

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. ШАХПАРОНОВ

К ВОПРОСУ О „ГОМЕОМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ“

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 28 II 1951)

Начиная с 1939 г. в литературе (1-10) появились сообщения о том, что на кривых растворимости и плавкости в бинарных и многокомпонентных системах отмечаются скачки температурного коэффициента растворимости, хотя физические и химические свойства твердой фазы при этом остаются неизменными. Впервые существование таких явлений было установлено А. Г. Бергманом и Н. А. Власовым (2, 5). Так например, было обнаружено, что кривая растворимости хлористого калия в воде испытывает излом, по данным одних авторов при + 22,1° (1), а по данным других авторов при 27° (2, 5). Далее было показано, что такого же характера перелом наблюдается на кривой растворимости у КВг при + 22°, у КJ при + 11° (6) и т. д.

А. Г. Бергман предположил (6), что изломы на кривых растворимости и плавкости связаны с «гомеоморфными превращениями» в кристаллической фазе. Однако кристаллооптические (6), термические и калориметрические (12) исследования показали, что никаких скачков в свойствах кристаллов КСl, КВг и КJ при указанных выше температурах не происходит.

Поэтому из простых термодинамических соображений следует, что скачок температурного коэффициента растворимости вызывается изменением свойств самого раствора. Известно, что жидкие конденсированные системы вдали от критической точки, как правило, обнаруживают квази-кристаллическую структуру, характеризующуюся существованием ближнего порядка в расположении частиц.

Пусть число частиц (молекул атомов или ионов) растворителя А, являющихся непосредственными соседями частиц растворенного вещества В, в среднем равно Z. Допустим, что в некоторой области температур T, T + ΔT координационное число Z изменяется и становится равным Z'. Очевидно, что при этом происходит изменение числа связей А — В и А — А в растворе. Если это происходит в некотором интервале температур ΔT, то картина, повидимому, становится вполне аналогичной той, которая наблюдается при фазовых переходах 2-го рода. Области раствора, в которых координационное число равно Z, постепенно «истаивают» (11), переходя в области с координационным числом Z'.

Пользуясь методами статистической термодинамики, можно показать, что растворимость подчиняется следующему уравнению:

$$\ln n_B = - \frac{\lambda_B}{RT} + \frac{\lambda_B}{RT_B} - \frac{\tau n_A^2 \beta}{RT}, \quad (1)$$

где n_B — молярная дробь компонента В в растворе, насыщенном по отношению к этому компоненту при температуре $T < T_B$; λ_B — теплота плавления компонента В, λ_B предполагается (приближенно) постоянной величиной; T_B — температура плавления компонента В; τ — функция геометрических и силовых свойств частиц компонентов В и А (τ не зависит от температуры); n_A — молярная дробь компонента А; β — положительный коэффициент, зависящий от структуры раствора; $\beta = Zf$, где f слабо зависит от концентрации, температуры и τ ; мы будем считать f постоянной.

Из (1) следует:

$$\frac{\partial n_B}{\partial T} = n_B P - n_B Q \frac{\partial Z}{\partial T}, \quad (2)$$

$$P = \frac{\lambda_B}{RT^2} + \frac{\tau n_A^2}{RT^2} \beta, \quad Q = \frac{\tau n_A^2}{RT^2} f. \quad (3)$$

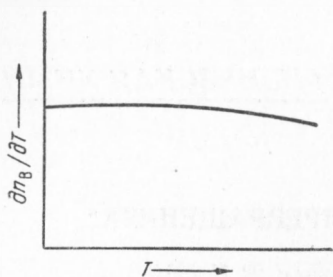


Рис. 1

Если $\partial Z / \partial T \approx 0$, то температурный коэффициент растворимости изменяется так, как изображено на рис. 1.

Если же $\partial Z / \partial T \neq 0$, то температурный коэффициент растворимости претерпевает скачок (см. рис. 2). Чем уже температурный интервал, в котором происходит изменение Z (перестройка квазикристаллической структуры раствора), тем резче выражен скачок $\partial n_B / \partial T$.

В дальнейшем точки или области, в которых происходит скачок температурного коэффициента растворимости, при отсутствии каких-либо изменений в твердой фазе автор предлагает называть точками или областями Бергмана. Области Бергмана или «гомеоморфные превращения» не следует смешивать с теми случаями, когда изменение $\partial n_B / \partial T$ вызвано фазовыми переходами 1-го или 2-го рода в твердой фазе.

