

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. РУЦКОВ

УЧЕНИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА О «ХАРАКТЕРНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ» РАСТВОРОВ И ПУТИ ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ

(Представлено академиком И. И. Чернягвым 14 VII 1953)

Д. И. Менделеев в своем труде по растворам (1), основываясь на наблюдениях Кремерса (2) и де-Геена (3), что кажущиеся молярные объемы (Φ_V) ряда электролитов в водных растворах при повышении температуры возрастают и при некоторой температуре принимают максимальные значения, после чего вновь начинают снижаться, ввел для указанной температуры наименование «характерной» ($t_{\text{хар}}$). Д. И. Менделеев вскрыл и ближайший физический смысл этого явления, показав, что $t_{\text{хар}}$ есть та температура, при которой коэффициент термического расширения раствора $\beta_p = (\partial V/\partial t)(1/V)$ становится равным $\beta^0 = (\partial V_0/\partial t)(1/V_0)$ воды, и высказал мнение, что величина $t_{\text{хар}}$ не зависит от концентрации раствора. Позднее (1904 г.) к этому явлению еще раз возвращается Г. Ландезен (4), подтвердивший наличие $t_{\text{хар}}$ еще для 5 электролитов, но высказавший несогласие с мнением Менделеева о независимости $t_{\text{хар}}$ от концентрации.

С тех пор к вопросу о $t_{\text{хар}}$ никто больше не возвращался, а между тем в разрешении основной проблемы водных растворов — познания физической сущности взаимоотношения между водой-растворителем и растворенным электролитом — вопрос о $t_{\text{хар}}$ имеет исключительно важное значение.

Мы сделали попытку развить и углубить учение Менделеева о $t_{\text{хар}}$ с помощью предложенной нами (5) объемной функции растворов ΔV_0 , названной нами интегральной объемной депрессией воды, показывающей в миллилитрах то общее понижение объема воды, которое вызывается в ней одним молем электролита, если объем последнего — V_S — принять в растворе неизменным (не смешивать его с V_T). Позитивная функция ΔV_0 (в отличие от негативной Φ_V) позволяет рассматривать $t_{\text{хар}}$ как ту температуру, при которой вода в растворе под влиянием ионов испытывает наименьшее сжатие (стрикцию), а следовательно, надо полагать, и наименьшее структурное изменение.

Используя все справочные данные по плотностям растворов и свои собственные данные (6,7), мы получили значения ΔV_0 для растворов тех 46 сильных электролитов, для которых все эти данные давали возможность охватить интервал t от 0 — 25° до 80 — 100° и концентрацию от слабых (1—2%) до насыщенных (всего около 1500 точек). Изучение полученного материала по ΔV_0 приводит к следующим выводам:

1) Наличие $t_{\text{хар}}$ подтверждается не только для 26 электролитов, которые были известны Менделееву и Ландезену, но и еще для 20 электролитов, что дает основание признать самое явление $t_{\text{хар}}$ для водных растворов электролитов всеобщим.

2) По величине $t_{\text{хар}}$ все электролиты можно разбить на 3 группы: а) с $t_{\text{хар}} < 50^\circ$ ($25-45^\circ$) — почти все соли лития, магния и аммония, а также CaCl_2 и HCl ; б) с $t_{\text{хар}} \approx 50^\circ$ ($45-55^\circ$) — хлориды большинства одно- и двухвалентных металлов, некоторые бромиды, а также K_2SO_4 , K_2CO_3 , KH_2PO_4 ; в) с $t_{\text{хар}} > 50^\circ$ — все иодиды и нитраты, все соли Cd и Zn , часть бромидов.

3) Не только подтверждается положение Д. И. Менделеева о равенстве при $t_{\text{хар}}$ коэффициентов β_p и β^0 , но оно расширяется в еще более важную закономерность:

$$|\beta_p = \beta^0 = \beta_s|_{t_{\text{хар}}} = \text{const},$$

где $\beta_s = (\partial V_s / \partial t) (1/V_s)$ — коэффициент расширения электролита в растворенном (квази-жидком) состоянии.

Так как по нашим представлениям постоянная величина V_s (эффективный молярный объем электролита) складывается аддитивно из

