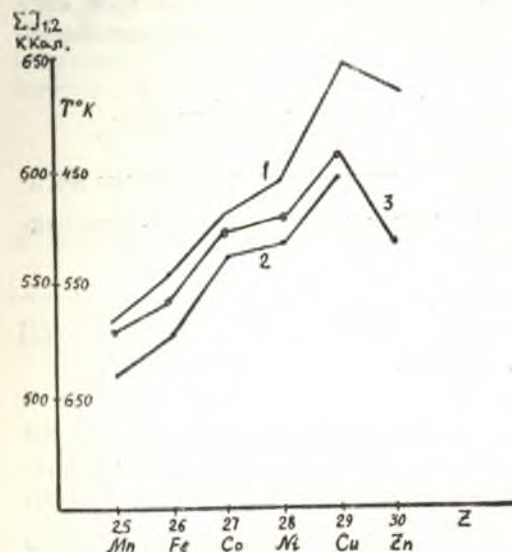


Рис. 3. Зависимость суммарного ионизационного потенциала ΣJ_{1+2} (кривая 1), температур равных констант распада (кривая 2) и равного времени распада формиатов (кривая 3) от порядкового номера элемента ряда марганец—медь.

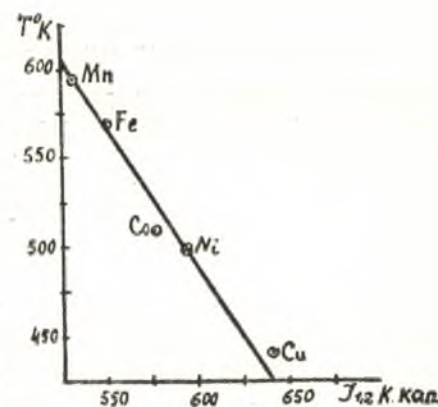


Рис. 4. Зависимость температур равного времени разложения формиатов ряда двухвалентных катионов марганец—медь от величины суммарного ионизационного потенциала J_{1+2} тех же атомов.

вая 2) и равного времени реакции (кривая 3) от порядкового номера элемента. Из этих кривых следует, что внутрикристаллическое ускоряющее действие катионов ряда марганец—медь пропорционально величине суммарного ионизационного потенциала соответствующих атомов. Исходя из величины суммарного ионизационного потенциала цинка, следует ожидать уменьшения скорости разложения его формиата по сравнению с формиатом меди. Ориентировочные опыты подтвердили это ожидание:

температурная точка, соответствующая 100-минутному распаду формиата цинка, оказалась значительно выше соответствующей температурной точки для формиата меди.

На рис. 4 показана зависимость между одновременными температурами разложения формиатов и величиной суммарного ионизационного потенциала двухвалентных катионов от марганца до меди. Как видно из графика, эта зависимость весьма близка к линейной.

Энергия активации

Определение величины опытной энергии активации распада формиатов ряда марганец — медь наталкивается на трудности, заключающиеся в том, что: а) показатель степени времени n в большинстве случаев оказывается величиной, зависящей от температуры, и б) зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ в ряде случаев имеет вид ломаной линии, состоящей из двух и даже трех отрезков, которая с повышением температуры приближается к прямой. Эти обстоятельства затрудняют сравнение получающихся величин энергии активации распада различных формиатов. Обойти эти трудности можно, если определить величину опытной энергии активации из зависимости времени реакции t_K от температуры. Считая, что доля разложившегося вещества к видимому концу распада α_K весьма близкая к единице, практически не зависит от температуры, напишем топокинетическое уравнение Б. В. Ерофеева для момента времени t_K и введем в это уравнение величину энергии активации из уравнения Аррениуса:

$$\ln[-\ln(1-\alpha_K)] = n \ln t_K + \ln K = n \ln t_K + \ln K_0 - \frac{E}{RT}$$

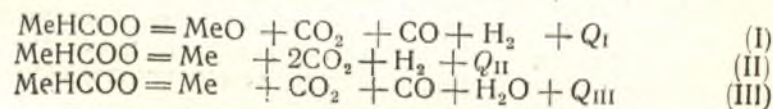
Дифференцируя это выражение по $\frac{1}{T}$ и переходя к десятичным логарифмам и к конечным разностям, а также подставляя вместо R его значение, получаем следующее выражение:

$$\frac{E}{n} = \frac{\lg t_K'' - \lg t_K'}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \cdot 4,574. \quad (2)$$

Из этого выражения следует, что из температурной зависимости t_K мы получаем такую величину опытной энергии активации распада формиатов, как если бы этот распад протекал по мономолекулярному закону.

Подставляя в формулу (2) величины t_K и $\frac{1}{T}$, соответствующие крайним точкам, лежащим на прямых рис. 2, получаем ряд значений $\frac{E}{n}$ (таб. 3).

С. З. Рогинский полагает, что для эндотермических топохимических процессов, протекающих вдали от равновесия, энергия активации равна тепловому эффекту реакции [5]. Это правило открывает возможность сделать выбор между вероятными эндотермическими реакциями, сравнивая их тепловые эффекты с величиной энергии активации. Термическое разложение формиатов двухвалентных металлов может быть представлено уравнениями:



Результат подсчета тепловых эффектов этих реакций для формиатов ряда Mn—Cu приведен в таблице 3.

Таблица 3

Формиат	Mn (HCOO) ₂	Fe (HCOO) ₂	Co (HCOO) ₂	Ni (HCOO) ₂	Cu (HCOO) ₂	Zn (HCOO) ₂
$\frac{E}{n}$	-24,6	-23,7	-26,2	-28,6	-30,0	?
Q_I	-30,0	-35,4	-31,8	-29,7	-24,3	-25,5
Q_{II}	-56,0	-32,3	-21,7	-20,5	+6,2	-41,3
Q_{III}	-65,8	-42,1	-31,5	-30,3	-4,0	-51,1

Из данных таблицы 3 следует, что величины опытной энергии активации $\frac{E}{n}$ близки к величинам тепловых эффектов реакции (I) и значительно отличаются в ряде случаев от тепловых эффектов реакций (II) и (III) по абсолютному значению и особенно по характеру изменений их в исследуемом ряду солей. Это дает основание предполагать, что скорость термического разложения формиатов ряда марганец — медь определяется скоростью реакции (I), за которой могут следовать вторичные реакции восстановления окислов металлов.

О зависимости химизма термического распада формиатов ряда марганец—медь от природы катиона

О составе твердых и газообразных продуктов термического разложения формиатов ряда Mn—Cu дают представление данные таблицы 4.

Таблица 4

Состав	Формиат и температура разложения					
	Mn (HCOO) ₂ 338°	Fe (HCOO) ₂ 338°	Co (HCOO) ₂ 263°	Ni (HCOO) ₂ 253°	Cu (HCOO) ₂ 180°	
Газообразные продукты разложения	CO ₂ мол. .	0,85	1,00	1,15	1,75	1,30
	CO " .	0,78	0,75	0,70	0,21	0,02
	H ₂ " .	0,65	0,75	0,79	0,60	0,40
	CH ₄ " .	0,02	0,02	0,02	0,01	нет
Твердые продукты разложения	Металл %	~10	~10	~50	>90	~90
	Окисел "	MnO ~90	Fe ₃ O ₄ ~90	CoO ~50	N ₂ O <10	Cu ₂ O ~10
	Углерод "	~2	~1,5	~1,3	~1,5	~0,5
	Q_4 ккал. .	-25,5	3,1	10,1	9,2	30,1

В этой таблице данные о составе газообразных продуктов представляют результат анализа проб газа в газоанализаторе системы ЛТИ. Данные о содержании металла и окисла в твердых продуктах разложения получены полуколичественным рентгенографическим методом путем съемки в лучах железа в скоростной камере Л. С. Палатника [19]. Полученные

рентгенограммы продуктов распада формиатов меди и марганца приведены на рис. 5. Соответствующие рентгенограммы продуктов распада формиатов Fe, Co, Ni, Mn приведены в работах [10] и [12]. Расшифровка кристаллических фаз производилась по данным работы [11]. Кроме того, содержание свободного металла и окислов в твердых продуктах разложения формиатов марганца и железа определено химическим анализом, результаты которого в общем совпадают с данными рентгенографического определения [12].

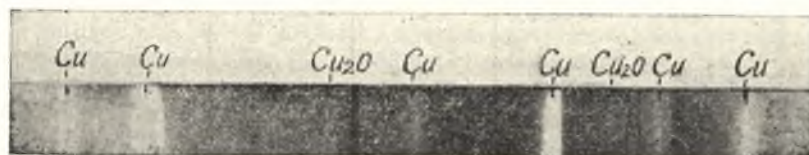
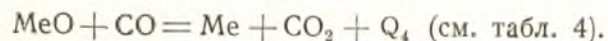
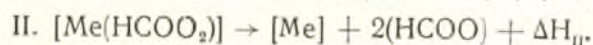
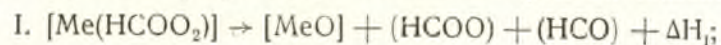


Рис. 5. Рентгенограмма твердого продукта термического разложения формиата меди при температуре 360°

Из таблицы 4 следует, что суммарный процесс термического разложения формиатов ряда Mn—Cu не может быть точно выражен ни одним из трех приведенных на стр. 128 уравнений. Некоторая часть углерода и водорода повидимому удаляется при пиролизе формиатов в условиях опыта в виде формальдегида (который не улавливался) и жидких органических продуктов. Однако состав газообразных и твердых продуктов разложения свидетельствует о том, что при этом процессе во всех случаях имеет место реакция (I). Вместе с тем остается неясным вопрос о причинах отклонения состава продуктов разложения формиатов от соотношений требуемых этим уравнением: протекают ли наряду с реакцией (I) также и реакции (II) и (III), или же сам металл является продуктом вторичной реакции восстановления окисла металла окисью углерода. В пользу последнего объяснения, кроме результатов приведенного выше сопоставления величины энергии активации и тепловых эффектов распада, свидетельствует также закономерное увеличение содержания CO₂ и свободного металла в продуктах распада формиатов ряда Mn—Cu в соответствии с увеличением эндотермичности реакции восстановления окисла металла окисью углерода:

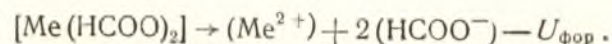


Условием возможности параллельного протекания двух реакций является близость величины изменения свободной энергии. Можно ориентировочно подсчитать величину ΔF для двух направлений распада формиатов: с образованием окисла металла и с образованием свободного металла. В первом случае первичным актом должен быть разрыв в твердом формиате металл-кислородной и кислород-углеродной связей; во втором случае — разрыв двух металл-кислородных связей:

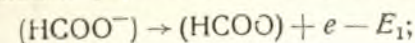


Для подсчета величин ΔH_{II} и ΔH_1 можно расчлнить процесс на следующие звенья:

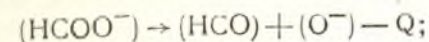
1. Диссоциация моля кристаллического формата на газообразные ионы:



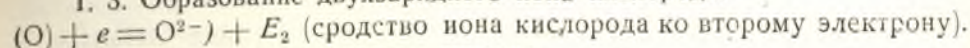
1. 2. а) Диссоциация формиат-иона на радикал и электрон:



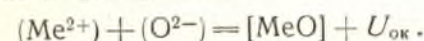
б) Диссоциация формиат-иона на радикал и однозарядный ион кислорода:



1. 3. Образование двухзарядного иона кислорода:



1. 4. Образование твердого окисла:



Тепловой эффект распада формиата на окисел и радикалы

$$\Delta H_I = -U_{\text{фор}} - E_1 - Q + E_2 + U_{\text{ок}}.$$

Подобным путем получаем величину теплового эффекта распада формиата на металл и радикалы:

$$\Delta H_{II} = -U_{\text{фор}} - 2E_1 + J_{1+2} + S,$$

где J_{1+2} — суммарный ионизационный потенциал катиона, S — теплота сублимации металла.

Необходимые для этих расчетов данные и их результаты приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Ион	S	J_{1+2}	Теплота образования газообразного иона	ΔH° форм.	ΔH° окисла	$U_{\text{фор}}$	$U_{\text{ок}}$	ΔH_I	ΔH_{II}	Примечание
Mn ²⁺	69,7	532,7	-602	244,1	93,1	631	920	-56	-179	Все данные приведены в ккал.
Fe ²⁺	96,7	553,4	-650	220,3	64,5	655	940	-60	-155	
Co ²⁺	85,0	579,8	-665	209,7	57,5	659	947	-57	-144	
Ni ²⁺	85,0	593,7	-679	208,5	58,4	672	962	-55	-143	
Cu ²⁺	81,2	643,0	-724	182,2	37,5	691	987	-49	-117	
Zn ²⁺	31,2	628,5	-659	231,9	83,4	676	968	-53	-166	
HCO ₂ ⁻			107,6	107,6						
O ²⁻			-225							

Энергии решеток формиатов и окислов вычислены из кругового процесса. Теплота образования формиат-иона и сродство к электрону группы HCOO = 75 ккал вычислены К. Б. Яцимирским [13]. Теплота Q диссоциации формиат-иона на радикал и однозарядный ион кислорода принята нами равной энергии ординарной связи C—O = 75 ккал [14]. Таким образом, $2E_1 = E_1 + Q$. Сродство однозарядного иона кислорода ко второму электрону $E_2 = 195$ ккал получена из теплот образования O⁻ и O²⁻ [15].

Результат расчета свидетельствует о том, что распад формиата на радикал и свободный металл сопровождается в 2—3 раза большим поглощением тепла, чем распад на окисел металла и радикалы.

Величины изменения свободной энергии при постоянном давлении двух направлений распада формиатов вычислены из уравнения:

$$\Delta F_{298} = \Delta H_{298} - 298\Delta S.$$

Необходимые для этого расчета значения энтропии металлов и окислов (кроме CoO) имеются в справочной литературе [15]. Энтропия формиатов была оценена нами с помощью правила Латимера, энтропия радикалов $S_{HCO} = 49$ и $S_{HCOO} = 56$ кал/град была оценена на основании графиков зависимости молекулярной энтропии трех- и четырехатомных газов от молекулярного веса [17]. Необходимые для расчета данные и их результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6

Формиат	Энтропия при 298° (в кал)			ΔH_I	ΔH_{298}^I	ΔF_I	ΔH_{II}	ΔH_{298}^{II}	ΔF_{II}
	MeO	Me	Форм.						
	в ккал								
Mn (HCOO) ₂	14,4	7,61	55,1	56	19,16	36,84	179	19,23	159,77
Fe (HCOO) ₂	14,2	6,5	55,2	60	19,07	40,93	155	18,87	136,13
Ni (HCOO) ₂	9,2	7,12	55,3	55	17,55	37,45	143	19,01	123,99
Cu (HCOO) ₂	10,4	7,97	55,6	49	17,82	31,18	117	19,19	97,81
Zn (HCOO) ₂	10,4	9,95	55,7	53	17,79	35,21	166	19,75	146,25

Полученные значения ΔF_I и ΔF_{II} свидетельствуют о большой энергетической неравноценности двух направлений распада формиатов. Этот вывод остается в силе и при учете изменения ΔF_I и ΔF_{II} с повышением температуры, пользуясь методом первого (теплоемкость системы в результате реакции не изменяется) и второго (теплоемкость системы не зависит от температуры) приближения [16].

Так как прямой распад формиата с образованием свободного металла является энергетически невыгодным, то присутствие металла в твердых продуктах реакции обуславливается вторичным процессом восстановления окисла. Это значит, что разложение формиата протекает на границе раздела таз исходная соль/окисел металла и, следовательно, металл, будучи вторичным продуктом, не может оказывать того направляющего действия на разложение формиата, которое ему приписывается в некоторых исследованиях. Поэтому состав продуктов разложения формиатов ряда марганец—медь определяется не способностью металла, соответствующего катиону соли, ускорять реакцию дегидратации или дегидрирования муравьиной кислоты, а зависит от свойств окисла металла, особенно от его восстанавливаемости.

Этот результат находится также в согласии с выводами С. И. Каневской, М. М. Шемякина, Э. М. Бамдас относительно химизма термического разложения карбоновых кислот. Эти исследователи экспериментально доказали, что первичной реакцией в случае разложения не только кальциевых и медных, но и серебряных солей является образование окисла металла и ангидрида кислоты [18].

Выводы

1. В сходных условиях изучена кинетика и состав продуктов термического разложения формиатов двухвалентных катионов элементов с порядковыми номерами 25—29.

2. Показано, что внутрикристаллическое ускоряющее действие катионов этого ряда определяется деформирующим полем катиона, характеризующимся величиной его суммарного ионизационного потенциала.

3. Показано, что состав продуктов термического разложения формиатов ряда марганец—медь не находится в связи с каталитическим направляющим действием металла на распад муравьиной кислоты, а зависит от закономерного изменения свойств окислов соответствующих металлов, прежде всего от их восстанавливаемости.

Поступила в редакцию 7.I 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Григорян и Э. С. Янышева. ЖОХ, 10, 1031 (1940).
2. Л. Х. Фрейдлини Т. Ф. Буланова. Изв. АН СССР, хим., 3, 555 (1937).
3. Л. Х. Фрейдлини А. И. Лебедева. ЖПХ, 10, 1036 (1937); ЖОХ, 7, 1675 (1937); Изв. АН СССР, хим., 6, 955 (1940); Изв. АН СССР, хим., 2, 248, 257, 262, 268, 275 (1941).
4. С. З. Рогинский и Е. Шульц. УХЖ, 3, 177 (1928).
5. С. З. Рогинский. ЖФХ, 12, 427 (1938).
6. С. Ю. Елович, С. З. Рогинский, Е. И. Шмук. Изв. АН СССР, хим. 5; 496 (1950).
7. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. ГХИ. 1951, стр. 260.
8. М. С. Новаковский и В. П. Корниенко. Уч. зап. Харьк. унив. 23, 38 (1946).
9. Б. В. Ерофеев. ДАН СССР, 52, 6, 515 (1946); Изв. АН БССР, 4, 138 (1950).
10. В. П. Корниенко и М. Н. Селихова. Труды и.-и. инст. химии ХГУ, 9, 301 (1951).
11. J. Hanawalt, H. Rinn, L. Frevol. Anal. Ch., 10, 457 (1938).
12. В. П. Корниенко. Термическое разложение формиата марганца. Труды и.-и. инст. химии ХГУ, 10, 186 (1953).
13. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР хим., 5, 453 (1947); 6, 590 (1948).
14. Я. К. Сыркини и М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. Стр. 288.
15. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Термические константы. М., 1949.
16. H. Ulrich. Z. Elektrochem., 45, 521 (1939).
17. Р. Веннер. Термохимические расчеты. ИЛ. М., 1950.
18. С. И. Каневская, М. М. Шемякин, Э. М. Бамдас. ЖОХ, 67, 1518 (1934); 69, 257, 2152 (1936), Э. М. Бамдас и М. М. Шемякин, ЖОХ, 18, 324, 629 (1948).
19. Л. С. Палатник. Зав. л. 9, 1043 (1949).

ДИНАМИКА ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ

Сообщение I

КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЯ ГИДРООКСИ ЖЕЛЕЗА АЦЕТАТАМИ

В. М. Симонова и С. Г. Телетов

Проблема коагуляции гидрофобных систем неразрывно связана с вопросом их устойчивости.

Работы Пескова [1], Рабиновича [2], Думанского [3], Каргина [4] и др. значительно обогатили наши представления об устойчивости и коагуляции гидрофобных систем. Но большинство исследователей, изучая коагуляцию электролитами, преимущественно выясняли действие коагулирующего иона и мало останавливались на влиянии сопутствующего иона. Между тем, отдельные исследования указывают на то, что влияние сопутствующего иона может быть весьма значительным [5]. При изучении коагуляции отрицательного золя иодистого серебра смесями солей калия и многовалентных металлов Лепинь и Бромберг [6], устанавливая порядок антагонистического действия катионов, указывают и на влияние анионов. Ими отмечено, что это влияние растет симбатно с валентностью аниона.

Одним из авторов [7] также изучалось влияние сопутствующих ионов; в указанном исследовании на сульфатах меди, цинка и магния было сопоставлено влияние сопутствующих катионов.

Детальное изучение влияния сопутствующих ионов, безусловно, должно внести большую ясность в характер действия электролита при коагуляции. Кроме теоретического интереса, выяснение этого вопроса может иметь огромное значение для биологии, медицины, почвоведения и др. наук.

Настоящая работа была предпринята с целью изучения влияния уксуснокислых солей на устойчивость зелей и сравнительной характеристики коагулирующей их способности.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были взяты золи гидроокиси железа. Золи приготовлены гидролизом хлорного железа и очищены диализом. Опыты проводились на зелях исходной концентрации 2,4 г/л Fe_2O_3 . Для коагуляции применялись химически чистые уксуснокислые соли лития, натрия, калия, кальция, магния, бария, цинка, меди, никеля и кобальта.

Предварительно было установлено (для данного зеля), что ацетат магния вызывает коагуляцию, начиная от исходной концентрации в 8 мМ/л, ацетат цинка — от 16 мМ/л, а ацетат меди даже при исходной концентрации в 32 мМ/л явной коагуляции не вызывает.

Уже из этих данных ясно влияние сопутствующих ионов на коагулирующее действие аниона.

Серией поставленных опытов было отмечено различие как в коагулирующей способности этих электролитов, так и в свойствах полученных коагулятов.

Коагулят, образовавшийся от действия ацетата магния, коацерватного типа (прозрачный, студенистый).

Коагулирующее действие ацетата цинка слабее. Здесь довольно хорошо прослеживается седиментация коагулята, проходящая стадиями.

Так как при коагуляции золя ацетатом меди не удалось выявить области явной коагуляции, то было исследовано 14 исходных концентраций от 1 до 375 мМ/л.

При исходной концентрации раствора ацетата меди в 80 мМ/л наблюдалось изменение тона окраски от типичного для золя красно-коричневого до оливкового, а при большей концентрации электролита, порядка 200 мМ/л, переход к интенсивно зеленому окрашиванию.

Однако все растворы оставались устойчивыми — ни осадка, ни мути не образовывали даже при хранении до года. При испытании растворы показывали вполне отчетливый эффект Тиндаля.

Повидимому, прибавление ацетата меди к золю гидроокиси железа вызывает побочные реакции, влияющие на коагуляцию. Возможно при этом комплексообразование.

Своеобразное поведение солей меди было отмечено одним из нас в предыдущей работе [7]. Некоторые указания на особое поведение иона меди можно найти у Белоусова [8], Крестинской [9] и др. Пучковский [10, 11], исследовав коагуляцию животных белков, отмечает, что сульфат меди в области высоких концентраций обладает высоким пептизирующим действием.

Литературные данные и результаты наших опытов заставили нас более внимательно отнестись к вопросу о влиянии солей меди на устойчивость системы при коагуляции. Для детального изучения всех явлений, наблюдаемых при коагуляции, мы применили метод физико-химического анализа. Была составлена диаграмма коагуляции золя гидроокиси железа ацетатом меди исходной концентрации 50 мМ/л. Опыт велся следующим образом: исходный золь, согласно правилу триангулярной диаграммы, разбавлялся водой и к разбавленному золю прибавлялся различный объем электролита-коагулятора, причем суммарный объем смеси оставался постоянным.

Как и следовало ожидать, явной коагуляции не наблюдалось. Отсюда возникла необходимость для полноты картины проследить, как будет вести себя ацетат меди в присутствии электролита-коагулятора.

Как и следовало ожидать, явной коагуляции не наблюдалось. Отсюда возникла необходимость для полноты картины проследить, как будет вести себя ацетат меди в присутствии электролита-коагулятора.

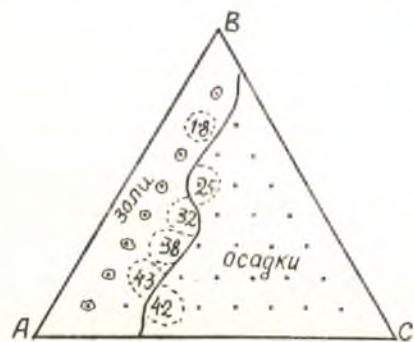


Рис. 1.

Предварительно была составлена система:

золь—вода—сульфат натрия 0,01 н.

Диаграмма рис. 1 (где А — золь, В — вода, С — сульфат натрия) дает картину коагуляции в момент сливания. Данная диаграмма, как и все последующие, является результатом серий опытов. Сплошной линией отделена область коагуляции от области зольей.

Из диаграммы 1 видно энергичное действие сульфат-иона: небольшое количество его вызывает коагуляцию; сразу после сливания образуется большая область осадков. Со временем (система изучалась четы-

ре месяца) эта область росла, достигая некоторого предельного значения, после чего заметных изменений не наблюдалось.

По точкам 25, 32, 42, 38 можно проследить седиментацию, проходящую стадиями, в интервалах между которыми наблюдается сохранение прозрачного коллоидного раствора (частично обедненной дисперсионной фазой) над осадком. Это подтверждает мнение о возможности прохождения и процесса коагуляции стадиями [12].

Точки 18, 42 и особенно 43 весьма своеобразны. Осадки в этих точках имеют характер коацервата; они прозрачны, объемисты. Они резко

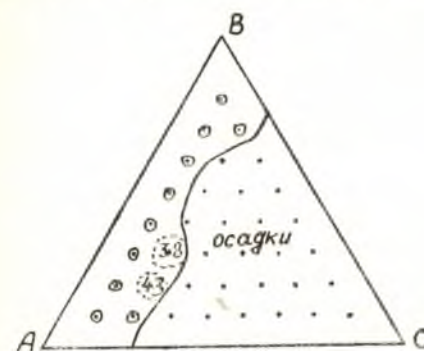


Рис. 2а.

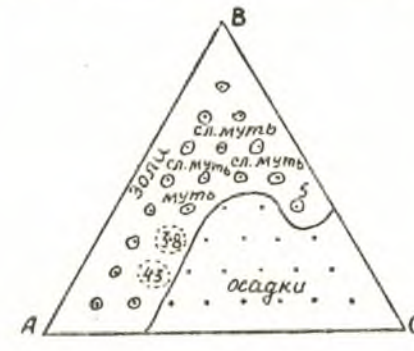


Рис. 2б.

отличны от таковых в остальных точках, где осадки плотны и непрозрачны. В точках 18, 42 и 43 наблюдалось частичное отделение дисперсионной среды.

С тем же золем были составлены другие треугольники. Системы эти отличались от предыдущей тем, что вместо воды (В) был взят раствор ацетата меди концентрации 50 мМ/л.

Результаты исследования изображены на диаграммах (рис. 2а, 2б и 3).

Как видно из рис. 2а, после сливания растворов в присутствии ацетата меди, получается диаграмма, сходная с рис. 1. Сравнивая рис. 1 с рис. 2а, видим, что не только правая часть треугольника, но и значительная часть левой половины занята осадком.

Однако в присутствии ацетата меди картина во времени меняется. Уже через несколько часов после сливания область осадка несколько уменьшается и сдвигается к стороне АС. С этой областью граничит область мутных зольей (см. рис. 2б), исчезающая через двое суток. Опалесценция в точках от 5 до 9 со временем исчезает, золи осветляются.

По мере осветления раствора наблюдалось образование незначительного количества плотного голубоватого осадка.

Со временем (около 20 дней) область осадка резко сократилась, появилась значительная область полной пептизации осадка гидроокиси железа. Наметилась и область частичной пептизации, характерная появлением над осадком слоя с окраской типичной для золя гидроокиси железа («пептизационная корона»). Толщина слоя со временем увеличива-

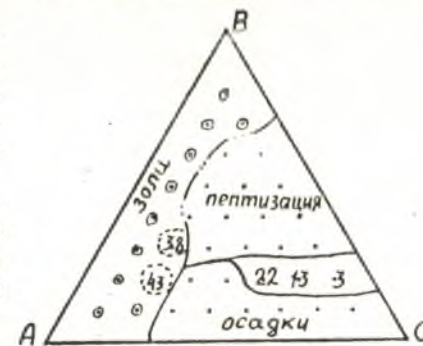


Рис. 3.

лась. Распределение образовавшегося золя во всем объеме системы происходило во времени.

В области частичной пептизации хорошо прослеживался порядок пептизации. Пептизация раньше началась в точке 13, которая характеризуется относительно большим содержанием ацетата меди, чем в точке 22 (где больше гидроокиси железа). В точке 3 относительное содержание ацетата меди еще больше. Однако здесь больше и электролита коагулятора (Na_2SO_4), поэтому общий пептизационный эффект здесь меньше: процесс идет в такой последовательности — в точках 13, 22, 3.

Точки 43 и особенно 38 своеобразны своим лабильным состоянием. В точке 38 наблюдалось состояние устойчивого золя, образование мути без выделения осадка (продолжительное время), частичное выделение осадка с сохранением прозрачного, устойчивого золя над ним и вновь пептизация осадка. Последний процесс не доходил до конца.

Диаграмма рис. 3 дает картину состояния системы через 3 месяца после сливания растворов.

Вопреки существующему положению о том, что все электролиты способны вызывать явную коагуляцию лиофобных коллоидов [13], на диаграммах 2а, 2б и 3 ясно видно своеобразное действие ацетата меди. Так как наблюдаемое нами явление аналогично образованию золя методом пептизации, процесса, протекающего во времени (см. рис. 2а и 3), то можно говорить о пептизирующем действии ацетата меди.

Для проверки правильности наших предположений свежесажженная гидроокись железа обрабатывалась раствором ацетата меди (концентрация 50 мМ/л). При этом получались устойчивые низкодисперсные золи над осадком.

Наличие пептизации проявлялось также на коагуляте гидроокиси железа. Коагулят, полученный при действии ряда ацетатов (магния, бария, кадмия и др.) на золь гидроокиси железа, пептизировался от прибавления раствора ацетата меди с образованием прозрачных устойчивых коллоидных растворов.

Случаи эти очень интересны и требуют дальнейшего исследования. Работа в этом направлении продолжается.

Интересно еще отметить, что при исходной концентрации ацетата меди в 375 мМ/л система при встряхивании образовывала пену различной степени устойчивости. Это заставило нас провести ряд опытов по изучению этого явления*.

Опыты велись следующим образом: к 1 мл золя прибавлялся раствор электролита и вода для сохранения постоянства общего объема системы. Встряхивание системы проводилось в пробирках с притертыми пробками в течение 30 сек. (50—60 раз). Измерение образовавшейся пены проводилось через промежутки времени, указанные в таблице 1.

Таблица 1 и рис. А характеризуют пенообразование в системе: золь — вода — ацетат меди.

Как уже отмечалось выше, раствор ацетата меди в широких пределах концентрации не вызывает явной коагуляции. Однако при проведении опытов по пенообразованию в точке 5 (табл. 1) и последующих после встряхивания наблюдалось помутнение, а затем выделение (частичное) дисперсной фазы. Очевидно при введении электролита высокой исходной концентрации (близкой к насыщению) устойчивость золя несколько понижается, и поэтому механическое воздействие вызывает частичное выделение дисперсной фазы.

* Вошло в отчет по научно-исследовательской теме за 1948 г.

Таблица 1

№ пп	Количество мл			Кол. мМ электролита в данном объеме	Высота пены в мм во времени				Время существования пены
	золя	воды	электролита		1 мин.	2 мин.	5 мин.	20 час.	
1	10	0	0	0	—	—	—	—	Крупные пузырьки мгновенно разрушаются До минуты
2	0	0	10	3,5	Кайма из отдельных пузырьков То же	—	—	—	
3	1	8	1	0,35	8	6	3	Кайма То же	2—3 минуты Около суток
4	1	7	2	0,70	10	8	8	6	
5	1	6	3	1,05	12	10	8	—	2 суток
6	1	5	4	1,40	15	12	10	—	
7	1	4,5	4,5	1,57	18	14	12	—	До 4 суток
8	1	4,25	4,75	1,66	23	18	17	12	
9	1	4	5	1,75	27	23	22	13	•
10	1	3	6	2,10	30	27	27	16	
11	1	2	7	2,45	30	27	27	18	•
12	1	1	8	2,80	30	27	27	23	
13	1	0	9	3,15	30	29	29	23	•

Приведенные кривые (рис. А) соответствуют измерениям величины пены в различные промежутки времени (отсчеты высоты пены спустя минуту являлись уже воспроизводимыми).

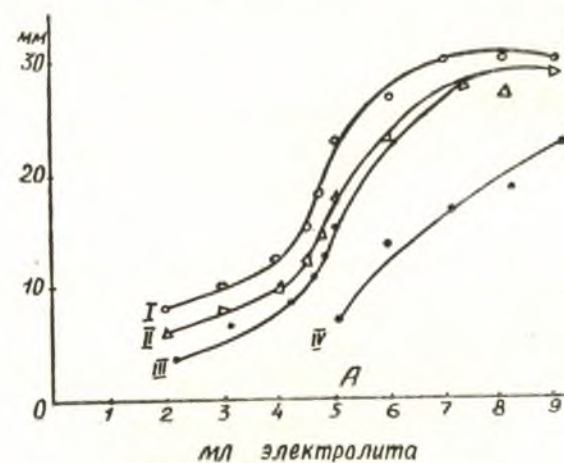


Рис. А.
I через 1 мин. III через 5 мин.
II " 2 мин. IV " 20 час

По мере увеличения количества электролита при постоянной исходной весовой концентрации дисперсной фазы и общем объеме системы величина пены значительно возрастает, достигая предельного значения (кривая I).

Особенно резок подъем кривой между 4 и 5 мл введенного электролита. Этот участок мы детализировали двумя промежуточными точками.

Надо отметить, что общий характер кривой напоминает кривую скорости коагуляции.

Все это дает нам основание говорить о связи пенообразования с протеканием процесса скрытой коагуляции. Кривые II, III и IV этого же графика характеризуют разрушение пены в исследованных точках со временем.

С тем же золем были исследованы системы с возрастающим количеством золя при постоянном количестве ацетата меди. Опыты показали, что пенообразование растет значительно меньше, и пена во времени менее устойчива.

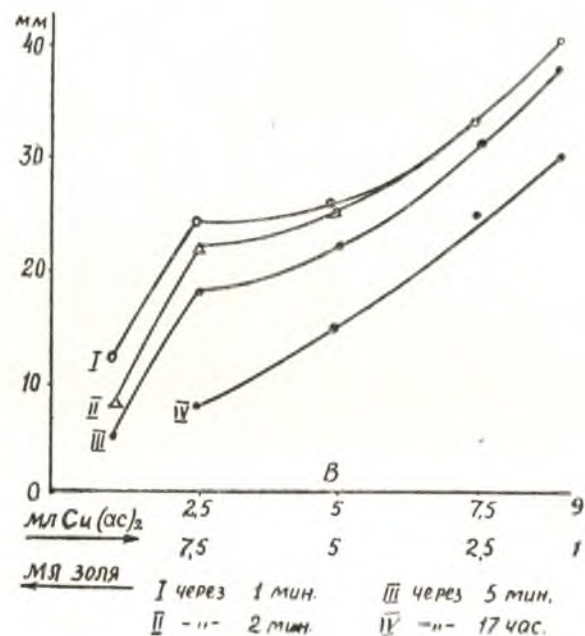


Рис. Б.

Кривая I (рис. Б) характеризует зависимость пенообразующей способности от соотношения компонентов в системе; кривые II, III и IV показывают разрушение пены во времени.

Наряду с ацетатом меди брались и другие соли уксусной кислоты. Были исследованы следующие системы:

- золь — вода — ацетат лития;
- золь — вода — ацетат натрия;
- золь — вода — ацетат калия.

Исходная концентрация солей отвечала 10 мМ/л. Так как система менялась со временем, то отмечалось состояние системы сейчас же после сливания и через определенные промежутки времени.

Диаграмма рис. 4 дает картину коагуляции от ацетата лития, рис. 5 — от ацетата натрия, рис. 6 — от ацетата калия. Сплошными линиями отграничены области явной коагуляции. Знаком III обозначена область мутных растворов и осадков, образующихся сейчас же после сливания. Знаком II обозначена область явной коагуляции, наступившей через некоторое время (23 дня), знаком I — область устойчивых золь.

Из данных рис. 4, 5 и 6 видим, что со временем системы менялись, и через 23 дня области осадков возросли. Наблюдения показали, что системы дальше заметно не изменялись.

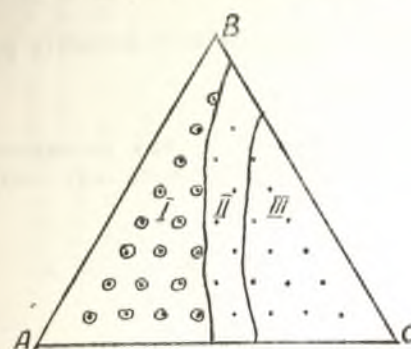


Рис. 4.

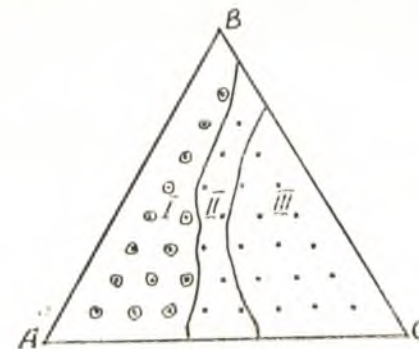


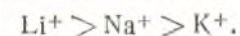
Рис. 5.

Сравнивая области коагуляций (рис. 4, 5 и 6), отмечаем, что коагулирующая способность ацетата калия больше, чем ацетата натрия и лития.

На основании этого можем расположить соли в порядке их возрастающего коагулирующего действия в ряд:



Так как у нас общий анион, то катионы по влиянию их на коагулирующую способность аниона расположатся в ряд:



При сопоставлении рисунков 4, 5 и 6, а особенно 4 и 6, хорошо видно тормозящее действие лития.

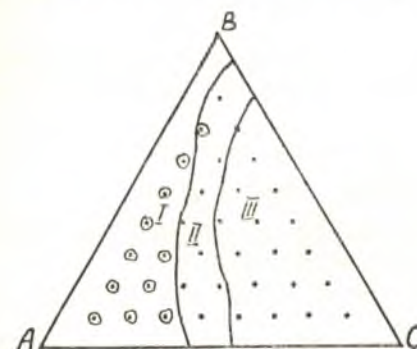


Рис. 6.

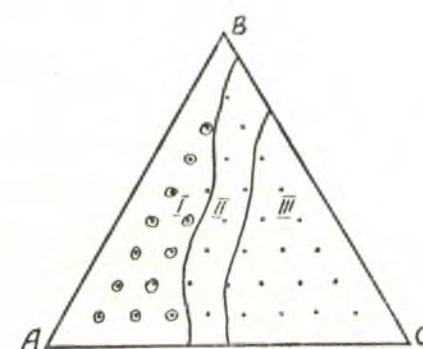
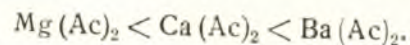


Рис. 7.

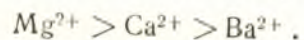
Аналогично были исследованы ацетаты щелочноземельных металлов исходной концентрации 8 мМ/л.

Диаграммы рисунков 7, 8 и 9 дают картину коагуляции. Рис. 7 дает картину действия ацетата магния, рис. 8 — ацетата кальция и рис. 9 — ацетата бария. Все указанные соли обладают большей коагулирующей способностью, особенно ацетат бария.

Здесь также соли можно расположить в порядке их возрастающего коагулирующего действия:



Так как анион здесь общий, то можно для катионов написать ряд:



Все вышезложенное согласуется с положением, что «активность коагулирующего иона заметно меняется с природой иона ему сопутствующего» [14].

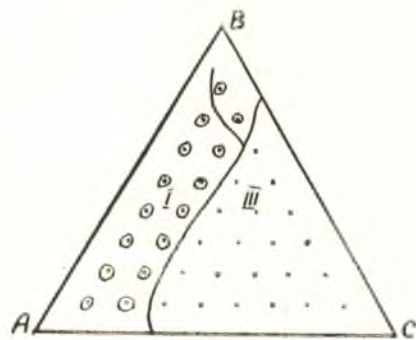


Рис. 8.

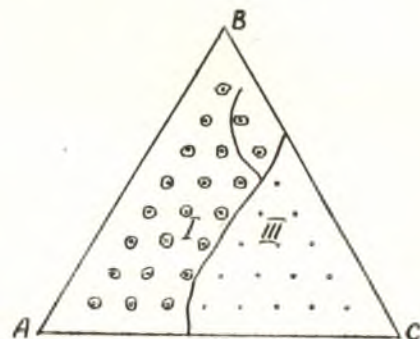


Рис. 9.

Аналогично все опыты были проведены с уксуснокислыми солями кобальта и никеля. Установлено, что уксуснокислый кобальт обладает несколько большей коагулирующей способностью, чем никель.

Выводы

1. Методом физико-химического анализа удалось наглядно показать особое поведение ацетата меди.

2. Обнаружено интересное влияние уксуснокислой меди, дающей даже вместе с электролитом-коагулятором картину пенизации, а не коагуляции золя гидроксида железа.

3. Обнаружена пенообразующая способность системы:
золь гидроксида железа — вода — ацетат меди.

4. Выяснена зависимость пенообразования от соотношения компонентов в системе и приведены кривые пенообразования.

Кривые пенообразования имеют некоторое сходство с кривыми скорости коагуляции.

5. Установлено различие в коагулирующей способности ацетатов Ca , Co , Ni , щелочных и щелочноземельных металлов на золь гидроксида железа.

6. Предложены ряды, характеризующие влияние сопутствующих ионов на коагулирующее действие ацетат-иона:

для солей щелочных металлов — $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$

для солей щелочноземельных металлов $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

Поступила в редакцию 2.XII 1950 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Песков. Физико-химические основы коллоидной науки. 1934, стр. 293.
2. А. И. Рабинович. УХ, 10, 16 (1941).
3. А. В. Думанский. ЖФХ, 1, 481 (1930).
4. В. А. Каргин и Д. Г. Климовицкая. ЖФХ, 11, 467 (1938).
5. Ю. М. Глазман. ЖФХ, 20, 211 (1946).
6. Л. К. Лепинь и А. В. Бромберг. ЖФХ, 13, 75 (1939).
7. И. С. Телетов и В. М. Симонова. Уч. зап. Харьк. ун-в., 7 (1950).
8. А. М. Белоусов. ЖФХ, 1, 511 (1930).
9. В. Н. Крестинская. КЖ, 4, (1938).
10. Б. С. Пучковский. КЖ, 4, 561 (1938).
11. Б. С. Пучковский. КЖ, 11, 265 (1949).
12. Б. Г. Запрометов и Г. М. Вирская. КЖ, 10, 349 (1948).
13. Н. П. Песков. Физико-химические основы коллоидной науки, 1934, стр. 294.
14. Там же, стр. 299.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА КИСЛОТНУЮ ДЕНАТУРАЦИЮ
ГЛОБУЛЯРНОГО БЕЛКА*И. Я. Шаферштейн и Д. С. Шун*

Рядом работ установлено, что глобулярные белки претерпевают в кислой и щелочной областях глубокие структурные изменения. Молекулы нативного глобулярного белка, имеющие форму, близкую к сферической, деформируются, увеличивая степень асимметрии. Следствием такой деформации является изменение ряда свойств белка (увеличение вязкости, оптической активности, понижение устойчивости к солевому осаждению, увеличение реактивности некоторых групп и т. д.). Комплекс этих изменений белка называют денатурацией.

Денатурационные изменения глобулярных белков (яичного альбумина, сывороточного альбумина и глобулина) в кислой области начинаются уже вблизи от их изоэлектрической точки и усиливаются с уменьшением рН [1].

Механизм кислотной денатурации не выяснен. Согласно наиболее принятому представлению, причиной деформации белковой молекулы в кислой и щелочной областях является электростатическое отталкивание между одноименно заряженными группами белка. По мере удаления от изоэлектрической точки белка растет неравенство между числом положительных и отрицательных зарядов на белковой молекуле и при некотором избытке одних над другими электростатическое отталкивание приводит к увеличению асимметрии и, в пределе, к полному разворачиванию белковой цепи.

Дальнейшая разработка и экспериментальная проверка этой теории деформации привели к заключению, что наличие значительных концентраций солей в кислом (или щелочном) белковом растворе уменьшает или вовсе предотвращает деформацию белка [2, 3, 4]. Причиной этого является то, что при значительной величине ионной силы раствора «резко падает энергия сил отталкивания, так как ионизированные группы на поверхности белка являются полностью экранированными ионами противоположного знака» [2].

В данной работе исследовалось влияние солей на кислотную денатурацию глобулярного белка — псевдоглобулина лошадиной сыворотки. Вязкостный метод оценки степени деформации для данного белка непригоден вследствие отсутствия данных о гидратации псевдоглобулина. Степень денатурации псевдоглобулина оценивалась по уменьшению его устойчивости к солевому осаждению. Это уменьшение, как уже указывалось, является одним из изменений свойств белка, обусловленных деформацией белковых молекул.

Экспериментальная часть

Если к смеси необратимо денатурированного и нативного псевдоглобулина добавить равный объем полунасыщенного раствора сульфата аммония, то денатурированный глобулин осаждается, нативный остается в растворе. Из фильтрата нативный белок осаждается трихлоруксусной кислотой и может быть определен количественно биуретовым методом.

Проверка возможности и точности такого отдельного определения нативного и денатурированного псевдоглобулина производилась следующим образом: 5-процентный раствор псевдоглобулина нагревался в водяной бане при 100° в 6-молярном растворе мочевины в течение 10 минут. Весь белок в этих условиях денатурировался. В этом можно убедиться, если порцию раствора разбавить водой (для понижения концентрации мочевины) и прибавить равный объем полунасыщенного раствора сульфата аммония. При этом весь белок осаждается, и фильтрат не дает мути с трихлоруксусной кислотой.

Полученный после кипячения с мочевиной прозрачный раствор денатурированного псевдоглобулина разбавлялся в пять раз водой и смешивался с однопроцентным раствором нативного псевдоглобулина в различных пропорциях так, что отношение денатурированного белка к нативному изменялось от 0,8 до 2,0. К каждой из полученных смесей добавлялся равный объем полунасыщенного раствора сульфата аммония и в фильтрате определялся нативный белок. Для этого к аликвотной части фильтрата добавлялся равный объем 10-процентного раствора трихлоруксусной кислоты, осадок промывался два раза 5-процентным раствором трихлоруксусной кислоты и, после растворения в щелочи, определялся белок биуретовым методом. В серии опытов средняя ошибка определения количества нативного и денатурированного белка в таких смесях не превышала 5% (при обычной точности биуретового метода 2—3%). Точность метода не велика, но она оказалась достаточной для предварительного исследования влияния солей на кислотную денатурацию белка.

С помощью описанного метода определялась степень денатурации псевдоглобулина в кислой области в отсутствие и присутствии солей.

Опыты проводились следующим образом: готовились 0,01 н. растворы соляной кислоты, содержащие ту или иную соль. Концентрация солей приведена в таблицах 1 и 2. В таких растворах и, для контроля, в чистом растворе 0,01 н. HCl растворялись одинаковые навески псевдоглобулина (1%). В некоторых опытах, при высоких концентрациях солей, псевдоглобулин сначала растворялся в растворе соли, а затем добавлялась кислота. Приготовленные таким образом растворы псевдоглобулина выдерживались в течение суток при комнатной температуре. После этого они нейтрализовались раствором NaOH (по метилроту) и разбавлялись 0,15 н. раствором NaCl до одинаковых объемов. В аликвотной части каждого из растворов осаждался трихлоруксусной кислотой весь белок (нативный и денатурированный) и определялся биуретовым методом. В другой аликвотной части определялось количество нативного белка описанным выше способом. По разности вычислялось количество денатурированного белка.

В предварительных опытах (рис. 1) исследовалась зависимость степени денатурации от pH раствора (в отсутствие солей). В этих опытах конечная концентрация HCl в белковых растворах была от 0,005 до 0,1 н.

Отдельными опытами установлено, что за сутки в этих условиях заметного гидролиза белка не происходит. Количество белка, осаждаемого трихлоруксусной кислотой, не уменьшалось в пределах точности биуретового метода.

Наряду с определением процента денатурированного белка измерялась относительная вязкость кислых растворов псевдоглобулина для сопоставления изменения обеих этих величин. Вязкость растворов (через 24 часа после их приготовления) измерялась вискозиметром Оствальда (длина капилляра 8 см, диаметр 0,04 см), наглухо укрепленном на стеклянном шлифе, который вставлялся для термостатирования в стеклянную рубашку. Температура отсчитывалась с точностью до 0,01°.

Средняя ошибка определения составляла 0,5%. Относительная вязкость белковых растворов рассчитывалась по отношению к соответствующим безбелковым растворам.

Величина pH белковых растворов измерялась водородным электродом.

Псевдоглобулин получался из лошадиной сыворотки фракционированным осаждением сульфатом аммония.

Результаты

На рис. 1 приведены величины относительной вязкости при температуре 25° и количество денатурированного белка при различных значениях pH. Относительная вязкость 1-процентного водного раствора псевдоглобулина 1,066.

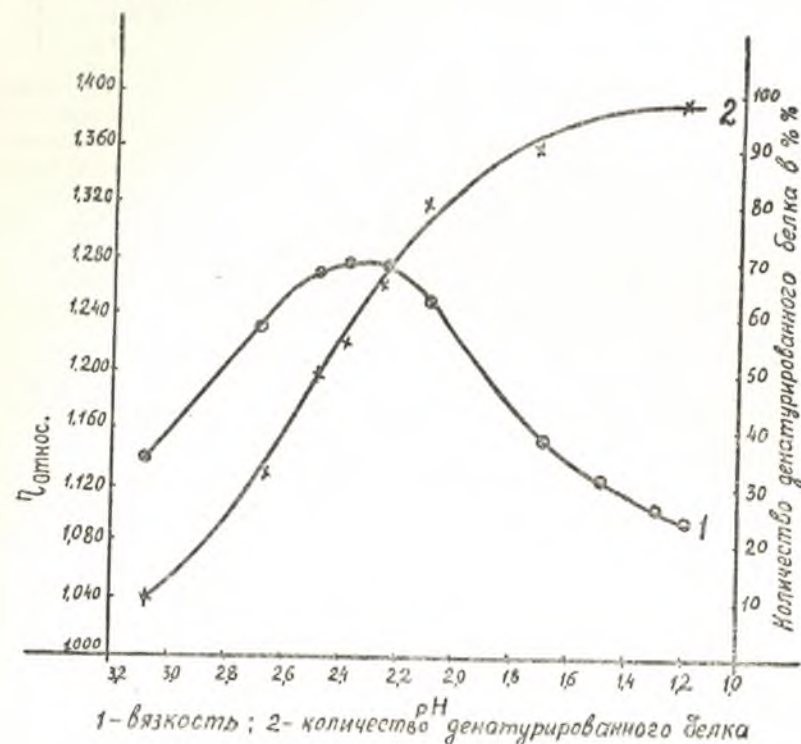


Рис. 1.

Увеличение вязкости в кислой области и существование максимума хорошо известны из прежних работ [6]. Из рис. 1 видно, что, хотя вязкость после достижения максимума при дальнейшем уменьшении pH резко падает, количество денатурированного белка продолжает расти.

Во всей дальнейшей части работы влияние солей исследовалось при pH 2,4—2,5, так как, с одной стороны, при этом pH денатурируется около 50% белка, а это повышает точность определения денатурированного белка, с другой стороны, вязкость при этом pH близка к максимуму. Влияние же солей на вязкость тем больше, чем больше величина вязкости [6]. Такое значение pH достигается, как уже указывалось, при растворении псевдоглобулина (1%) в 0,01 н. HCl.

В таблице 1 приведены данные о влиянии Na-солей некоторых кислот на относительную вязкость 1-процентных растворов псевдоглобулина при конечном значении pH, равном 2,4—2,5.

Таблица 1

t = 25°

Название добавленной соли	Концентрация соли (в м/л)								
	0	0,0015	0,0030	0,0060	0,0075	0,015	0,030	0,075	0,150
Без соли	1,280								
Хлорид		1,208	1,200				1,124	1,112	1,087
Сульфат		1,137	1,101				1,090	1,094	1,092
Бензолсульфонат		1,195				1,087	1,080		
Нафталинсульфонат (бета)			1,113	1,082					
Сульфосалицилат		1,112	1,084		1,084				
Трихлорацетат		1,182	1,170		1,109	1,107	1,096		

Из таблицы 1 видно, что двузарядный сульфат-ион снижает вязкость при меньшей концентрации, чем однозарядный хлор-ион, как это наблюдалось ранее на сывороточном альбумине [5]. Еще сильнее снижают вязкость приведенные в таблице органические анионы, которые в большей концентрации способны осаждать псевдоглобулин в кислой среде.

В таблице 2 даны результаты определения количества денатурированного псевдоглобулина при pH = 2,4—2,5. Приведены средние значения ряда параллельных опытов, расхождение между которыми не превышало 5%. Результаты выражены в процентах денатурированного белка.

