

Е. Е. ЧЕРКАШИН и М. Ф. ЧЕРКАШИНА

## КРИОСКОПИЯ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 X 1949)

Для построения кривых состав — свойство можно применить метод криоскопии, используя в качестве свойства депрессию, активность, а также функции от этих величин, например „кажущийся молекулярный вес“ смеси растворенных веществ, В. В. Удовенко (1) разработан метод построения экспериментальных кривых „молекулярный вес — состав“. Аналогичные кривые можно построить и для других свойств. Но так как в системе одновременно может происходить несколько процессов, которые накладываются друг на друга, то судить об этих процессах на основании только экспериментальных кривых трудно и можно сделать ошибочные выводы. Нами разработан метод построения, при постоянной суммарной молярной концентрации, трех кривых: экспериментальной, „расчетной“ и „идеальной“, взаимное расположение которых указывает на происходящие в системе процессы.

В настоящей работе нами использован в качестве свойства фактор взаимодействия  $f = m/a$ , где  $m$  — суммарная молярная концентрация растворенных веществ и  $a$  — их суммарная активность.

Чтобы определить  $a$  для различных составов, можно поступить следующим образом. Приняв некоторый раствор за идеальный, найти для него зависимость депрессии  $\theta$  от  $m$ . Нами принят в качестве такого раствор  $\text{CCl}_4$  в бензоле. Для него зависимость  $\theta$  от  $m$  на основании экспериментальных данных (2) может быть выражена уравнением:

$$\theta = 5,12m - 0,26m^2. \quad (1)$$

Так как для раствора  $\text{CCl}_4$  в бензоле можно принять, что  $m = a$ , то уравнение (1) выражает зависимость  $\theta$  от  $a$ . Определение активности как функции состава наглядно показано на рис. 1 для системы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . На график нанесены экспериментальные кривые зависимости  $\theta$  от  $m$  для чистых компонентов, для нескольких их смесей постоянного состава ( $n$  обозначает мольную долю ацетона в смеси), а также кривую, построенную по уравнению (1). При постоянном  $m$  можно легко определить экспериментальные значения активности ( $a_n$ ) для каждого взятого значения  $n$ .

Таким образом получаем экспериментальную кривую зависимости  $f_n^*$  от  $n$ :

$$f = m/a_n. \quad (2)$$

\* Через  $f$  с индексами  $\varepsilon$ ,  $p$  и  $i$  будем обозначать соответственно экспериментальное, расчетное и идеальное значение фактора  $f$ .

Если допустить, что между компонентами нет взаимодействия и что добавление к одному компоненту другого оказывает такое же действие на его состояние, как добавление индифферентного раствора, то активность смеси растворенных веществ будет равна сумме парциальных активностей чистых компонентов  $a'$  и  $a''$ . Фактор  $f$  в этом случае будет определяться из равенства:

$$f_p = \frac{m}{a' + a''}. \quad (3)$$

Кривую зависимости  $f_p$  от  $n$ , в отличие от экспериментальной, мы называли „расчетной“. Определение  $a'$  и  $a''$  наглядно показано на рис. 1 для  $n = 0,6$  и  $m = 1$ . Молярной концентрации ацетона  $mn = 0,6$  соответствует активность  $a'' = 0,56$  и молярной концентрации этилового спирта  $m(1 - n) = 0,4$  — активность  $a' = 0,24$ .

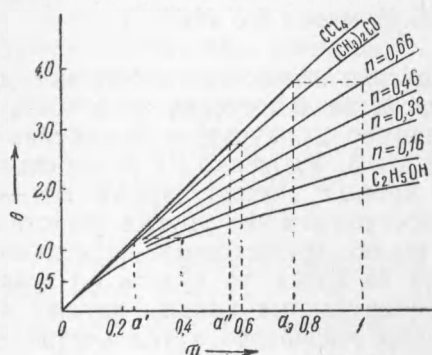


Рис. 1

Идеальную кривую для диаграммы фактор взаимодействия — состав получим, если на компоненты наложить еще дополнительное условие, что они находятся в устойчивом состоянии. Тогда  $a' = \frac{m(1-n)}{f_1}$  и  $a'' = \frac{mn}{f_2}$ , где  $f_1$  и  $f_2$  — значения  $f$  для чистых компонентов. Уравнение (3) для этого случая примет вид:

$$f_n = \frac{f_1 f_2}{(f_1 - f_2)n + f_2}. \quad (4)$$

Идеальная кривая (4) является гиперболой, обращенной выпуклостью к оси состава при  $f_1 \neq f_2$ , и прямой, параллельной оси состава, при  $f_1 = f_2$ .

