

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. АХУМОВ и Б. Я. РОЗЕН

О ВТОРОЙ КРИВОЙ РАСТВОРИМОСТИ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 3 V 1952)

1. По существующим представлениям (1-4) пересыщенные растворы, впервые описанные русским академиком Т. Е. Ловицем (5), представляют собой метастабильные системы неопределенного состава с концентрациями выше концентрации насыщения при данных термодинамических условиях. Образование пересыщенных растворов объясняется большей растворимостью субмикроскопических кристаллов, которые образуют неустойчивую твердую фазу, находящуюся в метастабильном равновесии с пересыщенным раствором. Эти субмикроскопические кристаллы, называемые иногда дозародышами, слишком малы по своим размерам, чтобы находиться в равновесии с раствором в течение длительного промежутка времени. При сильном охлаждении (или пересыщении) раствора дозародыши превращаются в кристаллы вполне определенной для данного пересыщения величины.

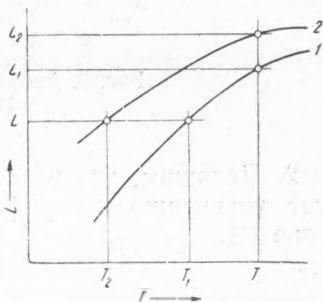


Рис. 1. Кривые растворимости. 1 — насыщенный раствор, 2 — пересыщенный раствор

Минимальная величина концентрации, при которой происходит самопроизвольная кристаллизация пересыщенных растворов, называется метастабильной границей. На значение метастабильной границы особенно влияет предварительное перегревание раствора выше температуры насыщения перед началом его переохлаждения. Как было показано одним из нас (6), с увеличением перегревания раствора переохлаждение возрастает только до известного предела, следуя уравнению изоконцентраты пересыщения.

Это обстоятельство приводит к заключению, что принципиально должен существовать определенный предел концентрации, выше которого стабильные пересыщенные растворы не могут быть получены в данных условиях и данным способом.

В настоящей работе метастабильная граница, характеризующая стабильные пересыщенные растворы с максимальной концентрацией, рассматривается как вторая растворимость вещества, способного к образованию пересыщенных растворов при данных термодинамических условиях.

Вводимое нами понятие о второй кривой растворимости, характеризующей зависимость максимальной концентрации стабильного пересыщенного раствора от температуры, аналогичное понятию кривой растворимости, характеризующей зависимость концентрации насыщен-

ного раствора от температуры для того же вещества, вполне подтверждается и согласуется с экспериментальными данными, определяющими условия существования стабильных пересыщенных растворов как безводных, так и водных солей.

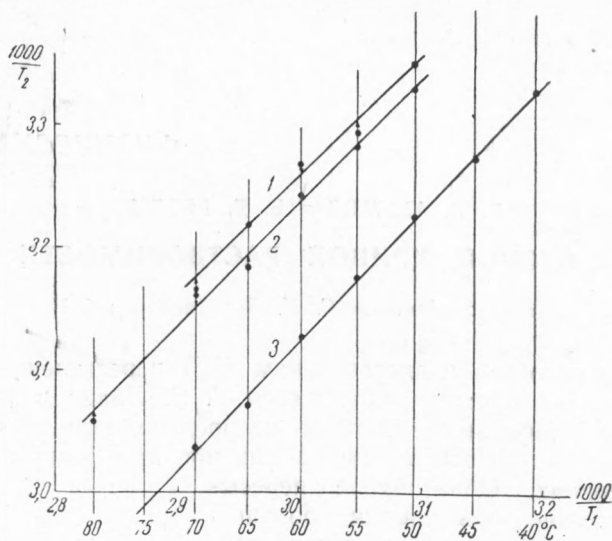


Рис. 2. Двойные системы $K_2SO_4 - H_2O$ (1), $HgCl_2 - H_2O$ (2) и $K_2Cr_2O_7 - H_2O$ (3)

2. Положим, что растворимость L_1 данного вещества в воде следует уравнению логарифмики растворимости Шредера (7) — Ле Шателье (8):

$$\ln L_1 = A_1 + \frac{B_1}{T}, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, A_1 и B_1 — постоянные.

Таблица 1

Переохлаждение растворов в двойных системах $K_2SO_4 - H_2O$, $HgCl_2 - H_2O$, $K_2Cr_2O_7 - H_2O$ (9)

Насыщение		Переохлаждение					
$t_1, ^\circ C$	$\frac{1000}{T_1}$	$K_2SO_4 - H_2O$		$HgCl_2 - H_2O$		$K_2Cr_2O_7 - H_2O$	
		$t_2, ^\circ C$	$\frac{1000}{T_2}$	$t_2, ^\circ C$	$\frac{1000}{T_2}$	$t_2, ^\circ C$	$\frac{1000}{T_2}$
40	3,193	—	—	—	—	27,0	3,331
45	3,143	—	—	—	—	32,2	3,274
50	3,094	25,0	3,353	26,8	3,333	36,8	3,226
55	3,047	30,4	3,294	31,2	3,285	41,6	3,177
60	3,001	32,8	3,268	35,2	3,243	46,4	3,129
65	2,957	37,6	3,218	41,0	3,183	52,4	3,071
70	2,914	43,0	3,165	43,0	3,163	56,2	3,036
75	2,872	—	—	—	—	62,0	2,983
80	2,831	—	—	54,0	3,056	—	—

Допустим, что максимальные концентрации пересыщенных растворов, или метастабильная граница, рассматриваемая нами как вторая растворимость L_2 , изменяется с температурой также по логарифмиче-

скому закону:

$$\ln L_2 = A_2 + \frac{B_2}{T}, \quad (2)$$

где A_2 и B_2 — другие постоянные.