Таблица 2

Название добавленной соли	Концентрация соли (в м/л)								
	0	0,0015	0,0030	0,0060	0,0075	0,050	0,030	0,075	0,150
Без соли	50								66
Хлорид			50	50		57			75
Сульфат						71			75
Бензолсульфонат		57					75		
Нафталин-сульфонат (бета)			61	75					
Сульфосалицилат		61	65		72				
Трихлорацетат			50		74	81	85		

Из таблицы 2 видно, что все примененные соли увеличивают процент денатурированного белка. Эффективнее действуют в этом направлении те соли, которые в большей концентрации осаждают псевдоглобулин в кислом растворе.

Обсуждение результатов

Данные, полученные только с псевдоглобулином и лишь по одному показателю денатурации (уменьшению устойчивости белка к солевому осаждению), недостаточны для решения сложного вопроса о влиянии солей на кислотную денатурацию белков. Но они указывают на необходимость всесторонней проверки существующего представления о роли электростатических сил в деформации белковых молекул.

Измерения Б. А. Талмуд [4] показали, что дезаминирование альбумина, почти не влияя на величину вязкости в щелочной области, сильно снижает вязкость в кислой области. Такое различие не является неожиданным и оно, прежде всего, обусловлено

влиянием дезаминирования на гидратацию белка. В кислой области диссоциированные аминокислоты белка вызывают дополнительную гидратацию и, следовательно, увеличение вязкости. Естественно, что у дезаминированного белка такое увеличение вязкости в кислой области отсутствует или, вернее, не может быть столь значительным*. В щелочной области диссоциация аминокислот белка подавлена и поэтому удаление этих групп мало отразится на гидратации и вязкости.

Автор, не принимая во внимание этих изменений в гидратации, относит значительное увеличение вязкости сывороточного альбумина при pH = 2,2 (по сравнению с вязкостью при pH = 4,0) только за счет деформации белковых молекул, а отсутствие такого увеличения у дезаминированного белка объясняет только тем, что молекулы последнего при этом pH (2,2) не деформируются. Такое толкование результатов измерений вязкости приводит автора к выводу, что деформация белка в кислой области обусловлена электростатическим отталкиванием положительно заряженных групп и что уменьшение числа этих групп (удаление аминокислот), ослабляет это отталкивание, предотвращает деформацию кислого белка. Этот вывод, сделанный без учета влияния гидратации на вязкость белка, не является достаточно обоснованным. В работах и обзорах Пасынского [3, 6] показано, что для определения формы белковых молекул по данным вязкости (вычисление степени асимметрии по таблицам Симха) необходимо знать гидратацию белка в том же растворе.

Располагая данными Пасынского [7] о гидратации желатинированной при различных значениях pH, Черняк и Пасынский [3], смогли на основании измерений вязкости показать, что в кислых и щелочных небуферных растворах происходит деформация молекул желатинированной. Единственно спорным, с нашей точки зрения, в этой работе является вычисление степени асимметрии частиц желатинированной в буферных растворах и сделанный на основании этого авторами вывод о том, что соли ослабляют, а при более высокой концентрации (0,1 м/л) и вовсе предотвращают деформацию.

Соли значительно уменьшают гидратацию белков в кислых и щелочных растворах и этим, главным образом, объясняется резкое снижение вязкости таких растворов при добавлении солей. В вычислении же авторов принимается, что гидратация желатинированной в буферных растворах такая же, как и в отсутствие солей (при тех же значениях pH). Введение преувеличенной поправки на гидратацию в буферных растворах дало заниженные величины степени асимметрии, в особенности при значениях pH, удаленных от изоэлектрической точки, где влияние солей на вязкость и, вероятно, на гидратацию более велико. Очевидно, введение меньшей (истинной) поправки на гидратацию

в буферных растворах дало бы более высокие значения $\frac{b}{a}$ в кислой и щелочной областях. Поэтому, очень тщательные измерения и расчеты авторов говорят скорее о наличии, а не об отсутствии деформации молекул желатинированной в буферных растворах. Определить величину деформации в таких растворах, установить, больше или меньше она деформации в бессолевых растворах по вязкости, невозможно из-за отсутствия данных о гидратации желатинированной в солевых растворах.

Таким образом, результаты этой очень ценной работы не служат доказательством того, что причиной деформации является электростатическое взаимодействие между одноименно заряженными группами белковой молекулы и что соли, ослабляя отталкивание, уменьшают деформацию.

Влияние очень высоких концентраций солей (≈ 1 м/л) нами не исследовалось. Д. Л. Талмуд [8] показал, что сульфат аммония в высокой концентрации уменьшает степень асимметрии глобулярных белков. По мнению Бреслера [2], причиной этого является резкое ослабление сил отталкивания между одноименно заряженными группами белковой молекулы. Но возможно, что механизм действия здесь совсем иной. Сульфат аммония в концентрации 1 м/л резко уменьшает взаимодействие белка с водой. Это, как указывает Талмуд, должно уменьшить асимметрию белковых молекул. Известно, что подобное уменьшение асимметрии молекул, при ослаблении взаимодействия с растворителем, происходит и у ряда других высокополимеров, даже не содержащих ионогенных групп, например, у полистирола. Этот эффект был обнаружен рядом исследователей при добавлении «плохого» растворителя к раствору высокополимера в «хорошем» растворителе. Весьма вероятно, что и указанное выше действие сульфата аммония обусловлено одним лишь уменьшением взаимодействия белка с растворителем (водой).

На предположения ряда иностранных авторов о роли электростатического отталкивания в деформации белковых молекул мы не останавливаемся, так как они экспериментально ничем не обоснованы.

* Вязкость все же должна несколько возрасти, вследствие дополнительной гидратации других основных групп белка, диссоциированных в кислой области.

Если верно допущение, что уменьшение устойчивости белка к солевому осаждению (один из признаков денатурации) является результатом деформации белковых молекул, и величина этого уменьшения является некоторой прямой функцией степени деформации, то данные, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о том, что соли в исследованной области концентраций не ослабляют, а усиливают деформацию псевдоглобулина в кислой области*.

Этот результат трудно совместить с электростатической теорией деформации белка. Но он вполне вероятен, если допустить, что причиной деформации является не отталкивание одноименных зарядов, а разрыв ионных связей между анионными (карбоксильными) и катионными группами белковой молекулы. Этот разрыв происходит в кислой среде вследствие присоединения Н-ионов к СОО-группам белка, и число рвущихся связей увеличивается с ростом концентрации Н-иона в растворе. Но несомненно, что полное или хотя бы частичное инактивирование катионных групп белка (участников связей) также способствует разрыву этих связей. При добавлении солей инактивирование катионных групп усиливается вследствие увеличения концентрации анионов в растворе. С этой точки зрения понятно, почему некоторые органические анионы (нафталинсульфонат-ион и другие), имеющие большое сродство к катионным группам белка, усиливают деформацию уже при очень малой концентрации, и почему при малых концентрациях солей двузарядный сульфат-ион оказывает большее действие, чем хлор-ион.

Инактивирование катионных групп белка противоионами уменьшает дополнительную гидратацию этих групп. Этим, согласно гидратационной теории [5], объясняется уменьшение вязкости после достижения максимума при дальнейшем добавлении кислоты. По этой же причине, т. е. вследствие увеличения концентрации анионов, происходит уменьшение вязкости кислых растворов белка при добавлении солей. Происходящее в обоих случаях увеличение асимметрии белковых молекул, очевидно, значительно меньше влияет на величину вязкости, чем уменьшение гидратации белка. Таким образом, уменьшение гидратации (и вязкости) обусловлено той же причиной, которая усиливает деформацию (инактивированием положительных зарядов кислого белка).

Из таблиц 1 и 2 видно, что те органические анионы, которые уже в малых концентрациях значительно увеличивают количество денатурированного белка, сильнее снижают вязкость кислого раствора белка (ср. также действие сульфат- и хлор-ионов).

Дальнейшее изучение влияния солей на кислотную денатурацию различных глобулярных белков (на другие показатели денатурации) позволит установить, насколько обоснованы изложенные в данной работе возражения против существующего представления о роли электростатических сил в деформации белковых молекул.

Результаты данной работы были нами учтены при исследовании возможности защиты псевдоглобулина от денатурации в кислой среде. Об этом будет сообщено отдельно. Упомянем лишь, что глюкоза, которая, как известно, при высокой концентрации задерживает тепловую денатурацию сывороточных белков [9, 10], заметно уменьшала в наших опытах кислотную денатурацию псевдоглобулина (при концентрации глюкозы около 20%). Денатурация ослабляется, несмотря на то, что вследствие низкой диэлектрической постоянной такого раствора глюкозы электростатическое отталкивание между положительными зарядами белковой

молекулы должно значительно усиливаться. Повидимому, защитное действие глюкозы обусловлено образованием каких-то новых связей между боковыми цепями белковой молекулы, и эти связи частично компенсируют разрыв ионных связей между анионными и катионными группами этих цепей.

Выводы

Исследовалось влияние солей на кислотную денатурацию псевдоглобулина. Степень денатурации оценивалась по уменьшению устойчивости белка к солевому осаждению.

Полученные данные не согласуются с существующими представлениями о механизме кислотной денатурации белка.

Поступила в редакцию 15.IV 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Буланкин, Н. А. Нагорная и Е. В. Парина. Биохимия, **14**, 517 (1949).
2. С. Е. Бреслер. Биохимия, **14**, 180, (1949).
3. Р. С. Черняк и А. Г. Пасынский. КЖ, **10**, 245 (1948).
4. Б. А. Талмуд. ДАН, **69**, 59 (1949).
5. В. Паули и Э. Валько. Коллоидная химия белковых веществ, 1936.
6. А. Г. Пасынский. Совещание по белку, 1948, стр. 64.
7. А. Г. Пасынский. КЖ, **8**, 53 (1946).
8. Д. Л. Талмуд. Совещание по белку, 1948, стр. 18.
9. A. Beilinson (Москва)—Bioch. Z., **213**, 399 (1929).
10. Hardt. J. Biol. Ch., **163**, 211. (1946).

* Нами выясняется вопрос, не обусловлены ли результаты, приведенные в таблице 2, агрегационными изменениями белка.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИМЫХ БЕЛКОВ
С СУЛЬФОКИСЛОТАМИ*И. Я. Шаферштейн и А. М. Булгакова*

Адсорбция сульфокислот на коллагене исследовалась рядом авторов [1, 2]. Адсорбция на альбумине, желатине и других растворимых белках изучалась менее систематично и, соответственно, менее выяснена зависимость величины связывания от состава и строения сульфокислоты, а также от природы белка.

В данной работе описан метод, с помощью которого можно сопоставить адсорбируемость различных сульфокислот на растворимом белке. Полученные этим методом данные позволяют сделать выводы о зависимости адсорбции от природы и строения сульфокислоты.

Метод основан на том, что сульфокислоты уменьшают адсорбцию на белке сульфоталенинов, так как анионы тех и других адсорбируются на одних и тех же участках белковой молекулы по месту положительно заряженных групп белка. По уменьшению адсорбции сульфоталенина в присутствии различных сульфокислот можно судить об относительной адсорбируемости этих кислот на белке.

Такое не прямое определение адсорбируемости сульфокислот может быть выполнено с помощью метода равновесного диализа. В этом методе концентрация белка во внутреннем растворе (внутри гильзы) должна быть небольшой. Соответственно мала и абсолютная величина адсорбции сульфокислот. Определить ее прямым путем для большинства сульфокислот невозможно из-за отсутствия аналитических методов определения малых концентраций этих кислот. При не прямом же определении (по уменьшению адсорбции сульфоталенина) необходимость в этих методах отпадает, и оценка адсорбируемости всех сульфокислот производится одним и тем же путем — колориметрическим определением концентрации сульфоталенина в наружном растворе.

Метод равновесного диализа с применением денитрованных коллоидных мембран [3] позволяет с достаточной точностью измерить уменьшение адсорбции красителя, обусловленное адсорбцией сульфокислоты. Получаемые этим методом значения более надежны, чем те, которые дает спектрофотометрический метод, примененный Клотцем [4], так как изменение спектра красителя в белковом растворе зависит не только от количества красителя, адсорбированного белком.

Экспериментальная часть

1. В исследовании применялись натриевые соли следующих сульфокислот: бензолсульфокислоты, *n*-фенолсульфокислоты, *n*-хлорбензолсульфокислоты, *m*-бензолдисульфокислоты, β -нафталинсульфокислоты, 1,5-нафталилдисульфокислоты, 1,5-нафтолсульфокислоты, 1, 3, 8-нафтолдисульфокислоты.

Часть солей была синтезирована нами; остальные — продажные препараты, очищенные двукратной перекристаллизацией.

Натрийбензолсульфонат получался сульфированием бензола 6-процентным олеумом при комнатной температуре. После высаливания насыщенным раствором хлористого натрия, выделенная натриевая соль бензолсульфокислоты очищалась перекристаллизацией из абсолютного спирта.

Натрийфенолсульфонат получался сульфированием фенола концентрированной серной кислотой (1,84) при температуре 90°. Полученный продукт освобождался от избытка серной кислоты углекислым кальцием и действием соды переводился в натриевую соль, которая подвергалась перекристаллизации из воды.

Натрийнафталинсульфонат получался из тригидрата β -нафталинсульфокислоты, полученного нами по способу Витта [5].

Некоторые из примененных в работе натрийсульфонатов идентифицировались по точкам плавления бензилтиуронийсульфонатов (продуктов взаимодействия натрийсульфонатов с бензилтиурином). Приводим найденные температуры плавления, а в скобках табличные [6] бензилтиуриновых производных сульфокислот*:

бензолсульфонат 148—150° (148°);
 фенолсульфонат 168—169° (169°);
 хлорбензолсульфонат 173—175° (175°);
 β -нафталинсульфонат 187—190° (191°);
 1,5-нафталиндисульфонат 247° (257°).

Все натрийсульфонаты после перекристаллизации высушивались при температуре 105°, после чего в них определялось содержание серы и по нему вычислялось содержание безводного вещества в препарате. Последнее учитывалось при приготовлении растворов этих веществ с заданной (см. ниже) молярной концентрацией. Содержание серы определялось сплавлением вещества со смесью KOH и KNO₃ и последующим осаждением сульфат-иона в виде сульфата бария [7]. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	Содержание серы (в %)	
	вычислено для безводных веществ	Найдено
Натрийбензолсульфонат	17,8	18,1
Натрий- <i>n</i> -фенолсульфонат	16,0	15,5
Натрий- <i>m</i> -хлорбензолсульфонат	14,9	15,0
Натрий- <i>m</i> -бензолдисульфонат	22,7	22,8
Натрий- β -нафталинсульфонат	13,9	13,7
Натрий-1,5-нафталиндисульфонат	20,8	18,8
Натрий-1,5-нафтолсульфонат	13,0	13,0
Натрий-1,3,8-нафтолдисульфонат	18,4	18,5

2. Измерение адсорбции методом равновесного диализа производилось следующим образом. Внутрь денитрированной коллоидной гильзы наливались 10,00 мл раствора белка в буферной смеси. Гильза вставлялась в небольшую баночку, в которую наливалась 25,00 мл раствора сульфоталена в той же буферной смеси. Уровень обоих растворов одинаковый; гильза и сосуд с наружным раствором закрыты, чтобы избежать испарения. Одновременно ставились такие же опыты, в которых наружный раствор, помимо сульфоталена, содержал ту или иную сульфокислоту. В серии таких опытов молярная концентрация сульфокислот была одинаковой. Все остальные условия (рН, концентрация белка, сульфоталена и буфера) были те же, что в опыте без сульфокислоты. В опытах применялась универсальная буферная фосфорно-уксусно-борная смесь [8]). Величина рН растворов проверялась электрометрически водородным электродом.

* По случайным причинам отсутствуют данные по идентификации Na-бензолдисульфоната.

Через трое суток выдерживания в темном месте при температуре 15° колориметрировались наружные растворы. Стандартом для колориметрирования служил раствор, приготовленный смешением 10,00 мл буфера и 25,00 мл буферного раствора сульфоталена (наружный раствор в опытах без сульфокислоты).

Перед колориметрированием к отобраным порциям наружных растворов и стандарта добавлялся карбонат натрия до рН \approx 10. В предварительных опытах было установлено, что присутствие сульфокислот не мешает колориметрическому определению сульфоталенов.

Из данных колориметрирования вычислялось уменьшение адсорбции сульфоталена на белке в присутствии различных сульфокислот.

Контрольными опытами, в которых внутрь гильзы наливался буферный раствор без белка, было установлено, что адсорбции фенолового красного и тимолового синего на денитрированных коллоидных мембранах в условиях опытов не происходило, адсорбция же бромтимолового синего была незначительной (не превышала 3%) и учитывалась при расчетах. Расхождения в параллельных опытах (по три опыта для каждой сульфокислоты) обычно не превышали ошибки колориметрирования (1—2%).

Описанные выше измерения могут дать удовлетворительные результаты при соблюдении следующих условий. В отсутствие сульфокислот должно адсорбироваться на белке около половины взятого количества сульфоталена. Концентрации сульфокислот должны быть такими, чтобы уменьшение адсорбции сульфоталена было достаточно заметным, но в то же время чтобы не происходило полной его десорбции.

Располагая данными об относительной адсорбируемости на белке четырех сульфоталенов [8], можно выбрать один из них, с которым, при надлежащей его концентрации, может быть выполнено первое из указанных условий.

Адсорбция анионов на альбумине при низком значении рН велика, поэтому применялся наименее адсорбируемый сульфотален — феноловый красный. Естественно, что концентрация сульфокислот (второе условие) должна быть в этом случае малой.

При более высоком значении рН, при котором адсорбция анионов на альбумине меньше, феноловый красный следует заменить более сильно адсорбируемым тимоловым синим; концентрация сульфокислот должна быть при этом несколько повышена. На желатине адсорбция анионов во много раз меньше, чем на альбумине. Поэтому, в опытах с желатиной более пригоден бромтимоловый синий, который из четырех изученных сульфоталенов обладает наибольшей адсорбируемостью. Концентрация сульфокислот в этом случае должна быть еще более высокой.

Оптимальные концентрации сульфоталена, сульфокислот и белка находились в предварительных опытах.

3. В таблице 2 приведены полученные данные об относительной адсорбируемости сульфокислот на лошадином сывороточном альбумине [8] при рН = 3,8.

Концентрация альбумина во внутреннем растворе равна 0,25%. Концентрация фенолового красного в наружном растворе составляет $3 \cdot 10^{-5}$ м/л. Концентрация натриевых солей сульфокислот в наружном растворе равна $2 \cdot 10^{-3}$ м/л; h_c и h_x — высоты стандартного и исследуемого растворов; h_{cp} — среднее значение трех параллельных опытов.

В последней графе указан процент вытесненного фенолового красного (при этом количество фенолового красного, адсорбируемое в отсутствие сульфокислот, принято за 100). Эта величина удобна для выражения относительной адсорбируемости сульфокислот, так как она изменяется в том же направлении, что и адсорбция сульфокислоты на белке.

В опытах 24, 25, 26 происходило осаждение белка внутри мембраны за время прохождения равновесного диализа.

Приводим пример расчета. Адсорбировалось фенолового красного: а) в отсутствии сульфоната (№№ 1—3)

$$\frac{27,3 - 15,0}{27,3} \cdot 100 = 45,0\%$$

б) в присутствии бензолдисульфоната (№№ 12—14)

$$\frac{19,5 - 15,0}{19,5} \cdot 100 = 23,1\%$$

вытеснено фенолового красного:

$$\frac{45,0 - 23,1}{45,0} \cdot 100 = 49\%$$

* * *

Согласно принятому представлению, анионы сульфокислот адсорбируются на белке по месту катионных групп с образованием ионной связи между SO_3 -группой аниона и катионной группой белка. Кулоновское взаимодействие между этими группами составляет главную часть энергии связи аниона с белком. Другие силы притяжения, действующие между анионами и гидрофобными и полярными группами белка (силы Ван-дер-Ваальса, водородная связь), увеличивают энергию связи [9].

Дополнительное бензольное ядро в анионе может значительно усилить ван-дер-ваальсовское взаимодействие и повысить энергию связи аниона с белком. С этим вполне согласуются данные (табл. 2) об относительной адсорбируемости на альбумине производных бензола и нафталина, полученные с помощью примененного нами метода.

Из таблицы 2 видно, что фенолсульфонат- и хлорбензолсульфонат-ионы адсорбируются значительно сильнее, чем бензолсульфонат-ион. Ранее нами было показано [8], что введение брома в молекулу сульфоталена резко усиливает его адсорбцию на альбумине. Известно, что и адсорбция на коллагене и шерсти также усиливается при введении в ядро ОН-группы или галонда [1].

Все эти данные свидетельствуют о неправильности представлений Клотца [10] и ряда других авторов, полагающих, что дополнительные полярные группы в анионе уменьшают его связывание белком. По их мнению, притяжение этих гидрофильных групп к воде оттягивает анион от поверхности белковой частицы, ослабляя действующие между ними силы Ван-дер-Ваальса. Эти соображения нельзя считать вескими для такого адсорбента, как белок, так как между полярными группами белка и аниона возникает дополнительное взаимодействие, усиливающее связь.

По данным таблицы 2 ОН-группа меньше усиливает адсорбцию, чем Cl. Возможно, что ОН-группа, находясь в пара-положении к сульфогруппе (внутримолекулярная водородная связь в этом случае отсутствует) образует водородные связи с водой [10], и это ослабляет ее влияние на адсорбцию аниона.

Увеличение адсорбции при введении ОН-группы наблюдалось и в опытах с нафталиндисульфонатом и нафтолдисульфонатом, но данные этих опытов менее сравнимы ввиду различного положения сульфогрупп в ядре.

Адсорбция на альбумине β -нафталинсульфоната и 1,5-нафтолмоносульфоната (производное α -нафталинсульфоната) практически одинакова.

Наиболее интересны полученные нами сравнительные данные по адсорбции моно- и дисульфонатов. На основании работ ряда авторов [10] принято считать, что вторая SO_3 -группа уменьшает адсорбцию аниона

Таблица 2

№ опытов	Добавленная соль	Отсчет по колориметру			Адсорбировано фенолового красного (в %)	% вытесненного фенолового красного
		h_c	h_x	$h_{x\text{ ср}}$		
1	Без натрийсульфоната	15,0	27,3	27,3	45,0	—
2			27,1			
3			27,5			
4	Натрийбензолсульфонат	15,0	24,5	24,5	38,8	14
5			24,5			
6			24,5			
7	Натрий- <i>n</i> -фенолсульфонат	15,0	22,0	21,5	30,2	33
8			21,0			
9	Натрий- <i>n</i> -хлорбензолсульфонат	15,0	19,8	20,1	25,4	44
10			20,3			
11			20,3			
12	Натрий- <i>m</i> -бензолдисульфонат	15,0	19,4	19,5	23,1	49
13			19,5			
14			19,5			
15	Натрий- β -нафталинсульфонат	15,0	18,3	18,1	17,1	62
16			17,5			
17			18,3			
18	Натрий-1,5-нафтолсульфонат	15,0	18,6	18,4	18,5	59
19			18,5			
20			18,2			
21	Натрий-1,5-нафталиндисульфонат	15,0	17,3	17,3	13,3	70
22			17,4			
23			17,2			
24	Натрий-1,3,8-нафтолдисульфонат	15,0	15,8	15,9	5,7	87
25			15,9			
26			16,1			

на белке, так как, не участвуя в связи и оставаясь свободной, она, во-первых, электростатически отталкивает другие анионы и, во-вторых, взаимодействуя с водой, ослабляет притяжение аниона к белковой частице (см. выше). Наши же измерения показали, что адсорбируемость бензол- и нафталиндисульфонатов значительно выше адсорбируемости соответствующих моносульфонатов. Мы считаем такой результат вполне вероятным. При $pH = 3,8$ число свободных катионных групп на поверхности альбумина велико и расстояние между ними относительно мало. Благодаря этому, обе SO_3 -группы дисульфонат-иона могут взаимодействовать с катионными группами альбумина, что увеличивает энергию связи и повышает адсорбцию.

В предварительных опытах было установлено, что и при $pH = 7,2$ бензолдисульфонат-ион адсорбируется на альбумине сильнее бензолмоносульфонат-иона. В этих опытах феноловый красный был заменен тимоловым синим (концентрация альбумина и сульфоталена те же, что и выше; концентрация Na-сульфонатов равна $5 \cdot 10^{-3} M$). Различие в величинах адсорбции моно- и дисульфоната было несколько меньше, чем при $pH = 3,8$.

Таким образом, полученные нами результаты не согласуются с представлением об отрицательном влиянии на адсорбцию дополнительных

сульфогрупп. Подробнее этот вопрос рассмотрен одним из нас в другом месте [1].

В серии опытов с желатиной, на которой, как уже указывалось, адсорбция анионов мала, различие между адсорбцией нафталин- и бензолсульфонатов было значительно меньше, чем в приведенных выше опытах с альбумином. Такое малое влияние второго бензольного ядра наблюдалось как у моно-, так и у дисульфонов. Очевидно, ван-дер-ваальсовское взаимодействие между углеводородной частью аниона и желатиной относительно мало и, поэтому, одно дополнительное бензольное ядро мало повышает энергию связи. Вероятно, это в некоторой мере обусловлено тем, что желатина содержит около 25% глицина, у которого отсутствует боковая гидрофобная цепь.

Малым влиянием второго бензольного ядра объясняется и то, что адсорбция на желатине нафталинсульфоната меньше, чем фенолсульфоната и хлорбензолсульфоната (на альбумине последовательность была обратная). Хлор и фенольный гидроксил в ядре больше повышают адсорбцию на желатине, чем второе бензольное ядро.

На желатине, как и на альбумине, дисульфонаты адсорбировались сильнее соответствующих моносульфонов.

Опыты по адсорбции на желатине проводились при $pH = 2,7$ (концентрация желатины была 0,5% бромтимолового синего $= 3 \cdot 10^{-5}$ м/л, натрийсульфонатов $= 1 \cdot 10^{-2}$ м/л. Применялась высокомолекулярная фракция желатины, очищенная от электролитов.

Выводы

Описан метод определения относительной адсорбируемости сульфат-ионов на растворимых белках.

Исследована адсорбция восьми ароматических сульфат-ионов и определено влияние на величину адсорбции дополнительного бензольного ядра и полярных заместителей. Установлено, что наличие в ядре дополнительной сульфогруппы в ряде случаев увеличивает адсорбцию.

Дальнейшая разработка метода позволит, вероятно, применить его для изучения адсорбции на белках других сульфат-ионов (и других анионов), в частности для исследования взаимодействия с сывороточными белками синтетических антикоагуляторов (производных ароматических сульфокислот).

Поступила в редакцию 15.IV 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Михайлов. Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1950.
2. Я. П. Беркман и А. Я. Савицкий. ЖПХ, 8, 133 (1935).
3. А. М. Булгакова и И. Я. Шаферштейн. КЖ, 13, 78 (1951).
4. J. Klotz, H. Triwush, a. E. Walker, F. J. Am. Ch. Soc., 70, 2935 (1948)
5. O. N Witt, Ber. 48, 743 (1915).
6. В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан, Р. А. Рид. Органические реактивы для органического анализа. ИЛ, 1948, стр. 35, 168.
7. Р. П. Ластовский. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, 1949, стр. 75.
8. А. М. Булгакова и И. Я. Шаферштейн. Труды н.-и. химии ХГУ, 9, 279 (1951).
9. А. Г. Пасынский. В сб. «Совещание по белку». Изд. АН СССР, 1948.
10. J. Klotz и сопр. J. Am. Ch. Soc. 68, 1486, 2299, 1946; 69, 1609, (1947).
11. И. Я. Шаферштейн и А. П. Зинова. Биохимия, 17, 7 (1952).

ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

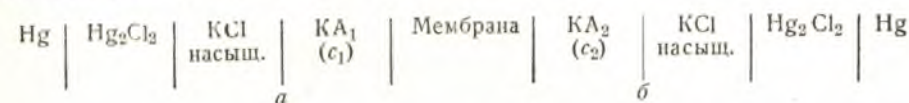
И. Я. Шаферштейн и А. М. Булгакова

Существующие методы определения активностей отдельных ионов дают лишь приближенные значения, имеющие условный характер [1, 2]. Однако эти методы широко и с большой пользой применяются для определения активности Н-иона.

Для коллоидной химии во многих случаях важно определять, хотя бы приближенно, активность в коллоидных растворах не только водородного иона но и ряда других ионов. Так, например, обнаруженное значительное уменьшение активности иона натрия в растворах натриевых мыл при их мицеллировании [3] способствовало выяснению поведения коллоидных электролитов и, в частности, объяснило причину уменьшения их электропроводности при мицеллировании. Большой теоретический интерес представляет определение активности противоионов в коллоидных системах, активности коагулирующего иона в процессе коагуляции золя и т. д. Важным в теоретическом и практическом отношении является также вопрос об активности ионов в белковых растворах.

Измерение активности ряда ионов производится с помощью электродов, обратимых по отношению к данным ионам. В последнее время применяются также неспецифические «мембранные электроды» [3, 4], оказавшиеся ценными для определения активности тех ионов, в отношении, которых нет специфических обратимых электродов (или же в случаях, когда последние сложны и не дают достаточно надежных значений).

Выполнять функцию мембранных электродов могут мембраны, обладающие идеальной избирательной проницаемостью для ионов одного знака. Рассмотрим цепь, в которой разделены мембраной два раствора калиевой соли (с одинаковыми или разными анионами):



и допустим, что мембрана проницаема для К-иона и вовсе непроницаема для аниона. Если пренебречь различием в величине двух противоположно направленных диффузионных потенциалов на границах a и b (это различие мало, если отношение активностей электролитов в обоих растворах близко к единице), то эдс такой цепи

$$E = \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

где u и v — подвижности катиона и аниона в мембране; a_1 и a_2 — активности иона калия в обоих растворах.

Так как в данной мембране $v = 0$, то

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1};$$

при $25^\circ E = 59,1 \lg \frac{a_2}{a_1}$ милливольт.

Таким образом, если известна активность К-иона в одном из растворов, то измерив величину E , можно вычислить активность К-иона во втором растворе.

Аналогично, применяя мембрану, избирательно проницаемую для аниона ($u = 0$; $v = 1$) можно по величине эдс концентрационной цепи вычислить активность аниона в одном растворе, если известна его активность в другом растворе.

Согласно представлениям, развитым в работах Жукова [4, 5], Юрженко [6, 7] и особенно подробно в работах Григорова [8, 9, 10, 11, 12], избирательность в проницаемости мембран зависит от двух факторов: от величины заряда стенки пор мембраны и от радиуса пор. Чем выше отрицательный заряд стенки капилляров и чем меньше их радиус, тем менее проницаема мембрана для анионов. Аналогично, при высоком положительном заряде стенки капилляров и малом их радиусе резко снижается проницаемость мембраны для катиона.

Для получения высокоактивных отрицательно заряженных мембран мы использовали способ Золлнера [13], основанный на том, что при обработке коллоидных мембран раствором щелочи происходит, наряду с омылением нитроклетчатки, ее окисление. Вследствие этого на поверхности мембраны (следовательно, и на стенках ее пор) значительно увеличивается концентрация ионогенных карбоксильных групп, которые в диссоциированном состоянии придают высокий отрицательный заряд поверхности мембраны. После высушивания, при котором происходит уменьшение радиуса пор, получаются мембраны, обладающие высокой избирательной проницаемостью для катионов.

В работах Золлнера и сотрудников подробно описана техника получения трехслойных мембран в форме гильз (мешочков). Мембраны, как указывают авторы, должны готовиться не из продажного коллодия, а из раствора нитроклетчатки (молекулярный вес ≈ 118500) в смеси 1:1 спирта (высокой чистоты) и эфира. Должны строго соблюдаться и другие условия (температура, относительная влажность воздуха, качество реактивов, дистиллированной воды и т. д.).

Техника приготовления мембран была нами изменена и в значительной мере упрощена. Вместо трехслойных гильз, приготовляемых по Золлнеру довольно сложным способом, мы готовили однослойные плоские мембраны стандартной толщины. В описанных ниже приборах из плексигласа они оказались весьма удобными для потенциометрических измерений. Для изготовления мембран применялся продажный медицинский коллодий. Были упрощены и другие условия получения мембран. Так, сушка мембран производилась на воздухе при обычной комнатной температуре, дистиллированная вода не подвергалась специальной очистке и т. д.

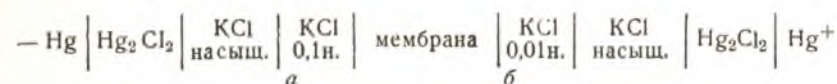
Мембраны получались на поверхности чистой ртути, которая находилась на дне большого вакуумного эксикатора (толщина слоя ртути ≈ 1 см). На поверхности ртути помещались кольца из стеклянной палочки с припаянными к ним дугами из такой же палочки (для удобства переноса колец). Внутренний диаметр кольца 6,8 см.

Внутри каждого кольца выпускался из пипетки с высоты не более 1 см всегда один и тот же объем коллодия (8,0 мл), после чего эксикатор закрывался крышкой и через него протягивалось 35—40 литров сухого воздуха (воздух проходил колонку с CaCl_2) со скоростью 12 литров в час (до удаления эфира). Затем кольца с прочно

приклеенными к ним мембранами осторожно снимались с поверхности ртути и погружались в дистиллированную воду. Примерно через 30 минут мембраны отставали от колец. Их промывали водой для удаления остатка растворителя и погружали на 12 минут в 1 н. раствор NaOH. После этого мембраны тщательно промывались водой до удаления следов щелочи и погружались на 2 часа в водный раствор спирта (6 объемов этилового спирта + 4 объема воды). При такой обработке водным спиртом мембраны лучше переносили последующую сушку (не трескались). Затем они отмывались водой и высушивались в течение суток на воздухе при комнатной температуре.

Чтобы при сушке не происходило резкой усадки, сморщивания и утолщения мембран, они зажимались между двумя плоскими кольцами из плексигласа и закреплялись винтами. После сушки мембраны хранились в дистиллированной воде, насыщенной толуолом. Толщина получаемых мембран была около 40 м.

Если мембрана абсолютно непроницаемая для аниона, то в цепи



максимальное значение эдс было равно при 25°

$$59,1 \lg \frac{0,1 \cdot 0,79}{0,01 \cdot 0,92} = 55,2 \text{ мв},$$

(если не учитывать небольшого различия в величинах диффузионных потенциалов на границах a и b). С нашими мембранами значения получались несколько ниже — от 53,5 до 54,5 мв. Следовательно, их избирательная проницаемость была несколько меньше.

Перед измерением активности К-иона или Na-иона мембраны предварительно выдерживались в течение двух суток в 0,1 н. растворе KCl или NaCl, чтобы дать завершиться обмену H-иона мембраны на соответ-

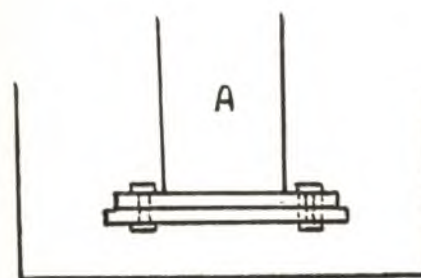


Рис. 1.

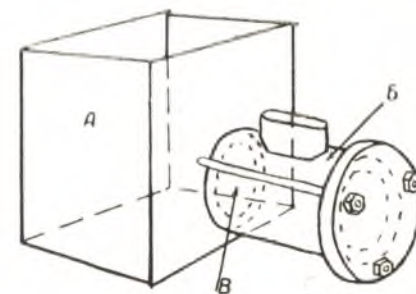


Рис. 2.

ствующий катион (в двойном электрическом слое, образующемся в результате диссоциации карбоксильных групп мембран). Без такого предварительного насыщения потенциал при измерении активностей ионов устанавливается относительно медленно, так как обмен ионов происходит в процессе самого измерения.

Перед измерением мембрана вынималась из раствора, в котором она вымачивалась, быстро высушивалась между листами фильтровальной бумаги (в сухом состоянии мембрана должна быть возможно меньше время) и зажималась на резиновой прокладке между фланцами прибора, изображенного на рис. 1, или между камерами А и В прибора, изображенного на рис. 2 (оба прибора из плексигласа). При работе с прибором, изображенным на рис. 1, в кристаллизатор наливается раствор, затем с помощью узкой изогнутой стеклянной трубки удаляется воздушный

пузырь, остающийся под мембраной. С помощью двойного резинового баллона легко проверяется герметичность прибора.

Активность иона с помощью мембранного электрода можно определять тремя способами. В первом способе, описанном выше, измерив эдс цепи и зная активность иона в одном растворе (по одну сторону мембраны), вычисляется его активность во втором растворе (по другую сторону мембраны) по формуле

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

или при 25°

$$E_{(25)} = 59,1 \lg \frac{a_2}{a_1},$$

где a_1 и a_2 — активности одновалентного иона в обоих растворах. Точность получаемых этим путем значений тем меньше, чем выше отношение активностей электролита в обоих растворах, так как с увеличением этого отношения: 1) увеличивается отклонение от термодинамически максимальной величины эдс, обусловленное тем, что данные мембраны не

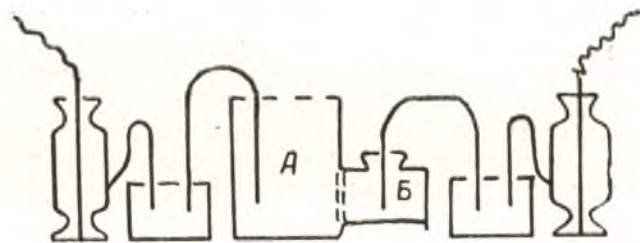


Рис. 3.

абсолютно непроницаемы для анионов; 2) увеличивается различие в величинах двух диффузионных потенциалов на границах a и b (см. выше).

По второму способу активность иона находится с помощью эмпирической калибрационной кривой.

В данной работе нами применялся третий из имеющихся способов — способ потенциометрического титрования. Определение активности, например, К-иона этим способом производится следующим образом: в цилиндрическую камеру B (емкостью 25 мл) прибора (рис. 2) наливается исследуемый раствор. В камеру A (емкостью 150 мл) наливается пипеткой точно 100 мл воды и приливается из бюретки порциями раствор хлористого калия с известным титром [при работе с прибором (рис. 1) исследуемый раствор наливается в кристаллизатор; в трубку A наливается 15,00 мл воды]. Нормальность раствора КСI должна быть примерно в 10 раз больше, чем в исследуемом растворе калиевой соли. После каждой добавки раствор в A перемешивается током воздуха, в оба раствора погружаются агаровые сифоны с насыщенным КСI, вторые концы которых соединены с каломельными электродами (см. рис. 3) и измеряется величина эдс цепи.

По мере добавления КСI, величина эдс уменьшается, проходит через нуль, затем меняет знак и начинает увеличиваться. Конечная точка, соответствующая нулевому значению эдс, определяется графически. Для этого с момента, когда разность потенциалов становится меньше 10—15 мв вычисляется концентрация КСI в титруемом растворе после каждой

добавки. Интерполированием табличных данных [2] находятся коэффициенты активности КСI при этих концентрациях. Принимая $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$ [2]

и, следовательно, $\gamma_{K^+} = \gamma_{КСI}$ вычисляется активность К-иона для каждой концентрации КСI. На оси абсцисс откладываются логарифмы активностей К-иона, на оси ординат — соответствующие им величины эдс. В области, близкой к конечному пункту, когда активности электролита в обоих растворах мало разнятся, отклонения, обусловленные неидеальной избирательной проницаемостью мембраны и различием в величинах диффузионных потенциалов на границах a и b (см. выше), становятся незначительными. Следовательно, в этой области точки должны ложиться на прямую. Согласно формуле $E_{(25)} = 59,1 \lg \frac{a_2}{a_1}$ (при 25°) наклон

прямой должен быть равным 59,1, если мембрана абсолютно непроницаема для анионов. С нашими мембранами получался несколько меньший наклон, но это несущественно для нахождения конечной точки титрования.

Как уже отмечалось, эта точка определяется графически, по графику находится активность К-иона в растворе КСI, при которой эдс цепи равна нулю. Так как активности К-иона в обоих растворах при нулевом значении эдс равны, то найденная по графику величина также равна активности К-иона в исследуемом растворе. Зная стехиометрическую концентрацию К-иона в исследуемом растворе, вычисляют коэффициент активности К-иона в этом растворе*.

После каждой добавки раствора КСI потенциал устанавливается в течение 1—2 минут. Поэтому все титрование заканчивается за 10—15 минут.

Измерения с описанным выше мембранным электродом дают удовлетворительные результаты при соблюдении следующих условий. Время от времени проверяется отсутствие на мембране потенциала асимметрии. Для этого по обе стороны мембраны (после вымачивания и т. д. — см. выше) наливается один и тот же раствор электролита (0,01 н). Разность потенциалов должна быть меньше 0,1 мв.

Потенциалы двух каломельных электродов должны быть одинаковыми (в пределах 0,1 мв). В противном случае, надо вводить соответствующую поправку, что нежелательно. Агаровые сифоны должны быть узкими (диаметр 3 мм, концы сужены до 1 мм). Они должны погружаться в растворы только на короткое время в момент измерения, чтобы избежать диффузии КСI из сифонов в растворы. При этом погружаемые в растворы кончики сифонов обтираются влажной фильтровальной бумагой. Время от времени проверяется отсутствие загрязнений в кончиках сифонов; для этого они погружаются в один и тот же раствор (0,01 н. раствор КСI) без мембраны. При этом не должна возникать дополнительная разность потенциалов между двумя каломельными электродами.

* * *

Ниже приведены результаты измерений активности катиона в растворах ряда солей.

Соли для этих измерений подвергались тщательной очистке. Хлористый натрий получался из химически чистого препарата осаждением хлористым водородом, промыванием и высушиванием до постоянного веса

* Как уже указывалось, получаемые значения коэффициентов активности отдельных ионов являются приближенными и имеют условный характер.

при 300°. Химически чистые препараты KCl , KNO_3 , K_2SO_4 и $K_4Fe(CN)_6$, перекристаллизовывались три раза и затем высушивались — первые при 300°, последний [14] при 110°. Из навесок этих солей приготовлялись точно 0,1 н. растворы.

Раствор щавелевокислого калия готовился из трижды перекристаллизованного препарата. Содержание оксалат-иона в исходном растворе проверялось перманганатометрическим методом. Растворы янтарнокислого калия, виннокислого калия и себациновокислого калия готовились нейтрализацией точных навесок янтарной кислоты, кислого виннокислого калия (трижды перекристаллизованных и высушенных до постоянного веса при 50°) и себациновой кислоты. Последняя многократно переосаждалась соляной кислотой, промывалась холодной водой и высушивалась до постоянного веса.

Титрования, результаты которых представлены на рисунках 4—6, позволяют судить о точности метода, так как в каждом из этих титрований по обе стороны мембраны находятся растворы одного и того же электролита. При нулевом значении эдс концентрации электролита в растворах по обе стороны мембраны отличаются не более чем на 1—2%. Такая точность титрования с мембранным электродом была подтверждена большим числом параллельных измерений (на каждом графике приведены данные только нескольких измерений).

На рисунках 7—11 графически представлены результаты измерений активности K -иона в 0,01 н. и 0,1 н. растворах его солей $t = (20 - 22^\circ)$.

В таблице 1 приведены значения γ_{K^+} , найденные по по графикам 7—11. Приводим пример их расчета: при измерении 0,01 н. раствора K_2SO_4

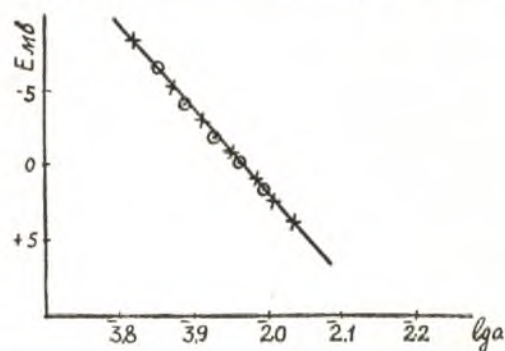


Рис. 4. В камере А 0,01 н. раствор KCl ; титрационный раствор 0,1 н. KCl ; концентрация KCl в камере А при нулевом значении эдс 0,0101 н.

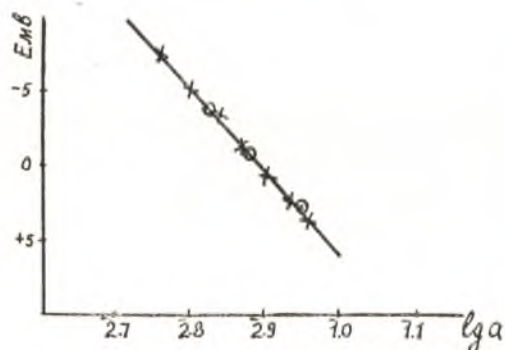


Рис. 5. В камере В 0,1 н. раствор KCl ; титрационный раствор 1 н. KCl ; концентрация KCl в камере А при нулевом значении эдс 0,0956 н.

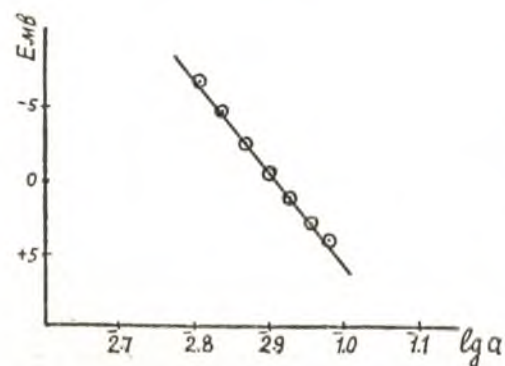


Рис. 6. В камере В 0,1 н. раствор $NaCl$; титрационный раствор—1 н. $NaCl$ концентрация $NaCl$ в камере А при нулевом значении эдс 0,985 н.

(см. рис.7) активность K -иона в растворе KCl (в камере А) при нулевом значении эдс равна 0,0087 ($lg a = 3,939$). Такова же активность K^+ и в измеряемом растворе. Отсюда величина γ_{K^+} в 0,01 н. растворе K_2SO_4 равна 0,87. В графиках 2 и 3 в скобках приведено для сравнения значение γ_{K^+} в растворе KCl , имеющем ту же ионную силу, что и раствор данного электролита [2].

Рассмотрим сначала данные таблицы 1 для 0,01 н. растворов. В 0,01 н. растворах KNO_3 и KCl , ионная сила которых одинакова, значения γ_{K^+} практически совпадают (расхождение лежит в пределах ошибки измерения). В 0,01 н. растворах K_2SO_4 (ионная сила равна 0,015) и $K_4Fe(CN)_6$ (ионная сила равна 0,025) найденные значения γ_{K^+} меньше, чем в растворах KCl , имеющих ту же ионную силу, т. е. меньше значений γ_{K^+} в 0,015 н. и 0,025 н. растворах KCl . Такое снижение γ_{K^+} и отклонение от правила ионной силы уже в 0,01 н. растворах весьма вероятно у электролитов с многовалентными анионами.

В 0,1 н. растворе KNO_3 найденное значение γ_{K^+} (0,76) меньше, чем в 0,1 н. растворе KCl (0,79). Это находится в согласии с известным фактом, что в области умеренных и, особенно, высоких концентраций средний коэффициент активности KNO_3 ниже, чем KCl . Предполагается, что причиной этого является малый эффективный радиус нитрат-иона.

При сопоставлении значений γ_{K^+} в 0,1 н. растворах 1—2 электролитов можно отметить следующее: различие в значениях γ_{K^+} в растворах щавелевокислого калия и K_2SO_4 мало. Оно лишь незначительно превышает ошибку измерения. В растворах янтарнокислого и, особенно, себациновокислого

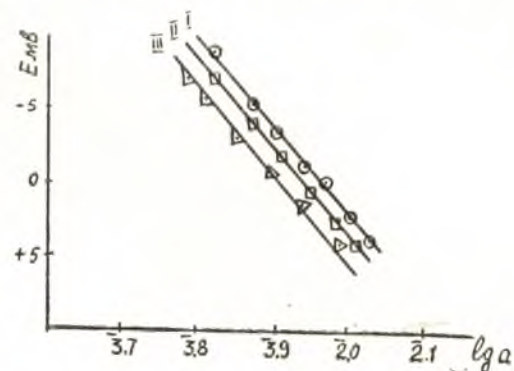


Рис. 7. I—0,01 н. KNO_3 ; II—0,01 н. K_2SO_4 ; III—0,01 н. $K_4Fe(CN)_6$; титрационный раствор—0,1 н. KCl .

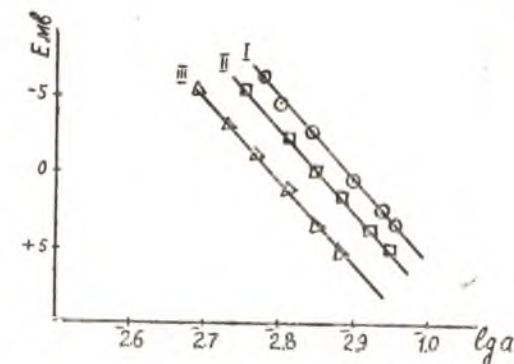


Рис. 8. I—0,1 н. KNO_3 ; II—0,1 н. K_2SO_4 ; III—0,1 н. $K_4Fe(CN)_6$; титрационный раствор—1 н. KCl .

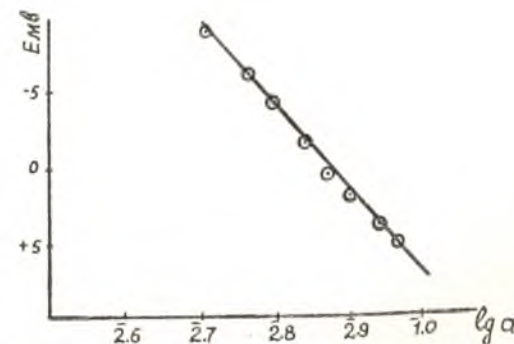


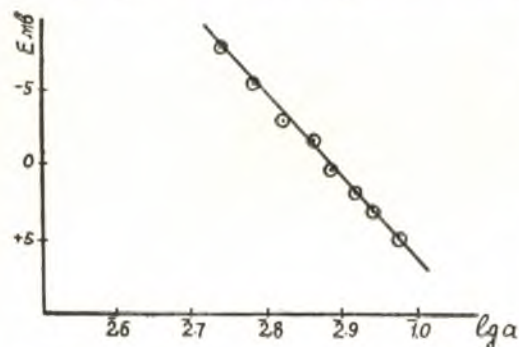
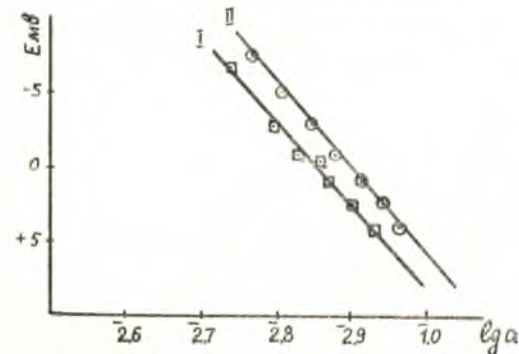
Рис. 9. 0,1 н. $COOK-COOK$; титрационный раствор—1 н. KCl .

калия γ_{K^+} несколько возрастает. Обусловлено ли это ослабление межйонного взаимодействия увеличением расстояния между зарядами ($-\text{COO}$ -группами) у этих анионов, — этот вопрос заслуживает отдельного изучения.

Таблица 1

Соли	γ_{K^+}	
	0,01 н.	0,1 н.
KNO_3	0,91 (0,92)	0,76 (0,79)
K_2SO_4	0,87 (0,91)	0,72
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,82 (0,88)	0,60
$\text{COOK} - \text{COOK}$		0,74
$\text{COOK} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOK}$		0,76
$\text{COOK} - \text{CHON} - \text{CHON} - \text{COOK}$		0,73
$\text{COOK} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOK}$		0,73

Калий-ион является очень слабым комплексообразователем и, поэтому, присутствие двух гидроксильных групп в тартрат-ионе лишь незначительно снижает коэффициент активности K -иона (по сравнению с γ_{K^+} в растворе янтарнокислого калия).

Рис. 10. 0,1 н. $\text{COOK}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$; титрационный раствор — 1 н. KCl .Рис. 11. I — 0,1 н. $\text{COOK}-(\text{CHON})-\text{CHON}$; II — 0,1 н. $\text{COOK}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOK}$; титрационный раствор I н. KCl .

В заключение остановимся кратко на некоторых общих свойствах и недостатках мембранных электродов.

Коллодиевая мембрана, обработанная щелочью, ведет себя как обратимый электрод по отношению к одновалентным катионам K^+ , Li^+ , NH_4^+ . Для измерения же активностей Ca^{2+} , Ba^{2+} и ряда других катионов эта мембрана непригодна. Предполагается, что Ca и Ba -ионы, вследствие их относительно большого гидродинамического объема, не могут входить в поры мембраны и участвовать в обмене ионов на поверхности пор (или же образуют на поверхности недиссоциированные соединения).

Мембранный электрод не специфичен. Так, например, нельзя определять активность K -иона в присутствии других одновалентных катионов.