Таким образом для каждого заданного значения  $m$  имеем три кривых зависимости  $f$  от  $n$ : экспериментальную (2), расчетную (3) и идеальную (4). Если для некоторой системы все три кривые совпадают, то можно утверждать, что компоненты в растворе находятся в устойчивом состоянии и не взаимодействуют между собой. Если совпадают только экспериментальная и расчетная кривые, то, очевидно, компоненты находятся в неустойчивом состоянии (происходит, например, диссоциация ассоциированных компонентов) и между собой не взаимодействуют. При наличии же взаимодействия между компонентами экспериментальная кривая должна отклониться от расчетной, и притом тем больше, чем больше это взаимодействие. В частном случае она может совпасть с идеальной кривой, что будет означать компенсацию двух противоположных процессов: диссоциации компонентов и взаимодействия между ними. Так как при бесконечном разбавлении раствор является идеальным, то экспериментальная кривая в этом случае должна совпасть с идеальной (что и наблюдается в действительности). Отклонение экспериментальной кривой от идеальной (4) при  $m \rightarrow 0$  указывает на образование недиссоциированного соединения.

В случае образования устойчивого соединения  $A_p B_q$  на экспериментальных кривых для всех значений  $m$  появляется сингулярная точка. Чтобы изучить взаимодействие между полученным соединением и каждым из компонентов, можно построить расчетную и идеальную кривые с учетом наличия в системе соединения  $A_p B_q$  в предположении, что оно не взаимодействует с компонентами. На отрезке

оси состава  $(0, \frac{q}{p+q})$  системы  $A-B$  смесь растворенных веществ будет состоять из  $A_pB_q$  и избытка  $A$ , а на отрезке  $(\frac{q}{p+q}, 1)$  — из  $A_pB_q$  и избытка  $B$ . Молярные концентрации их в зависимости от  $n$  даны в табл. 1.

Таблица 1

Значения $n$	Избыток $A$	Избыток $B$	$A_pB_q$
$0 \leq n \leq \frac{q}{p+q}$	$\frac{m}{q}[q - (p+q)n]$	0	$\frac{m}{q}n$
$\frac{q}{p+q} \leq n \leq 1$	0	$\frac{m}{p}[(p+q)n + q]$	$\frac{m}{p}(1-n)$

Ветви расчетной кривой будут:

$$f_p = \frac{m}{a' + a'''}, \text{ если } 0 \leq n \leq \frac{q}{p+q}, \quad (5)$$

$$f_p = \frac{m}{a'' + a'''}, \text{ если } \frac{q}{p+q} \leq n \leq 1,$$

где  $a'''$  (парциальная активность соединения), а также  $a'$  и  $a''$  находятся по вышеописанному методу. Соответствующие им молярные концентрации при этом берутся из табл. 1.

Обе ветви идеальной кривой будут гиперболы:

$$f_n = \frac{qf_1f_3}{[f_1 - f_3(p+q)]n + f_3q}, \quad \text{если } 0 \leq n \leq \frac{q}{p+q} \quad (6)$$

$$f_n = \frac{pf_2f_3}{[f_3(p+q) - f_2]n + f_2 - qf_3}, \quad \text{если } \frac{q}{p+q} \leq n \leq 1,$$

где  $f_3 = \frac{m}{a_3(p+q)}$  — значение фактора  $f$  для соединения  $A_pB_q$  и  $a_3$  — активность соединения.

Для иллюстрации применения предложенного метода на рис. 2 и 3 приведены кривые зависимости фактора  $f$  от состава, рассчитанные по формулам (2), (3) и (4) и на рис. 4 — по формулам (2), (5) и (6) на основании экспериментальных данных В. В. Удовенко и Ф. С. Бабак<sup>(4-6)</sup>. На рис. 2, 3, 4 точками обозначены экспериментальные данные, кружками — расчетные и пунктиром — идеальные кривые.