Так как при постоянной температуре концентрация пересыщенного раствора L_2 всегда больше концентрации насыщения L_1 (рис. 1), то величина

$$\lambda = L_2 - L_1, \quad (3)$$

являющаяся пересыщением раствора, удовлетворяет условию

$$\lambda \geq 0. \quad (4)$$

При постоянной концентрации разность температур кристаллизации насыщенного T_1 и пересыщенного T_2 растворов (рис. 1)

$$\tau = T_1 - T_2, \quad (5)$$

являющаяся переохлаждением раствора, удовлетворяет условию

$$\tau \geq 0. \quad (6)$$

3. Из приведенных уравнений можно прийти к следующим основным выводам.

При $L_1 = L_2$ из уравнений (1) и (2) следует:

$$A_1 + \frac{B_1}{T_1} = A_2 + \frac{B_2}{T_2}, \quad (7)$$

т. е. между обратными значениями абсолютных температур насыщения раствора и кристаллизации его при переохлаждении существует линейная зависимость.

При $T_1 = T_2$ из уравнений (1) и (2) находим:

$$\ln L_2 = a + b \ln L_1, \quad (8)$$

Таблица 2

Двойная система: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (10)
Твердые фазы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (L_1); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (β) (L_2);
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\alpha$ (L_3)

Т-ра в °С	Na_2CO_3 в г-мол на 1000 г H_2O			$\lg L_1$	$\lg L_2$	$\lg L_3$
	L_1	L_2	L_3			
0	0,66	1,92	3,01	-0,1805	0,2833	0,4786
5	0,84	—	3,28	-0,0757	—	0,5159
10	1,14	2,48	3,58	0,0569	0,3945	0,5539
15	1,55	—	3,91	0,1903	—	0,5922
20	2,09	3,16	4,32	0,3201	0,4997	0,6355
30	3,70	4,07	—	0,5682	0,6096	—
32	4,29	4,29	—	0,6325	0,6325	—

где a и b — постоянные, т. е. логарифм концентрации пересыщенного раствора изменяется пропорционально логарифму концентрации насыщенного раствора.

4. Известный в литературе фактический материал по пересыщенным растворам вполне подтверждает справедливость приведенных выводов:

а) Безводные соли. Экспериментальные данные Гопала⁽⁹⁾ по изучению переохлаждения в системах $K_2SO_4 - H_2O$, $HgCl_2 - H_2O$ и $K_2Cr_2O_7 - H_2O$ в интервале температур от 40 до 80° (табл. 1) показывают (рис. 2), что зависимость (7) действительно подтверждается.

б) Водные соли. В системе $Na_2CO_3 - H_2O$ ⁽¹⁰⁾ в пределах температур от криогидратной точки до 32° стабильной твердой фазой является декагидрат, а метастабильными — гектагидраты α и β . Данные по растворимости (табл. 2), нанесенные на диаграмму (рис. 3), показывают, что зависимость (8) также имеет место.

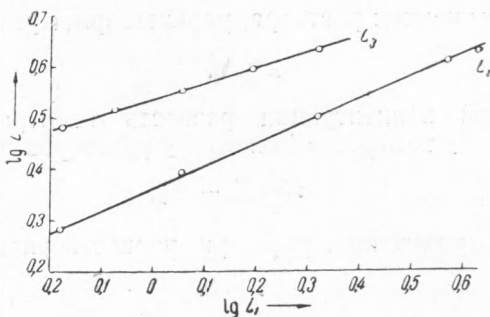


Рис. 3. Двойная система $Na_2CO_3 - H_2O$.
 $L_1 - Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $L_2 - Na_2CO_3 \cdot 7H_2O \beta$,
 $L_3 - Na_2CO_3 \cdot 7H_2O \alpha$

5. Приведенные примеры показывают, что составы пересыщенных растворов как безводных, так и водных солей изменяются с температурой согласно уравнению (2). Это подтверждает справедливость высказанных соображений о том, что максимальную концентрацию пересыщенных растворов можно рассматривать как вторую растворимость данного вещества.

Поступило
2 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Фишер, Исследования над пересыщенными растворами, Рига, 1913.
² Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, 1935. ³ Г. Тамман, Стеклообразное состояние, 1935. ⁴ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945. ⁵ T. Lovitz, Bemerkungen über Kristallisieren der Salze und Anzeige eines sicheren Mittels regelmäßige Kristalle zu erhalten, 1794.
⁶ Е. И. Ахумов, Тр. ВНИИГ, 21, 254 (1947). ⁷ И. Ф. Шредер, Горн. журн., 11, 272 (1890). ⁸ A. Le Chatelier, C. R., 118, 638 (1894). ⁹ R. Gopal, J. Ind. Chem. Soc., 20, 183 (1943); 21, 103 (1944). ¹⁰ Справ. физико-химич. и техн. величин, Технич. энцикл., 6, 368 (1931).