Мембранный электрод (коллодиевая мембрана) не может служить для измерения активностей ионов при значениях pH ниже 4,5. Предполагается, что причиной этого является подавление в кислой области дис-

социации — COOH -групп мембраны, приводящее к уменьшению заряда поверхности.

Избирательная проницаемость коллодиевой мембраны снижается при высоких концентрациях электролита [6].

Есть основания предполагать, что многие свойства мембранного электрода удастся улучшить, если для приготовления мембран применить синтетические сульфокислоты.

Значительная концентрация сульфогрупп на поверхности этих катионов обеспечит высокий отрицательный заряд стенки пор мембраны. Благодаря этому будет возможно готовить мембраны и с более широкими порами, проницаемыми для двухвалентных катионов, с сохранением непроницаемости для анионов.

Мембранные электроды из таких катионитов будут пригодны и для измерений в умереннокислой области, так как диссоциация сульфогрупп (в отличие от карбоксильных групп) в этой области не подавляется.

Благодаря большему развитию двойного слоя на поверхности катионитных мембран, их избирательная проницаемость будет сохраняться при более высоких концентрациях электролита, чем в случае коллодиевой мембраны.

Обмен ионов на катионитах изучен достаточно подробно. Это даст возможность глубже изучить механизм действия мембранных электродов.

Выводы

Описано приготовление из медицинского коллодия плоских мембран стандартной толщины, избирательно проницаемых для катионов. Подробно описана техника измерений активностей ионов мембранным электродом в сконструированном для этой цели приборе.

Приведены и обсуждены результаты измерений активностей K -иона в растворах ряда калиевых солей.

Рассмотрены недостатки мембранных электродов и возможности их устранения.

Поступила в редакцию 5.VI 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Б. П. Никольский. В книге С. Глестон — «Электрохимия растворов» ОНТИ, 1936, стр. 467 и сл. (ред. дополн.).
- Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика. ОНТИ, 1936, стр. 295—9.
- C. W. Sarr M. F. Johnson a. I. M. Kolthoff. J. Phys. Col. Ch., 51 635 (1947).
- И. И. Жуков. Уч. зап. Лен. ун-в., серия хим. наук, вып. 5, 1940; УХ, 12, 265, (1943).
- И. И. Жуков и З. П. Козьмина. КЖ, 8, 221 (1946).
- А. И. Юрженко. Уч. зап. Лен. ун-в., серия хим. наук., т. II, вып. 2, 1936, ЖПХ, 9, 9, 1734, 1740 (1936).
- А. И. Юрженко и Г. Н. Скрынникова. ЖОХ, 9, 2184 (1939).
- О. Н. Григоров, А. В. Маркович, И. И. Жуков, Б. П. Никольский. Уч. зап. Лен. ун-в., серия хим. наук, т. I, вып. 1, 1935; ЖПХ, 8, 965 (1935).
- О. Н. Григоров. Уч. зап. Лен. ун-в., серия естеств. наук, вып. 2, 1945.
- О. Н. Григоров, Ю. С. Афанасьева. КЖ, 8, 311 (1946).
- О. Н. Григоров, И. Е. Приходько. КЖ, 11, 141 (1949).
- О. Н. Григоров, Л. М. Носова. Уч. зап. Лен. ун-в., серия хим. наук, вып. 9, 1949.
- K. Sollner. и сотр. J. Phys. Ch. 49, 47, 17 (1945); 50, 470, (1946). J. Phys. Col. Ch, 50, 53 (1946); 51, 299 (1947).
- И. М. Кольтоф и Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. Госхимиздат, 1948, стр. 597 и 610.

О ПРИМЕНЕНИИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОДА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Na-ИОНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

И. Я. Шаферштейн и А. М. Булгакова

Коллодиевая мембрана, обработанная щелочью, ведет себя как обратимый электрод по отношению к одновалентным катионам K^+ , Na^+ , Li^+ и NH_4^+ и к двухвалентному катиону Mg^{2+} . Такой мембранный электрод применим для измерения активности одного из этих ионов в том случае, если в растворе отсутствуют другие перечисленные катионы*.

Совершенно иначе ведет себя мембрана по отношению к иону кальция (и бария). В присутствии одновалентного катиона коллодиевый мембранный электрод «нечувствителен» к иону кальция, и потенциал электрода определяется активностью только одновалентного катиона. Определяемые при этом (т. е. в присутствии Ca-иона) значения активности одновалентного катиона несколько ниже, чем в чистом растворе соли этого катиона. Однако еще не выяснено, обусловлено ли это понижение лишь увеличением ионной силы раствора (при введении соли кальция) или и другими факторами.

Для краткости ограничимся этими замечаниями и наблюдениями и перейдем к описанию опытов, в которых выяснялась возможность определения с помощью мембранного электрода Na-иона после удаления из раствора Mg-иона (последний осаждался гидроксидом кальция).

Была приготовлена серия растворов, содержащих NaCl и $MgCl_2$ с переменной концентрацией Na-иона от 0,015 до 0,03 н. (345—690 мг натрия в литре) и постоянной концентрации Mg-иона, равной 0,075 н. (900 мг магния в литре). При выборе концентраций мы руководствовались данными о составе подземных вод (по материалам экспедиции Харьковского государственного университета им. А. М. Горького под руководством А. Н. Макаренко).

К 100 мл одного из указанных растворов добавлялся избыток известкового молока (для приготовления известкового молока применялась гидроксид кальция, отмытая от мешающих примесей). Содержимое стакана нагревалось в течение 1 часа на кипящей водяной бане. Затем фильтровалось через быстро фильтрующий бумажный фильтр и осадок промывался несколько раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирались в мерную колбу емкостью 200 мл, нейтрализовались 0,1 н. раствором HCl (на нейтрализацию перешедшего в раствор $Ca(OH)_2$ уходило около 45 мл 0,1 н. раствора HCl) и доводились водой до черты. Полнота удаления Mg-иона проверялась с помощью реактива «магнезона» (*n*-нитробензолазорезорцина).

* Лишь в некоторых случаях возможно определение активности иона и в смесях двух перечисленных ионов, если известна активность второго иона и определено отношение подвижностей этих ионов в мембране.

В полученном растворе, содержащем NaCl и CaCl₂, измерялась активность Na-иона с помощью мембранного электрода. Так как нас в конечном итоге интересовала концентрация Na-иона в фильтрате, а не активность, то последняя не вычислялась и результаты измерений (см. ниже) представлены в иной форме, чем обычно. Изготовление мембран и техника измерений с ними подробно описаны в другом месте [1].

В приборе из плексигласа (рис. 1) мембрана, закрепленная в В, разделяет камеры А и В. Полученный раствор (фильтрат) наливается в камеру В (емкость ≈ 25 мл). В камеру А (емкость ≈ 150 мл) наливается пипеткой точно 100 мл воды и приливается к ней из бюретки порциями 0,1 н. раствор NaCl. После каждой добавки раствор в камере А перемешивается током воздуха, в оба раствора на короткое время погружаются узкие агаровые сифоны, вторые концы которых соединены с каломельными электродами, и измеряется эдс цепи. По мере добавления NaCl величина эдс уменьшается, проходит через нуль, меняет знак и начинает увеличиваться. Графически определяется концентрация Na-иона в камере А, при которой эдс цепи равна нулю. Титрование продолжается 10—15 минут.

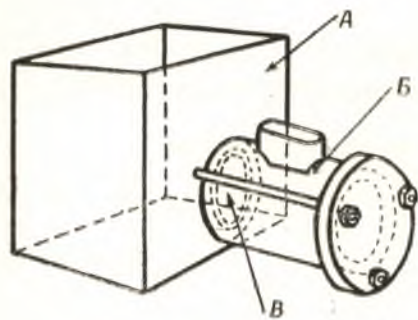


Рис. 1.

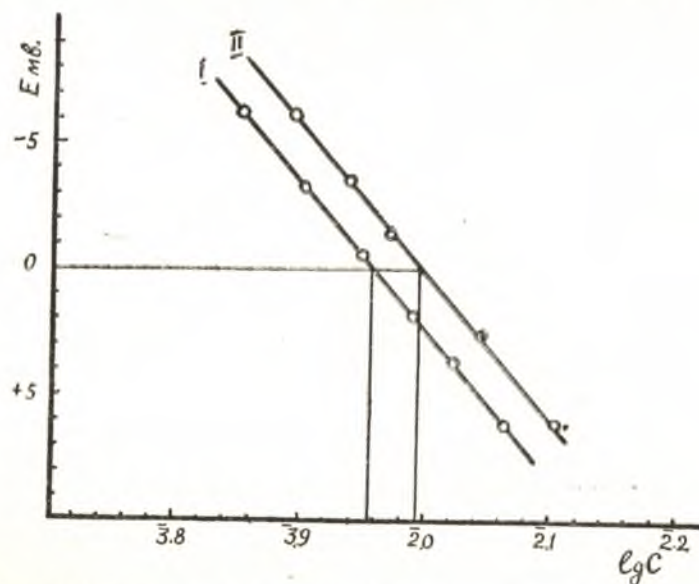


Рис. 2 I—в камере В фильтрат; II—в камере В 0,01 н. раствор NaCl. Титрационный раствор 0,1 н. NaCl. При нулевом значении E $C_I = 0,00892$, $C_{II} = 0,00988$.

На рис. 2 графически представлены результаты титрования одного из фильтратов (табл. 1, 26) и результаты контрольного титрования 0,01 н. раствора NaCl, из которого видно, что ошибка потенциометрического измерения меньше 2%.

В таблице 1 представлены результаты ряда измерений.

Таблица 1

№	Концентрация ионов (z-экв/л)					[Na ⁺] в камере В [Na ⁺] в камере А	
	В исходном растворе		В фильтрате (в камере В)		В камере А при нулевом значении эдс Na ⁺		
	Na ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ *	Ca ²⁺			
1а	0,015	0,075	0,0075	~ 0,025	0,0068	0,0069	1,09
2а					0,0070		
3а					0,0068		
4а					0,0070		
1б	0,020	0,075	0,010	~ 0,025	0,00912	0,0090	1,11
2б					0,00892		
3б					0,00899		
4б					0,00899		
1в	0,025	0,075	0,0125	~ 0,025	0,0114	0,0112	1,11
2в					0,0111		
3в					0,0109		
4в					0,0115		
1г	0,030	0,075	0,015	~ 0,025	1,0142	0,0139	1,08
2г					0,0138		
3г					0,0137		
4г					0,0141		

Из таблицы 1 видно, что воспроизводимость параллельных измерений вполне удовлетворительна (графа 4). Еще существеннее постоянство величин в графе 5. Оно дает право для данной области концентрации Na-иона применить эмпирический фактор и вычислять [Na⁺] в исследуемом растворе по формуле:

$$[Na^+]' = [Na^+]'' \times 1,10 \times 2,$$

где [Na⁺]' — концентрация Na-иона в исследуемом (исходном) в растворе;

[Na⁺]'' — концентрация Na-иона в камере А при нулевом значении эдс;

1,10 — эмпирический фактор (среднее значение).

Относительная ошибка такого определения Na-иона не превышает 3%.

* * *

Таковы результаты определения концентрации Na-иона в растворах, содержащих NaCl и MgCl₂. Окажется ли пригодным описанный метод для определения натрия в природных водах?

Как уже указывалось в начале статьи, K⁺ мешает определению Na⁺ мембранным электродом. Оставляя пока в стороне вопрос об определении суммы этих ионов, рассмотрим применимость метода для анализа тех природных вод, в которых концентрация K-иона очень мала по сравнению с концентрацией Na-иона. Эти воды наряду с Na-, Mg-

* Принималось, что при удалении магния не происходит потери Na-иона.

Сl-ионами содержат часто значительные количества кальций-, сульфат- и гидрокарбонат-ионов. При удалении Mg-иона гидроокисью кальция, равновесная концентрация Са-иона в фильтрате будет в этом случае несколько иной, чем в описанных выше опытах. Но подобные изменения концентрации Са-иона, по нашим предварительным наблюдениям, не влияют на величину эмпирического фактора. Гидрокарбонат-ион не мешает определению Na-иона, так как он удаляется при обработке раствора гидроокисью кальция. Присутствие сульфат-иона в фильтрате увеличивает ионную силу этого раствора и соответственно понизит в нем коэффициент активности Na-иона. Но концентрация сульфат-иона будет не настолько велика, чтобы изменение γ_{Na^+} было значительным. Поэтому относительная ошибка определения натрия возрастает лишь незначительно. Можно вовсе удалить сульфат-ион, если для осаждения Mg-иона применить $Ba(OH)_2$ вместо $Ca(OH)_2$.

Высказанные предположения будут проверены на искусственных смесях Na-, Mg-, Са- и SO_4 -ионов, близких по своему составу подземным водам.

В заключение отметим, что для гидрохимических анализов техника измерений с мембранным электродом может быть значительно упрощена. Если, кроме того, удастся заменить коллоидную мембрану мембранами из синтетических ионитов [1], то мембранные электроды смогут быть применены для определения в природных водах и других ионов, кроме Na-иона.

Выводы

Магний мешает определению натрия коллоидным мембранным электродом. Определение возможно после осаждения магния гидроокисью кальция.

В работе кратко рассмотрена возможность применения мембранных электродов в анализе природных вод.

Поступила в редакцию 5.VI 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Шаферштейн и А. М. Булгакова. Труды н.-и. инст. химии ХГУ, 10, 220 (1953).

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА КАТОДНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ И НА ХАРАКТЕР ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ КАДМИЯ

Д. Н. Грицан и М. А. Евсеева

Изучению действия поверхностно-активных и коллоидных добавок на электроосаждение металлов посвящено большое число работ. Огромный вклад в эту область сделан советскими электрохимиками: Н. А. Изгарышевым [1], К. М. Горбуновой [2], А. Т. Ваграмяном [3], Н. Т. Кудрявцевым [4], М. А. Лошкаревым [5], Г. С. Воздвиженским [6], А. И. Левиным [7] и др.

Детальные исследования процессов адсорбции поверхностно-активных веществ проводились А. Н. Фрумкинским и его школой [8], в которых показано, что адсорбция поверхностно-активных веществ на поверхности электрода существенно влияет на протекание электрохимических реакций, в частности на перенапряжение водорода.

Подробная сводка работ, в которых изучалось влияние различных добавок на электродные процессы, дана недавно В. В. Михайловым [9].

Несмотря на многочисленность работ, вопрос о механизме электролитического выделения металлов в присутствии поверхностно-активных и коллоидных добавок имеет много неясностей и нуждается в дальнейшем исследовании. Отсутствие необходимых научно обоснованных данных, позволяющих предсказывать характер действия той или иной добавки и ее оптимальную концентрацию, является причиной того, что применение поверхностно-активных органических веществ в практике электроосаждения металлов до сих пор носит в значительной мере эмпирический характер.

Изучение действия поверхностно-активных и коллоидных добавок на электродные процессы, а следовательно и условий их целесообразного применения, является одной из самых актуальных проблем теоретической и прикладной электрохимии.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению влияния некоторых поверхностно-активных добавок на катодную поляризацию и на характер электролитических осадков кадмия.

Необходимость проведения данной работы вытекает из того факта, что в настоящее время недостаточно еще изучены условия и причины образования высокодисперсных порошкообразных осадков металлов при электролизе и не создана еще теория, удовлетворительно объясняющая механизм их образования. О. К. Кудра [10], положивший начало систематическому исследованию этого вопроса, предложил теорию, объясняющую образование порошкообразных осадков разрядом сложных комплексных ионов, которые содержатся в растворе наряду с простыми ионами. Однако эта теория, как и другие, не полностью объясняет экспериментальные факты.

При изучении влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы внимание исследователей привлекало, главным образом, получение плотных блестящих осадков металлов [1], в то время как действие различных добавок на электролитическое получение порошкообразных осадков изучено крайне слабо.

Методика эксперимента

В основу работы были положены измерения хода поляризации во времени — явления, до сих пор еще мало изученного. Измерение потенциала катода производилось обычным компенсационным методом. Схема установки представлена на рис. 1. Схема позволяла с помощью пере-

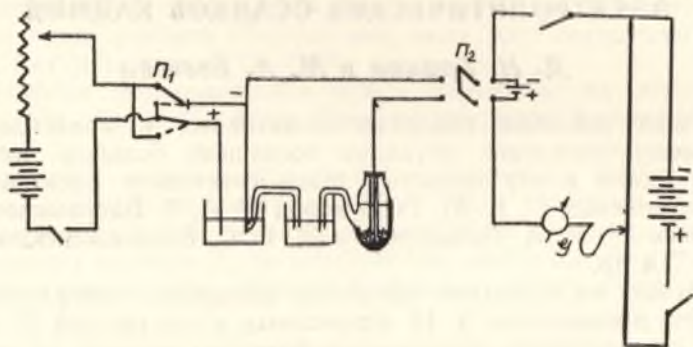


Рис. 1.

ключателя *II* менять направление тока, протекающего через электролитическую ячейку.

Электролиз проводился в стеклянном сосуде емкостью 50 мл. Для работы брался постоянный объем электролита — 40 мл. Катодом служил платиновый стержень с рабочей поверхностью, равной 2,03 см²; перед каждым измерением он предварительно покрывался тонким слоем кадмия. Анод представлял собой проволоку из кадмия (марки хч), скрученную в виде спирали, окружающей катод, что обеспечивало равномерное распределение тока. Поверхность анода перед началом серии опытов составляла ≈ 4 см². Растворимый анод позволял считать концентрацию соли кадмия в растворе в процессе электролиза неизменной. Анод и катод были жестко закреплены относительно друг друга. Гебер подводился вплотную к катоду и жестко закреплялся. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод. В качестве реохорда *AB* был использован потенциометрический барабан. Нуль-инструмент *G* представлял собой гальванометр постоянного тока чувствительностью 10⁻⁶. Измерения проводились при комнатной температуре (≈ 18—20°). Потенциал катода выражен по отношению к насыщенному каломелевому электроду, принятому за нуль.

Перед каждым включением тока измерялся равновесный потенциал кадмированного катода в данном растворе. После включения тока производились замеры потенциала в момент включения тока, через 15 сек., 30 сек., 45 сек. и т. д. до 2,5 минут, а в некоторых опытах и дольше. Время отмечалось по секундомеру. В момент измерения потенциала катода отмечался вид образовавшегося осадка. По окончании измерения изменялось направление тока, и осажденный на катоде кадмий растворялся анодно.

Для каждого раствора измерения производились при следующих плотностях тока: 0,5, 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 А/дм²

Ввиду плохой воспроизводимости измерений при высокой плотности тока, что особенно характерно при электролизе растворов, содержащих добавку желатины, средние значения потенциалов находились из графиков, которые строились на основании нескольких параллельных измерений. Средняя ошибка измерений составляла 3,8%.

Во всех опытах применялся нейтральный раствор CdSO₄. Соль предварительно очищалась путем однократной перекристаллизации препарата марки чда. Были исследованы следующие добавки: желатина*, альбумин плазмы крови, спирты: метиловый, этиловый, изопропиловый, изобутиловый, изоамиловый; кислоты: бензойная, салициловая и антралиловая, детергент, камфора, ацетофенон, эвгенол, тиомочевина, фурфурол и глюкоза.

Навеска желатины вводилась в 0,2 н. раствор CdSO₄, причем растворение ее производилось при температуре 35—39°С. Рабочие растворы желатины весьма малой концентрации приготавливались следующим образом; от раствора высокой концентрации, приготовленного указанным выше путем, отбирался микробюреткой определенный объем и вводился в рабочий раствор. Все растворы желатины приготавливались в день измерений, чтобы избежать заметного изменения степени ее дисперсности во времени. Были взяты концентрации желатины: 0,0025; 0,025; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5%. Альбумин был взят в концентрациях 0,05; 0,3; 0,5%. Изоамиловый спирт — 0,1; 0,5; 2%. Остальные добавки вводились в одной концентрации, выбор которой определялся такими факторами, как растворимость и необходимость сопоставления с ранее полученными данными. Спирты были взяты очищенные и безводные.

Результаты измерений

Данные по измерению поляризации в 0,2 н. растворе CdSO₄ в зависимости от времени представлены на рис. 2.

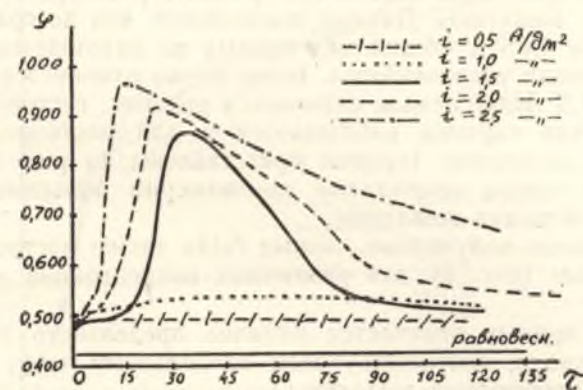


Рис. 2.

Как видно из этого рисунка, равновесный потенциал во времени не меняется. Потенциал поляризованного катода во всех случаях отличается от равновесного, являясь более электроотрицательным. При малых

* В работе применялась α-очищенная желатина, любезно предоставленная нам А. М. Булажковой, за что мы приносим ей глубокую благодарность. Это высушенная высокомолекулярная фракция желатины, приготовленная спиртовым осаждением из очищенной от электролитов желатины.

плотностях тока ($i = 0,5$; $i = 1,0$ A/dm^2) потенциал катода во времени практически не меняется, и образующийся при этом катодный осадок довольно плотный, светлосерого цвета. Начиная с плотности тока $1,5 A/dm^2$ характер кривой потенциал (φ) — время (τ) резко меняется: в некоторый момент времени τ_n наблюдается скачок потенциала до более отрицательного значения, причем по мере увеличения плотности тока величина скачка увеличивается, а время τ_n уменьшается. После достижения наибольшего значения потенциал начинает падать. Таким образом, на

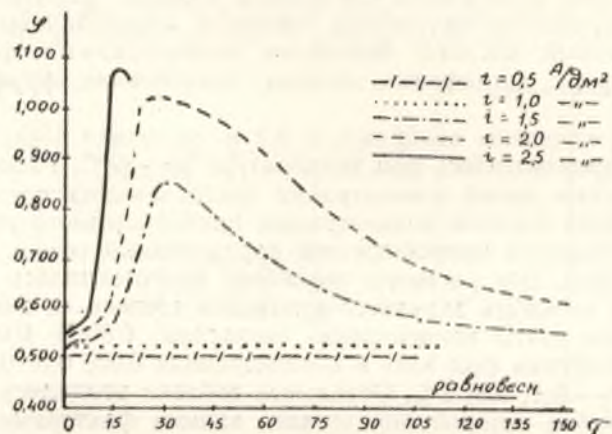


Рис. 3.

кривой $\varphi - \tau$ наблюдается максимум. Одновременно с изменением вида кривой меняется и характер осадка: при $i = 1,5$ и $i = 2,0$ A/dm^2 он становится игольчатым, а при $i = 2,4$ A/dm^2 — рыхлым, дисперсным.

На рис. 3 приведены данные измерений в растворе $CdSO_4$ в присутствии $0,0025\%$ желатины. Данные показывают, что по сравнению с чистым раствором $CdSO_4$ общий ход кривых не нарушается, но величина скачка потенциала увеличивается. Более резко изменяется и вид осадка: уже при $i = 1,5$ A/dm^2 осадок становится рыхлым, густочерным.

Аналогичная картина наблюдается и для растворов всех других концентраций желатины, (кривые представлены на рис. 4).

Величина скачка потенциала закономерно повышается при увеличении концентрации желатины.

На основании полученных данных были также построены поляризационные кривые (рис. 5) для различных концентраций желатины (для $\tau = 30$ сек.).

На всех кривых отмечается наличие предельного тока. Величина скачка потенциала, соответствующая предельному току, возрастает по мере роста концентрации желатины.

Данные по измерению поляризации во времени в присутствии других добавок даны на рис. 6, 7, 8 и 9.

Как видно из графиков, характер зависимости для всех растворов остается неизменным. Во всех случаях увеличение плотности тока сопровождается увеличением неупорядоченности осадка: при малых плотностях тока ($0,5-1,0$ A/dm^2) осадок плотный, иногда даже блестящий, при более высоких он становится рыхлым, дисперсным, часто черным. Резкий скачок потенциала в сторону отрицательных значений совпадает с падением силы тока в цепи, в такой же мере резкой.

Действие добавок сказывается в различии величины скачка потенциала и в различии характера осадка. Большой скачок потенциала вызывается введением таких добавок, как альбумин, глюкоза, эвгенол, камфора, фурфурол, тиомочевина. Добавка кислот — бензойной, салициловой и антралиловой — снижает величину скачка поляризации по

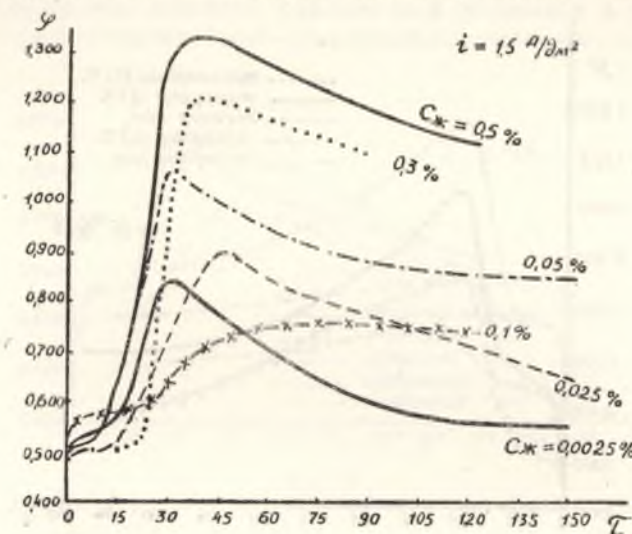


Рис. 4.

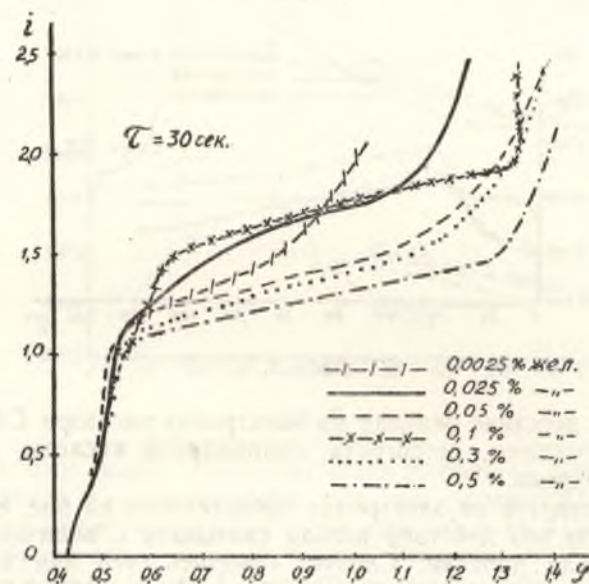


Рис. 5.

сравнению с чистым раствором $CdSO_4$. Влияние добавок на вид осадка сказывается в уменьшении неупорядоченности осадка: даже при высоких плотностях тока ($2,0-2,5$ A/dm^2) образуется не рыхлый осадок, а игольчатый, крупнокристаллический. Добавки, известные по своему свойству блескообразованию, проявляют это свойство лишь при малых плотностях тока. Из чистых растворов $CdSO_4$ при этих плотностях тока получают

осадки хотя и не рыхлые, но не обладающие высокими качествами: они серые, не слишком плотные, не блестящие и не прочные. Введение блескообразующих добавок резко изменяет вид осадка: он становится светлым, очень плотным, гладким, блестящим, но при плотности тока выше $1,0 \text{ A/дм}^2$ подобное действие уже не проявляется.

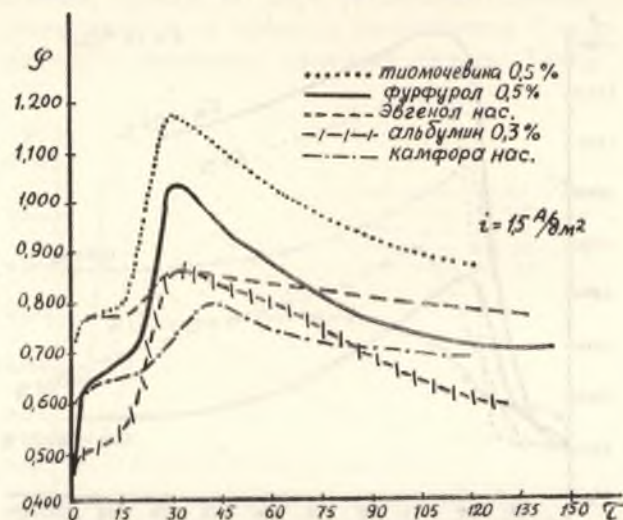


Рис. 6.



Рис. 7.

Описанное действие оказали на электролиз раствора CdSO_4 добавки глюкозы, тиомочевины, детергента, салициловой кислоты, ацетофенона, эвгенола, фурфуrolа.

Действие спиртов на электролиз представлено на рис. 8. Результаты показывают, что это действие нельзя связывать с величиной углеводородного радикала добавки. Следует отметить, что при электролизе в присутствии изоамилового спирта (2%) и при $i = 2,0-2,5 \text{ A/дм}^2$ после скачка потенциала наблюдаются строго закономерные периодические колебания потенциала. Периодические явления наблюдались также при электролизе в присутствии ацетофенона. При плотности тока $1,5 \text{ A/дм}^2$ и несколько выше периодическое колебание потенциала сопровождалось периодическим выделением водорода на катоде.

Для проверки действия комплексообразователей мы воспользовались свойством солей кадмия давать с избытком роданидов щелочных металлов, растворимые в воде комплексы состава $\text{Me}_2[\text{Cd}(\text{CNS})_4]$. В $0,2 \text{ н.}$

раствор вводилась навеска соли KCNS в избыточном количестве по сравнению с стехиометрическим.

Результаты измерения поляризации в растворе комплексной соли кадмия представлены на рис. 10 и 11. На рис. 10 сопоставлены данные для растворов CdSO_4 и комплексной соли.

Как и следовало ожидать, равновесный потенциал в растворе комплексной соли принимает более отрицательное значение, чем в растворе

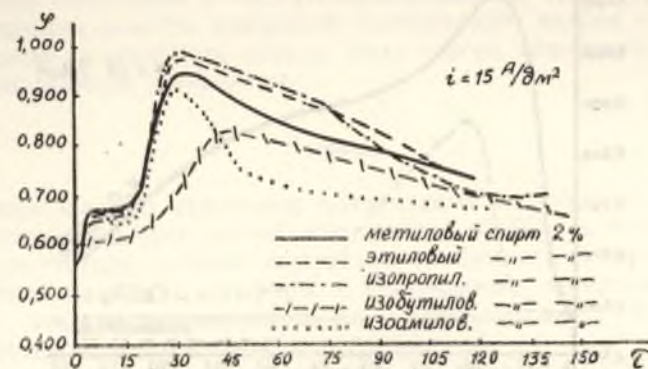


Рис. 8.

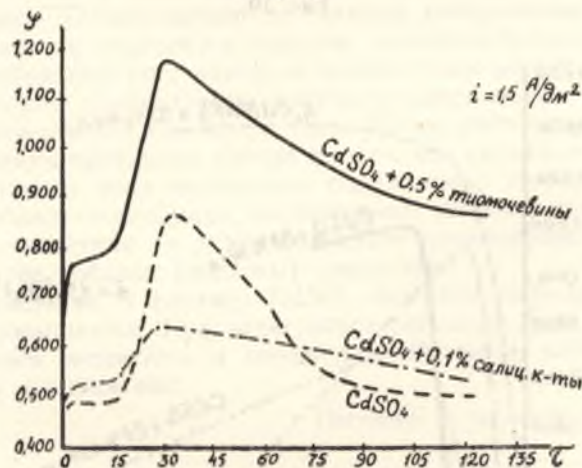


Рис. 9.

простой соли. Еще более резко отличается потенциал поляризации. Максимум на кривой $\phi - \tau$ появляется уже при плотности тока $1,0 \text{ A/дм}^2$, что ни разу не имело места в растворе простой соли. При этой же плотности тока образуется и рыхлый осадок. Введение добавки желатины и изоамилового спирта (рис. 11) еще более увеличивает поляризацию.

Рентгенографическое исследование показывает, что черный дисперсный осадок кадмия, осажденный из $0,2 \text{ н.}$ раствора CdSO_4 при плотности тока $3-4 \text{ A/дм}^2$ представляет собой металлический кадмий; примерный размер кристалла 3μ ; кристаллы лишены ориентировки*.

Большой интерес представляют для характеристики природы дисперсных черных осадков кадмия опыты, в которых нам удавалось полно-

* Пользуемся случаем выразить благодарность Л. С. Палатнику и Ф. И. Чупрыну за рентгенографическое исследование черных осадков кадмия.

стью растворять эти осадки анодно при малых плотностях тока. Достаточно также убедительно доказывается наличие электрического контакта между рыхлым черным осадком кадмия и катодом в опытах по электроосаждению плотного светлого осадка кадмия поверх рыхлого черного при небольших плотностях тока. Результаты этих опытов не согласо-

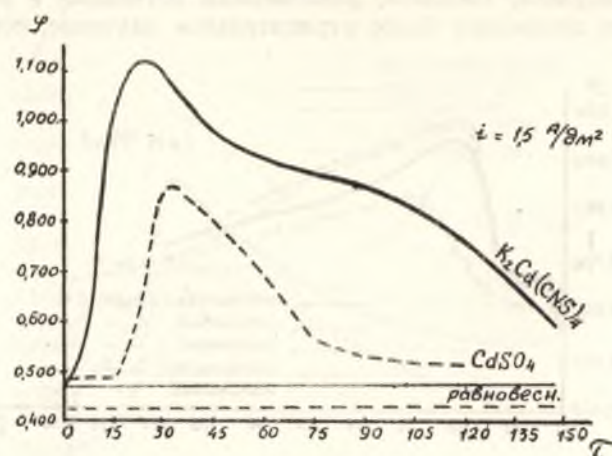


Рис. 10.

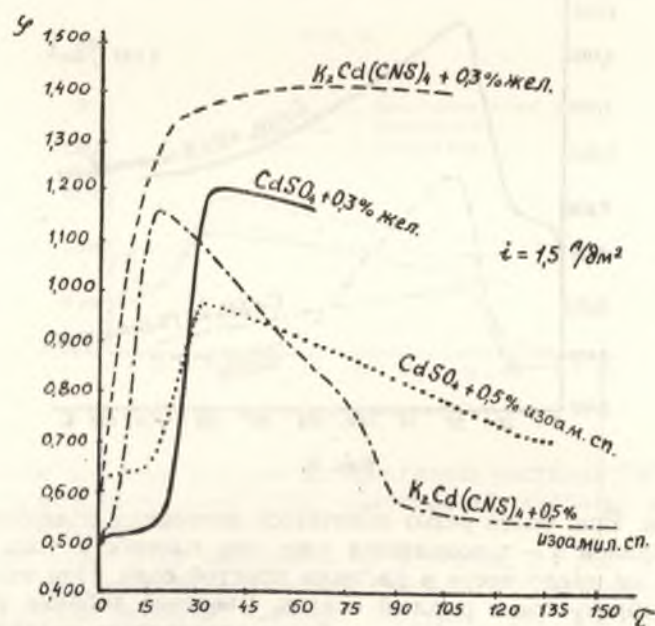


Рис. 11.

ются, однако, с данными В. А. Галушко и Е. Ф. Завгородней [12], отрицающими контактную связь рыхлого осадка с катодом.

Анализ литературных данных и наших опытов показывает, что момент скачка потенциала катода во времени совпадает с достижением предельного тока. В этот момент происходит сильное обеднение прикатодного слоя разряжающимися ионами, вследствие чего резко возрастает поляризация катода. При резком скачкообразном достижении предель-

ного тока качественно изменяются и условия кристаллизации в обедненном прикатодном слое: создаются благоприятные условия для образования коллоидных частиц металла, участвующих затем в формировании катодного осадка, что влечет за собой отложение металла в порошкообразной форме вместо обычной компактной. В связи с сильным увеличением истинной поверхности падает истинная плотность тока, а вследствие этого падает также и катодная поляризация.

Понятной становится и часто наблюдаемая на этом участке кривой плохая воспроизводимость измерений поляризации: нельзя ожидать, чтобы разрастание поверхности осадка было строго закономерно и давало хорошо совпадающие результаты.

Выводы

1. Исследован ход изменения поляризации во времени при различных плотностях тока для случая электролиза CdSO_4 , а также раствора CdSO_4 в присутствии добавок желатин, альбумина, тиомочевины, глюкозы, эвгенола, камфоры, фурфурола, ацетофенона, детергента; спиртов: метилового, этилового, изопропилового, изобутилового, изоамилового; кислот: бензойной, салициловой и антралиновой.

2. Показано, что при электролизе 0,2 н. раствора CdSO_4 при плотности тока $1,5 \text{ A/dm}^2$ и более высокой ход поляризации во времени имеет резкий максимум. Одновременно со скачком поляризации изменяется и характер осадка: он становится рыхлым, порошкообразным.

3. Скачкообразный рост катодной поляризации может быть объяснен резким изменением концентрации разряжающихся ионов в прикатодной области при предельной плотности тока. После достижения своего наибольшего значения потенциал катода падает, что связано с уменьшением истинной плотности тока вследствие разрастания поверхности катода.

4. Ряд добавок — альбумин, тиомочевина, эвгенол, камфора, фурфурол, глюкоза, желатин — резко повышает поляризацию катода, в то время как другие добавки (кислоты) уменьшают ее.

5. При введении в раствор CdSO_4 комплексообразователя KCNS поляризация повышается. При электролизе раствора соли кадмия в присутствии добавок желатин и изоамилового спирта наблюдается еще более высокая поляризация.

Поступила в редакцию 26.VI 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев. ЖРФХО, 47, 1337 (1915); 50, 225 (1918); Н. А. Изгарышев и К. С. Пономарева. ЖРФХО, 50, 245 (1918); Н. А. Изгарышев и П. С. Титов. ЖРФХО, 50, 230 (1918); 49, 573 (1917); Н. А. Изгарышев и Д. В. Степанов. ЖРФХО, 50, 236 (1918) и др.
2. К. М. Горбунова. ДАН СССР, 4, 443 (1934); К. М. Горбунова и П. Д. Данков. УХ, 17, 710 (1948).
3. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР, М., 1950; А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева. ДАН СССР, 68, 321 (1949); 77, 629 (1951); ЖФХ, 24, 1254 (1950).
4. Н. Т. Кудрявцев и А. А. Никифорова. Журн. «Коррозия», 5—6, 56 (1939); Н. Т. Кудрявцев, О. М. Королькова и В. В. Федуркин. ЖПХ, 22, 586 (1949); Н. Т. Кудрявцев, А. И. Липовецкая и К. Н. Харламова. ЖПХ, 22, 377 (1949); Н. Т. Кудрявцев и Г. В. Эршлер. ДАН, 72, 363 (1950).
5. М. А. Лошкарёв, В. Сотникова и А. Крюкова. ЖФХ, 21, 219 (1947).
6. Г. С. Воздвиженский и Ф. Ф. Файзулин. ЖФХ, 8, 472 (1936).
7. А. И. Левин. Рефераты докладов на совещании по электрохимии. Изд. АН СССР, 1950, стр. 68.

8. А. Н. Фрумкин. Труды хим. инст. им. Карпова, 5, 3 (1926); Z. Phys. Ch 35, 792 (1928) и др.
 9. В. В. Михайлов. УХ, 20, 194 (1951).
 10. О. К. Кудра. Исследование катодных процессов. Изд. АН УССР, Киев, 1941; О. К. Кудра. УХЖ, 17, 301 (1951); О. К. Кудра и Е. Б. Гитман. УХЖ, 16 128 (1950); 16 471 (1950); О. К. Кудра и М. Е. Лернер. УХЖ, 16 137 (1950); О. К. Кудра и П. П. Туров. ЖФХ, 25, 391 (1951); 25, 513 (1951); О. К. Кудра и Е. Б. Гитман, ЖПХ, 20, 605 (1947); 21 372 (1948).
 11. Л. И. Каданер. Новейшие достижения гальваностегии. Изд. Харьк. гос. унив., Харьков, 1951, стр. 81.
 12. В. П. Галушко и Е. Ф. Завгородняя. УХЖ, 17, 342. (1951).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ КОБАЛЬТИНИТРИТНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

А. Т. Давыдов и Ю. А. Морозова

Количественное определение калия объемным методом представляет известные трудности. Среди описанных методов одним из самых доступных является кобальтнитритный метод в различных вариантах. Сущность его состоит в получении труднорастворимого кобальтнитрита калия — натрия в уксуснокислых растворах. Характерной особенностью осадка, как известно, является непостоянство состава в зависимости от условий осаждения. По данным Косман [1], наиболее вероятна формула $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$, хотя автор и не произвел полного анализа этого соединения.

К. Г. Шипов [2] рассматривает различные методы определения калия и приводит подробный список литературы.

Кобальтнитритный метод с перманганатометрическим окончанием применил В. Г. Александров [3] для анализа почвенных вытяжек.

В ряде работ [4, 5] приводятся данные, которые свидетельствуют о сравнительно высокой точности этого метода. Это обстоятельство отчасти и послужило причиной избрания нами описываемого метода для определения калия в растворах, исследуемых при изучении обменной адсорбции катионов на сульфогле в динамических условиях. Наши опыты, однако, показали, что погрешности в определении калия обычно больше приводимых в литературе. В связи с этим мы проверили методику, описанную Александровым, и несколько ее модифицировали.

М. И. Кривенцов [6] подробно исследовал условия осаждения кобальтнитрита калия — натрия. Автор на большом экспериментальном материале показал, что результаты анализа зависят от многих условий: скорости приливания осадителя, концентрации калия в осаждаемом растворе, от количества осадителя, температуры осаждения и т. д. Влияние этих и других факторов на результаты анализа проверены автором на двух методах: весовом и объемном [6].

Поскольку мы приняли за основу методику Александра, для которой такая работа не была проведена, мы решили выяснить влияние некоторых из указанных выше факторов на определение калия в наших растворах, отличающихся по составу от растворов, с которыми работал Кривенцов.

Прежде всего были поставлены опыты с целью проверки влияния изменения объема осадителя на результаты анализа. Оказалось, что изменение этого объема сказывается на результатах анализа (рис. 1). Поэтому во всех дальнейших опытах объем осадителя мы приняли постоянным, равным 3 мл. Изменение объема исследуемого раствора также влияет на результаты анализа; например, при увеличении объема раствора с 1 мл до 2 мл результаты получаются заниженными. Раствор осадителя

теля — кобальтинитрит натрия — готовился по прописи Александра [3]. Осаждение калия производилось в центрифужных пробирках по следующей прописи: к 1 мл исследуемого раствора, содержащего от 0,07 до 1,2 мг хлорида калия, прибавлялось медленно, по каплям, 3 мл свежеприготовленного раствора осадителя, штатив с пробирками встряхивался и затем оставлялся стоять 16—18 часов. После этого осадок центрифугировался в течение 5 минут (2500 об/мин), затем три раза промывался 3-процентным раствором уксусной кислоты. Отделение раствора от осадка после центрифугирования производилось при помощи простой установки показанной на рис. 2. Как видно из рис. 2, раствор собирался в промежуточной колбе, а выделяющиеся окислы азота адсорбировались активированным углем в склянке Тищенко. Промытый осадок в центрифужной пробирке разрушался примерно 0,05 н. раствором перманганата калия при нагревании на водяной бане в присутствии 2 мл разведенной H_2SO_4 (1:4). Объем приливаемого раствора перманганата калия зависел от количества полученного осадка и обычно был равен 1—2 мл. К окрашенному горячему раствору прибавлялся 1—2 мл 0,05 н. щавелевой кислоты до обесцвечивания и избыток последней оттитровывался тем же раствором перманганата при перемешивании содержимого в пробирке стеклянной палочкой. Все измерения объемов, связанные с процессом титрования, производились при помощи двух микробюреток — одна для раствора перманганата, другая для раствора щавелевой кислоты.

Если принять обозначения: v — общий объем перманганата калия (в мл), пошедший на разрушение осадка и титрование избытка щавелевой кислоты; v^1 — объем раствора щавелевой кислоты, тогда $v_0 = v - Kv^1$ есть объем перманганата, пошедшего на разрушение осадка. Коэффициент K дает возможность сравнивать объемы щавелевой кислоты и перманганата калия. Каждый раз при определении калия этот коэффициент получают оттитровывая некоторый объем щавелевой кислоты ($v_{H_2C_2O_4}$) перманганатом калия (v_{KMnO_4}). Тогда

$$K = \frac{v_{KMnO_4}}{v_{H_2C_2O_4}}$$

Очевидно, что объем перманганата калия v_0 пропорционален содержанию хлорида калия в растворе. Если найти коэффициент соответствия T между этим объемом и концентрацией хлорида калия, то количество его в анализируемом растворе можно рассчитать по формуле:

$$v_0 T = (v - Kv^1) T = C_0 \quad (1)$$

Коэффициент соответствия T можно определить по растворам, содержа-

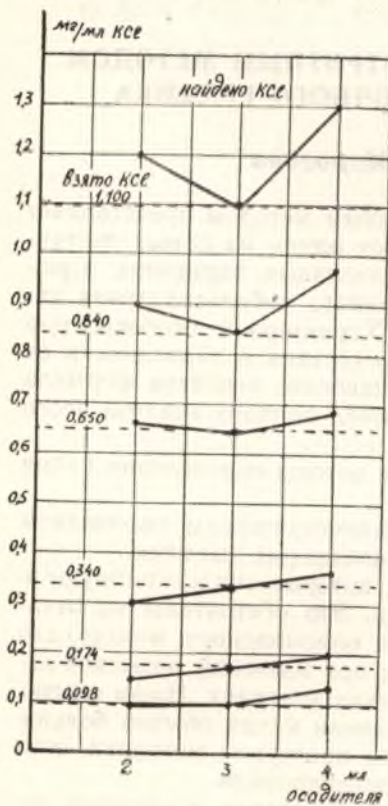


Рис. 1.

щим известное количество калия. В качестве стандартного нами избран раствор, содержащий 0,2 мг/мл хлорида калия. Тогда

$$T = \frac{0,2 \text{ мг КСл}}{\text{мл KMnO}_4}$$

Если бы коэффициент T являлся величиной строго постоянной, то формулу Александра (1) можно было бы применить без дополнительных поправок и при других концентрациях хлорида калия. Однако, как известно, нет строгого соответствия между количеством калия в растворе и

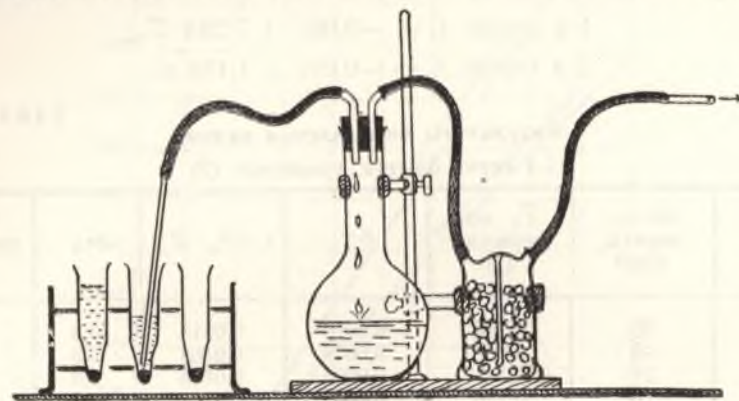


Рис. 2.

количеством образовавшегося осадка нитрокобальтата калия-натрия, поэтому величина T будет зависеть от абсолютного количества калия в растворе, от методики осаждения, титрования и т. д. Опыты показывают, что при содержании хлорида калия более 0,2 мг/мл результаты анализа, рассчитанные по формуле (1), занижены, а при концентрации менее 0,2 мг/мл — завышены, причем отклонения оказываются выше приводимых в литературе. В связи с этим мы решили все определения проводить в строго стандартных условиях и применить калибровочный график (или соответствующее ему уравнение для аналитического расчета), построенный по серии стандартных растворов. Можно было бы найти зависимость между концентрацией хлорида калия и объемом $v_0 = v - Kv^1$. Однако такой график был бы пригоден только для одного какого-либо раствора перманганата калия.

Чтобы не быть в зависимости от концентрации этого раствора, рациональнее рассчитывать количество калия по формуле Александра (1), справедливое только для значения T , полученного по одному из стандартных растворов (например, для нашего случая 0,2 мг/мл КСл). Тогда уравнение зависимости истинного количества хлорида калия в растворе C от фиктивного C_0 , рассчитанного по формуле (1), дает нам возможность в каждом случае рассчитывать концентрацию хлорида калия независимо от малых изменений величины T .

Как будет видно из дальнейшего, такой метод вполне себя оправдал. В то время как при обычном расчете по формуле (1) C_0 значительно отличается от C , использование уравнения калибровочного графика дает значения для C , близкие к истинным. Для построения графика и нахождения зависимости $C = f(C_0)$ были приготовлены растворы с возрастающим содержанием хлорида калия. Основным принят раствор, содержащий 0,2 мг/мл КСл. Каждый из них был проанализирован от 8 и

больше раз. Средние значения результатов анализов этих параллельных проб были использованы для построения графика и расчета уравнения. Основным условием возможности использования калибровочного графика, как уже отмечалось, является проведение всех опытов в строго стандартных условиях, принятых при построении графика. При переходе к новым условиям необходимо строить новый график.

В качестве примера в таблицах 1 и 2 приведены результаты двух серий опытов по определению калия, выполненных в разное время и в различных условиях. Уравнения прямых, рассчитанные обычным путем по способу наименьших квадратов, оказались несколько отличными:

$$1\text{-я серия: } C = -0,067 + 1,224 C_0; \quad (2)$$

$$2\text{-я серия: } C = -0,097 + 1,438 C_0; \quad (3)$$

Таблица 1

Результаты определения калия
1-я серия опытов, уравнение (2)

Взято КС1 мг/мл	Число паралл. проб	\bar{C}_0 по формуле (1)	$S_{\bar{x}}$	$\varepsilon = t_{\alpha} \cdot S_{\bar{x}}$	$\delta\%$	\bar{C} по уравнению (2)
0,745	20	0,669	0,0076	0,0218	3,3	0,752
0,560	8	0,507	0,0048	0,0168	3,3	0,553
0,373	21	0,347	0,0036	0,0103	3,0	0,358
0,186	6	0,216	0,0053	0,0214	10,0	0,197

Таблица 2

Результаты определения калия
2-я серия опытов, уравнение (3)

Взято КС1 мг/мл	Число определений	\bar{C}_0 по формуле (1)	$S_{\bar{x}}$	$\varepsilon = t_{\alpha} \cdot S_{\bar{x}}$	$\delta\%$	\bar{C} по уравнению (3)
1,118	9	0,843	0,0042	0,0141	1,7	1,115
0,745	9	0,584	0,0055	0,0185	3,2	0,743
0,521	9	0,440	0,0060	0,0202	4,6	0,536
0,373	9	0,320	0,0018	0,0060	1,9	0,363
0,149	9	0,176	0,0021	0,0070	4,0	0,156
0,0745	9	0,116	0,0063	0,0212	18,0	0,070

Необходимо, повидимому, периодически возобновлять калибровочный график.

В таблицах приведены также средние квадратичные отклонения

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n(n-1)}} \text{ и рассчитанные значения } \varepsilon = t_{\alpha} \cdot S_{\bar{x}} \text{ для надежности } \alpha = 0,99.$$

Как известно [7], истинное значение концентрации должно в этом случае лежать в доверительном интервале ($\bar{C} - \varepsilon, \bar{C} + \varepsilon$) с вероятностью $\alpha = 0,99$. Для большей наглядности рассчитаны также относительные погрешности:

$$\delta = \frac{\varepsilon}{C_0} 100\%.$$

Полученные результаты показывают, что относительная погрешность не превосходит 4—5%.

Растворы с малым содержанием хлорида калия целесообразно упаривать и затем проводить осаждение в тех же стандартных условиях. На рис. 3 приведен типичный калибровочный график (по данным 2-й серии опытов). Там же для сравнения нанесена прямая, соответствующая уравнению Александрова (1). Как видно из этого рисунка и таблицы 2, искомые концентрации хлорида калия, рассчитанные по формуле Алек-

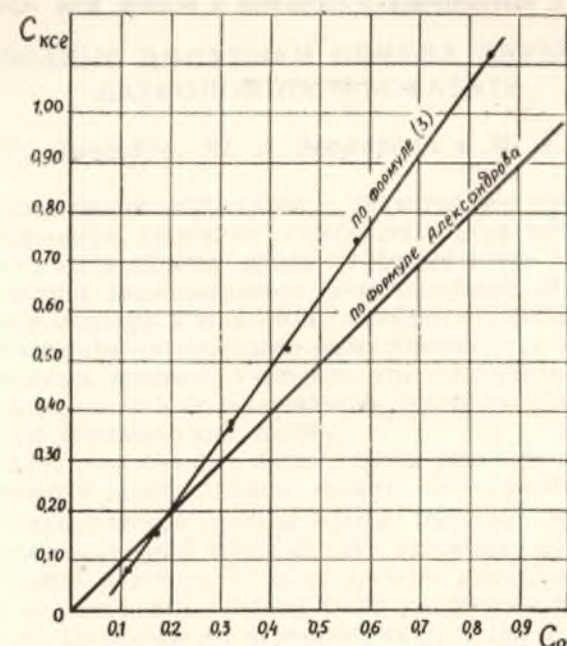


Рис. 3.