На рис. 2 представлены две системы:  $C_2H_5OH - C_6H_5CH_3$  (4) (кривые I—III) и  $C_2H_5OH - (CH_3)_2CO$  (5) (кривые IV—VII). При бесконечном разбавлении ( $m \rightarrow 0$ ) компоненты обеих систем находятся в нормальном состоянии  $f_1 = f_2 = 1$  и идеальные кривые являются прямыми, параллельными оси состава. Экспериментальные кривые в этом

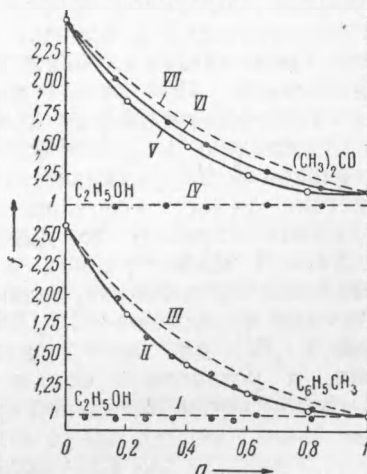


Рис. 2

случае, найденные при помощи экстраполяции, совпадают с идеальными. При  $m = 1$  для системы  $C_2H_5OH - C_6H_5CH_3$  экспериментальная кривая совпадает с расчетной (II), что указывает на отсутствие взаимодействия между компонентами, и отклоняется от идеальной (III), что указывает на диссоциацию ассоциированного спирта. Для системы  $C_2H_5OH - (CH_3)_2CO$  при  $m = 1$  экспериментальная кривая (VI) отклоняется как от расчетной (V), так и от идеальной (VII), не достигая ее. Отсюда можно заключить, что взаимодействие между компонентами незначительное и его превышает процесс диссоциации ассоциированных компонентов.

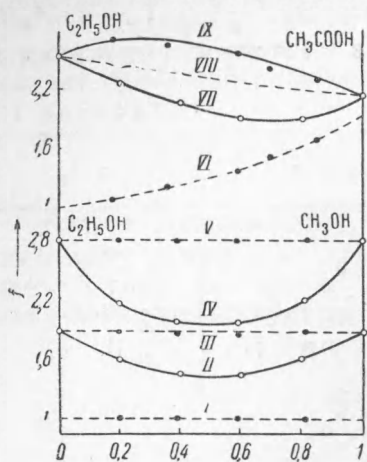


Рис. 3

спиртов полностью компенсируется взаимодействием между ними. Для системы  $C_2H_5OH - CH_3COOH$  (5) (рис. 3) при  $m \rightarrow 0$   $f_1 = 1$  и  $f_2 \approx 2$ , т. е. и при больших разведениях уксусная кислота полимеризована в димеры. Так как  $f_1 \neq f_2$ , то идеальная кривая (VI) является гиперболой, выпуклой к оси состава. Экспериментальная кривая, как и во всех предыдущих случаях, совпадает с идеальной. При  $m = 1$  расположение экспериментальной кривой (IX) по отношению к расчетной (VII) и идеальной (VIII) указывает на взаимодействие между компонентами, превышающее процесс их диссоциации.

Рис. 4 иллюстрирует случай образования недиссоциированного соединения в системе  $CH_3OH - CCl_3CHO$  (6). На экспериментальной кривой (IV) для  $m = 1$  сингулярная точка выражена недостаточно ярко, и установить состав ее по этой диаграмме трудно. Но при  $m \rightarrow 0$  обе ветви идеальной кривой, построенные по уравнениям (6), как показывает исследование этих уравнений, всегда направлены выпуклостью вниз, а так как экспериментальная кривая совпадает в этом случае с идеальной, то ее сингулярная точка должна быть ярко выраженной (кривая I). Для  $m = 1$  в левой части диаграммы экспериментальная кривая (IV) отклоняется от идеальной (III). Очевидно, между соединением и спиртом происходит взаимодействие, превышающее их диссоциацию. Правая ветвь экспериментальной кривой совпадает с расчетной, следовательно, хлораль и соединение не взаимодействуют.

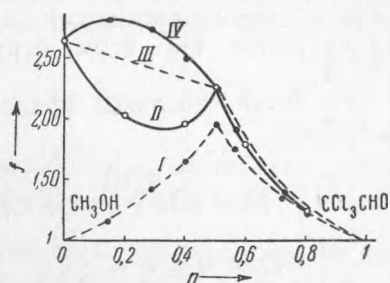


Рис. 4

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило  
1 VIII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Удовенко, ЖОХ, 11, № 4 (1941). <sup>2</sup> С. Вуг и Н. Jenkins Journ. Chem. Soc., 688 (1934). <sup>3</sup> В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Осн. нач. физ.-хим. анал., 1947, стр. 294. <sup>4</sup> В. В. Удовенко и С. Ф. Бабак, ЖОХ, 17, № 4, 655 (1947). <sup>5</sup> В. В. Удовенко и С. Ф. Бабак, ЖОХ, 18, № 4, 579 (1948). <sup>6</sup> В. В. Удовенко, ЖОХ, 18, № 4, 586 (1948).