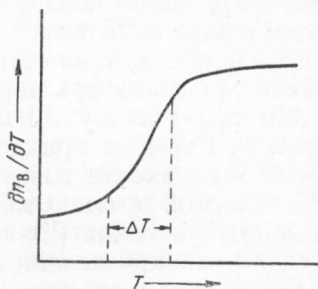


Рис. 2

Если высказанные соображения правильны, то следует ожидать, что температура, при которой происходит скачок $\partial n_B / \partial T$, так же как размеры интервала температур ΔT , при прибавлении в раствор посторонних веществ должны, как правило, меняться. Опыты полностью подтверждают этот вывод. В. А. Полосиным и автором (1) было показано, что температура «гомеоморфного превращения» водных растворов КСl при прибавлении KN_2PO_4 постепенно снижается от $+22,2$ до $+12,5^\circ$, несмотря на то, что сколько-нибудь заметной области твердых растворов KN_2PO_4 и КСl, как известно, не образуют. При $+12,5^\circ$ наблюдается своеобразная псевдотройная точка. Еще большее снижение температуры (до $+6^\circ$) наблюдается при прибавлении $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (10).

Для бромистого калия Н. А. Власовым и А. Г. Бергманом (7) было показано, что, несмотря на отсутствие твердых растворов $\text{NaBr} - \text{KBr}$, температура области Бергмана снижается при прибавлении NaBr к водному раствору KBr от $+22$ до $+7^\circ$. Как показали В. А. Полосин и Р. К. Озолин (8), еще более резкое понижение температуры области Бергмана происходит при прибавлении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ к водным растворам КСl. Температура области Бергмана снижается при этом от $+22,1$ до $-7,9^\circ$.

По устному сообщению А. Г. Бергмана, прибавление в водный раствор спирта и других растворителей также вызывает изменение температуры, при которой происходит скачок dn_D/dT для KCl. Очевидно, что в данном случае имеет место явление, вполне аналогичное тому, которое наблюдается в твердых растворах, когда температура, при которой происходит перестройка структуры твердого раствора, меняется при изменении состава раствора или прибавлении посторонних веществ.

Данные, полученные до сих пор, не дают четкого ответа на вопрос о размерах интервала ΔT , в котором происходит перестройка квазикристаллической структуры жидкого раствора. Вряд ли приходится сомневаться в том, что ΔT всегда или почти всегда имеет конечную величину.

Высказанная здесь точка зрения, согласно которой «гомеоморфные превращения» вызываются изменением квазикристаллической структуры раствора (или растворителя) под совместным воздействием температуры и растворенного вещества, подтверждается также измерениями теплот растворения KCl и других солей⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ (для различных концентраций). Так например, Ю. Я. Каганович⁽¹⁷⁾ показал, что температурный коэффициент интегральной теплоты растворения KCl вблизи 25° резко уменьшается, после чего остается постоянным. Эти аномалии в теплотах растворения солей в воде Н. К. Воскресенская и другие авторы⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ объясняют разрушением тетраэдрической структуры воды под действием температуры и растворенных электролитов.

Физический факультет
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Полосин и М. И. Шахпаронов, ЖФХ, **13**, 53 (1939). ² Н. А. Власов, Диссертация, ИОНХ АН СССР, 1937. ³ В. А. Соколов, Диссертация, ИОНХ АН СССР, 1939. ⁴ В. А. Соколов, ЖОХ, **10**, 165 (1940). ⁵ А. Г. Бергман и Н. А. Власов, ДАН, **34**, 64 (1942). ⁶ А. Г. Бергман, ДАН, **35**, 307 (1942). ⁷ Н. А. Власов и А. Г. Бергман, ДАН, **39**, 148 (1943). ⁸ В. А. Полосин и Р. К. Озолин, Тр. ТСХА, в. 30, 219 (1945). ⁹ В. А. Полосин и М. И. Шахпаронов, ЖОХ, **17**, 397 (1947). ¹⁰ В. А. Полосин и М. И. Шахпаронов, ЖФХ, **21**, 119 (1947). ¹¹ В. К. Семенченко, ДАН, **74**, 335 (1950). ¹² М. М. Попов, Ю. П. Симонов, С. М. Скуратов и М. Н. Суздальцева, ЖОХ, **10**, 2028 (1940); Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, **16**, в. 1, 111 (1943). ¹³ А. Г. Бергман и Н. А. Власов, там же, **17**, 312 (1949). ¹⁴ А. Г. Бергман, там же, **19**, 113 (1949). ¹⁵ Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, ЖФХ, **20**, 433 (1946). ¹⁶ Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская, Сборн. работ по физ. хим., изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 263. ¹⁷ Ю. Я. Каганович, Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, **19**, 299 (1949).