сандрова, значительно отличаются от истинных концентраций. Это объясняется систематической ошибкой — непостоянством T , что не учитывается в формуле Александрова (1).

Применение калибровочного графика (или расчетного уравнения) значительно повысило соответствие рассчитанных концентраций C — истинным, т. е. точность анализа. Таким образом, разработанный нами вариант метода с калибровочным графиком дал положительные результаты.

Выводы

1. Подобраны подходящие условия проведения анализа, при которых получают наименьшие погрешности в определении калия.

2. Опытами установлено, что расчетная формула (1) не может дать достаточной для нас точности. Данные о погрешностях, приведенные в литературе, не соответствуют получающимся при практическом использовании метода.

3. С целью увеличения точности определения калия был разработан вариант метода, при котором используется калибровочный график. Результаты опытов показывают, что относительная погрешность определения калия не превышает 4—5%.

Поступила в редакцию 25.XI 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Косман. ЖПХ, 6, № 2, 362 (1933).
2. К. Г. Шипов. Труды Вологодск. с/х инст., вып. 3, 1 (1941).
3. В. Г. Александров. Журн. «Почвоведение», № 12, 749 (1946).
4. И. Н. Антипов-Каратаев и А. М. Мясникова. Труды Ленингр. отд. ВИАУ, вып. 17, 69 (1933).
5. В. Г. Приходько. ЖПХ, 5, № 1, 99 (1932).
6. М. И. Кривенцов. Гидрохимические материалы 15, 1, 32 (1948).
7. А. М. Длин. Математическая статистика в технике. Изд. «Сов. наука», 1949, стр. 74—89.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОБМЕНА ДВУХВАЛЕНТНЫХ
КАТИОНОВ НА Н-ВОФАТИТЕ

А. Т. Давыдов, Ю. А. Морозова и М. Б. Казан

За последнее время опубликовано значительное число работ, посвященных исследованию динамики адсорбции. Среди них, однако, только немногие относятся к обмену ионов. В большинстве случаев при этом были использованы закономерности, установленные при изучении динамики адсорбции молекул в жидкой и газообразной фазах. Процесс обмена ионов рассматривался несколько односторонне, так как о нем судили лишь по выходным кривым. Учитывая это обстоятельство, мы решили приблизить эксперимент к более реальным условиям и исследовать адсорбент послойно в динамической трубке.

Наша задача заключалась в том, чтобы установить общий вид кривых распределения концентрации одного из обменивающихся ионов Ba^{2+} вдоль динамической трубки. Кроме того, нас интересовала зависимость положения средней точки фронта адсорбции от объема, прошедшего сквозь трубку раствора (т. е. от времени прохождения раствора по трубке). Как известно, эти вопросы были разрешены для молекулярной адсорбции Н. А. Шиловым и его учениками [1] и др., а для обмена одновалентных ионов — Е. Н. Гапоном [2].

Интересно было показать пригодность этих выводов и для динамики обмена двухвалентных ионов. Это косвенным образом могло бы свидетельствовать об общности основных закономерностей, лежащих в основе динамики адсорбции одно- и двухвалентных катионов, а следовательно и об общности теоретических предпосылок, могущих быть использованными при выводе законов динамики обмена ионов. Как будет видно из дальнейшего, опыты подтверждают наше предположение.

В данной работе исследовалась динамическая активность Н-вофатита по отношению к двухвалентному катиону Ba^{2+} из растворов хлорида бария, причем в качестве переменной величины был взят объем раствора, а в качестве постоянных — скорость потока и высота поглощающего слоя. Отработанный адсорбент регенерировался 3-процентным раствором соляной кислоты. Полнота регенерации устанавливалась титриметрически по концентрации соляной кислоты до насыщения и после насыщения адсорбента.

Для проведения опытов была изготовлена специальная динамическая трубка (из латуни, длиной 60 см, рис. 1), состоящая из двух трубок, одна из которых вложена в другую. Внутренняя трубка состоит из двенадцати секций, плотно притертых друг к другу, так что проходящий раствор практически не проникал сквозь щели. В каждом опыте трубка загружалась Н-вофатитом определенного веса, пропускались различные объемы 0,01 н. раствора хлорида бария. Проходящий через трубку раствор собирался отдельными порциями по 100 мл в мерные колбы за

определенный промежуток времени. В этих порциях определялась концентрация Н-ионов титриметрическим и электрометрическими методами. Кроме того, в этих же растворах определялась концентрация Ва-ионов. После пропускания определенного объема $BaCl_2$ через трубку вофатит сразу же отмывался водой от избытка Cl -иона, и трубка разбиралась. Содержимое каждой секции отдельными порциями сушилось на воздухе, а затем в отдельных чашках при температуре $40-50^\circ$. Из каждой порции бралась навеска по 5 г, через которые на бюхнеровской воронке пропускался по 1 л 0,5 н. раствор KCl и в пропущенных растворах определялось количество миллиграмм-эквивалентов Ва-иона (для каждого слоя) обычными методами количественного анализа.

В таблице 1 приведены результаты послойного анализа. По данным этой таблицы построены графики на рис. 2. Несмотря на относительно большой разброс точек, можно видеть, что форма кривых распределения Ва-ионов в работающем слое подобна кривым в случае молекулярной адсорбции или обмена одновалентных ионов. Типичной также является кривая первая на рис. 2, соответствующая формированию работающего слоя.

Е. Н. Гапон в одной из своих работ [2] пришел к выводу, что факт параллельного переноса фронта адсорбции, доказанный Н. А. Шиловым [1] для газовой адсорбции, применим и к обмену одновалентных ионов. Наши опыты подтверждают, что эта закономерность применима и для динамики обменной адсорбции двухвалентных ионов. Кривые на рис. 2, характеризующие работу слоя, закономерно перемещаются вдоль трубки, не меняя своей формы.

По Н. А. Шилову время защитного действия:

Рис. 1.

$$\theta = KL - \tau, \quad (1)$$

где: K — коэффициент защитного действия;

τ — потеря времени;

L — расстояние фронта адсорбции от начала трубки.

Е. Н. Гапон показал, что этой формуле аналогична формула зависимости между объемом пропущенного раствора V и положением работающего слоя вдоль трубки:

$$V = \alpha L - \beta, \quad (2)$$

где α — коэффициент, зависящий от константы обмена;

β — величина, зависящая от конфигурации работающего слоя.

С целью проверки количественной приложимости уравнения (2) к нашей системе была поставлена серия опытов. В таблице 2 сведены соответствующие данные, по которым построена кривая на рис. 3.

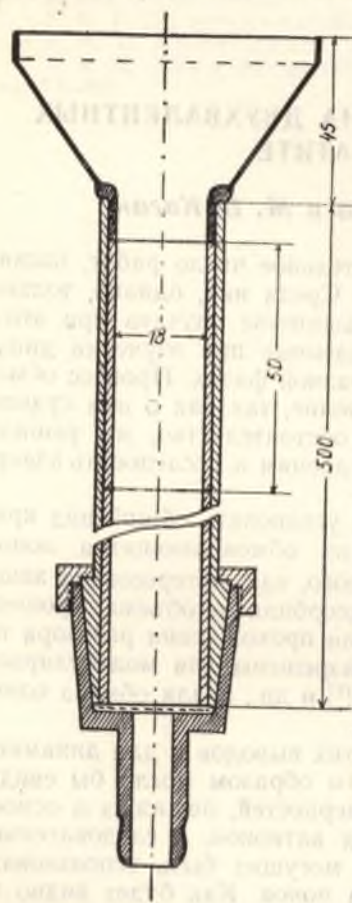


Таблица 1

Результаты послойного анализа адсорбента в зависимости от объема пропущенного 0,01 н. хлорида бария

№ слоя в трубке	Количество вытесненных миллиграмм-эквивалентов Ba^{2+} на 1 г вофатита							
	1 л	2 л	3 л	4 л	5 л	6 л	7 л	8 л
1	1,009	0,977	1,123	1,106	1,113	1,158	1,233	1,242
2	0,473	0,890	1,105	1,090	1,128	1,117	1,165	1,182
3	0,140	0,500	1,905	0,998	1,086	1,060	1,123	1,173
4	1,027	0,255	0,296	0,750	1,019	1,044	1,017	1,140
5	—	—	1,027	0,527	0,970	0,990	1,002	1,079
6	—	—	—	0,250	0,854	0,880	0,980	1,063
7	—	—	—	0,115	0,570	0,761	0,915	1,045
8	—	—	—	—	0,161	0,480	0,880	1,037
9	—	—	—	—	—	0,223	0,690	0,908
10	—	—	—	—	—	0,213	0,291	0,445
11	—	—	—	—	—	0,191	0,216	0,360
12	—	—	—	—	—	0,125	0,172	0,342

Таблица 2

Зависимость положения фронта адсорбции от объема пропущенного раствора

Объем пропущенного 0,01 н. раствора $BaCl_2$ (в л)	Среднее время собирания одной порции (в мин.)	Вес загружаемого Н-вофатита в трубку (в г)	Средняя точка фронта адсорбции (в см)	Объем пропущенного 0,025 н. раствора $CaCl_2$ (в л)	Среднее время собирания одной порции (в мин.)	Вес загружаемого Н-вофатита в трубку (в г)	Средняя точка фронта адсорбции (в см)
1	44	86	7,1	1	49	61	20,5
2	42	88	13,5	1,2	99	47	30,0
3	47	90	15,1	1,5	44	53	36,0
4	49	88	22,1	2	48	47	49,0
5	49	88	31,8	3	41	52	—
6	43	93	36,1	—	—	—	—
7	41	88	43,5	—	—	—	—
8	41	88	46,5	—	—	—	—

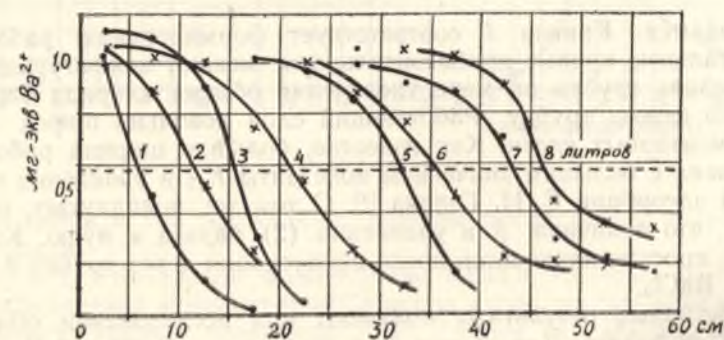


Рис. 2.

Следует отметить, что при фиксации положения фронта адсорбции вдоль трубки возникает необходимость в подборе соответствующих точек на кривых рис. 2 и 4.

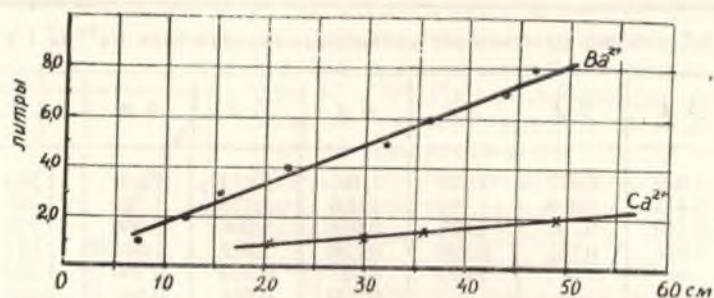


Рис. 3.

В свое время М. М. Дубинин с сотрудниками [3] рассматривал аналогичную проблему регистрации проскока. Однако трудность установления «начала» или «конца» работающего слоя (если учесть к тому же неизбежные погрешности опыта) заставили нас подойти к этому вопросу несколько иначе. Фиксированной точкой на кривых рис. 2 мы избрали точку перегиба — середину того слоя, где концентрация Ba^{2+} в нем достигает половины возможной, определяемой емкостью адсорбента. Из рис. 2 видно, что уравнение Н. А. Шилова и Е. Н. Гапона в общем

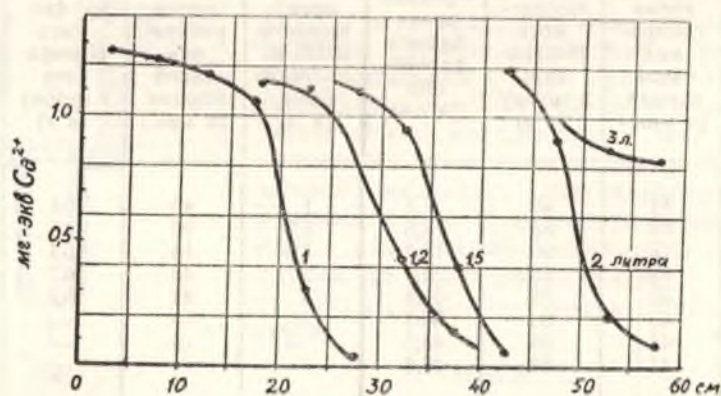


Рис. 4.

оправдываются. Кривая 1 соответствует формированию работающего слоя. Остальные кривые приблизительно не меняют конфигурации и смещаются вдоль трубки по мере увеличения объема хлорида бария, пропущенного сквозь трубку. Работающий слой довольно широк — около 6—8 элементарных слоев. Как известно, большая ширина работающего слоя связана с большим значением константы K_{12} в уравнении изотермы обменной адсорбции Е. Н. Гапона [4]. О том же, повидимому, говорит и тот факт, что величина β в уравнении (2) близка к нулю. Как видно из рис. 1, проскок начинается после пропускания через трубку 8 л 0,01 н. раствора $BaCl_2$.

Аналогичные результаты получены при исследовании обмена Са-иона на Н-вофатите. Для опытов был использован 0,025 и 0,01 н. раствор $CaCl_2$. Динамика адсорбции изучалась в стеклянных трубках (одного

Таблица 3

Результаты послойного анализа адсорбента в зависимости от объема пропущенного 0,025 н. раствора $CaCl_2$

№ слоя в трубке	Количество вытесненных миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} на 1 г вофатита				
	1 л	1,2 л	1,5 л	2 л	3 л
1	1,265	1,294	1,323	1,244	1,302
2	1,215	1,260	1,292	1,260	1,209
3	1,167	1,159	1,229	1,266	1,178
4	1,061	1,126	1,184	1,176	1,147
5	0,304	1,117	1,121	1,144	1,085
6	0,043	1,092	1,084	1,136	1,054
7	0,025	0,437	0,945	1,079	1,023
8	—	0,101	0,402	1,060	0,992
9	—	0,084	0,050	1,119	0,961
10	—	0,076	0,025	0,902	0,903
11	—	0,076	0,025	0,200	0,868
12	—	0,050	0,025	0,100	0,837

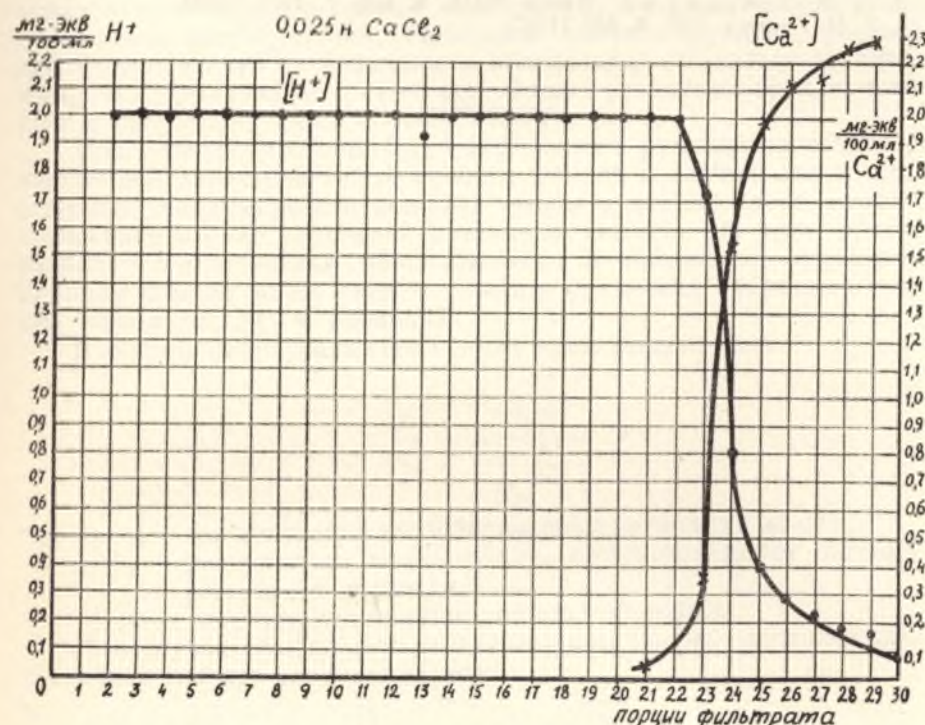


Рис. 5.

диаметра и одной и той же длины), которые после опыта разрезались на равные части.

На рис. 4 для начальной концентрации 0,025 н. Са-ионов приведены кривые распределения концентрации Са-ионов вдоль трубки, а на рис. 3 — прямая, соответствующая уравнению Е. Н. Гапона (2). На рис. 5 — графически представлены результаты анализа фильтрата на содержание водородных ионов и Са-ионов в момент проскока.

Выводы

1. Исследована динамика обменной адсорбции разновалентных ионов (Ba^{2+} и Ca^{2+}) на Н-вофатите. Получены экспериментальным путем кривые распределения концентрации Ва- и Са-ионов вдоль динамической трубки в зависимости от объема пропущенного раствора и хлористых солей.

2. Показано, что форма этих кривых аналогична кривым, получаемым при изучении динамики молекулярной адсорбции и обменной адсорбции одновалентных ионов.

3. Показано, что положение фронта адсорбции (в динамической трубке) линейно зависит от объема пропущенного раствора.

Поступила в редакцию 26.VI 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенский. ЖРФХО, 61, 1107 (1929); М. М. Дубинин. Физико-химические основы адсорбционной техники. ОНТИ, 1935; Н. А. Радимов. ЖОХ, 9, вып. 1, 12 (1939).
2. Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон. ЖПХ, 21, вып. 9, 937 (1948);
3. М. М. Дубинин и С. Явич. ЖПХ, 9, вып. 7, 1911 (1936).
4. Е. Н. Гапон. КЖ, 3, 859 (1937).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ В СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБМЕНА КАТИОНОВ
В СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблиюнок

Обменная адсорбция ионов находит широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

В большинстве случаев обмен ионов проводят между твердой и жидкой фазой в водных растворах. Однако расширение сферы применения обмена ионов в равной мере требует использования смешанных и неводных растворителей. Подбором соответствующих растворителей можно влиять на величину и направление обменных реакций. Поэтому исследование обменной адсорбции в различных средах приобретает в настоящее время особый интерес.

При подборе растворителей необходимо руководствоваться количественной характеристикой ионного обмена в данной среде. Количественные закономерности ионного обмена в водной среде нашли свое выражение в ряде уравнений различных авторов. Из этих уравнений наиболее теоретически обоснованными и правильно отражающими природу обмена ионов следует считать уравнения обменной адсорбции Никольского [1] и Гапона [2].

В общем виде уравнение Гапона представлено так:

$$\frac{a_1}{a_2} = K \frac{C_1 \frac{1}{n}}{C_2 \frac{1}{m}}, \quad (1)$$

где a_1, a_2 — концентрации адсорбированных катионов в мг-экв;
 C_1, C_2 — равновесные концентрации обменивающихся катионов в растворе в мл-молях;
 n, m — валентности обменивающихся катионов.

Для случая обмена двухвалентного катиона на одновалентный это уравнение примет следующий вид:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{K}{a_m} \frac{\sqrt{\frac{a}{2}}}{100C_0 - a} \quad (2)$$

где a — количество иона в мг-экв, десорбированного из 10 г адсорбента;

C_0 — начальная концентрация адсорбированного иона в мл-молях на 1 мл;

Q_m — максимальная адсорбция;

K — константа обмена.

Таким образом, мы имеем уравнение (2) прямой, свободный член которого — отрезок, отсекаемый на ординате, — представляет собой величину, обратную максимальной адсорбции. Пользуясь этим уравнением, мы не только находим значение постоянной K , характеризующей величину обмена, но и максимальную адсорбцию. Сопоставляя значение максимальной адсорбции с общей емкостью поглощения, можно делать заключение об однородности поверхности.

Никольский [1] характеризует равновесное состояние при обмене разновалентных катионов следующим уравнением:

$$\frac{a_1 \frac{1}{n}}{a_2 \frac{1}{m}} = K \frac{C_1 \frac{1}{n}}{C_2 \frac{1}{m}} \quad (3)$$

где a_1, a_2 — количество адсорбированных катионов в *мл-молях*;
 C_1, C_2 — равновесные концентрации катионов в растворе в *мл-молях*;

n, m — валентности обменивающихся ионов;

K — константа обмена.

Исследование Б. Н. Никольским проводилось таким образом: приготавливались два различных раствора соли одинаковой ионной силы, которые смешивались в различных пропорциях. Отдельные навески адсорбента обрабатывались этими смесями до полного насыщения, т. е. до тех пор, пока концентрации солей исходного раствора оставались постоянными. Эти концентрации являлись равновесными. Количество поглощенных катионов определялось вытеснением их раствором другой соли.

Наша постановка опыта несколько отлична от рекомендуемой и проводимой Б. Н. Никольским и его сотрудниками. Приближая методику эксперимента к практике использования метода обменной адсорбции, мы проводим не одновременное насыщение адсорбента двумя различными катионами с последующим вытеснением их третьим, а обмен катиона из адсорбента на катион из раствора. Таким образом, мы экспериментально определяем количество десорбированного катиона и считаем его, исходя из эквивалентности обмена, равным количеству адсорбированного катиона. Количество второго катиона в адсорбенте определяем по разности между величиной максимальной адсорбции и количеством десорбированного иона. При нашей постановке опыта для случая обмена двухвалентного катиона адсорбента на одновалентный катион из раствора уравнение Никольского [1] примет следующий вид:

$$\frac{\sqrt{\frac{a_m - a}{2}}}{a} = K \frac{\sqrt{C_1}}{C_2}, \quad (4)$$

где a_m — максимальная адсорбция в *мг-экв* на 10 г адсорбента;

a — количество десорбированного иона в *мг-экв* на 10 г адсорбента;

$\frac{a_m - a}{2}$ — равновесное количество *мл-молей* двухвалентного катиона на поверхности 10 г адсорбента, C_1 и C_2 — равновесные концентрации обменивающихся катионов в *мл-молях* на 100 *мл*.

Это уравнение является уравнением прямой, проходящей через

начало координат, где $y = \frac{\sqrt{\frac{a_m - a}{2}}}{a}$, а $x = \frac{\sqrt{C_1}}{C_2}$. Однако отсутствие величины максимальной адсорбции a_m лишает нас возможности использовать это уравнение и в таком виде. Для определения максимальной адсорбции из экспериментальных данных мы преобразовали уравнение (4) следующим образом:

$$\frac{\sqrt{\frac{a_m - a}{2}}}{a} = K \frac{\sqrt{C_1}}{C_2}; \quad \frac{a_m - a}{2} = K^2 a^2 \frac{C_1}{C_2}; \quad C_1 = \frac{a}{2}; \quad C_2 = 100C_0 - a;$$

$$a = a_m - K^2 a \left(\frac{a}{100C_0 - a} \right)^2 * \quad (5)$$

где a — количество *мг-экв* двухвалентного катиона, десорбированного из 10 г адсорбента, равное количеству адсорбированного одновалентного катиона;

a_m — максимальная адсорбция в *мг-экв* на 10 г адсорбента;

C_0 — начальная концентрация одновалентного катиона в *мл-молях* на 1 *мл*;

K — постоянная обмена.

Как видно, полученное уравнение (5) представляет собой уравнение прямой, где a_m — отрезок, отсекаемый прямой на ординате. Пользуясь этим уравнением, мы находим из экспериментальных данных не только постоянную обмена, но и значение максимальной адсорбции.

В настоящей работе нами проверена приложимость преобразованного уравнения Никольского [1] и уравнения Гапона [2] к обменным реакциям в смешанных средах; сопоставлены данные обмена разновалентных ионов в различных спирто-водных и в водных средах.

Экспериментальная часть

Изучался обмен катионов Ca^{2+} , а также Ba^{2+} на Na^+ и K^+ на глауконите в воде и в спирто-водных смесях, содержащих 30, 50 и 70 весовых процентов спирта.

Исследовалась зависимость величины обмена от концентрации вытесняющего катиона в растворе и от состава среды.

Методика проведения работы в основном указана в статье Давыдова и Лисовиной [3]. В силу специфичности исследования нами были внесены в методику некоторые изменения.

Для исследования приготавливались растворы солей $NaCl$ и KCl различных концентраций в воде и в спирто-водных смесях. 5 г адсорбента заливались 50 *мл* раствора и оставались на 48 часов, при этом часто встряхивались; затем в течение 2 часов содержимое выдерживалось в термостате при температуре 25°C. Отстоявшийся прозрачный равновесный раствор отбирался пипеткой (в термостате) и в нем определялось количество десорбированного катиона.

* Мы получаем уравнение типа $y = m - nx$, где $y = a$, $m = a_m$, $n = k^2$,
 $x = a \left(\frac{a}{100C_0 - a} \right)^2$.

Экспериментальные и расчетные данные приведены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1—6.

Вероятная погрешность определения составляет 0,04 мг-экв. Значения y , a_m и K подсчитаны по методу наименьших квадратов.

Таблица 1

Глауконит — Ca + NaCl. Расчет изотермы уравнения Гапона

C_0 — начальная концентрация NaCl в растворе (в н.)	В воде			В спирто-водной среде, содержащей 50 весовых процентов спирта		
	a — количество мг-экв Ca^{2+} , десорбированного из 10 г адсорбента	$x = \sqrt{\frac{a}{100C_0 - a}}$	$y = \frac{1}{a}$	a — количество мг-экв Ca^{2+} , десорбированного из 10 г адсорбента	$x = \sqrt{\frac{a}{100C_0 - a}}$	$y = \frac{1}{a}$
0,025	—	—	—	0,51	0,2538	1,96
0,050	0,70	1,1376	1,44	0,79	0,1493	1,25
0,075	0,88	0,1002	1,11	1,03	0,1109	0,99
0,100	1,06	0,0814	0,95	1,22	0,0890	0,84
0,150	1,30	0,0589	0,76	1,49	0,0639	0,67
0,200	1,54	0,0475	0,66	1,72	0,0507	0,57
0,250	1,69	0,0394	0,59	1,89	0,0421	0,52
	Средняя квадратичная ошибка $\sigma = 0,02$ $a_m = 3,98 \pm 0,44$ $K = 34,4 \pm 5,2$			Средняя квадратичная ошибка $\sigma = 0,02$ $a_m = 4,31 \pm 0,25$ $K = 29,4 \pm 2,2$		

Таблица 2

Глауконит — Ca + NaCl. Расчет изотермы преобразованного уравнения Никольского

C_0 — начальная концентрация NaCl в растворе (в н.)	В воде			В спирто-водной среде, содержащей 50 весовых процентов спирта		
	a — количество мг-экв Ca^{2+} , десорбированного из 10 г адсорбента	$x = a \left(\frac{a}{100C_0 - a} \right)^2$	$y = a$	a — количество мг-экв Ca^{2+} , десорбированного из 10 г адсорбента	$x = a \left(\frac{a}{100C_0 - a} \right)^2$	$y = a$
0,025	—	—	—	0,51	0,03350	0,49
0,050	0,70	0,01855	0,64	0,79	0,02780	0,87
0,075	0,88	0,01554	0,96	1,03	0,02610	0,99
0,100	1,06	0,01491	1,03	1,22	0,02357	1,16
0,150	1,30	0,01171	1,37	1,49	0,01813	1,52
0,200	1,54	0,01071	1,47	1,72	0,01522	1,71
0,250	1,69	0,00888	1,67	1,89	0,01264	1,89
	Средняя квадратичная ошибка $\sigma = 0,06$ $a_m = 2,61 \pm 0,23$ $K = 10,3 \pm 0,7$			Средняя квадратичная ошибка $\sigma = 0,04$ $a_m = 2,73 \pm 0,12$ $K = 8,17 \pm 0,23$		

Если количественные закономерности обмена в водной среде можно считать до некоторой степени изученными, то для неводных растворов этот вопрос является новым и совершенно неисследованным.

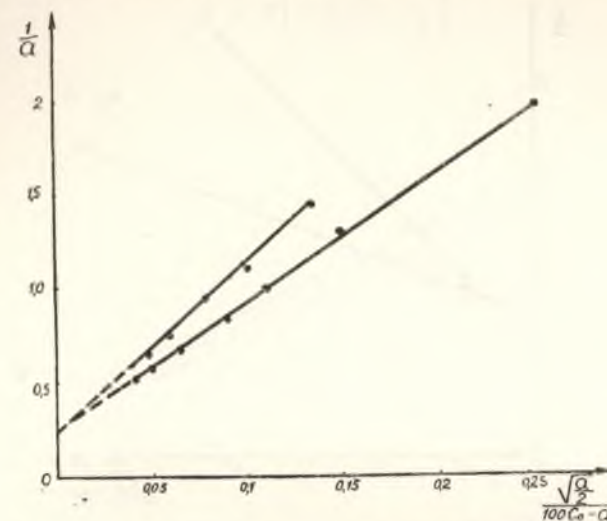


Рис. 1. Изотерма уравнения Гапона. Глауконит:—Ca + NaCl. 1—вода: $a_m = 3,98 \pm 0,44$
 $K = 34,4 \pm 5,2$. Средняя квадратичная ошибка 0,02. 2—50% спирта: $a_m = 4,31 \pm 0,25$;
 $K = 29,4 \pm 2,2$. Средняя квадратичная ошибка 0,02.

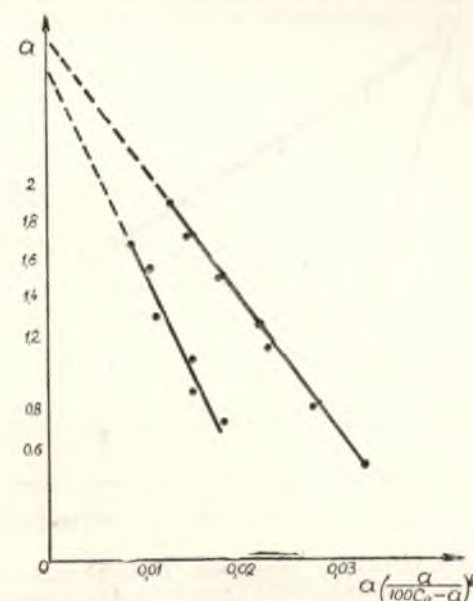


Рис. 2. Изотерма преобразованного уравнения Никольского. Глауконит:—Ca + NaCl
1—вода: $a_m = 2,61 \pm 0,23$; $K = 10,2 \pm 0,7$. Средняя квадратичная ошибка 0,03. 2—50% спирта: $a_m = 2,73 \pm 0,12$; $K = 8,17 \pm 0,23$. Средняя квадратичная ошибка 0,04.

Изучая обмен катионов в спирто-водных средах, мы нашли качественное подобие его с обменом в водной среде. Это дало нам основание сделать предположение о наличии подобия и в количественных

закономерностях в различных средах, т. е. о приложимости уравнений, отображающих закономерности обмена в водной среде к обмену катионов в смешанных средах.

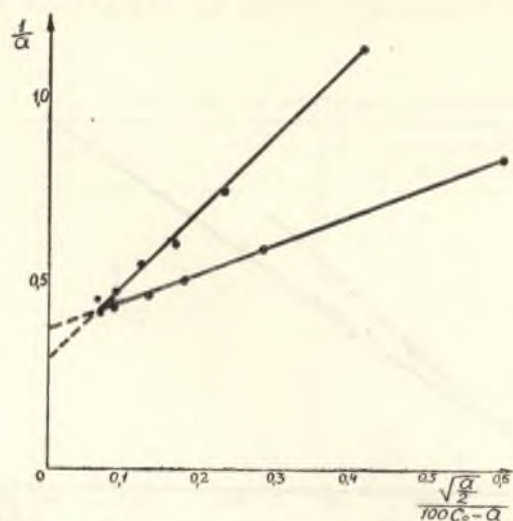


Рис. 3. Изотерма уравнения Гапона. Глауконит:—Ca + KCl. 1—вода: $a_m = 3,23 \pm 0,10$; $K = 6,40 \pm 0,43$. Средняя квадратичная ошибка 0,02. 2—50% спирта: $a_m = 2,73 \pm 0,03$; $K = 2,13 \pm 0,13$. Средняя квадратичная ошибка 0,01.

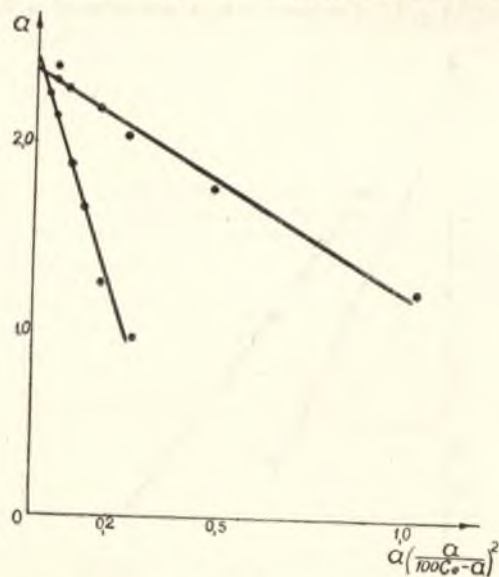


Рис. 4. Изотерма преобразованного уравнения Никольского. Глауконит Ca + KCl. 1—вода: $a_m = 2,44 \pm 0,02$; $K = 2,43 \pm 0,03$. Средняя квадратичная ошибка 0,02. 2—50% спирта: $a_m = 2,36 \pm 0,04$; $K = 1,09 \pm 0,1$. Средняя квадратичная ошибка 0,07.

Уравнение Никольского [1] в том виде, в каком оно было предложено автором, не дает возможности рассчитать из экспериментальных данных величину максимальной адсорбции, значение которой очень существенно для количественной характеристики адсорбента. Пользуясь уравнением Никольского в преобразованном нами виде, легко осуществить этот расчет на основании экспериментальных данных.

Недостатком полученного преобразованного уравнения является большая расчетная погрешность при нахождении значений

$$x = a \left(\frac{a}{100C_0 - a} \right)^2.$$

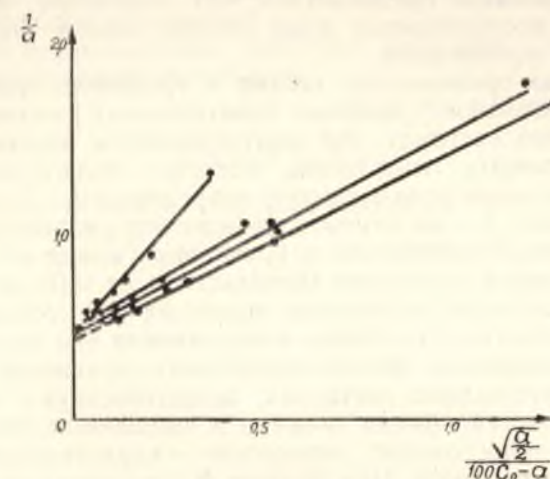


Рис. 5. Изотерма уравнения Гапона. Глауконит:—Ba + KCl. 1—вода: $a_m = 2,23 \pm 0,05$; $K = 5,15 \pm 0,32$. Средняя квадратичная ошибка 0,02. 2—30% спирта: $a_m = 2,09 \pm 0,03$; $K = 2,40 \pm 0,15$. Средняя квадратичная ошибка 0,01. 3—50% спирта: $a_m = 2,21 \pm 0,12$; $K = 2,36 \pm 0,24$. Средняя квадратичная ошибка 0,05. 4—70% спирта: $a_m = 2,33 \pm 0,13$; $K = 2,28 \pm 0,26$. Средняя квадратичная ошибка 0,04.

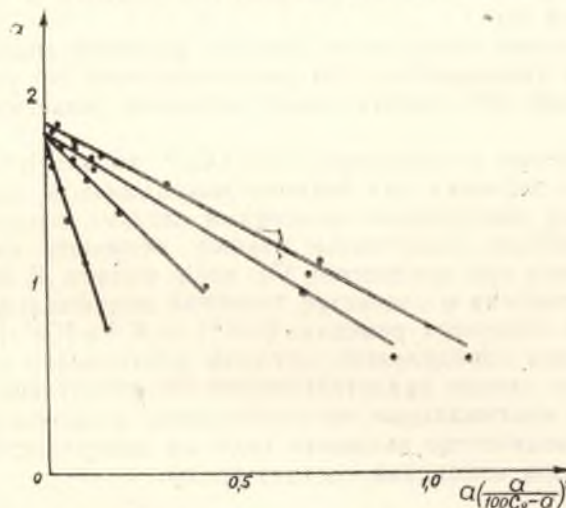


Рис. 6. Изотерма преобразованного уравнения Никольского. Глауконит:—Ba + KCl. 1—вода: $a_m = 1,83 \pm 0,02$; $K = 2,64 \pm 0,06$. Средняя квадратичная ошибка 0,02. 2—30% спирта: $a_m = 1,81 \pm 0,01$; $K = 1,45 \pm 0,04$. Средняя квадратичная ошибка 0,02. 3—50% спирта: $a_m = 1,82 \pm 0,05$; $K = 1,14 \pm 0,06$. Средняя квадратичная ошибка 0,08. 4—70% спирта: $a_m = 1,87 \pm 0,06$; $K = 1,05 \pm 0,05$. Средняя квадратичная ошибка 0,06.

При проведении исследований мы пользовались растворами различной ионной силы. Сохранение постоянства ионной силы необходимо в тех случаях, когда оно обеспечивает постоянство коэффициентов активности, т. е. при очень малых концентрациях обмени-

вающихся катионов. При работе же с концентрациями, которыми обычно пользуются в практике, сохранение постоянства ионной силы лишено смысла, так как оно не обеспечивает постоянства коэффициентов активности.

Малые погрешности полученных значений K — постоянной равновесия — дает основание предполагать, что отношение коэффициентов активности при исследованных нами концентрациях сохраняет удовлетворительное постоянство.

Как видно из приведенных таблиц и графиков, уравнение Гапона [2] и преобразованное уравнение Никольского [1] вполне приложимы к обмену в наших системах. Это подтверждается малыми значениями средних квадратичных отклонений, которые полностью могут быть отнесены за счет экспериментальных погрешностей. Среднее квадратичное отклонение u — экспериментального от рассчитанного по наименьшим квадратам колеблется в уравнении Гапона от 0,01 до 0,05, а в преобразованном уравнении Никольского от 0,02 до 0,08.

В водных растворах в широких пределах рН соблюдается эквивалентность и обратимость обмена и подчинение его закону действующих масс. Приложимость физико-химических уравнений к обменным реакциям в спирто-водных растворах свидетельствуют о сохранении этих закономерностей обмена также и в смешанных средах.

Значение K — постоянной равновесия — характеризует эффективность обменного процесса. Чем больше K , тем меньшей степени проходит обменная реакция.

Согласно полученным данным, энергия обмена $[Ca^{2+}]$ на K^+ значительно больше, чем энергия обмена $[Ca^{2+}]$ на Na^+ . Так как энергия поглощения Ca^{2+} остается постоянной для обеих обменных реакций, можно предположить, что энергия поглощения K^+ больше энергии поглощения Na^+ .

При увеличении содержания спирта в растворе значение постоянной равновесия уменьшается, что свидетельствует об увеличении обмена. Добавление 50% спирта вдвое уменьшает значение постоянной равновесия.

При вытеснении поглощенного иона Ca^{2+} ионами K^+ и Na^+ мы получили близкие значения для величин максимальной адсорбции. Расхождение между найденными значениями следует объяснить экспериментальной ошибкой. Полученные равные величины емкости поглощения глауконита при вытеснении Ca -иона ионами K и Na подтверждают предположения о равенстве значений максимальной адсорбции глауконита при обменных реакциях $[Ca^{2+}] + K^+$ и $[Ca^{2+}] + Na^+$. Емкости поглощения определялись методом длительного промывания.

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии влияния состава среды на максимальные поглотительные возможности адсорбента. Очевидно, количество активных мест на поверхности адсорбента не изменяется при изменении состава среды.

Выводы

1. Изучен обмен катионов Ca^{2+} и Va^{2+} на Na^+ и K^+ на глауконите в воде и в спирто-водных растворах, содержащих 30, 50 и 70 весовых процентов спирта.

2. Показана вполне удовлетворительная приложимость уравнений обменной адсорбции Б. Н. Никольского в преобразованном виде и Е. Н. Гапона к обмену разновалентных катионов в спирто-водных средах.

3. Показана возможность использования уравнения Никольского в преобразованном виде для исследования катионного обмена с методикой эксперимента более упрощенной, чем им рекомендуемая.

4. Сопоставление значений постоянных обмена в воде и в спирто-водных растворах свидетельствует о смещении равновесия в сторону вытеснения двухвалентных катионов с введением растворителя с малой диэлектрической постоянной.

5. Во всех исследованных системах получены равные значения величины максимальной адсорбции.

Поступила в редакцию 1.X 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. УХ, 8, 1535 (1939).
2. Е. Н. Гапон. ЖОХ, 3, 145, (1933).
3. А. Т. Давыдов и Г. М. Лисовина. КЖ, 11, 308 (1949).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ В СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

2. ОБМЕН РАЗНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ НА ГЛАУКОНИТЕ
В ДИОКСАНО-ВОДНОЙ СРЕДЕ*А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблинок*

Для исследования влияния диэлектрической постоянной растворителя на величину и характер катионного обмена могут быть широко использованы диоксано-водные смеси. Диоксан является малополярным растворителем; он смешивается с водой во всех отношениях и образует смеси, сравнительно хорошо растворяющие минеральные соли. Для обобщения данных по обмену катионов в смешанных растворителях интересно было сопоставить результаты, полученные из спирто-водных смесей, с результатами исследования в диоксано-водных смесях.

Изучая закономерности обмена катионов в неводных средах, мы в данной работе считали необходимым проверить приложимость уравнений Никольского [1], преобразованного нами

$$a = a_m - K^2 a \left(\frac{a}{100 C_0 - a} \right)^2$$

и Гапона [2]

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{K}{a_m} \frac{\sqrt{\frac{a}{2}}}{100 C_0 - a} *$$

Экспериментальная часть

Исследовался обмен Ba^{2+} на Na^+ на глауконите в диоксано-водном растворе, содержащем 70 весовых процентов диоксана. Диоксан, которым мы пользовались, предварительно очищался от сопутствующих примесей по той же методике, что и в работах Меженного [3]. Приготовленный нами растворитель замерзал при температуре $-0,7^\circ\text{C}$, которая соответствовала температуре замерзания диоксано-водной смеси, содержащей 70 весовых процентов диоксана. Точность состава контролировалась и корректировалась с помощью метода криоскопии [4].

В приготовленном растворителе изучался обмен Ba^{2+} на Na^+ на глауконите; работа проводилась по нашей методике, описанной в предыдущих статьях. Экспериментальные и расчетные данные приведены на рисунках 1, 2. Количество миллиграмм-эквивалентов Ba^{2+} , десорбированного из 10 г адсорбента, определялось с вероятной погрешно-

* Подробный разбор уравнений см. предыдущую нашу статью в этом же томе.

стью в 0,04 мг-экв. Значения y , a_m и K подсчитывались по методу наименьших квадратов. Средние ошибки их определены по известной формуле:

$$\mu = \sqrt{\frac{\sum \Delta_i^2 g_i}{n(n-1)}}$$

Как видно из полученных данных, оба уравнения вполне приложимы к катионному обмену в диоксано-водной среде.

Результаты исследования можно сравнить с данными работы Давыдова и Гуревич [5], проведенной ими в водной среде. На основании этих данных нами были подсчитаны по уравнению Гапона и преобразованному уравнению Никольского значения максимальной адсорбции и константы обмена. Под-

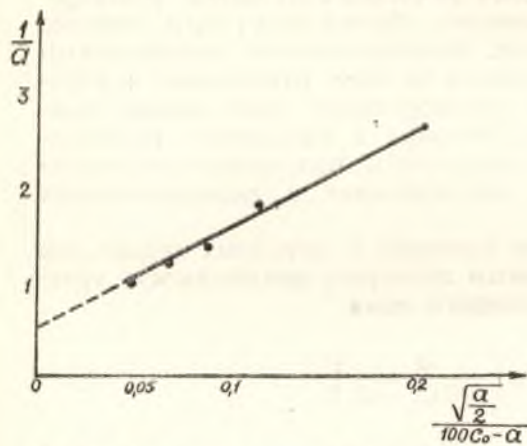


Рис. 1. Изотерма уравнения Гапона. Глауконит:—Ba + NaCl. В диоксано-водном растворе, содержащем 70 весовых процентов диоксана; $a_m = 2,25 \pm 0,29$; $K = 24,2 \pm 4,4$; средняя квадратичная ошибка 0,02.

считанные значения постоянных в этих уравнениях для водной среды сопоставлены с полученными из диоксано-водного растворителя (табл. 1).

Таблица 1

В воде *				В диоксано-водном растворителе, содержащем 70 весовых процентов диоксана			
постоянные, рассчитанные по уравнению Гапона		постоянные, рассчитанные по уравнению типа Никольского		постоянные, рассчитанные по уравнению Гапона		постоянные, рассчитанные по уравнению типа Никольского	
a_m	K	a_m	K	a_m	K	a_m	K
2,95	40,03	2,14	14,70	2,25	24,16	1,49	9,70

* Данные подсчитаны по работе А. Т. Давыдова и Р. З. Гуревич.

Значение максимальной адсорбции, полученное нами, несколько отлично от сообщенного в работе Давыдова и Гуревич, так как исследования проводились на различных глауконитах. В настоящей работе мы пользовались воскресенским глауконитом, исследования же в водной среде проводились на глауконите саратовского месторождения.

Сопоставления постоянных равновесия обмена в водной и диоксано-водной средах подтверждают выводы, сделанные нами в прежней работе с том что с увеличением в смеси растворителей содержания компонента с малой диэлектрической постоянной величина обмена увеличивается.

Сравнивая значения постоянных равновесия, полученные в различных средах при обмене $[Ba^{2+}]$ и $[Ca^{2+}]$ на K^+ и Na^+ (табл. 2), необходимо отметить следующее:

Таблица 2

Состав растворителя	Значение K — постоянной равновесия	
	по уравнению Гапона	по преобразованному уравнению Никольского
Глауконит: Са + NaCl		
Вода	$34,4 \pm 5,2$	$10,3 \pm 0,7$
50% спирта	$29,4 \pm 2,2$	$8,17 \pm 0,23$
Глауконит: Са + KCl		
Вода	$6,40 \pm 0,43$	$2,43 \pm 0,03$
50% спирта	$2,13 \pm 0,13$	$1,09 \pm 0,10$
Глауконит: Ва + KCl		
Вода	$5,15 \pm 0,32$	$2,64 \pm 0,06$
30% спирта	$2,40 \pm 0,15$	$1,45 \pm 0,04$
50% спирта	$2,36 \pm 0,24$	$1,14 \pm 0,06$
70% спирта	$2,28 \pm 0,26$	$1,05 \pm 0,05$
Глауконит: Ва + NaCl		
70% диоксана	$24,20 \pm 4,4$	$9,70 \pm 0,26$

1. При вытеснении Ca^{2+} и Ba^{2+} одним и тем же ионом полученные постоянные равновесия близки по своим значениям в одинаковых средах. Расхождения между ними могут быть полностью отнесены за счет ошибок эксперимента. Равные значения постоянных равновесия свидетельствуют об одинаковой энергии связи Ba^{2+} и Ca^{2+} с поверхностью адсорбента.

2. Большое расхождение в значениях постоянных равновесия при обмене двухвалентного катиона на K^+ и на Na^+ свидетельствует о большой разнице в значениях энергии поглощения K^+ и Na^+ . Следует предположить, что энергия поглощения K^+ значительно больше, чем Na^+ . Разница эта увеличивается с увеличением содержания органического растворителя в смеси (спирта, диоксана), т. е. с уменьшением диэлектрической постоянной среды.

3. При увеличении содержания в растворе спирта, диоксана, т. е. с понижением диэлектрической постоянной смеси значение постоянной равновесия сильно понижается — значительно увеличивается эффективность обмена.

Величина максимальной адсорбции глауконита при обмене Ba^{2+} и Na^+ в диоксано-водной среде по своему значению равна максимальной адсорбции, полученной для обмена Ba^{2+} на K^+ в воде и в спирто-водных растворах (табл. 3).

Таблица 3

Состав растворителя	Значение a_m — максимальной адсорбции	
	по уравнению Гапона	по преобразованному уравнению Никольского
Глауконит: $Ba + KCl$		
Вода	2,33 ± 0,05	1,83 ± 0,02
30% спирта	2,09 ± 0,03	1,81 ± 0,01
50% спирта	2,21 ± 0,12	1,82 ± 0,05
70% спирта	2,33 ± 0,13	1,87 ± 0,06
Глауконит: $Ba + NaCl$		
70% диоксана	2,25 ± 0,29	1,49 ± 0,20

Это подтверждает ранее высказанное предположение о том, что значения максимальной адсорбции при вытеснении K^+ и Na^+ равнозначны и не зависят от состава растворителя, в котором протекает обмен.

Значение максимальной адсорбции, полученное вытеснением Ca^{2+} больше, чем значение ее, определенное вытеснением Ba^{2+} . Следует предположить, что Ca^{2+} поглощается адсорбентом значительно больше, чем Ba^{2+} . Это подтверждается данными по емкости поглощения. Емкость поглощения, определенная вытеснением Ca^{2+} , равна 43 мг-экв. на 100 г адсорбента; емкость по Ba^{2+} равна 23 мг-экв. на 100 г адсорбента. Емкости поглощения определялись методом длительного промывания. Возможно, что Ca^{2+} поглощается адсорбентом в большей мере потому, что ионный радиус его меньше, чем ионный радиус Ba^{2+} .

Полученные величины емкости поглощения полностью совпадают со значениями максимальной адсорбции, определенными по уравнению изотермы Е. Н. Гапона.

Выводы

1. Исследован обмен на глауконите ионов Ba^{2+} на Na^{2+} в диоксано-водной смеси, содержащей 70 весовых процентов диоксана.

2. Показано, что обмен в различных растворителях подчиняется одним и тем же количественным закономерностям. Уравнение обмена Е. Н. Гапона и преобразованное нами уравнение Б. П. Никольского в равной степени применимы к катионному обмену в различных средах.

3. Полученные изменения постоянных обмена с изменением состава растворителя свидетельствуют о значительном влиянии среды на величину обмена. Результаты исследования показывают, что эффективность обмена увеличивается с уменьшением диэлектрической постоянной среды.

4. Найденные величины максимальной адсорбции в различных растворителях очень близки по своему значению. Это позволяет нам предполагать, что изменение диэлектрической постоянной среды не влияет на величину максимальной адсорбции.

5. Значения максимальной адсорбции, полученные из уравнения Гапона, полностью совпадают с величинами емкости поглощения. Несколько заниженные значения получены из уравнения типа Никольского.

Поступила в редакцию 1/X 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. УХ, 8, 1535 (1939).
2. Е. Н. Гапон. ЖОХ, 3, 145 (1933).
3. Я. Ф. Меженный ЖОХ, 16, 447 (1946).
4. Novotka, R. A. Schaefer and Dreisbach. J. of the Am. Ch. Soc., 58, 2265, (1936).
5. А. Т. Давыдов и Р. З. Гуревич. Ученые зап. Харьк. ун-в., XXIII, 69 (1946).

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО
ВОЛКОНСКОИТА

А. Т. Давыдов и Э. Ш. Речина

В настоящее время синтетические иониты органического происхождения, имеющие ценные адсорбционные свойства, с успехом заменяют минеральные поглотители. Однако среди ряда минеральных адсорбентов, как, например, глауконит, бентонит, пермутиты и др., являющиеся по своему составу алюмосиликатами, встречается и волконскоит, который принадлежит к хромосиликатам и которому присущи адсорбционные свойства, выгодно отличающие его от перечисленных минералов.

В отличие от алюмосиликатов, волконскоит характеризуется большей устойчивостью при температурных изменениях, а также при воздействии на него кислот. Он является почти единственным минеральным ионитом, который может принимать форму как натрий-катионита, так и Н-катионита, что имеет некоторое практическое значение. Недостаточно широкое распространение его в практике объясняется, вероятно, тем, что кроме применения его в качестве адсорбента, он широко используется в виде очень ценной краски зеленого цвета, а также идет на изготовление художественных эмалей. Некоторые более подробные данные о природном волконскоите приведены в ранее опубликованной работе одного из нас [1].

Учитывая весьма ценные свойства природного волконскоита — его высокую емкость поглощения, механическую прочность и устойчивость при повышенных температурах, — приобретающие в отдельных случаях большое практическое значение и выгодно отличающие его от ионных обменников органического происхождения, мы решили изучить возможность получения искусственного волконскоита, которому были бы присущи все характерные признаки природного волконскоита. Интересующие нас сведения о пригодности волконскоита, т. е. его адсорбционной способности, в литературе представлены очень слабо, а работы, в которых освещалась бы методика получения искусственного волконскоита, почти совершенно отсутствуют.

В одной из работ [2] приведены весьма скудные сведения о возможности получения искусственного волконскоита, однако условия синтеза не указаны. Поэтому необходимо было найти оптимальные условия (концентрацию, температуру) образования геля. Для выполнения поставленной задачи была проведена серия опытов с различными соотношениями реагирующих компонентов, а именно: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2SiO_3 . Первые опыты по определению оптимальных соотношений проводились при температуре 20°C . Критерием оптимальных соотношений реагирующих компонентов мы считали такую емкость поглощения полученного волконскоита, которая была бы равна или же превышала емкость поглощения природного волконскоита.

Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Температура 20°C

№ п. п.	Na ₂ SiO ₃	Cr(NO ₃) ₃	Емкость поглощения мг-экв Са на 100 г адсорбента
1	1 часть	1 часть	65,3
2	1 часть	1,5 части	25,2
3	1 часть	2 части	не адсорбировал

Как видно из данных таблицы 1, результаты, полученные при температуре 20°C, удовлетворительными считаться не могут, так как емкость поглощения искусственных образцов не достигает величины ее для природного волконскоита. Емкость поглощения природного волконскоита по кальцию, определенная методом длительного промывания, равна 102 мг-экв на 100 г адсорбента.

Сохраняя указанные соотношения реагирующих компонентов, мы провели такие же опыты при температуре 50°C и при соотношении реагирующих компонентов 1:1 получили емкость поглощения равную 69 мг-экв.

Такие же опыты были проведены при температуре 100°C. Результаты их приведены в таблице 2.

Таблица 2

Температура 100°C

№ п. п.	Na ₂ SiO ₃	Cr(NO ₃) ₃	Емкость поглощения в мг-экв на 100 г адсорбента
1	4 части	1 часть	58
2	6 частей	1 часть	60
3	1 часть	1 часть	104
4	1 часть	1,5 части	57,5
5	1 часть	2 части	не адсорбировал

Данные таблицы 2 показывают, что в качестве оптимальной температуры следует принять 100°C при соотношении реагирующих компонентов 1:1. По данным В. В. Александрова [2] волконскоит, кроме хрома и кремневой кислоты, содержит также алюминий, железо, кальций, магний и др., причем хромосиликат представляет собой продукт первоначального образования, а остальные катионы вошли в состав этого минерала либо благодаря адсорбированию окислов, либо благодаря образованию соединений. Исходя из этого замечания, а также из рассмотрения данных анализов различных образцов волконскоита, можно легко сделать вывод, что природный волконскоит не имеет определенной химической формулы и что состав его меняется в довольно широких пределах. При синтезе искусственного волконскоита мы стремились приблизить состав полученного образца к примерному составу естественного волконскоита, которым мы располагали. В нашей лаборатории изучались свойства образца волконскоита, который имел примерно следующий состав:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
39,8%	0,9%	15,8%	4,8%	3,01%

Изучив условия образования гелей из двух компонентов и исследовав их адсорбционную способность, мы перешли к синтезу искусственного

волконскоита, в котором бы участвовали указанные выше катионы (Fe, Al).

Сохраняя найденные нами оптимальные условия образования геля из двух реагентов, мы прибавляли к нему поочередно различные количества солей железа и алюминия. В результате было установлено, что если к полученному соотношению компонентов прибавить 0,1 часть Al(NO₃)₃ и 0,04 части FeCl₃, то емкость поглощения по кальцию полученного геля возрастала до 123 мг-экв, что выше емкости природного волконскоита на 21 мг-экв. Химический состав исследуемого образца следующий:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
58,12	4,7	5,44	0,48

Изучая адсорбционные свойства полученного нами искусственного волконскоита, мы не только исследовали его способность поглощать металлические катионы, но и возможность обмена их на ион водорода, который успешно снова обменивался на другие катионы. Это весьма ценное свойство позволяет нам этот адсорбент рассматривать как Н-катионит.

С целью более глубокого сравнения нашего образца с естественным волконскоитом было проведено термическое, рентгеноскопическое и микроскопическое исследование его. Для получения термических данных образца (искусственный и естественный) помещались в муфельную печь, где подвергались обжигу в течение одного часа при температурах от 500 до 1100°C. Как выяснилось, при обжиге оба образца волконскоита ведут себя совершенно аналогично. В пределах температур от 500 до 800°C происходит окисление 3-валентного хрома в 6-валентный, при этом образцы изменяют окраску. Более желтым оказался искусственный волконскоит, а естественный был более темным, так как в составе его было двухвалентное железо, которое окислялось одновременно с хромом. При температуре от 800 до 1100°C хром снова восстанавливался в 3-валентный. При этом искусственный волконскоит становился яркозеленого цвета, а естественный оставался затемненным в силу, очевидно, побочных явлений, так как реакции на CrO₄²⁻ не давал.

Сводные данные о термических исследованиях искусственного и естественного волконскоита приводим в таблице 3.

Таблица 3

Температура (в °C)	Волконскоит естественный	Волконскоит искусственный	Процент CrO ₄ ²⁻ в естественном обожженном волконскоите	Процент CrO ₄ ²⁻ в искусственном обожженном волконскоите
500	Черный, дает реакцию на CrO ₄ ²⁻	Грязножелтый	1,95	7,85
600	—	Желтый, напоминающий цвет Na ₂ CrO ₄	—	11,71
700	—	Желтый с зеленоватым оттенком	—	11,03
800	Черный, дает реакцию на CrO ₄ ²⁻	Желтый с зеленоватым оттенком	2,71	8,5
900	—	Желтый с преобладанием зеленого цвета	—	8,47
1000	Бурый, не дает реакции на CrO ₄ ²⁻	Зеленый, дает реакцию на CrO ₄ ²⁻	—	1,76
1100	Темнобурый, не дает реакции на CrO ₄ ²⁻	Темнозеленый, реакции на CrO ₄ ²⁻ не дает	—	—

Попытки получить рентгенограмму не дали положительных результатов, так как искусственный волконскоит, хотя и должен относиться к кристаллическим минералам, но его кристаллическая составляющая, очевидно, очень мала, что полностью подтверждается данными исследования естественного волконскоита [3].

Микроскопическое исследование природного волконскоита показывает наличие небольших кристаллических образований. При рассмотрении необожженного искусственного волконскоита видны также единичные кристаллики в поле зрения. При рассмотрении искусственного волконскоита, обожженного при температуре 1100°С, видны вторичные кристаллические образования. Следовательно, при высокой температуре не происходит распада исследуемого образца на отдельные окислы, что является характерным для алюмосиликатов. Для более подробного изучения поверхности этого адсорбента и сравнения ее с данными, полученными для естественного волконскоита и описанными в работе одного из нас [1], мы исследовали обменную способность его в зависимости от концентрации солей кальция и калия в пределах от 1 до 0,05 н. Полученные цифровые и рассчитанные по эмпирическому уравнению Фагелера данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

№ п. п.	Первоначальная концентрация C_0 (в н.)	Обратное значение величины адсорбции в мг-экв $1/a$	Постоянная q	Физико-химические данные
1	1	0,013	0,0050	$y_0 = 0,002^*$
2	0,75"	0,014	0,0045	
3	0,5 "	0,017	0,0045	$a_m = 125 \text{ мг-экв}^{**}$
4	0,25"	0,025	0,0045	
5	0,10	0,051	0,0043	
6	0,05	0,093	0,0043	

Как видно из таблицы 4, изотерма обменной адсорбции, полученная при переменных $x = \frac{1}{C_0}$, $y = \frac{1}{a}$, представляет собою прямую линию.

Величина удельной адсорбции, равная 125 мг-экв, полностью совпадает с величиной емкости поглощения, равной 123 мг-экв. Этот факт говорит об отсутствии латентных ионов и полностью совпадает с характером обмена этих же катионов на естественном волконскоите.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия получения синтетического хромо-силиката — искусственного волконскоита.
2. Установлена его адсорбционная способность, термическая устойчивость и однородность поверхности.
3. Проведен химический анализ полученных образцов и исследована их структура методами рентгеноскопии и микроскопии.

* y_0 — обратное значение величины предельной адсорбции.

** a_m — предельная адсорбция.

4. Особенность искусственного волконскоита заключается в том, что он проявляет способность обменивать не только металлические катионы, но и последние на ион водорода, являясь поэтому Н-катионитом.

Поступила в редакцию 3. X 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Давыдов, Л. Д. Шапошникова. Ученые записки Харьк. унив., XXX, 193, (1950).
2. F. Angel. Z. f. kristal u. Miner. B. 52, 569 (1913).
3. В. В. Александров. Ученые записки Пермского гос. университета, том II, вып. 4 (1936).

**ДОЛОМИТНЫЙ МЕТОД ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ
ВОДОПРОВОДНОЙ И ОБОГАЩЕННОЙ ВОДЫ****А. Т. Давыдов и Б. Д. Брянский**

В ранее опубликованных нами работах [1, 2] указывалось, что существующие методы глубокого умягчения воды и частичное ее обессоливание не решают задачи обескремнивания в силу специфического поведения кремневой кислоты. Специфичность эта проявляется в способности кремневой кислоты образовывать на поверхностях нагрева котельных агрегатов отложения накипи различных видов и структур, даже без участия в них ионов кальция и магния. Кремневая кислота способна также избирательно уноситься с паром, растворяясь в нем молекулярно, и выпадать, отлагаясь на лопатках турбин низких ступеней давления. Как видно из этого краткого перечня свойств кремневой кислоты, она резко отличается от других компонентов солевого состава питательной воды и ее наличие чревато неприятными последствиями, ведущими к аварийному состоянию котельных агрегатов и к снижению производительности турбин.

Известно, что удаление катионов жесткости и соответствующих им анионов не может решить вопроса о полном обессоливании питательной воды. Следовательно, для полного обессоливания нужны специально разработанные методы обескремнивания питательной воды. Из существующих в настоящее время методов обескремнивания можно указать следующее: метод фильтрации, метод анионного обмена и метод осаждения. Рассмотрим вкратце каждый из указанных методов.

Фильтрационный метод [3] основан на пропускании воды через зерненную окись алюминия и дробленный боксит, активированных путем прокаливания их при температуре 800° с последующей обработкой их 10-процентным раствором кальцинированной соды. Регенерация фильтров, загруженных активированной окисью алюминия, производится 0,1—0,2-процентным раствором щелочи.

При проверке этого метода выявился ряд существенных недостатков. Так, например, содержащиеся в воде органические вещества, «конкурирующие» с кремневой кислотой за обладание поверхностью поглотителя, снижают адсорбционную способность активированной окиси алюминия по кремневой кислоте. Вторым недостатком является малая механическая устойчивость зерен активированной окиси алюминия при регенерации ее щелочью. Эти недостатки рассмотренного метода не дают возможности пока рекомендовать его в качестве промышленного метода.

Второй метод обескремнивания воды можно разделить на два вида: а) метод прямого анионного обмена и б) метод косвенного анионного обмена. Метод прямого анионного обмена обескремнивания воды в настоящее время не имеет промышленного масштаба из-за отсутствия сильно основных анионитов в достаточном количестве и доступных для промышленности.

Проведенные в нашей лаборатории опыты по исследованию обменной адсорбции кремневой кислоты на анионите марки «Н», приготовленном в Институте им. Менделеева, дают основание считать возможным применение его в промышленной практике только при условии повышения основности данного адсорбента.

Под косвенным методом анионного обмена мы понимаем фторидный метод [4] обескремнивания воды. Этот метод вряд ли найдет широкое применение в промышленности по следующим соображениям: а) применение его возможно только при условии полного химического обессоливания воды, что не всегда вызывается необходимостью, б) применение его приводит к значительному обогащению солевого состава воды за счет основного реагента фторида натрия при процессе обескремнивания, в) малая доступность фторидных соединений в больших количествах для промышленных целей.

Удаление кремневой кислоты методом осаждения осуществляется путем применения железных, алюминиевых и магниевых препаратов. Применение солей железа не получило практического значения из-за незначительного эффекта обескремнивающей способности. Кроме этого, соли железа значительно обогащают солевой состав воды.

Из алюминиевых препаратов наиболее эффективным оказался алюминат натрия, который одновременно является декарбонизатором и значительно понижает жесткость воды. Алюминатный метод обескремнивания воды впервые разработан в нашей стране в 1933 году Институтом промышленной энергетики [5] и усовершенствован водной лабораторией кафедры общей химии Харьковского университета в 1949 году.

Из всех магниевых препаратов, которые длительное время являлись объектом исследования ряда научно-исследовательских институтов (ВИ, ВОДГЭО и др.), наиболее эффективным оказался доломит, предложенный водной лабораторией Харьковского университета. Разработка доломитного метода обескремнивания воды и внедрение его в промышленность впервые в СССР осуществлялись указанной лабораторией с 1947 года по заданию Главзота Министерства химической промышленности СССР.

Полученные результаты лабораторных исследований обескремнивания воды обожженным доломитом проверялись на специальной опытной установке. Для получения доломитного молока использовался дозировочный бачок, снабженный механической мешалкой. Вода и доломитное молоко поступали в смесительную трубку двумя отдельными потоками, а затем в вихревой реактор. В нижнюю часть конического реактора поступал пар для более интенсивного перемешивания реагирующей смеси и для получения необходимой температуры проводимого процесса.

Таким образом, в реакторе протекали одновременно две основные реакции: обескремнивание и декарбонизация воды. Вода вместе с продуктами реакции направлялась в отстойник-осветитель, в нижней конусообразной части которого искусственно создавался, «взвешивался шламовый фильтр». Проходя через указанный фильтр, вода вместе с высокодисперсной взвесью продуктов реакции значительно быстрее освобождалась от остатков кремневой кислоты, которая, очевидно, адсорбировалась поверхностью шламового фильтра. Окончательное осветление обескремненной и декарбонизированной воды достигалось на фильтрах.

Такова краткая схема работы установки для обескремнивания воды обожженными доломитами, на которой проверялись результаты лабораторных исследований. Обескремниванию подвергалась водопроводная вода с общей жесткостью в 21° и содержанием кремневой кислоты в 13,5 мг/л и водопроводная вода, искусственно обогащенная кремневой кислотой до 30 мг/л.

Температура обескремнивания и декарбонизации поддерживалась в пределах от 45—50 до 70—75°С. При дозировке реагента исходили из минимального количества кальциевого компонента доломитового молока для декарбонизации, так как с выделением его повышается жесткость воды. В действительности оказалось, что как при работе с водопроводной водой, так и с обогащенной, содержание второго компонента окиси магния доломитового молока было вполне достаточным для полного удаления кремневой кислоты из указанных вод. Оказалось, что для удаления 1 мг SiO₂ необходимо израсходовать окиси магния примерно от 3 до 7 мг. Значительное колебание в расходовании окиси магния объясняется потребностью в кальциевом компоненте доломитового молока, как об этом было ранее указано. Фактическая же потребность в окиси магния для удаления 1 мг SiO₂ в наших условиях составляет 3—4 мг. Ниже в таблице 1 приведены сводные данные по обескремниванию воды на нашей установке.

Таблица 1

Наименование определений	Размер- ность	Сырая вода		Обескремнивание воды			
		естест- венная	обога- щенная	Т = 45—55°		Т = 70—75°	
				естест- венная	обога- щенная	естест- венная	обога- щенная
Сухой остаток	мг/л	622	648	298	326	285	305
Общая жесткость	гр.	21,7	21,7	6,4	6,4	5,56	5,45
Карбонатная жесткость	"	17,9	17,9	2,6	2,6	1,76	1,65
Некарбонатная жесткость	"	3,8	3,8	3,8	3,8	3,80	3,80
Кальций-ион	мг/л	128	128	—	—	—	—
Магний-ион	"	16,2	16,2	—	—	—	—
Натрий-ион	"	48,7	58,4	—	—	—	—
Хлор-ион	"	26,0	26,0	—	—	—	—
Сульфат-ион	"	115,2	115,2	—	—	—	—
Бикарбонат-ион	"	390	390	—	—	—	—
Силикат-ион	"	13,5	29,5	1,1	0,9	0,8	0,8
Полуторные окислы	"	2,6	2,6	1,8	1,8	1,6	1,7
Окисляемость	"	3,3	3,4	1,75	1,8	1,75	1,85

Из таблицы видно, что при обработке воды обожженными доломитами можно получить питательную воду с содержанием 0,8 мг/л SiO₂ и почти полностью удалить карбонатную жесткость, т. е. довести ее содержание до 1,7°. Одновременно с обескремниванием и декарбонизацией воды происходит также частичная коагуляция органических веществ, что видно по снижению окисляемости.

Выводы

1. Проведена проверка лабораторных данных, полученных при исследовании доломитного метода обескремнивания воды на установке промышленного типа.

2. Достигнута возможность удаления кремневой кислоты из исследуемых вод на 92—97% в промышленных масштабах.

3. Доказано также, что при работе установки одновременно происходит деминерализация воды на 50—55%, снижение карбонатной жесткости на 90% и органических веществ на 45%.

4. Усовершенствована лабораторная методика обескремнивания воды в промышленных условиях и методика приготовления доломитного молока.

5. Найдена возможность регулирования температуры процесса обескремнивания в зависимости от природы исследуемых вод и установлено, что для рассматриваемых авторами вод температуру обескремнивания можно поддерживать в пределах 55—95° С.

Поступила в редакцию 16. X 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Брянский, А. Т. Давыдов. Журн. «Электрические станции», № 1, 52 (1950).
2. А. Т. Давыдов и Б. Д. Брянский. Труды н.-и. инст. химии ХГУ, 9, 261 (1951).
3. В. А. Клячко и А. А. Кастальский. Очистка воды для промышленного водоснабжения. Стройиздат, М., 1950, стр. 283.
4. Ю. Ю. Лурье и В. А. Клячко. ДАН СССР, 49, 1, (1945).
5. Б. Д. Брянский. Журн. «Энергетика», № 6, 29 (1933).

МНОГОКАТИОННАЯ ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА КАТИОНОВ Ca^{2+} , Mg^{2+} И Ba^{2+} ПРИ НАСЫЩЕНИИ СМЕСЬЮ ИХ РАСТВОРОВ НА Na^+ И K^+ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЫТЕСНЯЮЩИХ КАТИОНОВ

А. Т. Давыдов и И. Я. Левицкий

Учение о поглощении электролитов твердыми поверхностями, впервые представленное работами выдающегося отечественного ученого Ловица [1], сыграло основную роль в развитии современной обменной адсорбции. Разработанный Цветом [2] хроматографический адсорбционный метод явился одним из мощных факторов дальнейшего развития этой области науки и плодотворного его использования в решении практических задач. Вопросы, связанные с исследованием закономерностей происходящего в почвах обмена катионов, изучались и изучаются такими выдающимися учеными как Гедройц [3], Прянишников [4], Никольский [5], Гапон [6], Антипов-Каратаев [7], Рабнерсон [8], Соколовский [9] и др. Большое влияние на развитие учения об обмене ионов оказали классические исследования Шилова и Чмутова [10], установивших факт существования ионно-обменной адсорбции на угле, а также работы Дубинина [11] и его школы по разделению и обмену газообразных продуктов.

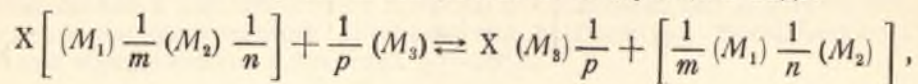
Значительное число работ посвящено исследованию обмена ионов на твердых адсорбентах, т. е. обмена между ионами, находящимися в твердой фазе и в растворе электролита. Такой характер проведения эксперимента объясняется, как видно, специально поставленной целью — изучить закономерности обмена отдельных пар ионов в заданных условиях.

В действительности же при рассмотрении процесса обмена ионов, происходящего, например, в почвах или на специальных фильтрах, предназначенных для удаления ионов из природной воды и т. д., мы наблюдаем наличие обмена не между двумя катионами, как указывалось выше, а между группой ионов. Таким образом, исследование физико-химических закономерностей многокатионного обмена представляет, кроме теоретического, также большой практический интерес. Однако этому вопросу посвящено значительно меньшее число работ, чем двухионному обмену.

Исследованию многокатионного обмена посвящены работы Гедройца [3], Антипова-Каратаева [13], Горбунова [14], Чернова [15], Калмон [16] и др.

Основы теории многокатионного обмена и условия применимости уравнения для этого случая были сформулированы Е. Н. Гапоном следующим образом: «Эти условия могут иметь место лишь тогда, когда процесс вытеснения M_1 происходит совершенно независимо от

процесса вытеснения M_2 и когда поверхности, занятые M_1 , M_2 и M_3 находятся в термодинамическом равновесии с раствором, содержащим те же ионы в концентрациях C_1 , C_2 и C_3 *. Схематически процесс обмена трех ионов им представлен реакцией следующего вида:



где X — адсорбент, m , n и p — валентности ионов M_1 , M_2 и M_3 .

Исходя из высказанного положения об обмене трех ионов и приведенной схемы реакции, мы вправе пользоваться уравнением изотермы обменной адсорбции, выведенного для двухкатионного обмена. Для такого случая обменной адсорбции Гапоном [17] было предложено уравнение следующего вида:

$$\frac{a_1}{a_2} = K_{1,2} \frac{C_1 \frac{1}{m}}{C_2 \frac{1}{n}}, \quad (1)$$

где a_2 — адсорбированное количество одновалентного катиона в миллиграмм-эквивалентах на 100 г адсорбента,

$a_1 = a_\infty - a_2$ — количество двухвалентного катиона, оставшегося в адсорбенте не вытесненным;

a_∞ — обменная способность — максимальная или предельная адсорбция в миллиграмм-эквивалентах на 100 г адсорбента.

В нашем случае:

g — навеска адсорбента = 5 г;

v — объем раствора = 100 мл;

C_0 — первоначальная концентрация одновалентного катиона в молях на литр.

C_1 и C_2 — равновесные концентрации двухвалентного и одновалентного ионов в молях на литр.

Поэтому, произведя соответствующие преобразования, мы получим уравнение (1) в линейном виде:

$$\frac{1}{a_2} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{K}{a_\infty} \frac{\sqrt{a}}{2000C_0 - a}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что $y = \frac{1}{a}$, $x = \frac{\sqrt{a}}{2000C_0 - a}$.

Исходя из чисто термодинамических положений, Никольский [18] вывел уравнение для обмена двух ионов, которое не зависит от механизма обмена. В общем виде это уравнение записывается так:

$$\frac{\frac{1}{g^{z_1}}}{\frac{1}{g^{z_2}}} = K \frac{a^{z_2}}{a^{z_1}}, \quad (3)$$

где g_1 и g_2 — число грамм-эквивалентов, поглощенных ионов на 1 кг поглотителя;

a_1 и a_2 — активности обменивающихся ионов в растворе;

z_1 и z_2 — валентности соответствующих ионов.

В уравнении (3) активности могут быть заменены аналитическими концентрациями в случае сильно разбавленных растворов при сохранении постоянства ионной силы. При этих условиях можно достигнуть постоянства отношения коэффициентов активности. Тогда уравнение (3) можно записать в таком виде:

$$\frac{\frac{1}{g_1^{z_1}}}{\frac{1}{g_2^{z_2}}} = K \frac{C_1 \frac{1}{z_1}}{C_2 \frac{1}{z_2}}, \quad (4)$$

где C_1 и C_2 — равновесные концентрации.

Имея в виду приблизить наш эксперимент к задачам практики, где предполагается извлечение ионов из растворов высокой концентрации, мы не могли воспользоваться уравнением (4). Поэтому необходимо было это уравнение преобразовать для рассматриваемого нами случая обмена ионов, предполагая, что постоянство полученных констант должно свидетельствовать о постоянстве отношения коэффициентов активностей ионов в растворе.

Преобразованное уравнение (4) для нашего случая принимает такой вид*:

$$a = a_\infty - K^2 a^2 \frac{a}{(2000C_0 - a)^2}, \quad (5)$$

где a_∞ — максимальная адсорбция в миллиграмм-эквивалентах на 100 г адсорбента;

a — количество десорбированного катиона в миллиграмм-эквивалентах на 100 г адсорбента;

C_0 — первоначальная концентрация одновалентного катиона;

K — постоянная.

При нанесении на график по оси ординат $y = a$, а по оси абсцисс $x = \frac{a^3}{(2000C_0 - a)^2}$, мы должны получить изотерму в виде прямой линии.

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучался обмен ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} на катионы Na^+ и K^+ на вофатите - Р. Для этого вофатит - Р насыщался смесью 0,5 н. растворов хлористых солей указанных катионов попарно, т. е. ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) и ($Mg^{2+} + Ba^{2+}$).

После удаления следов хлора адсорбент высушивался и пропускался через сито с величиной отверстий 0,2 мм. Пятиграммовые навески насыщенного адсорбента помещались в специальные колбочки и заливались 100 мл раствора одновалентного катиона. Содержимое колбочек взбалтывалось в течение 48 час., после чего помещалось в термостат при 25° С для установления равновесия при определенной температуре. Отобранные пробы анализировались обычными аналитическими методами.

* Подробный вывод уравнения (5) приведен в статье А. Т. Давыдова и Р. П. Скоблинок, которая публикуется в настоящем сборнике.

Полученные результаты анализов и некоторые расчетные данные приводятся в таблицах.

Таблица 1

№ п/п.	C_0	a Ca в мг-экв. на 100 г адсорбента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фогелера K
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$	$(2000C_0 - a)^2$	K	K	
1	1,0	44,91	0,02226	0,003846	2,927	0,02370	23,39	0,00526
2	0,75	40,37	0,02477	0,004354	3,163	0,03089	23,80	0,00582
3	0,5	34,82	0,02871	0,006114	2,897	0,04531	22,56	0,00585
4	0,25	24,32	0,04112	0,010410	2,892	0,06357	22,97	0,00603
5	0,1	14,03	0,07127	0,02014	2,992	0,07985	23,43	0,00542

$y_0 = 0,011$ $a_m = 90,9$ $a_m = 57,87$ $y_0 = 0,017$ $a_m = 58,82$

Таблица 2

№ п/п.	C_0	a Mg в мг-экв. на 100 г адсорбента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фогелера K
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$	$(2000C_0 - a)^2$	K	K	
1	1,0	33,24	0,03009	0,002932	5,489	0,009496	41,40	0,00809
2	0,75	28,39	0,03522	0,003621	6,000	0,01057	44,72	0,00991
3	0,5	24,13	0,04144	0,005034	5,450	0,01476	41,48	0,00972
4	0,25	16,17	0,06184	0,008311	5,756	0,01806	43,00	0,00996
5	0,1	9,34	0,1070	0,01603	5,800	0,02245	47,47	0,00825

$y_0 = 0,014$ $a_m = 71,42$ $a_m = 49,52$ $y_0 = 0,022$ $a_m = 45,45$

Таблица 3 (суммарная таблиц 1 и 2).

№ п/п.	C_0	a Ca, Mg в мг-экв. на 100 г адсорбента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фогелера K
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$	$(2000C_0 - a)^2$	K	K	
1	1,0	78,15	0,01279	0,004600	1,346	0,1292	13,44	0,00279
2	0,75	68,76	0,01454	0,005794	1,370	0,1587	14,36	0,00340
3	0,5	58,95	0,01696	0,008159	1,270	0,2313	13,56	0,00348
4	0,25	40,49	0,02469	0,01385	1,305	0,3144	13,93	0,00387
5	0,1	23,37	0,04278	0,02737	1,322	0,4093	15,48	0,00327

$y_0 = 0,0066$ $a_m = 156,0$ $a_m = 101,5$ $y_0 = 0,01$ $a_m = 100,0$

Таблица 4

№ п/п.	C_0	a Ca в мг-экв. на 100 г адсорбента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фогелера K
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$	$(2000C_0 - a)^2$	K	K	
1	1,0	49,96	0,02001	0,003625	1,548	0,03280	11,73	0,00301
2	0,75	47,94	0,02085	0,00477	1,331	0,05230	11,17	0,00288
3	0,5	44,91	0,02220	0,007017	1,112	0,09930	9,812	0,00260
4	0,25	34,82	0,02871	0,01268	1,131	0,1950	10,04	0,00292
5	0,1	21,20	0,04716	0,02575	1,272	0,2980	10,56	0,00301

$y_0 = 0,0144$ $a_m = 69,44$ $a_m = 54,47$ $y_0 = 0,017$ $a_m = 58,8$

Таблица 5

№ п/п.	C_0	a Mg в мг-экв. на 100 г адсорбента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фогелера K
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$	$(2000C_0 - a)^2$	K	K	
1	1,0	33,42	0,02992	0,002940	4,735	0,009653	25,32	0,00592
2	0,75	31,99	0,03126	0,003853	3,961	0,01519	22,40	0,00544
3	0,5	27,67	0,03610	0,005410	3,716	0,02293	23,08	0,00605
4	0,25	19,67	0,0508	0,009233	3,769	0,03299	24,59	0,00650
5	0,1	11,5	0,08695	0,01799	3,944	0,04280	25,64	0,00629

$y_0 = 0,016$ $a_m = 62,5$ $a_m = 39,61$ $y_0 = 0,024$ $a_m = 41,66$

Таблица 6 (суммарная таблиц 4 и 5)

№ п/п.	C_0	a Ca, Mg в мг-экв. на 100 г адсорбента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фогелера K
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$	$(2000C_0 - a)^2$	K	K	
1	1,0	83,38	0,01199	0,004764	0,8375	0,1578	7,391	0,00199
2	0,75	79,93	0,01251	0,006296	0,7163	0,2533	6,904	0,00188
3	0,5	72,58	0,01377	0,009186	0,6281	0,4445	6,610	0,00189
4	0,25	54,49	0,01835	0,01657	0,6247	0,8152	6,783	0,00209
5	0,1	32,7	0,03058	0,03418	0,6306	1,249	6,890	0,00205

$y_0 = 0,008$ $a_m = 125,0$ $a_m = 92,0$ $y_0 = 0,01$ $a_m = 100,0$

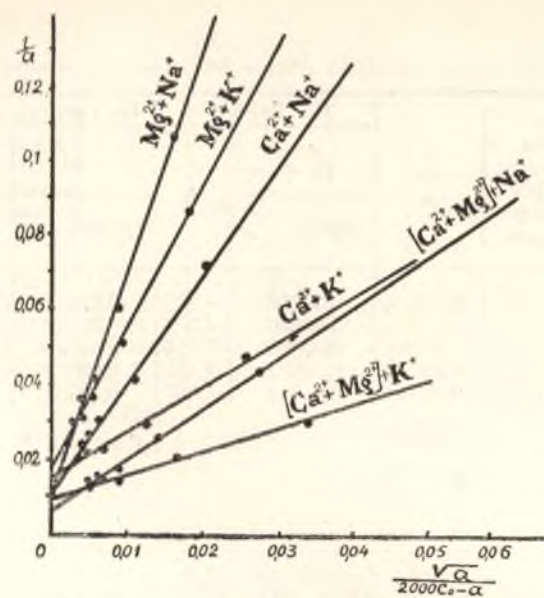


Рис. 1. Данные таблиц 1, 2, 3, 4, 5 и 6, изображенные согласно уравнению (2).

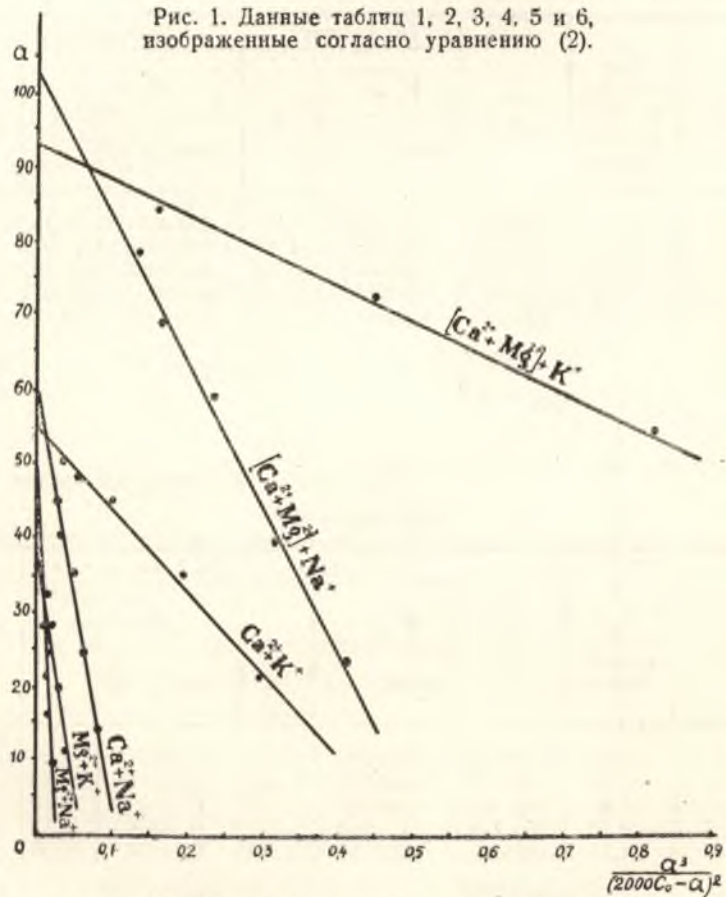


Рис. 1а. Данные таблиц 1, 2, 3, 4, 5 и 6, изображенные согласно уравнению (5).

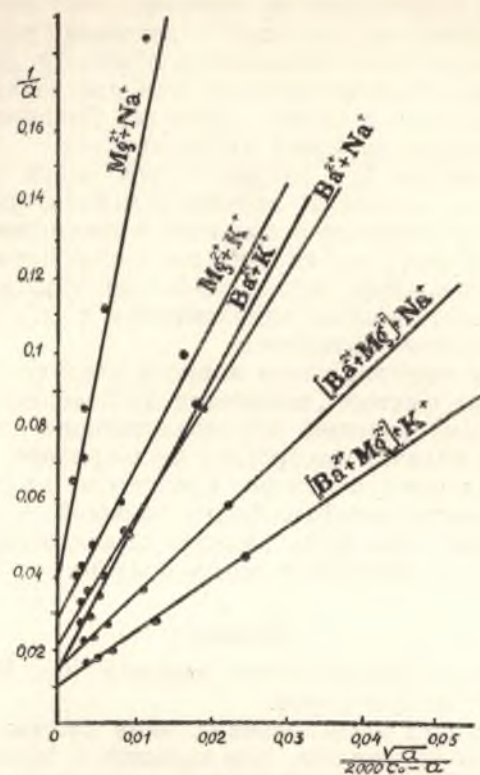


Рис. 2. Данные таблиц 7, 8, 9, 10, 11 и 12, изображенные согласно уравнению (2).

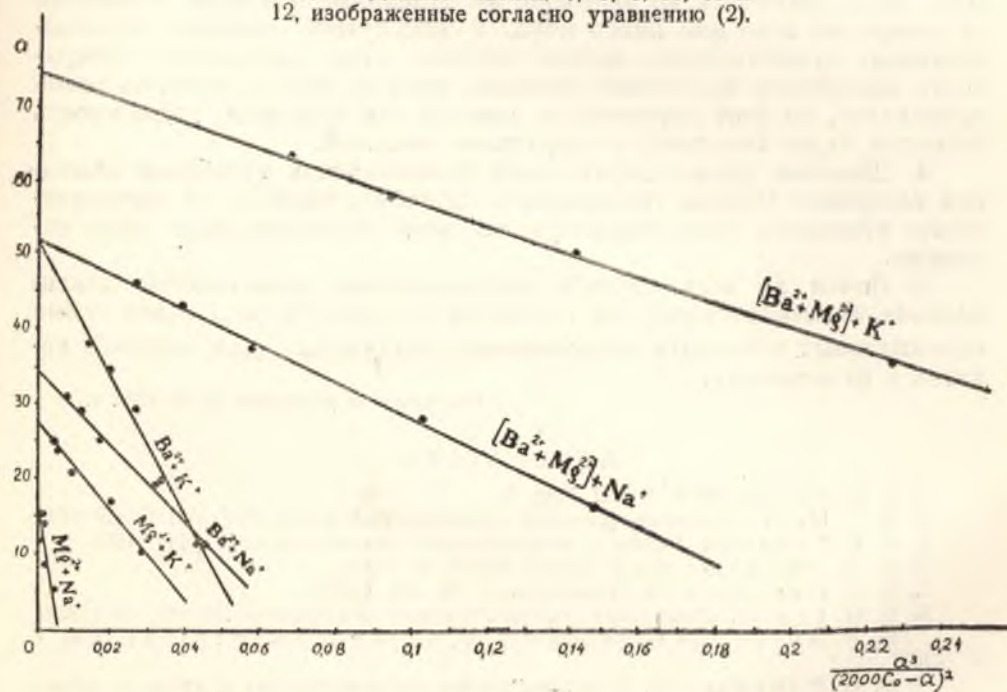


Рис. 2а. Данные таблиц 7, 8, 9, 10, 11 и 12, изображенные согласно уравнению (5).

Наши данные, полученные на вофатите, как это видно из приведенных таблиц, полностью совпадают с данными Гедройца [8], которые он получил, исследуя обмен катионов на почвах, с данными Антипова-Каратаева и Кадера [19], полученными ими при изучении трехкатионного обмена на каолине, а также с данными Вигнера и Маршала [20], которые изучали обмен катионов на пермутитах.

Горбунов и Королев [21], изучая обмен смеси ионов кальция и магния на почвах, получили противоположные результаты, т. е. у них магний десорбировался в больших количествах, чем кальций. Такое поведение магния, т. е. меньшую его адсорбционную способность, чем кальция и бария, одни авторы пытаются объяснить его химической природой (подвижностью, гидратацией и т. д.), другие же неравноценной поверхностью адсорбента.

Очевидно, при решении этого вопроса следует принимать во внимание не отдельные факторы, влияющие на поведение того или иного катиона, а всю сумму явлений, обуславливающих существование данной системы. При наличии адсорбента с однородной поверхностью заполнение активных мест, очевидно, происходит из смеси раньше тем катионом, подвижность которого будет большей, а гидратация меньшей. При десорбции, наоборот, кальция выделяется больше, чем магния, потому, что его адсорбировалось больше.

Выводы

1. Изучен обмен трехкатионной реакции (Ca, Mg) и (Ba, Mg) на катионы Na^+ и K^+ из растворов.

2. Во всех случаях исследованных нами систем магний десорбировался в меньшем количестве, чем кальций и барий.

3. При решении вопроса об обмене катионов, в заданных условиях, надо принимать во внимание не отдельные факторы, влияющие на поведение того или иного иона, а всю сумму явлений, обуславливающих существование данной системы. При однородной поверхности адсорбента заполнение активных мест из смеси растворов ионов происходит, по всей вероятности, раньше тем катионом, подвижность которого будет большей, а гидратация меньшей.

4. Доказана удовлетворительная приложимость уравнений обменной адсорбции Гапона, Никольского (преобразованного) и эмпирического уравнения типа Фагелера ко всем исследованным нами системам.

5. Почти во всех случаях исследованных нами систем максимальная величина суммарной обменной способности (a_{∞}) равна сумме максимальных обменных способностей, полученных для каждого катиона в отдельности.

Поступила в редакцию 27.III 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Е. Ловиц. БСЭ, 1, 432, Изд. 2.
2. М. С. Цвет. Хроматографический адсорбционный метод. Изд. АН СССР, 1946.
3. К. К. Гедройц. Учение о поглотительной способности почв. Изд. 1933.
4. Н. Д. Прялишников. Труды ВИАУ, 2 (1934).
5. Б. П. Никольский. Почвоведение, 29, 180 (1934).
6. Е. Н. Гапон. «Химизация социалистического земледелия». 11—12, 18 (1932).
7. И. Н. Антипов-Каратаев и Т. Ф. Антипова-Каратаева КЖ, 1, 5 (1935).
8. А. И. Рабинерсон. О количественных закономерностях в явлениях обменной адсорбции (физико-химическое исследование почв). Изд. ВАСХНИЛ. Ленинград, 1933, стр. 151.

9. А. Н. Соколовский. «Химизация социалистического земледелия», 2, (1932).
10. Н. А. Шилов и К. В. Чмутов. Z. Ph. Ch., 133, 188 (1928).
11. М. М. Дубинин. ЖРФХО, LX, 6, 951 (1928).
12. Е. Н. Гапон. ЖОХ, 3, 6, 667 (1933).
13. Т. Ф. Антипова-Каратаева и И. Н. Антипов-Каратаев. КЖ, 5, 5, 431 (1939).
14. Н. И. Горбунов. Труды ВИАУ, 1, 2 (1933).
15. В. А. Чернов. Проблемы советского почвоведения 10, 105 (1940).
16. С. Калмон. Ионный обмен. Сборник статей, 1951.
17. Е. Н. Гапон. ЖОХ, 3, 2, 144 (1933).
18. Б. П. Никольский. ЖФХ, 5, 266 (1934).
19. И. Н. Антипов-Каратаев и Г. М. Кадер. КЖ, 9, 3, 161 (1947).
20. G. Wiegner und G. Marschall. Z. Ph. Ch. 140 (1939).
21. Н. И. Горбунов и Л. А. Королев. Труды ВИАУ 2, 11, 77 (1935).

МНОГОКАТИОННАЯ ОБМЕННАЯ АДсорбция

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА КАТИОНОВ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} ИЗ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ И АДсорбЕНТА ПРИ РАЗДЕЛЬНОМ НАСЫЩЕНИИ ЕГО УКАЗАННЫМИ ИОНАМИ НА ИОНЫ Na^+ И K^+ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЫТЕСНЯЮЩИХ КАТИОНОВ

А. Т. Давыдов и И. Я. Левицкий

Вопросу теории обменной адсорбции уделено значительное внимание и все же количественные закономерности обмена ионов до настоящего времени остаются не вполне выясненными. Успешное решение этого вопроса имеет большое значение для различных отраслей народного хозяйства.

Трудности на пути изучения обмена катионов заключались прежде всего в том, что при разработке теоретических положений не был решен вопрос о характере самого процесса обмена, т. е. является он химического или физического происхождения. Предложенные уравнения обменной адсорбции удачно передают процесс обмена ионов на твердых поверхностях, независимо от механизма обмена. Поэтому вопрос о характере процесса обмена при этих условиях не имеет принципиального значения. Однако выяснение количественных закономерностей невозможно без учета как природы поверхности адсорбента, так и индивидуальных особенностей обменивающихся ионов. Перенесение метода исследования из области минеральных адсорбентов на синтетические предполагает дальнейшее развитие этого вопроса.

Знание природы поверхности современных адсорбентов имеет особое важное значение при изучении обмена многих ионов, одновременно присутствующих в системе, что, кроме практического, приобретает также большой теоретический интерес. Решение этого вопроса затрудняется тем, что в условиях обмена групп ионов значительное влияние оказывает растворитель, о чем впервые указал Шиллов [1], рассматривая адсорбцию ионов как поверхностную реакцию. Это обстоятельство всегда должно приниматься во внимание при рассмотрении количественных закономерностей обмена ионов из растворов в отличие от закономерностей адсорбции газов.

Существующие уравнения обменной адсорбции выведены для случая обмена двух ионов с учетом их индивидуальных особенностей. Исследование приложимости уравнений для многокатионного обмена облегчается тем, что на основании положения Гапона [2] мы можем всю группу обменивающихся ионов рассматривать попарно.

В настоящей работе рассматривается случай обмена трех ионов из механической смеси адсорбента, в отличие от предыдущей статьи, где рассмотрен случай адсорбции из смеси адсорбтива. Как и ранее, нами изучалась приложимость уравнений Никольского и Гапона, которые представляются в таком виде:

$$\text{уравнение Никольского*}: a = a_{\infty} - K^2 a^2 \frac{a}{(200C_0 - a)^2}, \quad (1)$$

$$\text{уравнение Гапона [3]}: \frac{1}{a_2} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{K}{a_{\infty}} \cdot \frac{\sqrt{a}}{2000C_0 - a}. \quad (2)$$

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучался обмен ионов кальция, магния и бария на катионы натрия и калия на механической смеси адсорбента. Для этого вофатит-Р насыщался отдельно из растворов хлористых солей ионов кальция, магния и бария. После удаления следов хлора адсорбент высушивался и пропускался через сито с величиной отверстия 0,2 мм. Для проведения опыта брались навески в 5 г, состоящие в одном случае из 2,5 г вофатита-Са и 2,5 г вофатита-Mg, и в другом случае из 2,5 г вофатита-Ва и 2,5 г вофатита-Mg. Указанные навески помещались в колбочки и заливались 100 мл раствора заданных концентраций хлористой соли одновалентного катиона. Содержимое колбочек взбалтывалось в течение 48 часов, после чего помещалось в термостат при 25° С для установления равновесия при заданной температуре. Отобранные пробы равновесного раствора анализировались обычными аналитическими методами. Результаты анализов и некоторые расчетные данные приводятся в таблицах и рисунках.

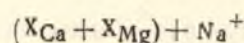


Таблица 1

№ п/п.	C ₀	a Са в мг-экв. на 100 г адсорбента	1/a	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фагелера
				\sqrt{a}	K	a ³	K	
				2000C ₀ - a		(2000C ₀ - a)		
1	1,0	43,91	0,02277	0,003388	3,917	0,02213	32,04	0,00477
2	0,75	39,23	0,02549	0,004249	3,764	0,0283	31,12	0,00561
3	0,5	31,79	0,03145	0,005823	3,769	0,03427	31,88	0,00672
4	0,25	21,85	0,04571	0,009777	3,704	0,04563	31,33	0,00692
5	0,1	12,36	0,08090	0,01889	3,811	0,05363	31,09	0,00529

$$y_0 = 0,0095 \\ a_m = 105,3$$

$$a_m = 66,63$$

$$y_0 = 0,018 \\ a_m = 55,5$$

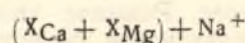


Таблица 2

№ п/п.	C ₀	a Mg в мг-экв. на 100 г адсорбента	1/a	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фагелера
				\sqrt{a}	K	a ³	K	
				2000C ₀ - a		(2000C ₀ - a ²)		
1	1	33,42	0,02992	0,002933	5,769	0,009608	39,97	0,00992
2	0,75	29,83	0,03352	0,003711	5,529	0,01225	40,34	0,0101
3	0,5	24,26	0,04122	0,00548	5,590	0,0150	41,24	0,0106
4	0,25	16,71	0,05984	0,008458	5,538	0,01998	40,68	0,00996
5	0,1	9,524	0,105	0,0162	5,678	0,02381	41,11	0,00850

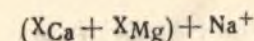
$$y_0 = 0,013 \\ a_m = 77$$

$$a_m = 49,77$$

$$y_0 = 0,02 \\ a_m = 50,0$$

* Преобразованное для рассматриваемого нами случая адсорбции.

Таблица 3 (суммарная таблиц 1 и 2)



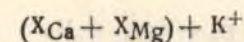
№ п/п.	C ₀	a в мг-экв. на 100 г адсорбента	1/a	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фагелера
				\sqrt{a}	K	a ³	K	
				2000C ₀ - a		(2000C ₀ - a) ²		
1	1,0	77,33	0,01293	0,004573	1,545	0,1250	16,63	0,00393
2	0,75	69,06	0,01447	0,005795	1,513	0,1609	16,30	0,00420
3	0,5	56,05	0,01784	0,008007	1,516	0,1976	16,85	0,00442
4	0,25	38,56	0,02593	0,01346	1,503	0,2693	16,51	0,00423
5	0,1	21,884	0,04569	0,02626	1,522	0,3304	16,51	0,00366

$$y_0 = 0,0057 \\ a_m = 175,4$$

$$a_m = 111,9$$

$$y_0 = 0,009 \\ a_m = 111,1$$

Таблица 4



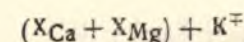
№ п/п.	C ₀	a Са в мг-экв. на 100 г адсорбента	1/a	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фагелера
				\sqrt{a}	K	a ³	K	
				2000C ₀ - a		(2000C ₀ - a) ²		
1	1,0	49,48	0,02020	0,003606	1,995	0,03184	15,42	0,00420
2	0,75	46,69	0,02141	0,004702	1,789	0,04819	14,66	0,00405
3	0,5	40,73	0,02455	0,005653	1,736	0,07343	14,91	0,00427
4	0,25	30,80	0,03246	0,01183	1,645	0,01327	14,07	0,00411
5	0,1	17,88	0,05582	0,02322	1,844	0,01723	15,27	0,00398

$$y_0 = 0,013 \\ a_m = 77$$

$$a_m = 57,05$$

$$y_0 = 0,016 \\ a_m = 62,5$$

Таблица 5



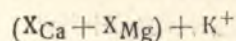
№ п/п.	C ₀	a Mg в мг-экв. на 100 г адсорбента	1/a	По Гапону		По Никольскому		По эмпирическому уравнению типа Фагелера
				\sqrt{a}	K	a ³	K	
				2000C ₀ - a		(2000C ₀ - a) ²		
1	1,0	43,13	0,02318	0,003356	2,437	0,02095	16,68	0,00468
2	0,75	41,33	0,02419	0,004407	2,085	0,03318	15,16	0,00426
3	0,5	37,38	0,02675	0,006351	1,850	0,05635	14,33	0,00407
4	0,25	28,57	0,0350	0,01134	1,760	0,1049	13,94	0,00412
5	0,1	16,53	0,06049	0,02216	2,053	0,1342	15,55	0,00419

$$y_0 = 0,015 \\ a_m = 66,6$$

$$a_m = 48,96$$

$$y_0 = 0,0185 \\ a_m = 54$$

Таблица 6 (суммарная таблиц 4 и 5)



№ п/п.	C_0	a в мг-экв. на 100 г адсор- бента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпири- ческому уравнению типа Фигелера
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$		$(2000C_0 - a)^2$		
1	1,0	92,61	0,01079	0,005045	0,712	0,2183	7,030	0,00179
2	0,75	88,02	0,01134	0,006645	0,623	0,3421	6,705	0,00175
3	0,5	78,11	0,01280	0,009587	0,584	0,5607	6,729	0,00195
4	0,25	59,37	0,01684	0,01749	0,551	1,078	6,392	0,00196
5	0,1	34,41	0,02906	0,03542	0,616	1,486	6,815	0,00200

$$y_0 = 0,0072$$

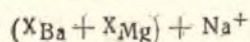
$$a_m = 138,9$$

$$a_m = 103,4$$

$$y_0 = 0,009$$

$$a_m = 111,1$$

Таблица 7



№ п/п.	C_0	a Ba в мг-экв. на 100 г. адсор- бента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпири- ческому уравнению типа Фигелера
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$		$(2000C_0 - a)^2$		
1	1,0	32,56	0,03071	0,00290	5,417	0,008918	33,07	0,00871
2	0,75	27,76	0,03602	0,003579	5,873	0,009870	34,22	0,0105
3	0,5	21,85	0,04576	0,004779	6,437	0,0109	44,33	0,0118
4	0,25	16,45	0,06079	0,008388	5,459	0,01904	36,85	0,00969
5	0,1	9,254	0,108	0,01595	5,831	0,02178	38,96	0,00860

$$y_0 = 0,015$$

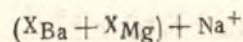
$$a_m = 66,6$$

$$a_m = 42,31$$

$$y_0 = 0,022$$

$$a_m = 45,45$$

Таблица 8



№ п/п.	C_0	a Mg в мг-экв. на 100 г. адсор- бента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпири- ческому уравнению типа Фигелера
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$		$(2000C_0 - a)^2$		
1	1,0	47,08	0,0212	0,003514	1,651	0,02736	11,66	0,00320
2	0,75	45,28	0,02208	0,004626	1,444	0,04387	11,22	0,00306
3	0,5	40,79	0,02451	0,006673	1,365	0,07475	11,57	0,00325
4	0,25	32,34	0,03092	0,01216	1,276	0,1547	10,93	0,00323
5	0,1	19,77	0,05058	0,02467	1,426	0,2379	11,42	0,00325

$$y_0 = 0,0154$$

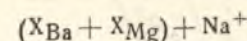
$$a_m = 64,9$$

$$a_m = 50,8$$

$$y_0 = 0,018$$

$$a_m = 55,5$$

Таблица 9 (суммарная таблиц 7 и 8)



№ п/п.	C_0	a в мг-экв. на 100 г адсор- бента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпири- ческому уравнению типа Фигелера
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$		$(2000C_0 - a)^2$		
1	1,0	79,64	0,01255	0,004647	0,828	0,1370	6,878	0,00255
2	0,75	73,04	0,01369	0,005989	0,833	0,1914	8,267	0,00276
3	0,5	62,64	0,01596	0,008441	0,860	0,2796	9,164	0,00298
4	0,25	48,79	0,02049	0,01548	0,762	0,5705	8,089	0,00262
5	0,1	29,02	0,03446	0,03151	0,817	0,8364	8,262	0,00244

$$y_0 = 0,0087$$

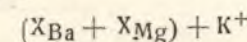
$$a_m = 114,9$$

$$a_m = 86,12$$

$$y_0 = 0,01$$

$$a_m = 100$$

Таблица 10



№ п/п.	C_0	a Ba в мг-экв. на 100 г адсор- бента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпири- ческому уравнению типа Фигелера
				\sqrt{a}	K	a^3	K_2	
				$2000C_0 - a$		$(2000C_0 - a)^2$		
1	1,0	40,01	0,02499	0,003227	4,025	0,01667	27,84	0,00699
2	0,75	36,50	0,02739	0,004128	3,728	0,0227	26,90	0,00707
3	0,5	30,76	0,03250	0,005722	3,583	0,03098	26,75	0,00720
4	0,25	21,76	0,04595	0,009754	3,481	0,04505	26,30	0,00890
5	0,1	12,34	0,08103	0,01872	3,688	0,05337	27,58	0,00630

$$y_0 = 0,012$$

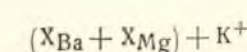
$$a_m = 83,3$$

$$a_m = 52,93$$

$$y_0 = 0,018$$

$$a_m = 55,5$$

Таблица 11



№ п/п.	C_0	a Mg в мг-экв. на 100 г адсор- бента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпири- ческому уравнению типа Фигелера
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$		$(2000C_0 - a)^2$		
1	1,0	47,62	0,02097	0,003536	0,557	0,02833	3,515	0,00197
2	0,75	46,36	0,02154	0,004684	0,542	0,04716	5,843	0,00165
3	0,5	43,13	0,02318	0,006863	0,609	0,08763	7,432	0,00209
4	0,25	37,56	0,02635	0,01325	0,555	0,2478	6,482	0,00183
5	0,1	25,52	0,03918	0,02895	0,697	0,5459	6,480	0,00201

$$y_0 = 0,019$$

$$a_m = 52,6$$

$$a_m = 47,97$$

$$y_0 = 0,019$$

$$a_m = 52,6$$

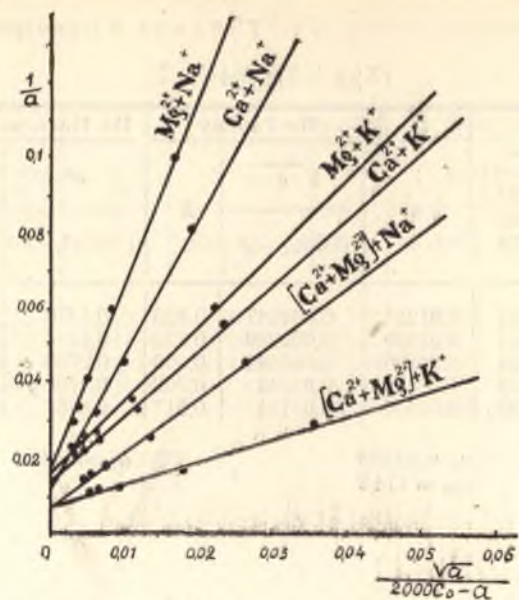


Рис. 1. Данные таблиц 1, 2, 3, 4, 5 и 6, изображенные согласно уравнению (1).

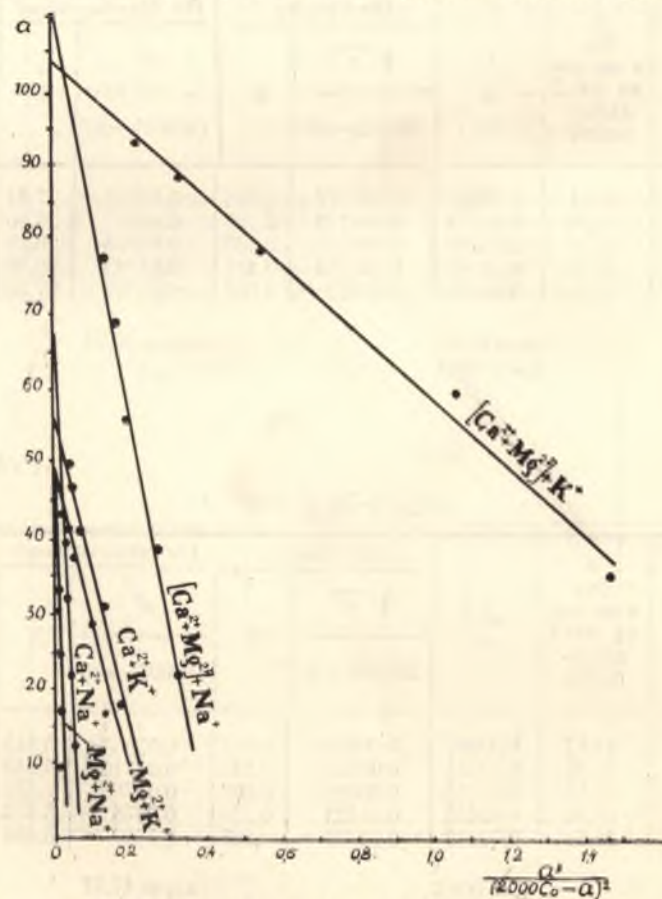


Рис. 1а. Данные таблиц 1, 2, 3, 4, 5 и 6, изображенные согласно уравнению (2).

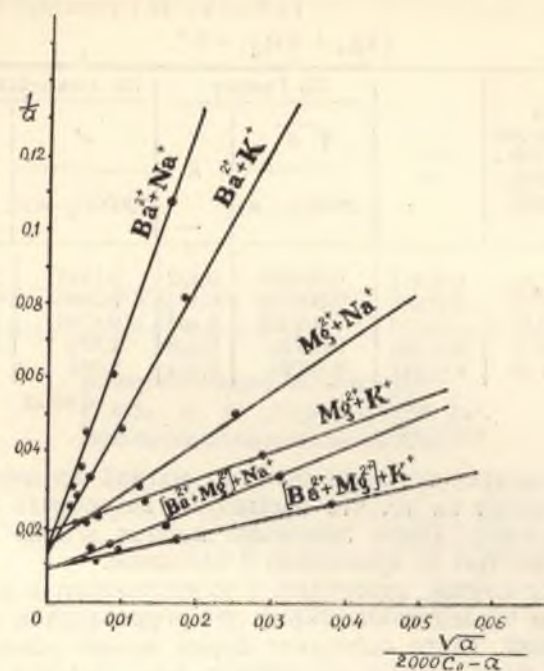


Рис. 2. Данные таблиц 7, 8, 9, 10, 11 и 12, изображенные согласно уравнению (1).

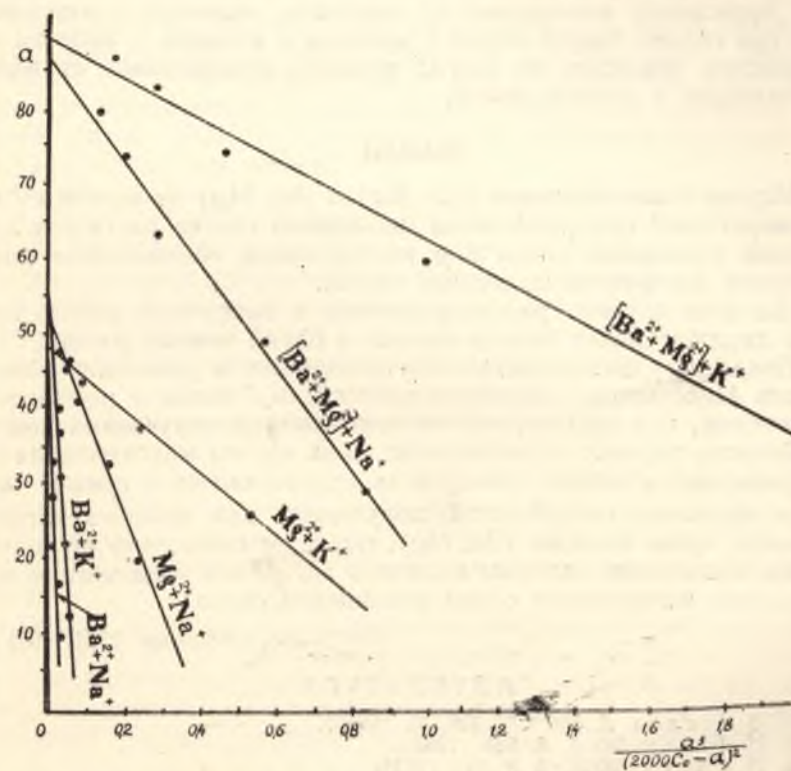


Рис. 2а. Данные таблиц 7, 8, 9, 10, 11 и 12, изображенные согласно уравнению (2).

Таблица 12 (суммарная таблиц 10 и 11)
($X_{Ba} + X_{Mg}$) + K^+

№ п/п.	C_0	a в мг-экв. на 100 г адсор- бента	$\frac{1}{a}$	По Гапону		По Никольскому		По эмпири- ческому уравнению типа Фогелера
				\sqrt{a}	K	a^3	K	
				$2000C_0 - a$		$(2000C_0 - a)^2$		
1	1,0	87,63	0,01141	0,004895	0,452	0,1840	2,957	0,00141
2	0,75	82,86	0,01206	0,006423	0,445	0,2833	4,746	0,00154
3	0,5	73,89	0,01353	0,009254	0,468	0,4704	5,712	0,00176
4	0,25	59,31	0,01686	0,01748	0,438	1,074	5,278	0,00171
5	0,1	37,86	0,02641	0,03795	0,454	2,064	4,989	0,00164
* $y_0 = 0,0092$ $a_m = 108,7$				$a_m = 89,24$		$y_0 = 0,01$ $a_m = 100$		

Во всех рассмотренных нами системах магний десорбировался меньше кальция несмотря на то, что насыщение адсорбента происходило в одинаковых условиях. Такое поведение магния можно объяснить его меньшей подвижностью по сравнению с кальцием.

В отличие от случая адсорбции, рассмотренного в первом сообщении, в настоящем исследовании барий десорбировался в меньшем количестве, чем магний. Такое поведение бария можно объяснить большей энергией связи с поверхностью адсорбента, чем у магния.

Из полученных нами данных обмена трех катионов видно, что высказанное Гапоном [2] положение о том, что «вытеснение одного катиона другим происходит независимо от третьего», является справедливым. Однако при обмене смесей бария с магнием и кальция с магнием поведение магния, вероятно, не всегда остается независимым от влияния присутствующих в системе ионов.

Выводы

1. Изучен обмен катионов (Ca, Mg) и (Ba, Mg) на катионы Na^+ и K^+ на вофатите-Р при отдельном насыщении его из растворов хлоридных солей указанных ионов и с последующим составлением навесок насыщенного адсорбента из равных частей.

2. Во всех случаях рассматриваемых в настоящей работе систем кальций десорбировался больше магния и барий меньше магния.

3. Доказана удовлетворительная приложимость уравнений обменной адсорбции Никольского (преобразованного) и Гапона к рассматриваемым системам, что характеризуется постоянством полученных констант.

4. Во всех случаях исследованных нами систем максимальная величина суммарной обменной способности a_∞ совпадает с суммой максимальных обменных способностей, полученных для каждого катиона в отдельности, кроме системы (Ba, Mg), где такое совпадение не получено.

5. На абсолютное значение величины адсорбции иона магния оказывают влияние находящиеся с ним компоненты смеси.

Поступила в редакцию 27.III 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов. Z. Ph. Ch., 150, 31 (1930).
2. Е. Н. Гапон. ЖОХ, 6, 668 (1933).
3. Е. Н. Гапон. ЖОХ, 3, 2, 144 (1933).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОТ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*

Асп. В. Н. Левченкова

В работах Н. А. Измайлова с сотрудниками было показано, что изменение силы кислоты при переходе от одного растворителя к другому зависит от изменения энергии ионов и недиссоциированных молекул кислот.

По своему влиянию на силу кислот неводные растворители могут быть разделены на два класса:

- 1) растворители, нивелирующие, не изменяющие соотношение в силе кислот;
- 2) растворители, дифференцирующие, изменяющие соотношение в силе кислот.

К нивелирующим растворителям принадлежат, большей частью, растворители, содержащие в своей молекуле гидроксильные группы — вода, спирты и т. п. К растворителям, дифференцирующим силу кислот, принадлежат растворители, не имеющие в составе своей молекулы гидроксильных групп. Особенно значительным дифференцирующим действием характеризуются кетоны.

Н. А. Измайловым было высказано предположение, что одной из причин проявления дифференцирующего действия растворителей на силу кислот при переходе от одной группы кислот к другой является различный состав продуктов присоединения между недиссоциированными молекулами кислоты и молекулами растворителя, а также различная прочность этих продуктов.

В литературе имеется большое число указаний на наличие взаимодействия между кислотами и растворителями, но эти указания большей частью случайны и не содержат количественной оценки.

Настоящее исследование было предпринято с целью установления характера взаимодействия между молекулами растворителя и молекулами кислоты. В задачу нашего исследования входило — изучить и сопоставить характер взаимодействия между кислотами различных природных групп с растворителями, нивелирующими и дифференцирующими силу кислот.

В качестве объектов исследования мы выбрали муравьиную, уксусную, монохлоруксусную, трихлоруксусную кислоты. Все эти кислоты являются алифатическими карбоновыми кислотами, близкими по своему строению, но значительно отличающимися по своей силе. В качестве представителей кислот другого класса были выбраны замещенные

* Доклад, прочитанный на заседании кафедры физической химии химического факультета Харьковского государственного университета в 1951 году. По поручению кафедры подготовлен к печати Н. А. Измайловым и Е. И. Вайлем.

фенолы: ортонитрофенол, паранитрофенол, 2,4-динитрофенол и пикриновая кислота.

В качестве растворителей, с которыми изучалось взаимодействие кислот, мы выбрали ацетон и метанол. Среди растворителей, не содержащих гидроксильных групп, ацетон наиболее сильно влияет на изменение относительной силы кислот, вероятно, вследствие того, что его взаимодействие с кислотами имеет иной характер, чем у растворителей, содержащих гидроксильные группы.

Метанол является типичным представителем нивелирующих растворителей, по своему строению он ближе всех спиртов подходит к воде. Вода, как растворитель, не могла быть использована в нашем исследовании, поскольку выбранная нами методика была основана на изучении температуры замерзания растворов бензола, в котором вода не растворяется.

В своем исследовании мы не ставили целью выделения продуктов взаимодействия между кислотой и растворителем, так как почти всегда при выделении продуктов реакции нарушается равновесное состояние системы; к тому же энергия образования продуктов присоединения кислот и растворителей настолько мала, что они в свободном состоянии не устойчивы. Поэтому в своей работе мы изучали взаимодействие между кислотой и растворителем методами физико-химического анализа.

Изучение взаимодействия между кислотами и растворителями представляет определенные трудности. Дело в том, что и кислоты и растворители в чистом состоянии и в растворах находятся большей частью не в виде простых молекул, а в виде полимеров, состоящих из двух и большего числа молекул. При смешении кислоты и растворителя концентрация компонентов изменяется не только за счет процессов взаимодействия, но и за счет разбавления одним компонентом другого. Изменение концентрации кислоты или растворителя может повлечь за собой изменение их степени ассоциации. Поэтому при изучении такой системы на взаимодействие между кислотой и растворителем будут накладываться дополнительно процессы ассоциации или диссоциации чистых компонентов.

В связи с этим мы изучали взаимодействие между кислотами и растворителями в растворе третьего индифферентного растворителя — в бензоле.

Возможность проведения физико-химического анализа двухкомпонентной системы в индифферентном растворителе была экспериментально показана в работах Курнакова и его учеников.

Теоретическое обоснование такой возможности было дано Н. А. Измайловым. Им же показано, что проведение физико-химического анализа в растворах обладает рядом особенностей, которые расширяют возможности физико-химического анализа. Одна из этих особенностей заключается в возможности применения свойств индифферентного растворителя для оценки взаимодействия между растворенными веществами. Другая особенность, имеющая большое значение для нашего исследования, заключается в том, что при анализе двухкомпонентной системы в растворе появляется возможность выявить и отделить эффекты, связанные с взаимодействием между разнородными молекулами, от эффектов, связанных с взаимодействием между однородными молекулами.

В качестве измеримого свойства нашей системы мы выбрали депрессию температуры замерзания бензола в присутствии растворенных в нем кислоты и растворителя.

Для того чтобы выявить, как изменяется степень ассоциации кислот и растворителей при изменении концентрации, мы изучали понижение температуры замерзания бензола в присутствии одного из компонен-

тов при различных концентрациях. При изучении взаимодействия мы наблюдали депрессию температуры замерзания при совместном присутствии кислоты и растворителя, взятых в различных соотношениях, но поддерживая постоянную суммарную молярность.

Измерение температуры замерзания производилось в обычном приборе, собранном на шлифах. Термометр Бекмана имел шкалу на 6°C с отсчетом до $0,01^\circ$. Тысячные доли отсчитывались при помощи лупы. Бензол для исследований был очищен от гомологов и тиофена и полностью замерзал при $5,5^\circ\text{C}$. Все вещества перед исследованием были предварительно очищены и высушены. Результаты наших измерений мы отложили на диаграмме депрессия — состав и на диаграмме отклонение от аддитивности — состав.

Диаграмма отклонения от аддитивности — состав строилась следующим образом: сначала в системе координат депрессия — состав строилась кривая понижения температуры замерзания раствора кислоты и растворителя в бензоле, полученная экспериментально. Затем строилась теоретическая кривая депрессии, которую имел бы раствор кислоты и растворителя в бензоле при данной концентрации, если бы между ними не происходило взаимодействие. Данные для построения этой кривой мы брали из графиков депрессии — концентрация, полученных при изучении поведения отдельных компонентов. Разницу между ординатами этих кривых «отклонение от аддитивности» мы откладывали против состава.

Подробно метод построения диаграммы отклонения от аддитивности — состав описан в работе Н. А. Измайлова и Л. Л. Спивак.

Как показал Н. А. Измайлов, отклонение от аддитивности в этом случае дает непосредственно указание на количество продукта взаимодействия между кислотой и растворителем и может быть выражено при помощи уравнения

$$\sum n_p - \sum n_{\text{экс}} = (f_A - f_B - 1) C_{AB}^* - (f_A - f_A^*) C_A - (f_B - f_B^*) C_B, \quad (1)$$

где $\sum n_p = \frac{\Delta t_p}{Eg}$ — число частиц в растворе до реакции, но после смешения компонентов (ордината теоретической кривой);

$\sum n_{\text{экс}} = \frac{\Delta t}{Eg}$ — число частиц, фактически присутствующих в растворе после реакции (ордината экспериментальной кривой);

f_A, f_B — факторы ассоциации компонентов до реакции;

f_A^*, f_B^* — факторы ассоциации компонентов после реакции;

C_A^*, C_B^*, C_{AB}^* — равновесные концентрации продуктов реакции;

Eg — криоскопическая постоянная.

Если ассоциация компонентов не меняется в процессе реакции, то члены уравнения (1), содержащие разность факторов ассоциации до и после реакции, обращаются в нули, и отклонение от аддитивности в этом случае прямо пропорционально выходу продукта реакции. Если ассоциация в процессе реакции меняется, то фактор пропорциональности между отклонением от аддитивности и выходом не остается постоянным. Однако и в этом случае отклонение от аддитивности дает возможность оценить степень превращения исходных компонентов в продукт взаимодействия.

В пределах тех концентраций, при которых мы изучали взаимодействие, как видно из графиков (2—7), ассоциация меняется не так сильно, чтобы нарушить постоянную пропорциональность между выходом и отклонением от аддитивности. Поэтому положение максимума на кривой отклонение от аддитивности — состав, в нашем случае, дает указание на состав продукта реакции.

Результаты наших измерений мы представили в виде кривых на графиках*.

Перейдем к разбору полученных результатов. Как видно из графика 1, карбоновые кислоты в бензоле дают депрессию значительно меньше, чем следовало ожидать при данных концентрациях. Это показывает, что карбоновые кислоты в бензоле находятся в виде ассоциированных молекул. Расчет молекулярного веса и подсчет констант ассоциаций дают указания, что кислоты в бензоле находятся в виде двойных молекул.

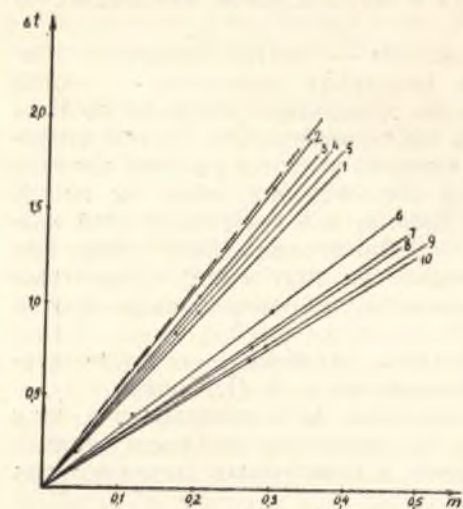


Рис. 1. Депрессия для чистых компонентов в бензоле: 1—пара-нитрофенол, 2—орто-нитрофенол, 3—динитрофенол, 4—пикриновая кислота, 5—ацетон, 6—трихлоруксусная кислота, 7—монохлоруксусная кислота, 8—метилловый спирт, 9—муравьиная кислота, 10—уксусная кислота. Пунктиром проведена—теоретическая прямая.

Наши исследования производились с растворами нитропроизводных фенола в области концентраций 0—0,05 м. И как показали наши исследования в этой области концентраций (см. рис. 1), депрессия, вызываемая нитрофенолами, практически совпадает с теоретической депрессией, следовательно, нитрофенолы в этой области концентраций еще не образуют твердых растворов или их образование существенно не влияет на депрессию.

Ацетон в бензоле, по нашим данным, находится в виде мономеров (кривая 5, рис. 1).

Исследование поведения растворов метилового спирта в бензоле позволяет сделать вывод о том, что метилловый спирт в бензоле полимеризован и степень полимеризации изменяется с концентрацией (см. кри-

* В целях сокращения доклада мы (Н. И. и Е. В.) опустили материал и подробности эксперимента, которые частично опубликованы в предыдущих сообщениях, частично будут опубликованы в отдельном сообщении.

** Литературу по этому вопросу смотри в предыдущих работах автора, помещенных в Ученых записках ХГУ, т. XXX, (1950).

К такому же выводу в свое время пришли на основании криоскопических измерений Вальден**, Бекман, Трауц, а также Шубин и Батуев на основании оптических исследований растворов кислот.

Фенолы и его нитрозамещенные в бензоле, по нашим данным, находятся в виде мономеров (кривые 11—13 и 15—17). Только нитрофенол дает депрессию, которая позволяет сделать утверждение о незначительной ассоциации в бензоле.

Как известно, фенол дает твердые растворы в бензоле и, следовательно, изучение депрессии растворов фенола сопряжено с известными ошибками.

Как известно, фенол дает твердые растворы в бензоле и, следовательно, изучение депрессии растворов фенола сопряжено с известными ошибками.

вую 8 на рис. 1). Точно такие же выводы делает Лассетр на основании своих измерений.

Диаграммы депрессия — состав для систем карбоновые кислоты — ацетон (рис. 6—9)*, карбоновые кислоты — метилловый спирт (рис. 2—5), нитрофенолы — ацетон (рис. 14—17), нитрофенолы — метилловый спирт

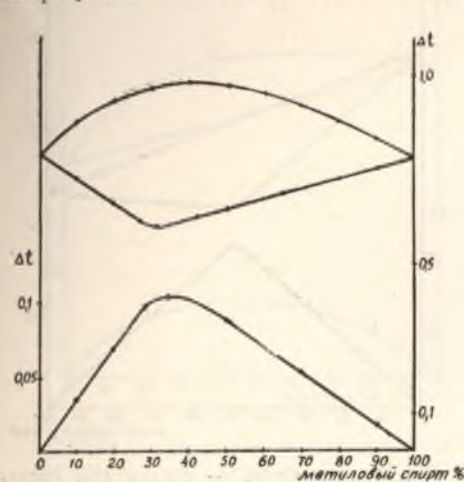


Рис. 2. Депрессия — состав для системы муравьиная кислота — метилловый спирт. $M = 0,29$.

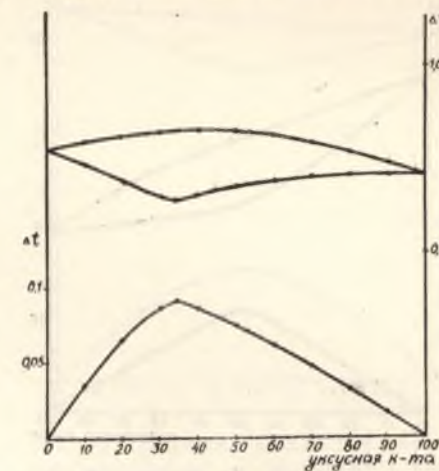


Рис. 3. Депрессия — состав для системы уксусная кислота — метилловый спирт. $M = 0,27$.

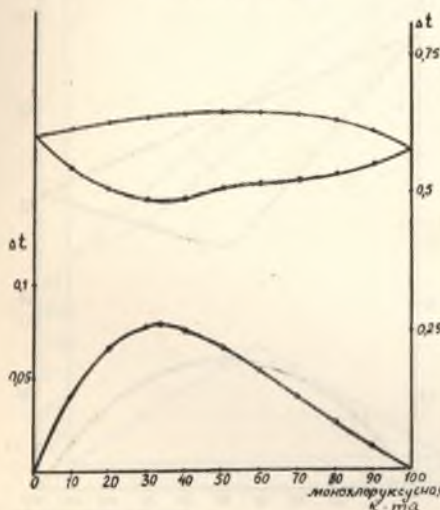


Рис. 4. Депрессия — состав для системы монохлоруксусная кислота — метилловый спирт. $M = 0,2$.

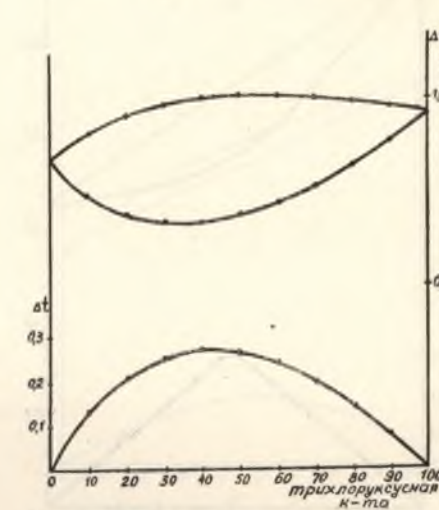


Рис. 5. Депрессия — состав для системы трихлоруксусная кислота — метилловый спирт. $M = 0,3$.

(рис. 10—13) дают одну для всех систем картину: экспериментальные кривые расположены ниже теоретических кривых. Характерным является то, что во всех случаях экспериментальные кривые вогнуты к оси

* На всех рисунках от 2 до 17 экспериментальные кривые обозначены жирными линиями, аддитивная кривая обозначена тонкой линией. Отклонение от аддитивности приводится в нижней части графика.

состава, в то время как теоретические кривые выпуклы к оси состава. Такое расположение кривых на диаграммах депрессия — состав позволяет сделать общий вывод о наличии взаимодействия между кислотами и растворителями. Диаграммы отклонение от аддитивности — состав во

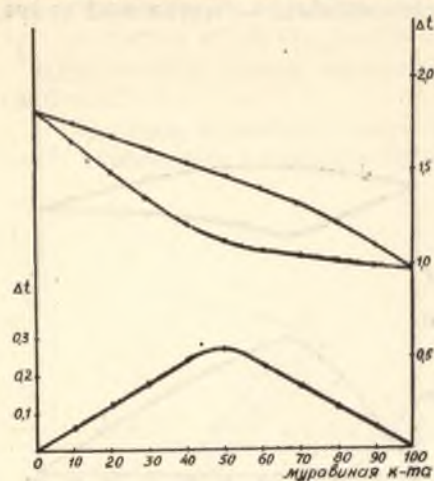


Рис. 6. Депрессия — состав для системы муравьиная кислота — ацетон. $M = 0,38$.

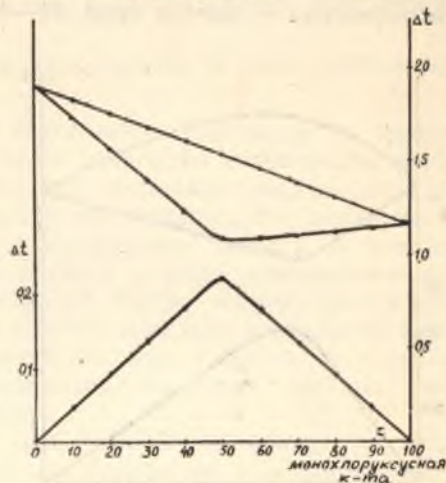


Рис. 8. Депрессия — состав для системы монохлоруксусная кислота — ацетон. $M = 0,4$.

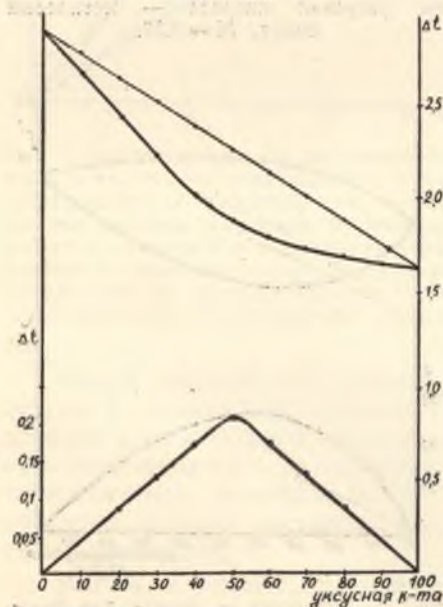


Рис. 7. Депрессия — состав для системы уксусная кислота — ацетон. $M = 0,6$.

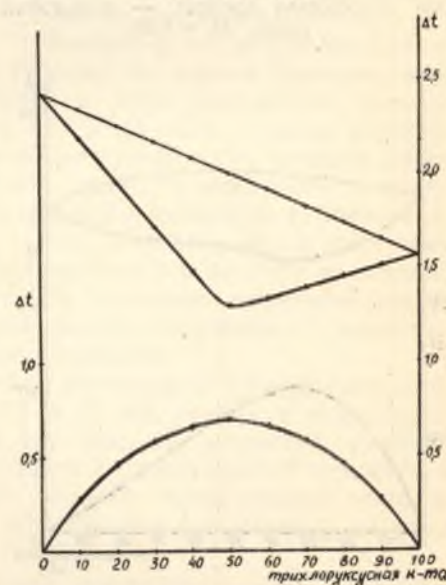


Рис. 9. Депрессия — состав для системы трихлоруксусная кислота — ацетон. $M = 0,5$.

всех изученных нами системах дают кривые, проходящие через максимум.

Расположение максимумов на диаграммах отклонение от аддитивности — состав для систем карбоновые кислоты — метиловый спирт дает возможность сделать вывод об образовании продуктов присоединения между кислотами и метиловым спиртом состава A_2B .

Положение максимумов в системах нитрофенолы — метиловый спирт дает возможность сделать вывод об образовании продукта присоединения состава AB между нитрофенолами и метиловым спиртом.

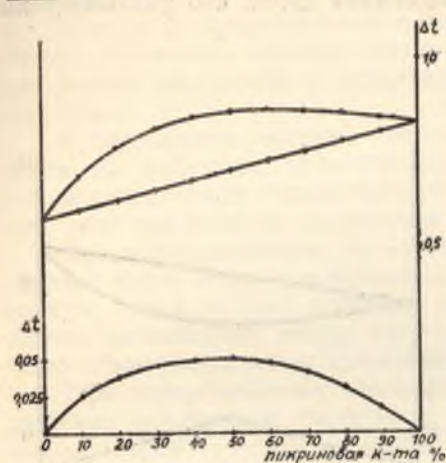


Рис. 10. Депрессия — состав для системы пикриновая кислота — метиловый спирт. $M = 0,17$.

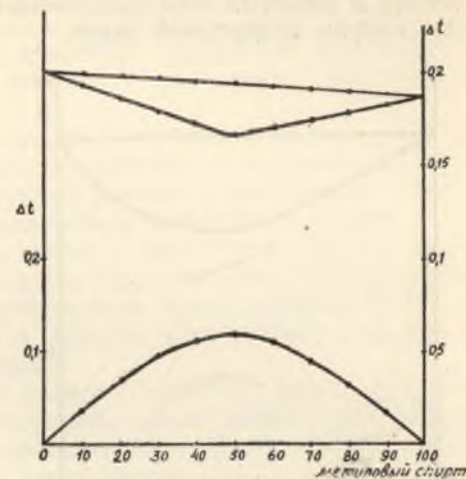


Рис. 12. Депрессия состав для системы паранитрофенол — метиловый спирт. $M = 0,04$.

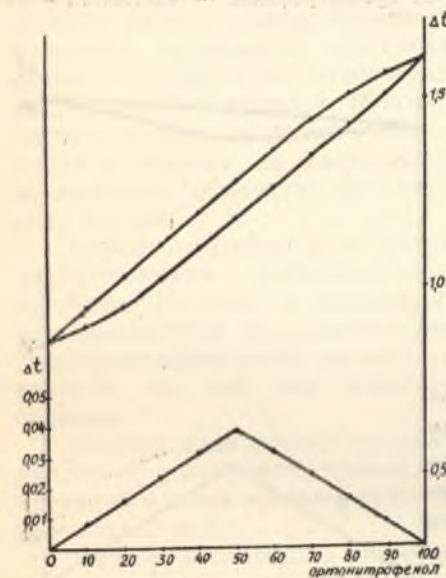


Рис. 11. Депрессия — состав для системы ортонитрофенол — метиловый спирт. $M = 0,3$.

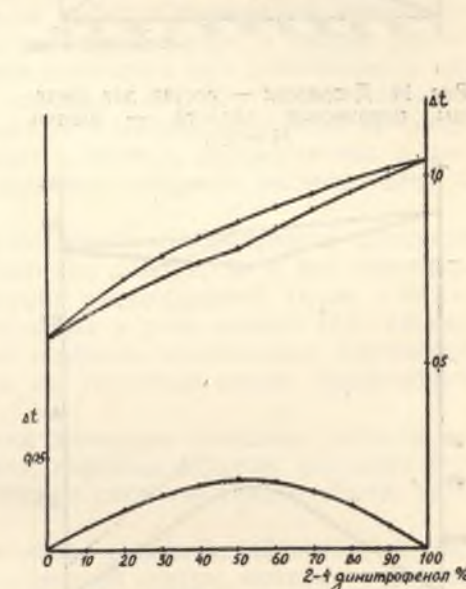


Рис. 13. Депрессия — состав для системы динитрофенол — метиловый спирт. $M = 0,2$.

Состав соединений между ацетоном и кислотами и ацетоном и нитрофенолами, как видно из графика, соответствует соединению типа AB как для карбоновых кислот, так и для нитрофенолов.

Изучение оптических свойств растворов кислот в различных растворителях позволяет сделать предположение о том, что взаимодействие между кислотами и растворителем происходит за счет водородных связей.

Так, по данным Сешадри и Мурти, а также Шорыгина, при добавлении к ацетофену или ацетону фенолов наблюдается смещение и расширение полосы карбонильной группы кетона и гидроксильной группы фенола в спектрах комбинационного рассеяния света, что указывает на образование водородной связи.

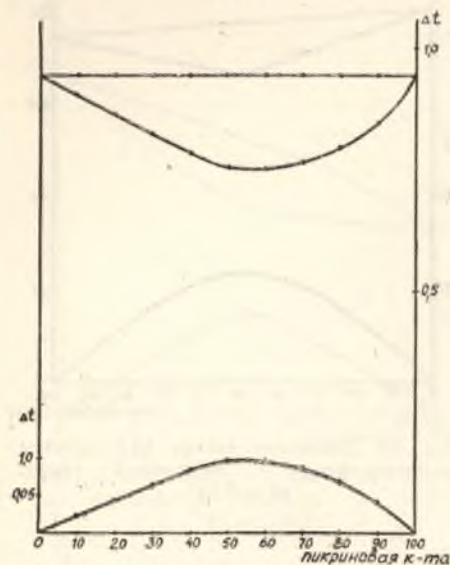


Рис. 14. Депрессия — состав для системы пикриновая кислота — ацетон. $M = 0,2$.

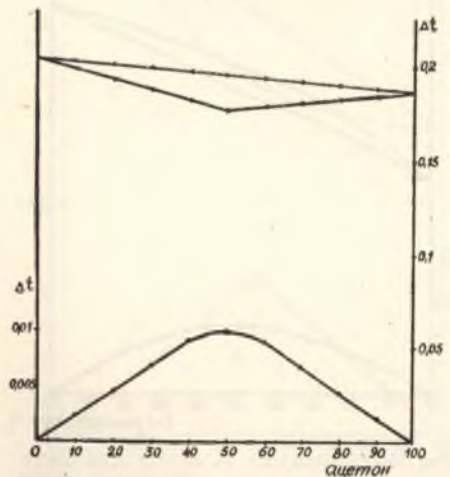


Рис. 16. Депрессия — состав для системы паранитрофенол — ацетон. $M = 0,04$.

Исследования спектров поглощения также дают указания на образование водородной связи между кислотами и растворителем.

Следует, однако, заметить, что наши данные, полученные криоскопическим методом, выгодно отличаются от данных, полученных оптическим методом, потому что депрессия связана непосредственно с числом частиц, следовательно депрессия может дать указания как на образова-

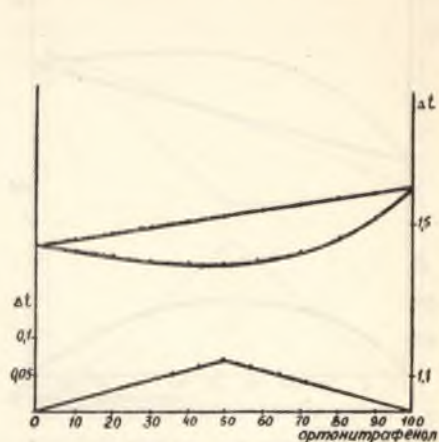


Рис. 15. Депрессия — состав для системы ортонитрофенол — ацетон. $M = 0,3$.

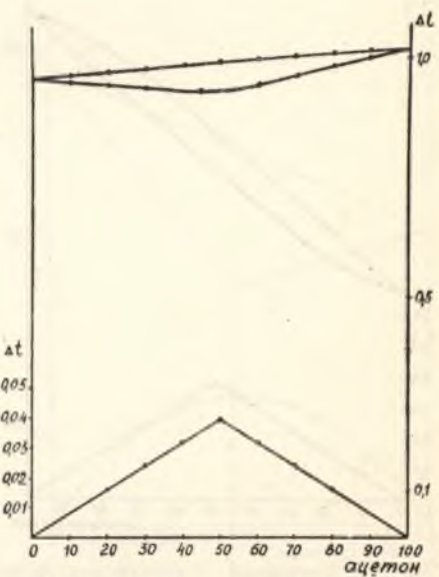


Рис. 17. Депрессия — состав для системы динитрофенол — ацетон. $M = 0,2$.

ние соединений в растворе, так и на состав соединения. Больше того, пользуясь отклонением от аддитивности, как показал Измайлов, можно оценить прочность такого соединения, т. е. рассчитать константу равновесия.

Исходя из представлений о структуре карбоновых кислот и фенолов, можно объяснить причину различия в составе продуктов присоединения между кислотами с метиловым спиртом и фенолами с метиловым спиртом.

В бензольном растворе нитрофенолы при тех концентрациях, с которыми мы работали, практически неассоциированы и водородная связь реализуется между гидроксильной группой фенола и кислородом спирта, при этом нарушается водородная связь между молекулами спирта.

При взаимодействии карбоновых кислот с метиловым спиртом водородные связи могут реализоваться как за счет водорода гидроксильной группы, так и за счет водорода гидроксильной группы спирта. В таком случае соотношение между кислотой и спиртом должно быть 1:2, что и было обнаружено нами криоскопически.

При взаимодействии карбоновых кислот с ацетоном происходит разрушение ассоциации кислоты и водородная связь реализуется между карбонильной группой кетона и гидроксильной группой кислоты. При этом продукт присоединения должен иметь состав 1:1.

Изучение спектров флуоресценции, спектров поглощения салициловой кислоты, а также изучение спектров комбинационного рассеяния света для растворов карбоновых кислот в чистых растворителях и смешанных растворителях, проведенное на кафедре физической химии университета, показывают, что спектры растворов кислот в чистых растворителях претерпевают незначительные изменения при добавлении к ним инертных растворителей (бензола, гексана, CCl_4). Этот факт позволяет распространить полученные нами данные о составе продуктов присоединения в бензоле на растворы кислот в чистых растворителях и дает возможность объяснить причины различного влияния растворителей на силу кислот.

Спирты, подобно воде, могут участвовать в образовании продуктов взаимодействия с кислотами не только как доноры, но и как акцепторы протонов. Поэтому в указанной группе растворителей (вода, спирты) устанавливается определенное соотношение в силе кислот. Под влияние гидроксилсодержащих растворителей особенно усиливаются карбоновые кислоты, так как они связываются со спиртами двумя водородными связями.

Кетоны практически не являются донорами протонов, поэтому они участвуют в продуктах присоединения, главным образом, как акцепторы протонов и дают продукт присоединения с кислотой только за счет одной водородной связи.

Фенолы в спиртах и кетонах вступают во взаимодействие и со спиртами, и с кетонами только одной водородной связью, поэтому у фенолов мало изменяется относительная сила при переходе от спиртов к кетонам.

Карбоновые кислоты вступают в различное взаимодействие с кетонами и спиртами. В итоге при переходе от одной группы растворителей к другой резко изменяется соотношение в силе карбоновых кислот и фенолов.

Выводы

1. Изучено взаимодействие между уксусной, муравьиной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислотами и метиловым спиртом в бензоле криоскопическим методом. Изучено взаимодействие между *n*-нитрофе-

нолом, *o*-нитрофенолом, 2,4-динитрофенолом, пикриновой кислотой и метиловым спиртом в бензоле криоскопическим методом. Изучено взаимодействие этих же веществ с ацетоном.

2. На основании данных диаграмм отклонение от аддитивности — состав установлен состав продуктов присоединения между кислотами и растворителями. Карбоновые кислоты с метиловым спиртом образуют продукт присоединения A_2B с ацетоном продукт присоединения состава AB , фенолы и с метиловым спиртом, и с ацетоном дают продукт присоединения состава AB . Сделано предположение, что продукты присоединения образуются за счет водородной связи.

3. Высказано предположение о влиянии продуктов присоединения между кислотами и растворителями на изменение силы кислот при переходе от растворителей, содержащих гидроксильную группу, к растворителям, не имеющим в составе своей молекулы гидроксильных групп.

Настоящее сообщение было доложено аспиранткой Левченковой Валерией Николаевной на заседании кафедры физической химии химического факультета Харьковского университета, посвященном предварительной защите диссертации, представленной ею на соискании ученой степени кандидата химических наук.

Эта диссертация не была защищена, так как аспирантка В. Н. Левченкова скоропостижно умерла.

В связи с тем, что работа В. Н. Левченковой представляет определенный научный интерес, кафедра физической химии поручила проф. Н. А. Измайлову и научному сотруднику Е. И. Вайлю подготовить к печати диссертацию В. Н. Левченковой в виде отдельных статей.

Публикуемая работа является первой из этих статей. В последующих статьях будут подробно изложены результаты экспериментов и расчеты констант нестойкости продуктов присоединения между кислотами и растворителями.



Заслуженный деятель науки УССР, доктор химических наук
проф. Е. С. ХОТИНСКИЙ.

ЕВГЕНИЙ СЕМЕНОВИЧ ХОТИНСКИЙ •**(К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ и 50-ЛЕТИЮ НАУЧНО-
ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ и ОБЩЕСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ)**

26 декабря 1952 года исполнилось 75 лет со дня рождения и 50 лет научной, педагогической и общественной деятельности заслуженного деятеля науки УССР, доктора химических наук профессора Евгения Семеновича Хотинского.

Широка и многогранна деятельность юбиляра. За 43 года работы в Харьковском университете Евгений Семенович Хотинский воспитал тысячи специалистов-химиков, работающих во всех уголках нашей необъятной Родины.

Своими экспериментальными исследованиями Евгений Семенович внес ценный вклад в развитие органической химии. В серии работ, выполненных Евгением Семеновичем, изучалась реакция Гриньяра в применении к эфирам минеральных кислот. Изучалось взаимодействие магнийорганических соединений с эфирами ортокремневой и борной кислот.

В своем приветствии юбиляру в день его 70-летия академик Несмеянов отметил большие заслуги Евгения Семеновича в развитии химии элементоорганических соединений.

Разработанный им метод получения пиррола из слизевоммонийной соли представляет большой интерес и описывается в современных руководствах по органической химии. Не ограничившись разработкой этого метода, Е. С. Хотинский внес ясность в механизм превращения слизевокислого аммония в пиррол, посвятил ряд работ бромированию, восстановлению пирролов, изучению азопроизводных пиррола и продуктов его конденсации с триарилкарбинолами.

Значительный интерес представляют выполняемые Евгением Семеновичем работы по синтезу промежуточных продуктов и красителей из компонентов высшей фракции каменноугольной смолы.

Евгений Семенович — замечательный педагог; любовно и заботливо выращивает он кадры молодых советских химиков. Высокая требовательность и, в то же время, справедливость и объективность в оценке знаний — вот черты, характерные для него как преподавателя. Лекции Евгения Семеновича Хотинского глубоки по содержанию и увлекательны по форме изложения.

Евгений Семенович большое внимание уделяет развитию научной самостоятельности студентов: руководимая им в течение ряда лет химическая секция научного студенческого общества — одна из передовых в университете.

Евгений Семенович Хотинский — автор многих учебников и учебных пособий для высшей и средней школы. Многие его книги выдержали несколько изданий. В этом году вышло из печати переработанное издание учебника Евгения Семеновича по органической химии, рекомен-

дованное Министерством высшего образования СССР в качестве учебного пособия для химических факультетов университетов и химикотехнологических вузов.

Перу Евгения Семеновича принадлежит ряд научно-популярных брошюр и статей. Большой интерес представляют выполненные им в последние годы работы по истории отечественной химии: о Д. И. Менделееве, Н. Н. Бекетове, А. П. Эльтекове, прочитаны интересные доклады о А. М. Бутлерове, А. П. Бородине, Н. Д. Зелинском, о работах отечественных химиков в области нитрования органических соединений и др.

Евгений Семенович Хотинский уделяет много внимания разработке методических вопросов, рецензирует учебники, читает лекции для учителей и учеников средней школы, систематически ведет методическую работу с учителями, помогая им в преподавании.

Евгений Семенович — активный общественник, с 1947 года он депутат Харьковского городского Совета депутатов трудящихся.

Пожелаем дорогому юбиляру много лет плодотворной работы на благо нашей социалистической Родины.

МАТЕРИАЛЫ К ДИСКУССИИ ПО ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА АКТИВНОСТИ В ХИМИИ

20 ноября 1952 г. по инициативе партийного бюро химического факультета на расширенном заседании Ученого совета химического факультета университета была проведена дискуссия по вопросу применения термодинамики для описания свойств растворов. Дискуссия была организована в связи с опубликованием в «Украинском химическом журнале» (№ 4, 1952) статьи Н. С. Фортунатова и Ю. П. Назаренко под названием «Некоторые замечания к теории активности».

Проведению дискуссии предшествовала большая подготовительная работа на всех кафедрах факультета, особенно на кафедре физической химии (заведующий кафедрой проф. Н. А. Измайлов). Дискуссия вызвала большой интерес как у сотрудников и студентов химического факультета университета, так и у сотрудников других вузов г. Харькова. Всего присутствовало более 150 человек.

Дискуссию открыл директор научно-исследовательского института химии Харьковского государственного университета доцент Д. Н. Грицан. В своем вступительном слове тов. Грицан сказал:

— В нашей стране, благодаря повседневной заботе Коммунистической партии и Советского правительства, созданы все условия для небывалого расцвета науки.

Исторические решения XIX съезда партии открывают перед советской наукой новые грандиозные перспективы. Перед нашей наукой поставлена большая и почетная задача — занять первое место в мировой науке. Выполнить эту миссию советская наука может только при условии широкого развертывания критики и обмена мнений по ряду важных научных вопросов. И. В. Сталин учит: «Общепризнано, что никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики». Памятуя эти замечательные слова, мы должны еще больше уделить внимания проведению дискуссий по актуальным и методологически важным проблемам химии. Дискуссия, организуемая по поводу статьи Н. С. Фортунатова и Ю. П. Назаренко, несомненно, принесет большую пользу нашему коллективу.

Далее доцент Д. Н. Грицан призвал присутствующих обсудить поставленный на обсуждение доклад проф. Н. А. Измайлова.

В дискуссии приняли участие: академик П. А. Ребиндер, проф. В. К. Семенченко, проф. Н. А. Измайлов, проф. А. Н. Сысов, доценты Н. П. Комарь, А. М. Шкодин, А. Т. Давыдов, В. Ф. Лаврушин, Д. Н. Грицан, кандидаты химических наук В. Н. Толмачев, С. В. Цукерман, С. М. Петров, ст. преподаватель В. В. Александров, аспирантка Е. Ф. Иванова и др.

Ниже публикуются тексты доклада и некоторых выступлений.

Доклад проф. Н. А. Измайлова

К ВОПРОСУ О МЕТОДЕ АКТИВНОСТИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В своем труде «Марксизм и вопросы языкознания» И. В. Сталин указывает, что «...никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики». Проведенные дискуссии по вопросам философии, биологии, языкознания, физиологии, политической экономии подтвердили это указание И. В. Сталина. То же самое можно сказать и о дискуссии, проведенной в химической науке по

вопросам химического строения, где была разоблачена антинаучная, идеалистическая в своей основе теория резонанса и намечены пути дальнейшего развития бутлеровского направления в химии.

Дискуссия по вопросу применения метода активности в химии, поднятая на страницах «Украинского химического журнала» и нашедшая отклик среди ученых нашего университета, связана с приложением термодинамики в химии. Известно, какое значение имело в развитии теоретической химии применение термодинамики как метода обобщения богатого экспериментального материала. Однако, приложение термодинамики может быть доведено до числовых величин только для тех систем, для которых мы знаем уравнение состояния. В настоящее время в термодинамике широко использовано только уравнение для простейших систем (так называемых идеальных). Для реальных же систем, теория состояния которых не создана, трудно представить положение термодинамики в виде конкретных соотношений между такими характеристиками системы, как давление, температура, концентрация и др.

Поэтому для термодинамических расчетов в реальных системах получили большое распространение методы, основанные на использовании эмпирических данных. Одним из таких методов расчета является метод летучести в применении к газовым системам и метод активности в применении к растворам.

Этот метод был с успехом применен в работах Вревского, А. И. Бродского, А. Н. Фрумкина, П. А. Ребиндер, В. К. Семенченко, Сторонкина, И. Р. Кричевского и многих других советских химиков. Получив большое распространение, метод активности стал излагаться в различных учебниках и монографиях, однако в целом ряде случаев изложение этого метода делается формально, без указаний на границы его применимости. Это привело к тому, что некоторые химики стали считать этот метод теорией, а самую величину активности или летучести — величиной, могущей объяснить сущность явлений, происходящих в реальных системах. В связи с этим, постановку дискуссии по данному вопросу надо считать полезной и своевременной.

Сущность метода активности состоит в том, что при термодинамических расчетах пользуются не аналитическими концентрациями в жидких системах, а той концентрацией, которую имела бы данная жидкая система, если бы она обладала свойствами предельной (идеальной) системы.

При термодинамических расчетах знаменитый русский ученый Вревский пользовался вместо аналитического состава жидкой фазы таким ее составом, который имела бы жидкая фаза с той же парциальной упругостью пара, подчиняющаяся законам предельных идеальных систем. Это позволило ему рассчитать свойства реальных систем.

К аналитическому выражению для летучести, активности и коэффициента активности для реальных систем можно прийти, рассматривая термодинамический и химический потенциалы. Термодинамический потенциал однокомпонентной идеальной системы (т. е. системы, подчиняющейся уравнению $pv = RT$) при p, T постоянных выразится уравнением:

$$Z = Z_0 + RT \ln p;$$

соответственно химический потенциал отдельного компонента идеальной смешанной фазы при P и T и C постоянных выразится уравнением:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln C.$$

Применение термодинамики к реальным системам основано на том предположении, что выражения для термодинамического и химического потенциалов, выведенные для предельных (идеальных) систем, будут верными, если вместо аналитической концентрации или измеренного давления ввести некоторую новую величину — «активность» или для однокомпонентных систем — «летучесть». Тогда соответствующие выражения примут вид:

$$Z = Z_0 + RT \ln f \text{ для однокомпонентной системы,}$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \text{ для смешанных фаз}$$

и будут применимы к любой реальной системе.

Приведенные уравнения для однокомпонентных систем показывают, что летучесть представляет собой исправленное давление в том смысле, что она как бы суммирует эффекты, которые будет производить внешнее и внутреннее давление газа.

Выражение для химического потенциала $\mu = \mu_0 + RT \ln a$ показывает, что активность представляет собой ту концентрацию, которую имел бы данный компонент в системе, подчиняющейся предельным законам, для того чтобы произвести то же действие, что и в системе реальной (например, одинаковое парциальное давление). Это уравнение лишает концентрацию ее абсолютного значения и говорит о том, что проявление свойств данного вещества определяется окружающими условиями. Одно и то же вещество может при одинаковой концентрации действовать различно и, наоборот, одинаково при различных концентрациях. Конечно, термодинамика не может предсказать, как будет зависеть активность данного вещества от внешних условий, но величина активности может быть определена из эксперимента.

Активность связана с концентрацией при помощи коэффициентов активности

$$a = C \gamma.$$

Для выяснения физического смысла понятия коэффициента активности запишем выражение для химического потенциала предельной (идеальной) и реальной системы:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 + RT \ln C; \\ \mu' &= \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln C \cdot \gamma \\ \mu' - \mu &= RT \ln \gamma \end{aligned}$$

или

$$\ln \gamma = \frac{\mu' - \mu}{RT}.$$

Таким образом, коэффициенты активности определяются выражением для работы и, следовательно, связаны с изменением энергии растворенного вещества при переходе его от предельного раствора в реальный.

Сам же коэффициент активности γ является величиной безразмерной

$$\lg \gamma = \frac{A}{RT}, \text{ а } \gamma = e^{\frac{A}{RT}}$$

и является коэффициентом определяющим величину работы.

В. К. Семенченко¹ выясняет физический смысл коэффициента активности, исходя из статистического толкования свободной энергии реальной системы. Статистический аналог свободной энергии по Гиббсу выразится так:

$$F = -kT \ln \int \dots \int e^{-\frac{1}{2kT} \sum p_i^2} dp - kT \ln \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\frac{Uq}{kT}} dq = F_p + F_q$$

В этом уравнении первый член представляет кинетическую энергию систем, в которой отсутствует молекулярное взаимодействие, а второй член — потенциальную энергию, зависящую от межмолекулярного взаимодействия. Решая это уравнение, получим:

$$F = F_{ид} + RT \ln \left(e^{\frac{\bar{U}_q}{kT}} \right).$$

В. И. Семенченко пишет: «Таким образом нам удалось разделить (выражение для F — Н. И.) на сумму, первый член которой относится к идеальным системам, а второй характеризует ее отклонение от идеальности. Мы называем абсолютным коэффициентом активности системы величину под знаком логарифма f_s тогда

$$F = F_{ид} + RT \ln f_s.$$

Не нужно забывать, что f_s отличается от обычного коэффициента активности, отнесенного к одной молекуле.

Таким образом, коэффициент активности является важной величиной, характеризующей реальную систему, количественно оценивающей интенсивность взаимно действующих в ней сил.

Преимущество метода активностей состоит в том, что этот метод позволяет применять термодинамику к реальным системам и в тех случаях, когда функциональная зависимость коэффициента активности от концентрации известна, и тогда, когда она неизвестна, но может быть определена экспериментально. Таким образом, следует говорить не о теории коэффициентов активности, а подобно тому, как мы называем метод потенциалов в термодинамике методом Гиббса — говорить о методе активности.

Обычно коэффициент активности относится к некоторому стандартному состоянию, в котором активность принимают равной концентрации. На практике, в зависимости от того, какие изменения в системе подлежат выяснению, в качестве стандартных выбираются различные состояния. Так, при исследовании зависимости свойств в растворах от концентрации в качестве стандартного состояния выбирается состояние растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе. В этом случае коэффициенты активности определяются работой переноса вещества из раствора, в котором вещество находится в стандартном состоянии, в реальный раствор с той же концентрацией.

Если исследуемое вещество — электролит, активность незаряженных частиц которого, даже при сравнительно заметных концентрациях раствора, равна концентрации, можно сказать, что коэффициенты активности ионов определяются работой, возникающей в связи с зарядением частиц в растворе. Если при исследовании влияния различных растворителей на состояние ионов в растворе в качестве стандартного состояния выбирается бесконечно разбавленный водный раствор, тогда коэффициенты активности определяются работой переноса ионов из неводного в водный раствор; если при этом исследуются разбавленные растворы, то коэффициенты активности, обычно отмечающиеся индексом 0 — γ_0 характеризуют изменение энергии ионов при их переносе из одного растворителя в другой, в связи с различным взаимодействием их с различными растворителями.

Выбор различного стандартного состояния сам по себе ничего порочного не имеет. Это обычный прием, применяемый в науке вообще и в термодинамике в частности. Так, все характеристические термодинамические функции U , H , F , Z и S относятся обычно к $t = 25^\circ$ и к $P = 1$, а в некоторых случаях к $t = -273^\circ$ и т. д., т. е. к произвольному стандартному состоянию. Все термодинамические расчеты основаны на том, что рассматриваются не абсолютные значения характеристических функций, а их изменение при переходе системы из одного выбранного стандартного состояния в другое. Можно привести другие случаи выбора произвольного стандартного состояния. Например, при определении потенциалов отдельных полуэлементов потенциал нормального водородного электрода принимается равным нулю и т. д. Наконец, не нужно забывать, что и шкала атомных весов произвольно отнесена к $1/16$ атомного веса кислорода, как к стандарту.

В статье Фортунатова и Назаренко неправильно указывается, что выбираются разные стандартные состояния для растворенного вещества и растворителя. Это неверно, так как определение коэффициента активности, как мы увидим, основано на приложении уравнения Дюгема—Маргулеса $N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$, применить, которое возможно только при выборе единого стандартного состояния для первого и второго компонентов, т. е. для растворенного вещества и растворителя.

Существует много методов экспериментального определения коэффициента активности. Прямые методы, когда об активности судят по свойствам самого растворенного вещества, они основаны на исследовании упругости пара растворенного вещества, на исследовании распределения его между различными фазами, на основании

эдс цепей без переноса и т. д. и методы косвенные, основанные на применении уравнения Дюгема—Маргулеса $N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$, с помощью которого активность растворенного вещества a_2 определяется из активности растворителя a_1 , которая, в свою очередь, может быть определена экспериментально из упругости пара растворителя, из его температуры замерзания или температуры кипения. Эти методы, основанные на измерении эдс цепей без переноса упругости пара растворенного вещества, понижением температуры замерзания или упругости пара растворителя совершенно независимы друг от друга. Однако во всех случаях, когда они были приложены к изучению одного и того же раствора (H_2S , HCl , MeX в воде), они давали совпадающие значения коэффициентов активности. Это говорит о том, что коэффициенты активности объективно характеризуют реальные свойства системы.

Из этого следует также, что коэффициенты активности, определенные любыми методами могут быть использованы для вычисления любых термодинамических соотношений. Это также показывает, что коэффициенты активности и активности характеризуют реальные свойства системы.

Когда было показано, что сильные электролиты не подчиняются теории Аррениуса и что они полностью диссоциированы на ионы, коэффициенты активности сыграли большую роль в теории сильных электролитов, так как позволили оценить отличия концентрированных растворов сильных электролитов от разведенных, не прибегая к «мифическим» в данном случае степеням диссоциации. Типичным при этом является то обстоятельство, что степени диссоциации, подсчитанные из эдс, электропроводности, упругости пара, различны, а подсчитанные на основании этих же данных (кроме электропроводности) коэффициенты активности совпадают между собой. Конечно, и в случае сильных электролитов сами по себе коэффициенты активности не могли объяснить, почему с изменением концентрации изменяются свойства сильных электролитов, но они, с одной стороны, сделали возможным применение термодинамики к сильным электролитам, а, с другой, явились как бы критерием правильности создаваемых теорий сильных электролитов, независимо от посылок этих теорий. В этом преимущества метода коэффициентов активности.

Мне хотелось заметить, что нельзя от метода коэффициентов активности требовать объяснения свойств растворов, также как и нельзя требовать объяснения механизма протекающих процессов от любого применения термодинамики. Это можно рассматривать как недостаток метода коэффициентов активности. Объяснить свойства реальных растворов, их отличия от поведения предельных разбавленных растворов может только теория растворов. Значение коэффициентов активности состоит в том, что они позволяют оценивать отличия в свойствах концентрированных растворов (особенно электролитов) от свойств разведенных растворов.

Если природа растворов известна, может быть найден физический смысл коэффициентов активности. Отличие коэффициентов активности в реальных растворах от единицы объясняется многими причинами, которые в сущности могут быть сведены к двум: а) изменение концентрации растворенного вещества в связи с образованием продуктов присоединения и солятов, б) изменение энергии растворенных частиц в связи с их взаимодействием между собой и растворителем.

Приведем несколько примеров:

1. Коэффициент активности уксусной кислоты при $C=0,1-1,0$ н. в бензоле равен 0,5, т. е. применение термодинамических уравнений к раствору уксусной кислоты в бензоле возможно, если концентрацию C умножить на $\approx 0,5$. Это значит, что во все уравнения связи: в работу разведения бензольного раствора $A = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$ в уравнение Дюгема—Маргулеса $N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$ в уравнение $P = P_0 a$ войдет коэффициент 0,5, показывающий, что концентрация посторонних частиц в бензоле в два раза меньше аналитической.

В приведенном примере это является результатом ассоциации уксусной кислоты в димеры и коэффициент активности меньше единицы и равный 0,5 характеризует отличие истинной от формальной концентрации посторонних молекул в бензоле. Сле-

дует однако заметить, что коэффициент активности 0,5 мог бы быть применен к термодинамическим расчетам и в том случае, если причины, вызывающие его уменьшение (ассоциация), не были бы известны.

2. Известно, что поверхностная активность многих молекулярно растворенных веществ возрастает в присутствии нейтральных солей. Так, например, поверхностная активность фенола в присутствии 3 н. NaCl заметно выше, чем в воде, т. е. равное поверхностное действие фенола проявляется при разной его концентрации, а разные концентрации соответствуют одной активности. Коэффициент активности фенола в солевом растворе выше, чем в водном.

Действительно, если подставить вместо концентраций активность, определенную из объемных свойств, например, из распределения, то кривые зависимости γ — α совпадают. В этом случае совершенно ясно, что активность представляет собой повысившуюся по сравнению с аналитической концентрацией фенола. Концентрация фенола возросла за счет уменьшения количества свободных молекул воды. Уменьшение числа молекул воды явилось результатом сольватации ионов растворенного электролита. Изменение активности фенола позволяет даже оценить гидратационные числа для соли, которые совпадают с числами, полученными другими методами.

Изменение активности вещества в растворе, изменение его энергии определяется не только изменением числа частиц, но и изменением энергии отдельных частиц. Это особенно ясно проявляется у электролитов. Изменение энергии растворенного вещества (сильного электролита) в сравнительно разбавленном растворе определяется, прежде всего, электростатическим взаимодействием в растворе, взаимодействием между ионом и ионной атмосферой. В этом случае коэффициенты активности отличаются от единицы не в связи с изменением числа частиц, а в связи с изменением их энергии. В этом случае коэффициент активности по Дебаю равен:

$$\ln \gamma = - \frac{Z^2 e^2}{2DKT} \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{DKT \cdot 1000}} \sqrt{\frac{\sum Z^2 C}{2}} = - A \sqrt{\mu}.$$

В концентрированном растворе электролита действуют обе эти причины: и электролитическое взаимодействие и увеличение концентрации в связи с уменьшением количества молекул свободной воды. Полное уравнение для концентрированных растворов, учитывающее и это обстоятельство, имеет вид¹:

$$\ln \gamma = - \frac{A \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}} - \frac{n}{v} \ln a_w - \ln [1 - 0,018 (n - v) m]$$

второй и третий члены определяются сольватационным числом n . Таким образом, в концентрированных растворах состояние ионов определяется обеими причинами — и взаимодействием с ионной атмосферой и сольватацией, т. е. и химическим взаимодействием с растворителем. Этим явлением сольватации и объясняется значение коэффициента активности > 1 , которое так удивило Фортунатова и Назаренко.

Нет ничего удивительного в том, что благодаря сольватации ионов хлористого водорода молекулами воды в 16-нормальном растворе HCl количество свободных, не вошедших в гидратационную оболочку, молекул воды заметно меньше аналитического количества молекул воды, а фактическая концентрация ионов хлористого водорода в несвязанных молекулах воды заметно выше. Коэффициент активности равный 43,2 (из примера Фортунатова и Назаренко), является результатом: а) взаимодействия ионов с ионной атмосферой, б) ассоциации ионов; в) сольватации ионов хлористого водорода 3—4 молекулами воды. Если бы в растворе не происходила заметная ассоциация ионов коэффициент активности HCl в 16 н. растворе был бы еще выше.

Из сказанного следует, что коэффициент активности сильного электролита является сложной функцией: электролитического взаимодействия ионов, их ассоциации и

¹ Г. Харнед и Б. Оуен. Физическая химия растворов электролитов И. Л. М., 1952, стр. 574.

сольватации, т. е. он учитывает как физические, так и химические процессы, протекающие в растворах. Нет никаких оснований сравнивать коэффициент активности со степенью диссоциации, как это пытаются делать Фортунатов и Назаренко.

Можно ли ставить вопрос так, как это делают авторы статьи, что введение коэффициента активности распространяет на реальные системы свойства идеальных систем? Нет, наоборот, введение коэффициента активности подчеркивает то обстоятельство, что данная система не идеальна. Следовательно, речь идет о том, распространяются ли уравнения связи, выведенные для идеальных систем, на реальные системы; вернее, следует ставить вопрос так, что уравнения, выведенные для идеальных систем, являются предельными случаями уравнений, выведенных для реальных систем. Этот вопрос можно решить, если найти физическую сущность коэффициентов активности. В большинстве случаев оказывается, что уравнения связи являются теми же, что и в идеальных системах, но измененными в связи с дополнительными взаимодействиями, происходящими в реальной системе.

Попутно с поднятым вопросом о методе коэффициентов активности следует рассмотреть вопрос о приложимости закона действующих масс и других термодинамических уравнений к многокомпонентным реальным системам.

Допустим, что в связи с недостаточностью метода коэффициентов активности его следует отбросить и вернуться к старому использованию концентрации в термодинамических уравнениях и, в частности, к закону действующих масс. Уравнение константы равновесия

$$K = \frac{C_1^{v_1} C_2^{v_2}}{C_1^{v_1} C_2^{v_2}}$$

является результатом предполагаемой идеальности системы, так как при выводе этого уравнения предполагают, что $\mu = \mu_0 + RT \ln C$; то же относится и к уравнению Рауля $P = NP_0$ или к уравнению Дюгема—Маргулеса, выраженному через концентрации

$$N_1 d \ln N_1 + N_2 d \ln N_2 = 0.$$

Нет ни термодинамического, ни кинетического способа вывода закона действующих масс для реальных систем, если пользоваться лишь концентрациями. В связи с этим отказ от активности приводит к ограничению использования аппарата термодинамики. Именно метод активности и коэффициентов активности позволяет распространить результаты термодинамики на реальные системы, и в этом его большая заслуга.

Особенность реальных систем, в отличие от идеальных, состоит в том, что работа химической реакции в реальной системе не определяется только константой равновесия, как это имеет место в идеальных системах, т. е.

$$A_{\text{норм}} \neq RT \ln K_{\text{ид}} \quad \text{и} \quad K_{\text{ид}} \neq e^{-\frac{A_{\text{норм}}}{RT}}$$

Работа реального процесса определяется суммой работ всех протекающих в растворе процессов. Для реакций $A+B \rightarrow C+D$, протекающей в растворах, эти дополнительные работы состоят в потере связи частиц А и В с растворителем и в возникновении связи между частицами С и D и растворителем, т. е. работа превращения веществ А и В в вещества С и D в растворе равна сумме работ $\sum A_i = A_{\text{хим}} + A_C + A_D -$

$A_A - A_B = A_{\text{хим}} + \sum A_i$. Если энергия связи частиц А, В, С, D не изменяется с

концентрацией, то сумма работ $\sum A_i = \text{const}$, и равновесие в данной системе подчиняется идеальным законам. Величина константы не изменяется с концентрацией

$$K = e^{-\frac{(A_{\text{хим}} + \text{const})}{RT}}$$

Если же энергия частиц изменяется с концентрацией, то константа указанного выше равновесия не остается постоянной, так как $\sum A_i$ уже не постоянная величина. Эту сумму работ можно выразить через коэффициенты активности. Действительно, изменение энергии частиц растворенного вещества в связи с изменением концентраций определяется коэффициентом активности:

$$A_{\text{разв}} = RT \ln \gamma_i$$

тогда

$$A_A = \text{const}_A + RT \ln \gamma_A; \quad A_B = \text{const}_B + RT \ln \gamma_B;$$

$$A_C = \text{const}_C + RT \ln \gamma_C; \quad A_D = \text{const}_D + RT \ln \gamma_D,$$

отсюда получим

$$\sum A = A_{\text{хим}} + \sum \text{const}_i + RT \ln \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B},$$

где $A_{\text{хим}}$ — работа реакции в газовой фазе,

$$RT \ln K_{\text{рас}} = -\left(A_{\text{хим}} + \sum \text{const}_i + RT \ln \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \right)$$

и, следовательно, $K_{\text{рас}}$ — константа равновесия в растворах уже не остается постоянной величиной.

Таким образом, константа остается постоянной только в том случае, если вместо концентрации ввести активности

$$\ln \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} + \ln K_{\text{рас}} = -\frac{A_{\text{хим}} + \sum \text{const}_i}{RT}$$

или

$$\ln \frac{C_D C_C}{C_A C_B} + \ln \frac{\gamma_D \gamma_C}{\gamma_A \gamma_B} = \ln \frac{C_D \gamma_D C_C \gamma_C}{C_A \gamma_A C_B \gamma_B} = \ln \frac{a_D a_C}{a_A a_B} = -\frac{A_{\text{хим}} + \sum \text{const}_i}{RT} = \text{const},$$

то есть

$$K_a = e^{-\frac{A_{\text{хим}} + \sum \text{const}_i}{RT}}$$

По мере разведения уравнение для реальных систем приближается к уравнению для идеальных систем, так как член $RT \sum \ln \gamma_i$ стремится к нулю.

Из этого видно, что коэффициенты активности определяют величину работы, связанную с изменением концентрации и выраженную в долях константы, что для химических систем имеет особенно важное значение.

Из приведенного, однако, не следует, как утверждают авторы статьи, что введение коэффициентов активности распространяет на реальные системы свойства идеальных систем. Нет, из изложенного следует, что введение коэффициентов активности, подчеркивает то обстоятельство, что система не идеальна и что равновесие осложняется дополнительными равновесиями, происходящими в растворах.

Из этого следует, что уравнения связи, в том числе и закон действующих масс, выведенные для идеальных систем, являются предельными случаями уравнений, выведенных для реальных систем.

По существу всякое уравнение, выведенное для реальных систем в пределе обращается в уравнение для идеальных систем и, наоборот, уравнение для идеальных систем можно использовать для описания реальных систем, если учесть все отклонения в их поведении от идеальных систем, что и было показано выше.

Рассмотрим пример для слабых электролитов, например, для уксусной кислоты в воде. Закон действующих масс запишется:

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{MH}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COO}^-} m_{\text{MH}^+}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gamma_{\text{MH}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}};$$

В этом случае коэффициенты активности показывают, насколько уравнение связи, выведенное для предельных систем, отлично от уравнения для реальной системы. Истинная связь получится при познании физического смысла коэффициентов активности. Например, при применимости уравнения Дебая $\lg \gamma = -A \sqrt{\mu}$ и оказывается, что

$$\lg K = \lg \frac{m_{\text{CH}_3\text{COO}^-} m_{\text{MH}^+}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}} - 2A \sqrt{\mu}$$

причем, по мере уменьшения μ уравнение приходит к виду

$$\ln K = \lg \frac{m_{\text{CH}_3\text{COO}^-} m_{\text{MH}^+}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

т. е. в данном случае применение коэффициента активности позволило получить новое уравнение, но это новое уравнение связи представляет собой уравнение связи, выведенное для идеальных систем, лишь осложненное побочными взаимодействиями.

Из всего сказанного можно сделать выводы, что:

- 1) термодинамические уравнения связи, найденные для предельных случаев идеальных систем, действительно распространяются на реальные системы, где они остаются теми же, но осложняются побочными взаимодействиями, имеющими место в реальных системах;
- 2) степень изменения уравнений связи оценивается коэффициентами активности;
- 3) в ряде случаев активность в большей степени характеризует термодинамическую концентрацию (число посторонних частиц), чем аналитическая концентрация;
- 4) так как коэффициенты активности могут быть определены экспериментально, то их знание позволяет применять термодинамические уравнения связи и в тех случаях, когда теоретическая зависимость между активностью и аналитической концентрацией неизвестна, а только определена экспериментально, т. е. когда к исследуемому раствору не приложима теория Дебая, не известна сольватация, ассоциация и т. д. В этом не вред, а польза коэффициентов активности.

Авторы статьи говорят о том, что измерение коэффициентов активности, вредно потому, что отвлекает исследователей от изучения растворов. Это не верно, так как определение коэффициентов активности всегда связано с изучением свойств растворов; изучаются эдс криоскопические, эбулиоскопические свойства растворов, упругость пара и другие свойства, а сами коэффициенты активности всегда пригодны для расчетов. Конечно, если коэффициенты активности при этом никак не рассматриваются с точки зрения теории растворов, то такие работы, обогащая экспериментальные данные, конечно не развивают теорию растворов.

Работы по экспериментальному определению коэффициентов активности без их какой бы то ни было теоретической трактовки — типичны для американских исследователей. Как правило, американские работы по исследованию коэффициентов активности сводятся к расчету их из экспериментальных данных и, в лучшем случае, в констатации того, что найденные величины совпадают или не совпадают с результатами теории Дебая.

Авторы этих работ делают вид, что, определив экспериментально коэффициент активности, они тем самым объяснили свойства растворов и обогатили теорию растворов. Такие работы, безусловно, приносят вред, так как создают картину внешнего благополучия в состоянии теории растворов. В отличие от работ американских исследователей, работы наших советских ученых по коэффициентам активности, главным

образом, направлены на выяснение причин, вызывающих отличия коэффициентов активности от единицы и на трактовку экспериментально найденных коэффициентов активности на основании свойств растворов, используя при этом достижения теории растворов. Такое различие в характере работ является результатом принципиального различия путей развития науки при капитализме и социализме.

Поэтому летучесть, активность и коэффициент активности нашли широкое применение в практике. Вот почему замечание авторов статьи о том, что они не знают случая, где бы применение активности принесло пользу практике, говорит не в пользу авторов.

Летучесть широко применяется при расчетах пара высоких паров. Это почти единственный способ расчетов пара при высоких давлениях. Кстати сказать, неверным является положение авторов о том, что коэффициенты активности применимы только к растворам, а не к любым системам вообще. Наоборот, коэффициенты активности впервые возникли как поправки к газовым системам, а не к растворам.

Советский ученый И. Р. Кричевский показал, что растворимость водорода и азота в воде под высоким давлением зависит от их летучести и нашел количественную зависимость между летучестью и растворимостью. На основании понятия летучести им было также найдено уравнение растворимости жидкостей в сильно сжатых газах. Эти работы имеют непосредственное значение при выработке режима синтеза аммиака при высоких давлениях.

Особенно широко применимы активности и коэффициенты активности к растворам. Коэффициенты активности и активности мы ежедневно применяем при расчетах любых равновесий в растворах, все термодинамические константы равновесия, широко используемые практикой, подсчитаны с помощью коэффициентов активности.

Коэффициенты активности широко применимы для оценки влияния посторонних солей на растворимость, особенно труднорастворимых солей в аналитической химии.

Коэффициенты активности также широко применимы при нахождении нормальных потенциалов E_0 полужелезов. Обычные значения E_0 отнесены не к единице концентрации, а к единице активности.

Величина рН, имеющая широкое значение для сельского хозяйства, промышленности, биологии, медицины, химии, как известно, является отрицательным логарифмом активности, а не концентрации. При этом следует заметить, что ни один из методов измерения рН — ни электродметрический, ни индикаторный — не дают значения концентрации водородных ионов, а непосредственно указывают на активность водородных ионов.

Неверным также является замечание авторов статьи о том, что коэффициенты активности ничего нового не внесли в теорию растворов. Их значение уже в том, что они позволили количественно оценить отклонения от предельного, идеального состояния, позволили осуществить термодинамические расчеты в реальных системах. Метод активности позволил количественно оценить особенности влияния посторонних солей на растворимость и вообще так называемое влияние нейтральных солей. Благодаря коэффициентам активности был введен принцип ионной силы. Метод коэффициентов активности позволил исследователям обратить внимание на то, что свойства данного электролита зависят от общей концентрации ионов в растворе. Однако он сам по себе безусловно не может быть и не является теорией растворов, хотя экспериментально найденные коэффициенты активности являются критерием правильности создаваемых теорий растворов.

Следует сказать, что теория Дебая во многом обязана своим успехом именно тому, что к моменту создания теории уже были экспериментально определены коэффициенты активности, явившиеся критерием этой и других теорий.

Конечно, метод коэффициентов активности имеет наряду с положительными сторонами и ряд недостатков. Недостатком является невозможность определения коэффициентов активности отдельных ионов. Явно сомнительным является положение Льюиса о том, что константы диссоциации всех сильных электролитов равны единице.

Я всегда на лекциях подчеркивал это обстоятельство и предлагал путь, по которому можно обойтись без этого предположения.

Недостатком этого метода являются также трудности в определении коэффициентов активности в смесях солей, особенно в концентрированных растворах, и трудности пересчета коэффициентов активности, полученных при одной температуре на другие.

Таким образом, активности и коэффициенты активности представляют собой совершенно реальные величины, взятые из опыта, определяющиеся работой переноса вещества из одних условий, выбранных в качестве предельных, идеальных условий, а условия существования вещества в реальной системе. Активности характеризуют, с одной стороны, действительную концентрацию частиц постороннего вещества в растворе и энергию этих частиц, а с другой стороны, коэффициенты активности являются мерой отклонения реальной системы от идеальной.

Авторы статьи считают, что введение коэффициентов активности является подменой реальных явлений, имеющих место в растворах, фиктивными и считают, что в такой подмене «и заключается идеалистическая сущность теории активности». Это положение авторов опровергается реальностью активности и коэффициентов активности — тем, что обе величины выводятся из практики, основаны на опыте и отражают состояние и поведение реального вещества в реальной системе. Видимо сами авторы не считали очень убедительным свой первый тезис и поэтому в следующем абзаце считают уже идеалистической «теорию» активности потому, что «удобная» функция — коэффициенты активности приводит к экономии мышления, а потому и к субъективному идеализму. Они пишут: «Удобство и «выгодность» коэффициента активности и активности заключается в возможности спрятать за ними нежелание считаться с «химическим взаимодействием» между компонентами раствора, т. е. с реально существующими явлениями. Такое «удобство» по существу ничем не отличается от «принципа экономии мышления», о котором В. И. Ленин писал: «...принцип экономии мышления, если его действительно положить «в основу» теории познания», не может вести ни к чему иному, кроме субъективного идеализма». Нам кажется, что ссылки на «удобство» и «выгодность» коэффициента активности как на порочное его свойство ничем не обосновано, так как при таком подходе окажется, что всякий «выгодный» и «удобный» способ подсчета порочен.

Цитата из трудов В. И. Ленина¹ использована авторами неправильно. В. И. Ленин пишет, что принцип экономии мышления, «если его положить в основу теории познания» не может не вести ни к чему иному, кроме субъективного идеализма. Не случайно В. И. Ленин совершенно точно формулирует, что принцип экономии мышления ведет к субъективному идеализму, если его положить в основу познания. Из всего вышесказанного следует, что коэффициенты активности не лежат в основе теории растворов, а только являются величинами, характеризующими отличия реального раствора от идеального, а следовательно пользование ими никак не может привести к субъективному идеализму.

Нам кажется, что коэффициенты активности именно и полезны тем, что характеризуют отличие в состоянии вещества в данных конкретных условиях от его состояния в идеальных условиях, характеризуют влияние среды на вещество не отрывая вещества от среды, и в этом их большая польза, так как учит нас И. В. Сталин: нельзя познать явления вне их связи со средой. В своей исторической работе о диалектическом и историческом материализме, говоря о диалектическом методе и характеризуя первую черту марксистского диалектического метода И. В. Сталин пишет: «В противоположность метафизике диалектика рассматривает природу не как случайное скопление предметов, явлений, оторванных друг от друга, изолированных друг от друга и не зависящих друг от друга, — а как связанное, единое целое, где предметы, явления органически связаны друг с другом, зависят друг от друга и обуславливают друг друга».

¹ В. И. Ленин. Сочинения, т. 14, стр. 157.

Поэтому диалектический метод считает, что ни одно явление в природе не может быть понято, если взять его в изолированном виде, вне связи с окружающими явлениями, ибо любое явление в любой области природы может быть превращено в бесмыслицу, если его рассматривать вне связи с окружающими условиями, в отрыве от них, и, наоборот, любое явление может быть понято и обосновано, если оно рассматривается в его неразрывной связи с окружающими явлениями, в его обусловленности от окружающих его явлений¹.

Поэтому применение законов идеальных растворов к реальным действительно представляет собой метафизику и всегда приводит к ложным выводам. Наоборот, введение в науку коэффициентов активности и активности и их использование на практике позволяет хотя бы с помощью эмпирических коэффициентов получить правильные результаты при приложении термодинамики к реальным системам. Поэтому отказ от использования активности и коэффициентов активности, как это предлагают сделать Фортунатов и Назаренко, принесет не пользу, а вред изучению реальных растворов.

Остановимся еще на одном замечании авторов о том, что сторонники теории активности не желают считаться с химической стороной явлений, происходящих в растворах. Это не верно, так как коэффициенты активности, основанные на изменении энергии вещества и в частности ионов, учитывают всю совокупность взаимодействий в растворах и в том числе и химические взаимодействия. Авторы статьи вообще неправильно ориентируют читателя в вопросе, что является главным в теории растворов. Ссылаясь на Менделеева, они приписывают ему чисто химические взгляды на растворы, хотя именно Менделеев писал: «Две указанные стороны растворения и гипотезы (физическая и химическая — Н. И.), до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения со временем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, ибо лишь от свойств и движений атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения молекул составленных из атомов и определяющих физические соотношения». «Разрабатывая преимущественно химическую сторону растворов, со своей стороны, я считаю необходимым согласовать обе стороны дела, что кажется мне ныне тем более возможным, что физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами»².

Вообще многие упреки, посланные авторами методу активности и коэффициентов активности собственно посланы не по адресу. Это упреки теории растворов, которая действительно еще не совершенна. Из этого следует сделать один главный вывод: необходимо больше и глубже заниматься изучением растворов, прибегая к различным методам и помня завет Менделеева, рассматривать растворы как физико-химическую категорию явлений.

Выступление канд. хим. наук А. М. ШКОДИНА

Не разделяя точку зрения Фортунатова и Назаренко по вопросу активности и коэффициентов активности, считаю, что дискуссия все же полезна: она заставляет нас критически оценить применяемый в течение нескольких десятков лет метод активности и коэффициентов активности, разобраться в том, действительно ли этот метод не имеет под собой реальной почвы, приводит к идеализму, как думают об этом упомянутые выше авторы.

В науке укоренилось подразделение систем на идеальные и реальные. Обычно относящиеся к идеальным системам разреженные газы, растворы подобных компонентов (бензол — толуол и другие), разбавленные растворы — реальные катего-

рии. Свойства этих простых, идеальных систем описываются простыми термодинамическими уравнениями, основанными на применении законов идеальных газов. Кстати напомним, что законы идеальных газов были установлены на реальных газах, так как невысокая техника эксперимента того времени не позволяла обнаружить отклонений от законов идеальных газов.

В реальных системах вообще, в растворах в частности, протекают различные, иногда весьма сложные процессы взаимодействия между растворителем и растворенными веществами, между частицами растворенных веществ и т. д. Поэтому вполне естественно, что свойства реальных систем нельзя описать обычными уравнениями идеальных газов, в которых действующая масса выражается аналитической концентратией.

Было предложено много уравнений связи для реальных систем, в частности газов. Введение в термодинамику метода активностей позволило одними и теми же, причем простыми уравнениями описывать свойства как разбавленных, так и концентрированных растворов как идеальных, так и реальных систем.

Когда в уравнения связи вместо m мы вносим $a = \gamma m$, то этим мы указываем на то, что в растворе протекают какие-то процессы, хотя природу их мы не раскрываем.

В этом состоит формальность метода активностей, но в этом нет идеализма.

Фортунатов и Назаренко пишут: «Приложение этой «удобной функции» (т. е. активности—А. Ш.) к растворам является подменой реальных явлений, имеющих место в растворах, фиктивными представлениями, введенными лишь для «удобства» расчета. В такой подмене и заключена идеалистическая сущность теории активности». И далее: «Такое «удобство» по существу ничем не отличается от «принципа экономии мышления», о котором В. И. Ленин писал: «...принцип экономии мышления, если его действительно положить «в основу теории познания», не может вести ни к чему иному, кроме субъективного идеализма».

Фортунатов и Назаренко, по моему, совершенно безосновательно ссылаются на Ленина. Ленин, в той же работе, пишет, что у идеалистов во имя «экономии мышления» объявляется существующим только ощущение, материя устраняется, «т. е. получается ощущение без материи, мысль без мозга», и далее «...если не признавать объективной реальности, данной нам в ощущениях, то откуда может взяться «принцип экономии» как не из субъекта?» «...«принцип экономии» берется не из опыта (ощущений), а предшествует всякому опыту»¹.

Разгромленный Лениным идеалистический «принцип экономии мышления» уничтожает материю, первичным берет ощущение. Можно ли это сказать о методе активности? Нет, нельзя. Общеизвестно, что метод активности был введен в термодинамику на основе огромного опытного материала. Метод активности не уничтожает материю, а является методом расчета, учитывающим (хотя и не раскрывающим) процессы, протекающие в реальных системах, является методом измерения движения материи, выражающегося в этих процессах взаимодействия.

В растворах активность обычно выражают через легко определяемые величины — аналитическую концентрацию и коэффициент активности. Концентрация может быть задана или же определена аналитически. Коэффициент активности определяется экспериментально по самым различным свойствам раствора и в некоторых случаях может быть вычислен теоретически.

Коэффициенты активности стандартизуются, относятся к бесконечно разбавленному раствору.

Правильен ли этот прием методологически? Не приписываем ли мы таким путем реальной системе неприписуемых ей свойств? Действительно ли в выборе стандартного состояния парит полный произвол, как считают Фортунатов и Назаренко? Мне кажется, что такой прием правильный. В концентрированных растворах, в отличие от раз-

¹ И. В. Сталин. Вопросы ленинизма. Изд. 11, стр. 536 (1947).

² Д. И. Менделеев. Основы химии, т. I, изд. ГХИ, 1947, стр. 385—386.

¹ В. И. Ленин. Сочинения, т. 14, 4 изд., стр. 157—159.

бавленных, происходят различного рода взаимодействия. Эти взаимодействия, процессы есть движение материи. Как же найти меру этого движения? Энгельс говорит: «...движение должно находить свою меру в своей противоположности, в покое». И далее: «Всякий покой, всякое равновесие только относительны, они имеют смысл только по отношению к той или другой определенной форме движения»¹. Когда концентрированный (не идеальный) раствор переводится в разбавленный, подчиняющийся законам идеальных систем, то снимаются формы движения, взаимодействия, свойственные концентрированной системе. Система приходит в состояние относительного покоя. Разумеется, что при этом не уничтожаются все формы движения, а уничтожаются лишь формы движения, формы взаимодействия, присущие раствору в концентрированном состоянии.

Мне кажется, что это правильно. И поэтому стандартизация коэффициентов активности, а следовательно и активности реального раствора через разбавленный раствор, подчиняющийся предельным законам, не является порочной и не содержит в себе произвола. Идеальное состояние системы является мерой реального состояния.

Совершенно ясно, что реально существующая материя не нуждается ни в каких коэффициентах, в том числе и в коэффициентах активности. Материя существует независимо от коэффициентов, а «движение есть форма бытия материи». (Энгельс). Если мы задаемся целью измерить определенные формы движения в растворе и мерой избираем состояние покоя того же раствора по отношению к данной форме движения, то должна быть затрата работа переноса вещества в состояние относительного покоя. В этом и состоит в данном случае физический смысл коэффициентов активности.

В реальных растворах протекают сложные и многообразные процессы, взаимодействия. Метод активностей не раскрывает их природу. В этом состоит формальность метода как метода расчета, измерения. Но, как пишет Ленин: «Мы не можем представить, выразить, смерить, изобразить движения, не прервав непрерывного, но упрости, углубив, не разделив, не отмертвив живого»².

В познание природы растворов наши отечественные ученые внесли огромный вклад, используя для этого различные, в том числе и формальные, методы.

Выступление канд. хим. наук С. М. ПЕТРОВА

По мере расширения наших знаний о природе выяснилось, что законы, которые действительны для простейших систем, получивших наименование идеальных, не применимы к более сложным реальным системам, с которыми всегда приходится иметь дело на практике. Например, применение термодинамического метода к реальным системам дает результаты, не совпадающие с экспериментальными данными. В то же время процессы и явления, происходящие в реальных системах, представляют наибольший теоретический интерес. «Факты, не объяснимые существующими теориями, — писал А. М. Бутлеров, — наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развитие в ближайшем будущем»³.

Прежде чем будет создана полная теория реальных систем, химикам приходится временно прибегать к эмпирическим приемам. Одним из таких приемов является метод активности. Применение этого метода позволило использовать найденные ранее закономерности для идеальных систем для количественного расчета процессов, происходящих в реальных системах. В последние годы метод активности начинает все шире применяться в различных областях химии и физики. Поэтому выяснение вопроса о целесообразности и границах применения этого метода имеет значение для работающих как в области теоретической, так и экспериментальной химии.

¹ Ф. Энгельс. Анти-Дюринг, Госполитиздат, 1952, стр. 57—59.

² В. И. Ленин. Философские тетради, Госполитиздат, 1947, стр. 243.

³ А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. Изд. АН СССР, 1951, стр. 425.

Для правильного решения этого вопроса прежде всего необходимо уяснить, что нет теории активности, а есть метод расчета, способ выражения экспериментальных данных с помощью коэффициентов активности или активности.

Активности — реальные величины, находящиеся из опыта. Об этом свидетельствует тот факт, что данные о коэффициентах активности, полученные различными независимыми методами, совпадают между собой. Таким образом, отклонения состояния исследованной системы от так называемой идеальной, которую мы приняли в качестве начала отсчета, вызваны одними и теми же причинами, одними и теми же свойствами материи. Отклонения численных значений коэффициентов активности от единицы указывают на новые, неизвестные для идеальных систем стороны причинных связей, существующие в реальных системах не объясняя, конечно, причин этих отклонений. В настоящее время только для простейшего случая, для разбавленных растворов сильных электролитов, создана теория, объясняющая явления, происходящие в этих системах. Критерием правильности этой теории явилась практика, явилось совпадение величины коэффициентов активности, рассчитанных на основании этой теории с определенными экспериментально. С тех пор некоторые химики стали отождествлять теорию межмолекулярного взаимодействия Дебая—Гюккеля с методом расчета экспериментальных данных, со способом выражения экспериментальных данных через коэффициенты активности, в некоторых учебниках и монографиях метод активности стали неправильно именовать теорией активности. Некоторые химики упустили из вида, что метод активности — это эмпирический метод, пригодный не только и не столько для численной оценки электростатического взаимодействия в разбавленных растворах электролитов, но что он может быть применен к большому числу реальных систем вне зависимости от того, каков механизм происходящих там процессов. Более того, знание коэффициентов активности в большей мере полезно для тех систем, для которых еще не создана теория. Преимущество метода активности перед другими эмпирическими методами состоит в том, что, исследуя только одно какое-либо свойство системы и определив численные значения коэффициентов активности, исходя из этого свойства, можно, не проводя специальных экспериментов, вычислить многие другие свойства той же реальной системы. Если применять другие виды эмпирических уравнений, мы в большинстве случаев лишены такой возможности. В этом польза метода активности, его удобство и выгода. Где тут усмотрели Назаренко и Фортунатов махистский принцип экономии мышления — просто непонятно. В. И. Ленин писал, что «мышление человека тогда «экономно», когда оно правильно отражает объективную истину. Критерием этой правильности служит практика, эксперимент»¹.

Активности и коэффициенты активности — реальные величины, определяемые из экспериментальных данных, правильно отражают взаимодействия, происходящие в реальных системах. Конечно, метод активности, как и любой другой метод расчета, способ выражения экспериментальных данных, не может объяснить суть явлений, происходящих в растворах. Тем более способ расчета нельзя положить в основу теории познания. Поэтому Фортунатов и Назаренко не к месту приводят цитату из «Материализма и эмпириокритицизма». Не даром В. И. Ленин подчеркнул, что принцип экономии мышления только в том случае, если его действительно положить в основу теории познания, не может привести ни к чему, кроме субъективного идеализма.

Что же предлагают Фортунатов и Назаренко взамен отвергнутого ими метода активности? По существу ничего конкретного. Они отделяются призывом: «развивать теорию растворов», «создавать современную теорию растворов» и т. д. Но ведь с помощью только призывов теории не создаются. Ф. Энгельс писал, что если мы захотим ждать, пока материал будет готов в чистом виде для закона, то это значило бы приостановить до тех пор мыслящее истолкование, и уже по одному этому мы никогда не получили бы закона. Поэтому, пока не создана теория реального состояния, пока еще нет достаточного материала для создания такой теории растворов, мы вынуждены пользоваться эмпирическими методами, в том числе методом активности. Отказ от

¹ В. И. Ленин. Сочинения, т. 14, изд. 4-е, стр. 157.

использования эмпирических методов, от введения поправок в уравнения, найденные для идеальных систем, при применении их для описания реальных систем, отказ от учета специфики взаимодействий, происходящих в реальных системах, означает, по существу, сведение высших форм движения к низшим. Возможность использования эмпирических методов не означает, конечно, что необходимо меньше внимания уделять теоретическим вопросам. Наоборот, создание теории растворов, учитывающей, объясняющей и предсказывающей эти взаимодействия является основной задачей исследователей, работающих в области теории растворов.

Советские ученые не являются архивариусами фактов. Вооруженные могучей марксистско-ленинской методологией, они много и плодотворно работают над созданием теории растворов. Вскрывая природу взаимодействий, которые происходят в реальных системах, советские исследователи используют богатый экспериментальный материал, накопленный до настоящего времени, в том числе и данные о коэффициентах активности. Численные значения коэффициентов активности для различных реальных систем, полученные из экспериментальных данных, могут послужить критерием правдивости предлагаемых теорий, указать на границы их применимости.

Выступление канд. хим. наук В. Н. ТОЛМАЧЕВА

1. Дискуссия, посвященная одному из важнейших вопросов теории растворов, несомненно принесет пользу как специалистам в области теории растворов, так и всем тем, кому приходится пользоваться понятием активностей. Дискуссия имеет также и методологический интерес.

2. По поводу понятия активностей мнения разделились. Одни исследователи говорят о существовании теории активностей, другие — лишь о методе. Первая точка зрения, при последовательном ее проведении, не может не привести к сведению всей теории растворов к теории активностей. Мы считаем правильным следующее замечание А. В. Раковского: «Нетрудно видеть, что путь Льюиса не есть решение вопроса, а обход его, ценный в эмпирическом отношении, но не в теоретическом, так как этот путь не дает никаких указаний на зависимость активности a от основных опытных переменных — концентраций»¹.

3. Понятие активностей до сих пор неясно: является ли активность лишь некоей удобной величиной взамен конкретных концентраций, или она имеет самостоятельное значение². Г. Фалькенгаген в одном месте своего труда активность считает «дробной концентрацией», в другом — «фиктивной». Н. А. Измайлов в своем докладе называет ее «истинной концентрацией». Формально выражение $a = \gamma \cdot C$ (где a — активность, γ — коэффициент активности, C — концентрация) может означать: 1) дробную концентрацию, но тогда это будет просто равновесная концентрация, 2) концентрацию полную, но такую, которая стала «менее активной» и «хуже» реагирует.

4. Известно, что закон действующих масс в форме:

$$\prod_i C_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{KT}\right) = K(T, p) \quad (1)$$

справедлив лишь для идеальных газов и растворов, т. е. систем, состоящих из квази-независимых частиц. В реальных условиях необходимо учитывать дополнительные параметры, определяющие состояние химического равновесия. Для химического потенциала можно написать:

$$\mu_i = KT \ln C_i + \psi_i(p, T) + q_i(x), \quad (2)$$

где первый член потенциала зависит от концентрации, второй — от параметров p и T третий — от нового параметра, связанного, например, со всеми нехимическими про-

¹ Партингтон и А. В. Раковский. Курс химической термодинамики, 1932, стр. 237.

² Г. Фалькенгаген. Электролиты, 1935, стр. 68.

цессами. Исходя из условия равновесия и уравнения (2), можно получить два разных выражения для константы равновесия.

По Льюису необходимо сгруппировать члены, содержащие концентрации, и новую функцию $q_i(x)$. Тогда:

$$\prod_i C_i^{\nu_i} \gamma_i = K(p, T), \quad (3)$$

где γ_i — некоторая функция от $q_i(x)$, а последняя, в свою очередь, зависит от T и C_i .

Более последовательно, однако, сохранить для K ее выражение через равновесные концентрации, вполне реальные величины, для расчетов которых, собственно, и необходимо знание величины K .

Тогда получаем:

$$\prod_i C_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{KT} - \frac{\sum \nu_i q_i}{KT}\right) = K(p, T, x). \quad (4)$$

В первом случае постоянство K возможно при постоянстве p и T , во втором — только при постоянстве $p, T(x)$. Поскольку оба вывода равноценны, то очевидно, что активность, равная $C_i \gamma_i$, не является необходимым и обязательным понятием в теории растворов.

5. С практической точки зрения введение в рассмотрение произведения $C_i \gamma_i = a$ вряд ли может дать ответ на все вопросы теории растворов. Повидимому, в ряде случаев полезнее идти не по пути «укрупнения», а по пути «раздробления» сложных функций, если желают понять тонкую структуру растворов. Представляет интерес исследовать экспоненциальное выражение для $K(p, T, x)$, исследовать более подробно смысл функции $q_i(x)$. Применение теории самосогласованного поля, как это сделали Дебай и Гюккель, лишь частично решает эту задачу, дает лишь первое приближение. Необходимо последовательное применение сольватной теории Д. И. Менделеева. Не менее интересно выяснение смысла функции $\psi(p, T)$, в применении к растворенным частицам.

Прием Льюиса, приводящий к уравнению (3), вряд ли строг, если под активностью разуметь $C_i \gamma_i$. Строго говоря, выражение (3) дает постоянное значение величине K только при T, p и $C_i = \text{const}$ либо $C_i = 0$ (тогда $\gamma_i = 1$), что, конечно, не имеет физического смысла.

6. Пользуясь методом активностей, можно вообще не интересоваться теми конкретными явлениями, которые происходят в растворах, так как γ_i может быть определен экспериментально, независимо от каких-либо теоретических построений. В ряде работ так это и делается. Активность — в известном смысле «лазейка», позволяющая экспериментатору идти по пути наименьшего сопротивления. Возведение в абсолют этого понятия не может не оказаться в ряде случаев вредным для успешного углубления и конкретизации теории растворов. Появление статьи Н. С. Фортунатова и Ю. П. Назаренко свидетельствует, повидимому, о некотором неблагополучии в области применения метода активностей в теории растворов.

В то же время, сознательное и критическое применение метода активностей, как одного из возможных, но не единственных и обязательных методов исследования, вполне возможно.

Окончательное суждение о большей или меньшей ценности метода активностей могут дать, конечно, специалисты, непосредственно разрабатывающие основы теории сильных электролитов и растворов вообще. Работы кафедры физической химии Харьковского университета в области теории растворов, которыми руководит профессор Н. А. Измайлов, свидетельствуют о возможности создания современной теории растворов. Такая возможность, как нам кажется, осуществляется благодаря применению разнообразных методов исследования и сочетанию экспериментальных данных с конкретным развитием теории растворов Д. И. Менделеева.

Выступление доцента Н. П. КОМАРЯ

Организацию дискуссии в связи с появлением статьи товарищей Фортунатова и Назаренко считаю очень полезной, тем более, что редакция «Украинского химического журнала», поместившая эту статью в дискуссионном порядке, не отразила своей точки зрения по этому вопросу, предоставив, таким образом, читателям журнала, в том числе и людям, не занимающимся специально теорией растворов, решать этот вопрос самостоятельно.

Сам я не занимаюсь теорией растворов, но при исследовании равновесий, имеющих аналитическое значение, очень часто пользуюсь так называемой «приближенной» формой уравнения Дебая—Гюккеля для более концентрированных растворов¹. В связи с появлением статьи Фортунатова и Назаренко, я, естественно, заново просмотрел страницы руководств, касающихся теории летучести и активности. Возникшие у меня при этом соображения я и излагаю.

Как известно, при малых p и T , значительно превышающих критическую, газы подчиняются закону Менделеева—Клапейрона:

$$\frac{pv}{T} = R.$$

При значительных p и T , близких к критической, приходится использовать более сложные уравнения состояния (различных вариантов известно более 150), в которых учитываются: внутреннее давление, собственный объем молекул газа и их ассоциация (А. Н. Шукарев, А. С. Павлов). Однако при использовании таких усложненных уравнений состояния в случае решения выражений вида $\int v dp$ и $\int p dv$ возникали значительные трудности.

Льюис показал, что замена давления p на летучесть f в уравнении изобарного потенциала: $\Delta Z_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$ дает возможность использовать это уравнение для реальных газов. Тогда оказывается, что для газов

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_1^2 v dp, \quad (1)$$

что позволяет вычислять f графически или аналитически.

Льюис и Рендалл², используя уравнение Ван-дер-Ваальса, показали, что

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv}. \quad (2)$$

Отсюда видно, что $[f] = атм$, так как $[R] = л \cdot атм \cdot град^{-1}$ и $[a] = атм \cdot л^2$. А. И. Бродский³, используя уравнение состояния Д. Бертелло, нашел, что

$$\lg \gamma_i = 0,4343 \cdot \frac{9}{128} \cdot \frac{\pi_i}{\Theta_i} (1 - 6\Theta_i^2), \quad (3)$$

отсюда очевидно, что $\lg \gamma_i$ — безразмерная величина. Таким образом, для газов летучесть имеет размерность давления. Что касается размерности γ , то определить ее из термодинамических выражений нельзя, так как она входит в них в виде логарифма.

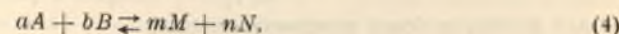
Необходимо особо подчеркнуть, что такой подход в случае газов справедлив только для изотермических процессов. Вряд ли можно приписывать поэтому новому вычислительному приему название теории термодинамической активности.

¹ С. Глестон. Введение в электрохимию, ИЛ, М., 1951, стр. 198.

² Г. Н. Льюис и М. Рендалл. Химическая термодинамика, Химтеорет, Л., 1936, стр. 144.

³ А. И. Бродский. Доповіді Академії наук УРСР, № 1—2, 41 (1942).

Изменение свободной энергии системы, включающей только газообразные вещества, реагирующие по схеме:



можно выразить уравнением:

$$-\Delta F^\circ = RT \ln \left(\frac{p_M^m p_N^n}{p_A^a p_B^b} \cdot \frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \right) = RT \ln K_p \cdot \frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b}, \quad (5)$$

причем для газов при низких давлениях $\gamma = (f/p) \sim 1$, а значит $K_p \sim K_f$. Таким образом, для равновесных процессов в газовой фазе почти всегда можно обойтись без множителя, включающего произведение коэффициентов γ .

В растворах электролитов реагирующие частицы находятся на расстояниях предельно близких, как это очевидно из величин коэффициентов сжатия. В связи с этим роль давления при исследовании этих систем сводится к минимуму и основное значение в изотермических условиях приобретают «действующие массы» реагирующих веществ, непосредственно оцениваемые в виде концентраций, и закон действующих масс.

Уже очень давно показано¹, что закон действующих масс можно применять только к процессам обратимым, причем взаимодействующие вещества должны строго подчиняться законам газообразного состояния; в частности, предполагается отсутствие межчастичного взаимодействия и возможность точного учета всех побочных превращений, которым могут подвергаться реагирующие частицы. В связи с этим в растворах электролитов приходится учитывать сольватацию, комплексообразование, ассоциацию, а также электростатическое взаимодействие по закону Кулона и действие ван-дер-ваальсовых сил.

Мы располагаем огромным фактическим материалом относительно отклонений от закона действующих масс в растворах электролитов. Всем известно, что константы диссоциации как бы возрастают по мере роста концентраций посторонних ионов, что константы сложных процессов могут при этом и расти и уменьшаться, что растворимость в этих условиях заметно увеличивается. Сведения эти имеют большое практическое значение и справочники, например, по растворимости², переполнены опытными данными этого рода.

Разработка этих данных, например, данных по растворимости, привела к мысли, что «произведение растворимости» (P) зависит не только от температуры (T) и размера кристаллов (r), но и от концентраций посторонних ионов (C) и числа зарядов (Z), которые они несут, так как именно эти величины играют роль при учете электростатических сил.

Было установлено, что произведение растворимости P , найденное по растворимости вещества в отсутствии посторонних ионов, имеет минимальное значение. Оказалось далее, что в присутствии посторонних ионов оно растет, причем, например, для $AgCl$ при относительно небольшой концентрации посторонних электролитов

$$[Ag^+][Cl^-] = \frac{P}{\gamma_{\pm}^2}, \quad (6)$$

где P — произведение растворимости, найденное при отсутствии посторонних ионов, γ_{\pm} — средний коэффициент активности электролита, величина которого для разбавленных растворов является по Дебаю-Гюккелю³ функцией так называемой ионной силы раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2. \quad (7)$$

¹ П. Д. Хрущев. О взаимном вытеснении кислот, СПб, тип. В. Демакова, 1810.

² A. Seidell. Solubilities of inorganic and organic compounds, 2—ed., N. Y., D. van Nostrand Co. Inc., 1928 г.

³ С. Глестон. Введение в электрохимию. ИЛ, М., стр. 194 и сл., 1951.

По Дебаю-Гюккелю для растворов очень разбавленных

$$\lg \gamma_{\pm} = -AZ_+Z_- \sqrt{\mu} \quad (8)$$

а для растворов более концентрированных

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{AZ_+Z_- \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (9)$$

Если учесть теперь, что в случае $\text{AgCl } Z_+ = Z_- = 1$, то очевидно, что уравнение:

$$\lg L = \frac{1}{2} \lg P + A\sqrt{\mu} \quad (10)$$

определяет растворимость L этой соли при любой ионной силе μ , если μ достаточно мала.

Подобным же образом можно определить изменение константы любого элементарного процесса в зависимости от той же ионной силы.

Этот прием имеет огромное практическое значение в нашей работе, так как:

1. Позволяет установить, вызвано изменение P или K наличием неучтенного химического процесса, или его следует, с точностью до ошибок измерения, отнести за счет электростатического взаимодействия между ионами;

2. Позволяет оценить и исключить из рассмотрения влияние ионной силы в тех случаях, когда дело идет об изучении чисто химических процессов.

Таким образом, при исследованиях равновесий введение этой поправки безусловно полезно, так как позволяет учесть отдельно чисто электростатическое и химическое взаимодействие.

Физический смысл коэффициента активности γ уравнения (8) и (9) не раскрывают, так как в них фигурирует $\lg \gamma$. Из уравнения

$$\Phi_e = \Phi - \Phi^* = RT \ln \gamma \quad (11)$$

очевидно, что $\ln \gamma$ является безразмерным множителем, входящим в выражение максимальной работы переноса одного моля растворенного вещества из идеального раствора в неидеальный при неизменном числе частиц. Таким образом, и уравнение (11) не дает представления о физическом смысле самого коэффициента активности γ . Соответствующие формулировки^{1, 2}, приведенные в руководствах Бродского и Карапетянца, никак нельзя признать правильными, так как они не отвечают даже тем выкладкам, которые эти авторы сами делают³ в порядке иллюстрации своих формулировок.

Учитывая все сказанное о равновесиях в разбавленных растворах, приходится отметить, что формулы Дебая, вывод которых связан с рядом упрощающих предположений, оценивают в первом приближении только электростатические взаимодействия. Это значит, что теория Дебая является лишь далеко не доведенной до конца частью общей теории растворов. Что касается коэффициента активности γ , то его можно рассматривать как нераскрытую еще поправочную функцию, вроде функции асимметрии электролита, входящей в известный критерий устойчивости Дерягина и Ландау⁴. Вряд ли можно согласиться с тт. Фортунатовым и Назаренко, что дальнейшее изучение этой функции бесполезно. Работы Н. А. Измайлова, имеющие очень большое практическое значение, в частности, для аналитической химии^{5, 6} являются примером полезного применения этой функции первого приближения.

Мне никогда не приходилось рассчитывать равновесия при высоких ионных силах, но применение уравнения Дебая—Гюккеля—Бренстеда⁷

$$\lg \gamma_{\pm} = -AZ_+Z_- \sqrt{\mu} + C_{\mu} \quad (12)$$

¹ А. И. Бродский. Физическая химия, стр. 532.

² М. Х. Карапетянец. Химическая термодинамика, Госхимиздат, М.—Л., стр. 318, 1948.

³ А. И. Бродский. Физическая химия, стр. 626.

⁴ Б. Дерягин и Л. Ландау, ЖЭТФ, 15, № 11, 663 (1945).

⁵ Н. А. Измайлов. ЖАХ, 4, № 5, 276 (1949).

⁶ Н. А. Измайлов. ЖАХ, 4, № 5, 276 (1949).

⁷ С. Глестоя. Введение в электрохимию, ИЛ, М., стр. 199, 1951.

мне кажется в данном случае незаконным, так как значение μ в этом случае очень сильно зависит от расхода молекул воды на гидратацию и простое введение второго поправочного слагаемого C_{μ} в этом случае лишено физического смысла.

* * *

1. Статья Н. С. Фортунатова и Ю. П. Назаренко принесла некоторую пользу, так как заставила всех нас заново и более внимательно просмотреть один из важнейших приемов, используемых при расчетах равновесных систем.

2. Эта статья обратила внимание на ряд неправильных формулировок, которые были «заучены» многими химиками и, к сожалению, постоянно встречаются в химическом обиходе.

3. Практическая ценность величин $\lg \gamma_{\pm}$ и μ при исследовании равновесий заключается в том, что их использование позволяет исключить систематическую погрешность, связанную с электростатическими взаимодействиями.

Выступление ассистента Е. Ф. ИВАНОВОЙ

Коэффициент активности служит мерой отклонения данного реального раствора от идеального раствора той же концентрации точно так же, как энтропия данного реального процесса в адиабатических условиях служит мерой отклонения его от того же процесса, проведенного обратимо. Идеальным раствором называется раствор, термодинамические свойства которого (например, упругость пара над раствором) зависят лишь от молярной доли компонента. В таком растворе силы взаимодействия между одинаковыми и разнородными частицами равны между собой и не изменяются с изменением концентраций. В реальном же растворе силы взаимодействия между одинаковыми и разнородными частицами различны. Идеальный раствор есть частный, предельный случай реального раствора.

Коэффициент активности служит как бы мерой отклонения от аддитивности, т. е. мерой отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора, где прибавление растворенного вещества не меняет сил взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества.

Д. И. Менделеев, изучая удельные объемы соединений и атомные веса элементов, подчеркивал, что исследователь должен обращать внимание на всякое отклонение от правила аддитивности, так как именно всякое невыполнение этого правила заставляет искать причины отклонений. «Там, где нет единства, естественно искать причины различий и неравенств»¹.

Одно и то же количество вещества может проявлять различное действие в различных условиях. И, наоборот, различные количества одного и того же вещества могут проявляться одинаково при некоторых условиях.

Активность и коэффициент активности не говорят ничего о механизме тех процессов, которые происходят в растворе с растворенным веществом. Точно так же, описывая при помощи энтропии степень необратимости адиабатического процесса, мы ничего не говорим о причинах, вызывающих отклонение от обратимости. Но при помощи коэффициента активности мы получаем возможность количественно оценить силы, отклоняющие реальные растворы от идеальных, т. е. от такого состояния, когда силы взаимодействия между одинаковыми и разнородными частицами равны между собой. Таким образом, коэффициенты активности, которые совпадают при экспериментальном определении различными независимыми друг от друга методами, могут служить для оценки правильности создаваемой теории, для оценки правильности тех модельных представлений, которыми мы пытаемся описать то или иное явление. Сравняя экспериментально полученные коэффициенты активности с коэффициентами активности, вычисленными по той или иной теории (модели), можно установить, в каких грани-

¹ Д. И. Менделеев. Сочинения, т. 1, ОНТИ, 1937, стр. 238.

цах справедлива та или иная теория. Установление же природы сил и механизма взаимодействия является самостоятельной задачей, которая не может быть решена при помощи термодинамики.

Коэффициент активности дает суммарный эффект сил взаимодействия между всеми частицами в растворе. Некоторые из этих сил можно оценить отдельно. Так, при помощи электростатической теории можно оценить силы взаимодействия между ионами, которые играют решающую роль в разбавленных растворах, где это взаимодействие сильнее всего изменяется с концентрацией и где другие виды взаимодействия остаются постоянными.

С ростом концентрации взаимодействие между ионами может привести к образованию ионных двойников, тройников и т. д. — здесь применима теория Саханова, Семенченко, Бьеррума. Но в концентрированных растворах кроме взаимодействия между ионами начинают играть значительную роль (или сильно изменяется с изменением концентрации) и другие виды взаимодействия — например, между растворенной частицей и растворителем вследствие изменения сложности сольватов, изменения в связи с этим количества свободного растворителя и силовых полей, создаваемых одновременным присутствием всех частиц в растворе. В этой области электростатическая теория недостаточна, так как здесь проявляются индивидуальные особенности ионов, их природа, размер и т. п.

До сих пор нет удовлетворительной теории для концентрированных растворов. Имеется лишь полумпирическое уравнение Робинсона, которое учитывает сольватацию ионов за счет изменения количества свободного растворителя. Поэтому, привлекая самые разнообразные методы исследования, необходимо направить усилие исследователей в эту область для выяснения всех видов взаимодействия растворенного вещества с растворителем и зависимости этих взаимодействий от концентрации, чтобы обобщая экспериментальный материал, создать теорию, объясняющую особенности концентрированных растворов, как электростатическая теория объясняет особенности разбавленных растворов электролитов.

Выступление доцента А. Т. ДАВЫДОВА

Исторические решения XIX съезда КПСС, основанные на гениальном труде И. В. Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР», указывают творческие пути теоретического и практического развития нашей науки и культуры. «Теория, — говорит И. В. Сталин, — если она является действительно теорией, дает практикам силу ориентировки, ясность перспективы, уверенность в работе, веру в победу нашего дела».

Перед советскими учеными поставлена ясная задача: всемерно развивать науку, всеми своими корнями связанную с социалистической практикой. Разработка теорий, которые не связаны с практикой, не должны занимать внимания и сил наших научных коллективов. Для успешного развития науки необходима здоровая критика и самокритика. Вопросы борьбы мнений, борьбы за идеологическую чистоту в нашей научной работе еще не достигли уровня, который обеспечил бы развитие науки в нашем университете в духе требований партии и правительства. Будем надеяться, что настоящая дискуссия явится плодотворным началом, которое обеспечит дальнейшее развитие творческой мысли нашего коллектива в духе решений XIX съезда партии.

Поднятый Н. С. Фортунатовым и Ю. П. Назаренко вопрос о «Некоторых замечаниях к теории активности» в «Украинском химическом журнале» является своевременным и привлекает внимание не только специалистов, работающих непосредственно в области активностей и коэффициентов активностей, но и других исследователей, сталкивающихся с вопросами выражения концентраций в растворах. Не являясь специалистом в области растворов сильных электролитов, я не буду рассматривать происхождение и основы теории или метода активностей. Однако, работая в области обменной адсорбции ионов, нам приходится считаться с закономерностями, имеющими место в растворах при количественном выражении обмена ионов между жидкой и

твердой фазой, нам приходится пользоваться уравнениями Б. П. Никольского и Е. Н. Гапона, в которые входят отношения коэффициентов активностей обменивающихся ионов в равновесном растворе и в твердой фазе. Недоступность метода расчета коэффициентов активностей в равновесных растворах, содержащих смеси разновалентных ионов, не позволяет выражать аналогичские концентрации через активности.

Е. Н. Гапон и его ученики выражают экспериментальные данные через аналитические концентрации, полагая, что в первом приближении константа равновесия сохраняет свое постоянство, независимо от переменных: концентрации, навески адсорбента и объема растворителя и, следовательно, отношение коэффициентов активностей, входящих в значение константы, является постоянным. Б. П. Никольский и И. Н. Антипов-Каратаев, не имея возможности подсчитать значение коэффициентов активностей и желая нивелировать их влияние, проводят исследования при постоянной ионной силе раствора. Создание условий, обеспечивающих сохранение постоянства ионной силы, приводит к тому, что рамки эксперимента искусственно сужаются, так как исследование проводится в сильно разбавленных растворах и с очень ограниченным интервалом концентраций. Такое обстоятельство не может соответствовать современным требованиям, которые предъявляются практикой к обменной адсорбции, к тому же при наличии синтетических ионитов с большими емкостями поглощения. Однако при работе с растворами, сохраняющими постоянство ионной силы, мы не избавляемся от механического рассмотрения исследуемого процесса, так как в условиях работы с высокими концентрациями и ионитами больших емкостей постоянство ионной силы не сохраняют постоянства коэффициенты активностей. Несмотря на это, пытаюсь сохранить строгость эксперимента, некоторые авторы проводят свои исследования при постоянной ионной силе порядка до 3,0 н., считая, что при этом сохраняется постоянство коэффициентов активностей.

В наших исследованиях мы пользуемся аналитическими концентрациями. Нами также сделана попытка подсчитать коэффициенты активностей ионов в равновесных растворах по уравнениям Дебая-Гюккеля. Обычно для подсчета коэффициентов активности пользуются вторым уравнением Дебая, содержащим величину a , т. е. среднее расстояние между ионами в растворе. Из литературных же данных значения a известны только для растворов отдельных электролитов. Величина a является сугубо эмпирической и применение ее связано с большими допущениями. У различных авторов она имеет различные значения при одной и той же ионной силе, причем даже не совместимые с ее физическим смыслом. Она бывает слишком мала и даже имеет отрицательное значение, что не подкрепляет ее материалистической сущности.

Наиболее современным методом подсчета коэффициентов активности считается метод, предложенный Ля-Мером, Гранвеллом и Сэндведом. Использование этого метода для смесей электролитов также является затруднительным, так как в соответствующие уравнения входит та же величина a . Таким образом, ни одно из предложенных уравнений не может быть использовано для подсчета коэффициента активности в равновесных растворах. Делая ряд допущений, мы все же подсчитали весьма приближенные значения коэффициентов активности. Величину a в смеси электролитов мы положили равной значению a в растворе одного электролита, полагая, что в пределах исследуемых равновесных концентраций она не изменяется с изменением ионной силы.

Сделанные допущения являются мало вероятными. Однако нам пришлось к ним прибегнуть. В результате нами были рассчитаны значения отношений коэффициентов активности, входящих в уравнения Е. Н. Гапона и в уравнение Б. П. Никольского (видоизмененное нами) для различных систем обмена разновалентных катионов. Эти отношения во всех случаях оказались близкими к единице, наибольшее отклонение равно 1,2. Расчет был проведен в пределах концентраций от 0,025 до 0,25 н. Нами были рассчитаны также полученные экспериментальные данные по указанным уравнениям с учетом и без учета коэффициентов активности. Расхождения этих величин оказались весьма незначительными и лежат в пределах ошибок опыта.

Таким образом, применение коэффициента активности при наших исследованиях ни в коей мере не уточнило полученных результатов. Учитывая это, а также грубую приближенность подсчитанных коэффициентов активности, мы сочли целесообразным отказаться от их использования в наших дальнейших исследованиях.

Следовательно, мы пришли к выводу, что метод активностей и коэффициентов активности представляет собой далеко не совершенный метод и появление статьи Фортунатова и Назаренко должно вызвать активное обсуждение этого вопроса. Вряд ли можно найти еще одну теорию или метод в науке такого «замедленного действия». В самом деле, более семидесяти лет тому назад Д. И. Менделеевым была предложена гидратная теория, развитая позже И. А. Киблуковым и др. Она указывала на существование гидратации в растворах. Однако до сих пор величину влияния сольватации рассчитывать не научились. Существующие методы расчетов являются весьма не совершенными, и использование их требует больших или меньших допущений. В настоящее время внимание наших теоретиков должно быть мобилизовано на разработку теории межмолекулярного влияния и методов подсчета его, ибо этого настоятельно требуют запросы практики.

Наши теоретики имеют большие возможности для создания надежного и доступного метода расчета. Это возможно осуществить либо путем переработки существующего метода активностей, отбросив от него все ненужное и сделав его доступным для широкого практического использования, либо путем создания нового метода, отвечающего требованиям теории растворов Менделеева, требованием развития современной науки и практики.

Выступление ст. преподавателя В. В. АЛЕКСАНДРОВА

Организация дискуссии по вопросу о применении активности в химии имеет большое значение, так как в процессе обмена мнений вскрываются те ошибки, которые имели место в толковании понятия активности и возможностей применения этого метода. Особенно большую пользу дискуссия принесет работникам высших учебных заведений, для которых четкое и ясное представление о различных понятиях является залогом высокого качества преподавания.

Мне кажется, что наибольший интерес представляет обсуждение вопроса о том является ли метод активности идеалистическим в своей основе или нет? Опиерируем ли мы величинами, отражающими объективные реальные явления, имеющие место в растворе, или это величины лишены всякого физического содержания? Авторы дискуссионной статьи подходят к рассмотрению этого вопроса с той точки зрения, что введением понятия активности и летучести была создана новая теория, претендующая на объяснение всех явлений, происходящих в растворах.

С таким толкованием трудно согласиться.

Применение летучести и активности в термодинамических расчетах не представляет собой какую-либо новую теорию, так как отклонение в поведении реальных и идеальных систем количественно описывается на основании эмпирических данных. При этом не строятся какие-либо предположения о механизме явлений, вызывающих эти отклонения. Конечно, трудности теории не решаются, как не решаются они при подборе эмпирических уравнений для выражения связи между отдельными свойствами системы. Однако в этом методе налицо количественный учет реальных взаимодействий и процессов, происходящих в той или иной системе. Совершенно очевидно, что раскрытие сущности и содержания коэффициентов активности и установление их функциональной зависимости от концентрации — задача теории растворов.

Мне кажется, убедительным доказательством того, что коэффициенты активности и активность количественно характеризуют реальные явления, протекающие в растворах, может служить тот факт, что, определив экспериментально указанные величины, например, из эдс, мы можем рассчитать другие термодинамические свойства этого же раствора: осмотическое давление, понижение температуры замерзания, каталитическую активность в растворе кислоты. При этом рассчитанные величины всегда совпадают с экспериментально определенными.

В своем докладе Н. А. Измайлов указал, что расчеты степени диссоциации сильных электролитов по измерению тех свойств, на основании которых рассчитывались коэффициенты активности, не дают постоянного значения степени диссоциации, так как в основу этих расчетов кладется не соответствующее действительности предположение о частичной диссоциации, как о единственной причине отклонений в поведении реального раствора от идеального. Однако коэффициент активности можно использовать для расчетов, независимо от наших предположений о механизме явлений в растворе — в этом заключается ценность этого метода, но зато и его слабость.

Я думаю, что летучесть и активность являются в такой же мере реальными величинами, как, скажем, эффективный заряд ядра и другие подобные понятия, количественно отражающие объективно существующие связи и взаимодействия в описываемой системе. Поэтому в понятии активности я не усматриваю никакого идеализма.

Авторы статьи считают, что сохранение старых форм уравнений для описания качественно отличных систем, есть механицизм, т. е. навязывание законов одного состояния, скажем идеального — реальным системам. Известно, что форма уравнений остается одной и той же для таких качественно различных систем, как идеальные газовые смеси, разбавленные растворы и даже концентрированные растворы химически сходных веществ. В рассматриваемом нами вопросе перенесение законов идеальных растворов (а не газов, как утверждают Фортунатов и Назаренко) на реальные растворы лишь кажущееся. При одной и той же форме уравнений именно коэффициент активности дает возможность количественного учета того, что отличает реальную систему от идеальной. Всем известна роль осмотического коэффициента Вант-Гоффа при вычислении осмотического давления реальных растворов в уравнении $\pi = iCRT$ в отличие от уравнений идеальных растворов, $\pi = CRT$. Для растворов слабых электролитов $i = 1 + \alpha$, т. е. величина i является поправкой на изменение числа частиц в реальном растворе. Этот эмпирический коэффициент получил рациональное толкование в теории электролитической диссоциации. До того момента, как было дано толкование коэффициенту i в растворах слабых электролитов, это тоже была неизвестная функция концентрации, но это совершенно не значит, что коэффициент i был величиной, количественно не отражающей реальных изменений числа частиц при той или иной концентрации. То же самое можно сказать и об осмотическом коэффициенте растворов сильных электролитов, но только в этом случае осмотический коэффициент количественно характеризует изменение числа частиц и энергию их взаимодействия.

Странно, почему Фортунатов и Назаренко ничего не говорят о коэффициенте электропроводности и коэффициенте Вант-Гоффа, которые являются родными братьями коэффициенту активности (только осмотический коэффициент рассчитывается в предположении полной недиссоциации, а коэффициент активности в предположении полной диссоциации). Тот факт, что коэффициент активности является нераскрытой функцией концентрации, не может быть основанием для утверждения о его нереальности. Раскрыть его смысл можно только на основании теории растворов, и тогда коэффициент активности потеряет свой смысл как эмпирическая поправка.

Я уже говорил, что сохранение формы уравнений, справедливых для идеальных растворов, с введением поправочных коэффициентов, совершенно не означает навязывания законов идеальных растворов реальным. Наоборот, истинное уравнение для реальных систем, которое будет создано в результате развития теории, будет отличаться от уравнения идеальных систем. В механицизм впадает тот, кто при отсутствии уравнений, описывающих изучаемую реальную систему, обрабатывает результаты эксперимента по законам идеальных систем, не учитывая, хотя бы эмпирически тех особенностей, которые отличают идеальные растворы от реальных, навязывая тем самым реальной системе законы идеальной, забывая о качественных различиях состояний.

Фортунатов и Назаренко объявили коэффициент активности величиной, лишенной физического содержания. Следовательно, они не могут прямо поставить вопрос о том, что все указываемые ими недостатки в освещении химизма реакций, относятся не к «теории активности» вообще, а к теоретическому толкованию и количественному выражению связи между экспериментально полученными коэффициентами активности и концентрацией раствора, т. е. к теории растворов. Неудовлетворенность авторов тео-

рией растворов понятна, но причина этого не в том, что химики используют метод активности для расчета интересных их величин. На этом просто нельзя останавливаться. Надо создавать теорию растворов, которая могла бы объяснить смысл коэффициента активности, т. е. объяснить, какие реальные явления в растворе количественно выражает коэффициент активности. В этом отношении изучение зависимости коэффициента активности от концентрации раствора, природы растворителя и растворенного вещества, как меры отклонения от идеального состояния, в сочетании с другими методами дало бы материал для научного обобщения и обогатило бы теорию растворов.

В литературе, особенно в учебной, коэффициенты активности до сих пор толкуются лишь с точки зрения электростатического взаимодействия, т. е. рассматриваются только с физической стороны, что вызывает законное возмущение авторов. Так, например, в учебнике Изгарышева и Горбачева («Курс теоретической электрохимии») физическое содержание коэффициента активности в разбавленных растворах электролита объясняется на основании электростатической теории этой области растворов — теории Дебая — и подчеркивается прекрасная сходимость результатов расчета с экспериментальными данными. Затем авторы учебника переходят к толкованию коэффициента активности концентрированных растворов с той же точки зрения теории Дебая и Гюккеля и показывают ее несостоятельность. Здесь видно, что экспериментальные данные по коэффициентам активности могут служить критерием истинности теории. Далее авторы переходят к описанию явления гидратации, ни словом не обмолвившись о том, что явление взаимодействия молекул растворителя с ионами, составляя существенный элемент теории растворов, должно быть привлечено к объяснению коэффициента активности. Это же следует подчеркнуть и в отношении неполной диссоциации и ионной ассоциации в концентрированных растворах, в отношении образования диссоциирующих продуктов присоединения, комплексных ионов, т. е. чисто химических процессов. Создавать количественную теорию растворов с учетом химических процессов — трудно. Для этого необходимо детально исследовать все равновесия в растворе, приводящие к образованию нестойких диссоциирующих соединений. Этим, пожалуй, объясняется то обстоятельство, что в некоторых работах учет взаимодействия между растворителем и растворенным веществом для количественного теоретического расчета коэффициентов активности производится формально.

Работы кафедры физической химии, связанные с коэффициентами активности, преследуют цель не накопления экспериментальных данных, а объяснения закономерностей изменения коэффициента активности с концентрацией раствора. Основной задачей является изучение взаимодействия растворенного вещества с растворителем. В этом направлении ведутся основные экспериментальные работы. Так, например, следуя Бжетоуновским традициям, мы изучаем сродство растворенного вещества к растворителю методом вытеснения молекул одного растворителя из соединения молекулами другого (определение констант обмена), оптическими исследованиями и рядом других. Мы представляем себе, что в растворах кислот термодинамические свойства зависят от концентрации люониевых ионов и сольватированных анионов, от энергии электростатического взаимодействия и энергии химического взаимодействия иона с молекулами растворителя, которая, конечно, является функцией концентрации.

Подобные представления позволили Н. А. Измайлову и сотрудникам предложить рациональный способ установления единой шкалы кислотности растворов. Пользуясь этим методом, можно предсказать каталитическую активность сильных кислот в различных растворителях, некоторые закономерности обменной адсорбции и ряд других свойств.

Выступление проф. Н. А. ИЗМАЙЛОВА

Моя точка зрения на сущность метода коэффициентов активности и мое отношение к вопросам, поднятым в статье Фортунатова и Назаренко, ясны из доклада, поэтому в выступлении я остановлюсь на некоторых вопросах теории растворов и на работах кафедры физической химии.

В течение последних 15—20 лет основным направлением работ кафедры физической химии и, в частности, моих работ является изучение поведения кислот, оснований и солей в неводных растворителях.

В работах по изучению растворов мы всегда исходили из положения, что растворы не представляют собой простой смеси компонентов и, вместе с тем, не являются обычными химическими соединениями, а считали, что это системы, в которых проявляются и те и другие признаки, т. е., что растворы следует рассматривать как некоторую более сложную физико-химическую категорию. Еще в статье, посвященной обзору теории растворов, мы писали: «Процесс растворения представляет более сложную физико-химическую категорию явлений»¹.

Прежде чем перейти к нашим работам установим, что следует понимать под познанием «раствор». Мы считаем, что познание раствора заключается в установлении полного качественного и количественного его состава и в выяснении характера и интенсивности взаимодействия между частицами, образующими раствор, т. е., познание раствора должно заключаться в установлении:

- 1) качественного и количественного состава частиц, образующих раствор: количества свободных молекул компонентов раствора, состава и количества их ассоциатов, состава и количества продуктов присоединения, состава и количества сольватированных ионов, состава сольватных оболочек, состава и количества ионных ассоциатов;
- 2) характера и энергии взаимодействия между частицами, образующими раствор (константы ассоциации молекул компонентов, константы нестойкости продуктов присоединения, константы диссоциации, константы ассоциации ионов);
- 3) природы сил, обуславливающих взаимодействие в растворах;
- 4) физических свойств растворов: вязкости, поверхностного натяжения, диэлектрической постоянной и т. д.

Нам кажется, что рациональная теория растворов должна на основании свойств компонентов, образующих раствор, предвидеть все вышеуказанные сложные взаимодействия в растворе и предвидеть его свойства.

В настоящее время мы пытаемся подойти к созданию такой теории по отношению к растворам кислотно-основных веществ.

В соответствии с этой программой, с целью выяснения характера влияния растворителей на силу кислот, оснований и солей и объяснение характера этого влияния мы вели работу в нескольких направлениях:

- 1) исследовали электродвижущие силы цепей без переноса и с переносом в различных растворителях, содержащих в растворе сильные и слабые кислоты, а также соли. Эти работы имели своей целью оценить влияние растворителей на силу сильных и слабых кислот. Сила сильных кислот при этом оценивалась с помощью коэффициента активности, а слабых — с помощью термодинамических констант диссоциации. Константы диссоциации слабых кислот определялись, кроме того, методом титрования и оптическими методами;
- 2) определяли состав и прочность продуктов присоединения кислот с растворителями с помощью, главным образом, криоскопического метода;
- 3) исследовали спектры комбинационного рассеяния света, спектры поглощения и флуоресценции для выяснения характера образующихся соединений;
- 4) изучали растворимость труднорастворимых солей в различных растворителях с помощью меченых атомов (радиоактивных индикаторов) для определения изменения энергии ионов кислот при переходе от растворителя к растворителю;
- 5) исследовали применимость найденных закономерностей во влиянии растворителя на силу кислот в аналитической практике кислотно-основных титрований в неводных растворах;
- 6) исследовали поведение различных электродов в растворах, главным образом стеклянного и сурьмяного.

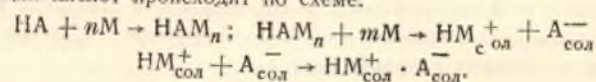
¹ Из истории отечественной химии. Изд. ХГУ, 1952, стр. 282.

Еще до Великой Отечественной войны мы установили дифференцирующее действие растворителей на силу кислот, состоящее в том, что относительная сила кислот изменяется при переходе от растворителя к растворителю и показали, что такое влияние растворителей не предвидится и не объясняется физико-химической теорией Бренстеда. Еще в диссертации (1947) мы показали на основании криоскопических исследований, что дифференцирующее действие является результатом различного химического взаимодействия между растворенными кислотами и растворителями.

В обзорной статье, являющейся одним из итогов диссертации, мы писали: «Таким образом, дифференцирующее действие... объясняется различным составом и различной полярностью образовавшихся продуктов присоединения¹. Это же положение мы высказывали в работах по криоскопии.

В статье, помещенной в 9 томе трудов н.-и. института химии, мы писали: «Современная теория Бренстеда, учитывающая химическое и электростатическое взаимодействие в растворах кислот, казалось, справилась с этой задачей и явилась как бы синтезом теории электролитической диссоциации Аррениуса, химической теории Гантча и теории сильных электролитов. Однако наши исследования показали слишком большую схематичность теории Бренстеда, которая допускает только один тип химического взаимодействия растворенных кислот с растворителями (только обмен протонов), благодаря чему эта теория не позволяет объяснить всех особенностей во влиянии растворителей и, в частности, не объясняет дифференцирующего действия на силу кислот, которое является результатом более сложных индивидуальных взаимодействий в растворителях различного типа². Эти цитаты говорят о том, что мы при рассмотрении влияния растворителей на силу кислот всегда учитывали возможные химические взаимодействия в растворах.

Дальнейшие работы по исследованию потенциалов, растворимости солей и ассоциации ионов привели нас к заключению, что на силу кислот в неводных растворителях влияет также различная сольватация ионов и их ассоциация, возникающая в средах с низкими диэлектрическими постоянными. Это привело нас к выводу, что диссоциация кислот происходит не по схеме Бренстеда. Мы предложили новую схему взаимодействия кислот с растворителями и создали новую теорию диссоциации кислот в растворителях и теорию влияния растворителей на силу кислот³. Согласно нашей теории диссоциация кислот происходит по схеме:



В соответствии с этим мы установили, что обычные константы диссоциации кислот K являются функцией трех констант:

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{асс}}$$

Рассматривая подробно эти равновесия, мы вывели уравнение зависимости констант диссоциации кислот от свойств растворителя:

$$K_{\text{об}}^{-1} = \frac{K_{\text{AM}}(K_{\text{нест}}^* + 1)}{K_a \Delta K_a a_{\text{M}}^*} e^{-\left(\sum \frac{e^2}{2KTr_i D_{\text{M}}} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT}\right)} + K_{\text{асс}}$$

в котором K_{AM} — константа собственной кислотности растворителя; K_a — константа собственной кислотности кислоты; ΔK_a — ее изменение под влиянием растворителя; $K_{\text{нест}}^*$ — константа, характеризующая прочность образования продукта присоединения; a_{M}^* — моляльность растворителя; $K_{\text{асс}}$ — константа ассоциации ионов; член

$$e^{-\left(\sum \frac{e^2}{2KTr_i D_{\text{M}}} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{KT}\right)}$$

характеризует изменение энергии ионов в связи с изменением энергии их сольватации.

¹ ЖФХ, 24, 334 (1949).

² Труды н.-и. инст. химии ХГУ, 9, 143 (1951).

³ Труды н.-и. инст. химии ХГУ, 10, 5 (1953).

Это уравнение учитывает как физическое, так и химическое взаимодействие недиссоциированных молекул и ионов со средой и ассоциацию ионов.

Нашим успехом в области исследования влияния растворителей на силу кислот, оснований и солей мы обязаны идеям гидратной теории Менделеева и тем, что в теории мы учли как физическое, так и химическое взаимодействие кислот и их ионов со средой. Таким образом, при разработке теории кислот мы старались осуществлять завет Менделеева о том, что теория растворов должна сочетать как физическую, так и химическую точки зрения на растворы.

В ряде работ мы пользовались коэффициентами активности, а в ряде работ определяли коэффициент активности хлористого водорода в различных растворителях в смесях ацетона с водой, в бутаноле и т. д. Наряду с коэффициентами активности кислот мы также занимались исследованиями коэффициентов активности солей в неводных растворах. Работы были эти вызваны: 1) необходимостью оценить влияние растворителей на силу сильных кислот и на абсолютную активность сольватированного протона и 2) необходимостью данных о коэффициентах активности в неводных растворах для того, чтобы найти термодинамические константы диссоциации слабых кислот, т. е. с помощью коэффициентов активности отнести их к бесконечному разбавлению. Особенно нас интересовал вопрос, как изменяется абсолютная кислотность сольватированного протона под влиянием растворителя. Этот вопрос имеет большое теоретическое значение, а также представляет практический интерес для установления единой шкалы рН в ряде растворителей. Мы показали, что для создания такой единой шкалы кислотности, шкалы рН можно воспользоваться коэффициентами активности — γ_0 , которые определяются изменением энергии сольватированного протона при переходе от одной среды в другую, т. е.

$$pA = pH - \lg \gamma_0$$

В дальнейшем, на основании своих и литературных данных, мы оценили значение величины $\lg \gamma_0$, т. е. нашли коэффициенты перехода от одной шкалы кислотности к другой. Созданная нами единая шкала кислотности, как оказалось, применима к ряду явлений. Так, каталитическое действие кислот в различных растворителях полностью определяется величиной pA . Величина pA определяет также равновесие ионного обмена на твердых поверхностях. Наш метод оценки абсолютной кислотности нашел положительную оценку в литературе.

В отличие от Гарнеда мы показали, что коэффициенты активности γ_0 зависят от физического и химического взаимодействия ионов со средой, которое определяет изменение энергии ионов и вместе с тем и коэффициенты активности при переходе от среды к среде.

Мы установили, что

$$\lg \gamma_0 = \frac{e^2}{2,3 \cdot 4KT} \sum \frac{1}{r} \left(\frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3KT} + \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{\text{HO}}^*}{a_{\text{M}}^*}$$

В этом уравнении первый член показывает зависимость коэффициента активности от диэлектрической постоянной среды, второй — от сольватации ионов, третий и четвертый — от работы протекающей химической реакции обмена протона.

Если умножить уравнение для $\lg \gamma_0$ на RT , все величины в уравнении приобретут значение энергии, и уравнение будет показывать изменение энергии ионов, при их переносе из среды в среду.

Установленная нами зависимость коэффициента активности γ_0 от свойств среды позволила нам найти зависимость растворимости труднорастворимых солей в ряду растворителей одной природы от их диэлектрической постоянной. Мы нашли, что

$$\lg S = f\left(\frac{1}{D}\right). \quad \text{Эта зависимость была подтверждена нами экспериментально.}$$

В настоящее время мы ведем экспериментальные и теоретические исследования над зависимостью энергии ионов от свойств неводного растворителя; от его физических свойств и протекающих в растворе процессов сольватации ионов, их ассоциации и вообще от протекающих в растворе химических взаимодействий, а также работаем над вопросом расчленения коэффициентов активности на коэффициенты активности отдельных ионов.

Таким образом, целью работ, посвященных коэффициентам активности, являлось изучение зависимости этих величин от химического и физического взаимодействия ионов со средой. Нам кажется, что именно такая постановка исследования коэффициентов активности является наиболее продуктивной.

Действительно, одно только накопление экспериментальных данных, как это делают американские исследователи, хотя и обогащает наши сведения о свойствах растворов, все же не дает новых результатов для создания теории растворов; наоборот, создает вредное впечатление, что определение коэффициентов активности действительно объясняет свойства растворов. Именно изучение зависимости коэффициентов активности от взаимодействия ионов со средой позволило нам установить, чем обуславливается влияние растворителей на силу сильных и слабых кислот.

Можно было бы сделать нам упрек, почему мы выражаем эту зависимость ионов от свойств растворителя, через коэффициент активности. Однако легко понять, что, имея конечной целью установление зависимости констант равновесия от свойств среды, мы от величины энергии неизбежно должны были перейти к величинам коэффициентов активности. Кроме того, полученные коэффициенты активности могут быть использованы при нахождении любых термодинамических зависимостей в растворах и потому они имеют более широкое применение.

Таким образом, изучение коэффициентов активности в неводных растворах является методом оценки влияния растворителей на силу кислот, преимущественно сильных. Объяснение различного влияния растворителей на силу кислот делалось нами на основании опытных термодинамических и электрохимических данных, а также на основании теоретической разработки вопроса.

Исследуя коэффициенты активности, мы всегда считали необходимым объяснять значение этих величин, основываясь на рассмотрении физических и химических процессов взаимодействия между ионом и средой, т. е. стояли при этом на точке зрения Менделеева, Коновалова и Каблукова.

Письмо академика П. А. РЕБИНДЕРА

Если под физико-химической теорией понимать систему представлений, отражающих существо или, как говорят, элементарный физико-химический механизм наблюдаемых суммарных явлений и процессов, то надо признать, что никакой «теории» термодинамической активности не существует. Следует говорить о методе активности — удобном расчетном методе, которым все теперь пользуются для обработки экспериментальных данных. Метод активности более прост и удобен для расчета всех величин, входящих в термодинамические уравнения, чем метод химических потенциалов. Применение одного из этих методов неизбежно для расчета по экспериментальным данным, например, величин адсорбции (из экспериментально найденной зависимости поверхностного натяжения от концентрации), констант равновесия и т. д. Никаких преимуществ или недостатков по существу, по сравнению с методом химических потенциалов метод активности не содержит, но гораздо проще и удобнее для проведения вычислений. Именно поэтому все экспериментальные данные во всех странах, и у нас в СССР, обрабатываются этим методом (работы Бродского, Измайлова, Фрумкина, Капустинского, Киреева, Семенченко, Таубмана, многочисленные работы физико-химического института им. Карлова и др.).

Метод активности широко используется во всех современных учебных пособиях, монографиях и оригинальных научных работах по физической химии.

В статье Фортунатова и Назаренко, наряду с общеизвестными истинами о недостаточности (так сказать, эмпиризма) термодинамических приемов и необходимости

познания молекулярного механизма явлений и процессов, содержится ряд ошибочных высказываний. Приведем замечания по двум основным неправильным положениям, выдвигаемым авторами:

1. Физический смысл коэффициентов активности $\frac{a}{C} = f(C)$ и самой активности совершенно ясен и связан с существом термодинамического метода расчета — поправочные множители для возможности применения уравнения состояния и других закономерностей идеально-разбавленных растворов. В понятие «физического смысла» данной величины отнюдь не входит выяснение молекулярного механизма связанного с ней явления. Это лучше всего видно из любого общего уравнения термодинамики: входящие в него величины (теплоемкости, константы равновесия и другие) всегда имеют вполне определенный физический смысл, молекулярный же механизм, лежащий в их основе, может быть резко различным, например, для различных процессов или для веществ в разных агрегатных состояниях.

2. Попытка, с явно неуместной ссылкой на В. И. Ленина, свести к махистской «экономии мышления» реальное удобство расчетов по методу активности — недопустима. С точки зрения, которую проповедуют Фортунатов и Назаренко, нельзя было бы считать достоинством любого математического метода расчета, его простоту и удобство (в физико-математических науках и в технике).

Метод активности применяется во всех случаях, когда надо количественно из данных опыта вычислить любую величину, относящуюся к раствору, не предельно разбавленному. Ставшие классическими воззрения Менделеева о путях развития теории растворов хорошо известны и учитывать на их основе сложный и многообразный «химизм» взаимодействий в растворах совершенно необходимо. Следует лишь подчеркнуть, что призыв к развитию чисто химических теорий обычно связан с нежеланием затруднять себя количественным аппаратом — математическим анализом и продуманными, точными измерениями — тем, что как раз и характерно для современной науки. Одни только констатации сложных химических взаимодействий в растворах и признания их сложности не привели пока к успехам в развитии теории растворов, наоборот, «физическая» или вернее физико-химическая теория, обогащенная химическими идеями, т. е. синтезировавшая обе основные группы представлений в истории развития этой области науки, дала очень много ценного и указала правильные комплексные пути, по которым и развивается в настоящее время теория растворов.

Письмо проф. В. К. СЕМЕНЧЕНКО

1. Возникновение термодинамики реальных систем. Физическая химия и термодинамика XIX века были в значительной степени основаны на применении термодинамических функций, применимых только к идеальным системам. Это было связано с невозможностью нахождения вида функций состояния чисто термодинамическими методами и сравнительно малым распространением статистических методов. Однако все более и более резкие расхождения между теорией и опытом (расхождения в значениях степени диссоциации сильных электролитов, определенных различными методами, открытия так называемого действия нейтральных солей) заставили физико-химиков перейти на ту же дорогу, на которую уже давно свернули физики, усиленно разыскивавшие уравнение состояния реальных систем.

Построение термодинамики реальных систем на основании представлений об активностях и коэффициентах активности являются одним из первых шагов в этом направлении.

Н. Н. С. Фортунатов и Ю. П. Назаренко указывают (стр. 2), что «совершенно несостоятельно и неправильно» приписывают коэффициенту активности значение термодинамической величины и, что «понять физический смысл таких величин довольно трудно» (стр. 5). В своих книгах по теории растворов я не раз останавливался на выяснении физического смысла коэффициента активности, по моему мнению, весьма простого. Еще в 1932 году в книге «Что такое растворы» (стр. 73) я писал: «Эти факты заставили ввести новое понятие вместо степени диссоциации. Наблюдаемые

явления можно представить себе таким образом, что способность ионов производить химические действия, вызывать электрический ток и т. д. является не постоянной, а зависит от окружающих условий». В этом и состоит различие между классической и новой теорией растворов: первая считала, что данное количество вещества всегда производит одно и то же действие, абсолютируя этим понятием концентрации, основной величины термодинамики идеальных систем. Однако термодинамика реальных систем должна считаться с опытом, показывающим, что одно и то же количество вещества, например 0,1 н. раствор его действует совершенно различно в зависимости от присутствия других веществ, с которыми он не реагирует химически. Например, в некоторых случаях скорость реакции повышается на сотни тысяч процентов¹. Коэффициент активности и является той величиной, которая характеризует влияние среды, в которой разыгрывается данный физико-химический процесс, на его течение.

Конечно, среду в этом случае нужно понимать в самом широком смысле этого слова, включая в это понятие и растворитель и все другие компоненты системы.

Является ли коэффициент активности физической величиной? Коэффициент активности определяется разностью химических потенциалов данной системы в двух состояниях, из которых одно может быть выбрано по нашему желанию, как, например, состояние предельно разбавленного раствора. Определение по двух состояниям не является особенностью или недостатком коэффициента активности как физической величины, поскольку все термодинамические функции (энтропия, все термодинамические потенциалы) могут экспериментально быть определены только как некоторые разностные величины. Гораздо важнее, что коэффициенты активности, определенные различными методами, оказываются совпадающими друг с другом в пределах точности этих методов. Весьма трудно согласиться с Фортунатовым и Назаренко, что величина, определяемая различными экспериментальными методами, не имеет физического смысла. Что же показывают тогда наши приборы?

III. Основой современной физики и химии является молекулярно-статистическая теория. Выяснения смысла всякого нового понятия с точки зрения этой теории и является наилучшим испытанием для определения пригодности этого понятия для науки. Каков молекулярно-статистический смысл коэффициента активности? Выяснения этого вопроса не представляет никаких трудностей. Рассмотрим статистическое выражение свободной энергии любой реальной системы:

$$F = -KT \ln \int e^{-\frac{E_p + E_q}{KT}} dp_1 \dots dp_j N dq_1 \dots dq_l N.$$

Здесь E_p обозначает кинетическую, E_q — потенциальную энергию молекул системы, p — импульсы ее молекул, q — их координат, j — число степеней свободы. Вычетом из этого выражения свободной энергии реальной системы выражение свободной энергии такой системы, молекулы которой совершенно не взаимодействуют друг с другом. В природе таких систем, конечно, не существует, хотя встречаются близкие к ним по свойствам, мы называем их идеальными. После вычитания мы получим:

$$\Delta F = -KT \left\{ \ln \frac{\int e^{-E_q} dq_1 \dots dq_l N}{\int dq_1 \dots dq_l N} \right\}$$

Величина $e^{-\frac{\Delta F}{KT}}$ и есть то, что вначале называлось коэффициентом активности. Если молекулы данной системы не взаимодействуют друг с другом, $E_q = 0$ и коэффициент активности равен единице, т. е. влияние всех окружающих молекул на данную не существует. Таким образом, мы видим, что молекулярно-статистическая теория в своей наиболее строгой и общей формулировке показывает, что коэффициент активности является весьма важной для характеристики свойств данной системы величиной,

¹ См. доклад Н. И. Кобозева на 5-й физико-химической конференции в Днепропетровске, стр. 161—162.

дающей нам представление о характере и интенсивности действующих в ней сил. Оценка этой величины (т. е. коэффициента активности) через сравнение данной системы с такой, в которой молекулярные силы отсутствуют, является наиболее естественной. Заметим, что этот простой расчет показывает, что коэффициент активности автоматически появляется при молекулярно-статистическом рассмотрении свойств данной системы, от нашего желания зависит лишь выбор названия и способа обозначения величины.

Неизбежно также и появление аналогичной функции в термодинамике реальных систем, необходимость перехода которой вряд ли кто будет отрицать. Все так называемые аномалии сильных электролитов и многие другие явления, доставлявшие столько хлопот физико-химикам, сводятся к невозможности свести свойства окружающего нас мира к довольно тощим свойствам идеальных систем, полезных однако, как некоторый предельный случай. Во всех этих явлениях разность между термодинамическими функциями реальных систем и идеальных, усилению навязываемых наивными исследователями системам с мощными молекулярными взаимодействиями, проявлялась весьма резко, требуя перехода к термодинамике реальных систем. Этот переход может быть, конечно, проведен многими способами; путь, избранный современной термодинамикой, может быть лучше традиционного пути молекулярной физики в том отношении, что здесь мы имеем одну активность вместо более чем 150 уравнений состояния. В конце оба эти пути, конечно, смыкаются, поскольку любое уравнение состояния может быть получено дифференцированием термодинамического потенциала.

IV. Термодинамика реальных систем никак не может противоречить теории растворов Менделеева, поскольку ни сам Менделеев, ни кто-либо другой не пытались дать ей термодинамической или молекулярно-статистической трактовки, если не считать работ Н. И. Степанова по метрике диаграмм двойных систем (идеальных). Наоборот, нужно думать, что при дальнейшем развитии взглядов Менделеева термодинамика реальных систем может оказаться весьма полезной, поскольку мы знаем на основании экспериментальных фактов, что константа равновесия весьма сильно изменяется под влиянием окружающих условий (действие нейтральных солей).

РЕЗОЛЮЦИЯ

По окончании дискуссии Ученый совет химического факультета университета принял следующую резолюцию:

1. Дискуссия, организованная на химическом факультете в связи с опубликованием статьи Н. С. Фортунатова и Ю. П. Назаренко «Некоторые замечания к теории активностей» в «Украинском химическом журнале», показала своевременность и полезность критического рассмотрения понятия активности.

Ученый Совет уверен, что проведенная дискуссия будет способствовать дальнейшему развитию теории растворов, ибо, как учит И. В. Сталин, «общепризнано, что никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики».

2. Ученый совет считает необходимым опубликовать в одном из сборников Трудов научно-исследовательского института химии ХГУ материалы проведенной на факультете дискуссии.

3. Ученый совет химического факультета считает также необходимым рекомендовать коллективу кафедры физической химии направить в «Украинский химический журнал» дискуссионную статью, учитывающую материалы настоящей дискуссии.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Н. А. Измайлов. Теория влияния растворителей на силу кислот	5
Н. А. Измайлов. Теория влияния растворителей на силу оснований — катионных кислот	49
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова. Поведение стеклянного электрода в кислой области. III. Изменение потенциала стеклянного электрода в солянокислых растворах хлоридов	85
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова. Поведение стеклянного электрода в кислой области. IV. Поведение стеклянного электрода в кислотах и этиловом спирте	91
А. М. Шкодин и Т. И. Середенко. Свойства кислот и оснований в кислых растворителях. VI. Потенциометрическое титрование примеси серной кислоты к молочной кислоте в безводной уксусной кислоте	97
А. М. Шкодин и Л. Д. Шапошникова. Пенообразование в смесях золей гидроокисей металлов и электролитов. I. Влияние электролитов на вспенивание золя гидроокиси алюминия	101
В. П. Корниенко. Термическое разложение формиата марганца	113
В. П. Корниенко. О влиянии природы катиона на термическое разложение формиатов	123
В. М. Симонова и С. Г. Телетов. Динамика действия электролитов при коагуляции. Сообщение I. Коагуляция золя гидроокиси железа ацетатами	135
И. Я. Шаферштейн и Д. С. Шун. Влияние солей на кислотную денатурацию глобулярного белка	145
И. Я. Шаферштейн и А. М. Булгакова. Взаимодействие растворимых белков с сульфокислотами	153
И. Я. Шаферштейн и А. М. Булгакова. Измерение ионов щелочных металлов мембранным электродом	159
И. Я. Шаферштейн и А. М. Булгакова. О применении мембранного электрода для определения Na-иона в природных водах	169
Д. Н. Грицан и М. А. Евсеева. Влияние поверхностно-активных добавок на катодную поляризацию и на характер электролитических осадков кадмия	173
А. Т. Давыдов и Ю. А. Морозова. Определение калия кобальт-нитритным методом с использованием калибровочного графика	183
А. Т. Давыдов, Ю. А. Морозова и М. Б. Каган. Исследование динамики обмена двухвалентных катионов на Н-вофатите	189
А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблиюнок. Исследование обменной адсорбции в смешанных средах. I. Количественные закономерности обмена катионов в смешанных средах	195
А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблиюнок. Исследование обменной адсорбции в смешанных средах. 2. Обмен разновалентных катионов на глауконите в диоксано-водной среде	205
А. Т. Давыдов и Э. Ш. Речина. К вопросу получения искусственного волконсконта	211

А. Т. Давыдов и Б. Д. Брянский. Доломитный метод обескремнивания водопроводной и обогащенной воды	217
А. Т. Давыдов и И. Я. Левицкий. Многокатионная обменная адсорбция. 1. Исследование обмена катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Ba^{2+} при насыщении смесью их растворов на Na^{+} и K^{+} в зависимости от концентрации вытесняющих катионов	221
А. Т. Давыдов и И. Я. Левицкий. Многокатионная обменная адсорбция. 2. Исследование обмена катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Ba^{2+} из механической смеси и адсорбента при раздельном насыщении его указанными ионами на ионы Na^{+} и K^{+} в зависимости от концентрации вытесняющих катионов	233
В. Н. Левченкова. Исследование взаимодействия кислот с растворителями криоскопическим методом	241
Евгений Семенович Хотинский. (К 75-летию со дня рождения и 50-летию научно-педагогической и общественной деятельности)	251
Материалы к дискуссии по вопросу о применении метода активности в химии	253
Доклад проф. Н. А. Измайлова. К вопросу о методе активности в термодинамике реальных систем	253
Выступление канд. хим. наук А. М. Шкодина	264
Выступление канд. хим. наук С. М. Петрова	266
Выступление канд. хим. наук В. Н. Толмачева	268
Выступление доцента Н. П. Комаря	270
Выступление ассистента Е. Ф. Ивановой	273
Выступление доцента А. Т. Давыдова	274
Выступление ст. преподавателя В. В. Александрова	276
Выступление проф. Н. А. Измайлова	278
Письмо академика П. А. Ребиндера	282
Письмо проф. В. К. Семенченко	283
Резолюция	285

Техредактор *Ф. М. Некрасов*
Корректор *Т. П. Муха*

Сдано в производство 14/1-53 г. Подписано к печати
31/VIII-53 г. БЦ 17603. Тир. 500. Бумага 70×108^{1/16}.
Печат. листов 22,66. Учет. Изд. листов 24. Зак. 131.
Цена 12 руб.

Отпечатано в типографии Изд-ва Харьковского
государственного университета им. А. М. Горь-
кого. Харьков, Университетская, 16.