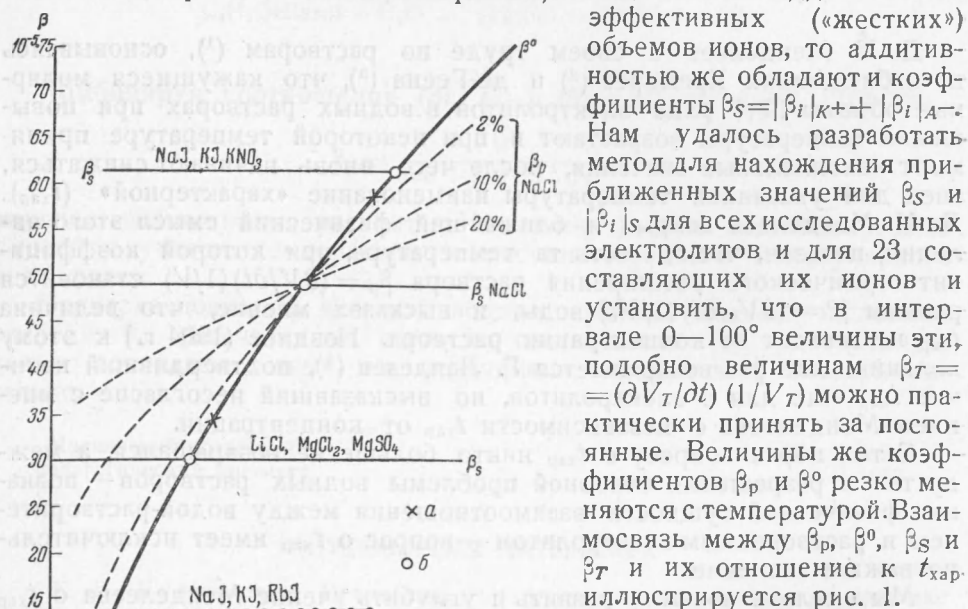


Рис. 1. Кривые коэффициентов термического расширения β^0 , β_p , β_s , β_T и $t_{\text{хар}}$. а — изломы, б — $t_{\text{хар}}$

объемов ионов, то аддитивно же обладают и коэффициенты $\beta_s = |\beta_i|_{K^+} + |\beta_i|_{A^-}$. Нам удалось разработать метод для нахождения приближенных значений β_s и $|\beta_i|_s$ для всех исследованных электролитов и для 23 составляющих их ионов и установить, что в интервале $0-100^\circ$ величины эти, подобно величинам $\beta_T = (\partial V_T / \partial t) (1/V_T)$ можно практически принять за постоянные. Величины же коэффициентов β_p и β^0 резко меняются с температурой. Взаимосвязь между β_p , β^0 , β_s и β_T и их отношение к $t_{\text{хар}}$ иллюстрируется рис. 1.

4) Кривые $\beta_p = f(t)$ для растворов NaCl на рис. 1 и ход изоконцентрат $\Delta V_0 = f(t)$, а также подобные им кривые для других электролитов, в общем подтверждают и другое положение Менделеева — о малой зависимости $t_{\text{хар}}$ от концентрации, но вместе с тем выявляется и ряд случаев отступления от этой закономерности.

5) Изоконцентраты $\Delta V = f(t)$ растворов всех электролитов имеют «чашеобразный» вид (рис. 2).

6) В табл. 1 даются приближенные значения β_s , $t_{\text{хар}}$ и величины ($t_{\text{хар}} - 50^\circ$) для 8 (из 23 изученных) отдельных одновалентных ионов, показывающие тесную связь всех этих величин между собой и с величинами эффективных ионных радиусов (r_i).

Несмотря на всю простоту объемных и температурных функций ΔV_0 , V_S , β_0 , β_S и $t_{\text{хар}}$, они тем не менее позволяют поставить на обсуждение и даже приблизить к частичному разрешению важнейших теоретических вопросов, связанных со структурными изменениями в

Таблица 1

Катионы	β_S	$t_{\text{хар}}$	$t_{\text{хар}}-50^\circ$	r_i	Анионы	β_S	$t_{\text{хар}}$	$t_{\text{хар}}-50^\circ$	r_i
Li ⁺ . . .	10 ⁻⁵ .15	15°	-35	0,78	Cl ⁻ . . .	10 ⁻⁵ .44	≈50°	0	1,81
K ⁺ . . .	10 ⁻⁵ .43	≈50	≈0	1,33	Br ⁻ . . .	10 ⁻⁵ .54	≈60	+10°	1,96
Rb ⁺ . . .	10 ⁻³ .45			1,49	I ⁻ . . .	10 ⁻⁵ .64	≈80	+30	2,2
Cs ⁺ . . .	10 ⁻⁵ .48			1,65	NO ₃ ⁻ . . .	10 ⁻⁵ .72	≈90	+40	2,8

водных растворах, происходящими под влиянием ионов и температуры. Остановимся на некоторых из них.

1. Известная концепция адекватности действия температуры и ионной концентрации, развитая Берналом и Фаулером⁽⁸⁾ и Стюартом^(9,10) и имеющая лишь качественный характер, не только наглядно иллюстрируется на изоконцентраатах $\Delta V_0 = f(t)$ (рис. 2), но, через нашу функцию ΔV_0 , получает и свое количественное выражение. Например, для KCl в интервале 0—50° увеличение концентрации на 1% адекватно увеличению t в среднем на 4°, так как то и другое вызывает одинаковую объемную депрессию воды $\Delta V_0 \approx 0,135$ мл. Для растворов же CsCl 1% адекватен только 2,3°, а соответствующая $\Delta V_0 \approx 0,1$ мл. Вместе с тем наличие минимума у функции ΔV_0 показывает, что концепция адекватности справедлива лишь в температурном интервале ниже $t_{\text{хар}}$; выше $t_{\text{хар}}$ соотношение между концентрацией и t и по знаку и количественно обратное (антибатное). Ни Бернал и Фаулер, ни Стюарт этого явления подметить не могли, поскольку их исследования ограничивались интервалом ниже $t_{\text{хар}}$ (обычно при 25°).

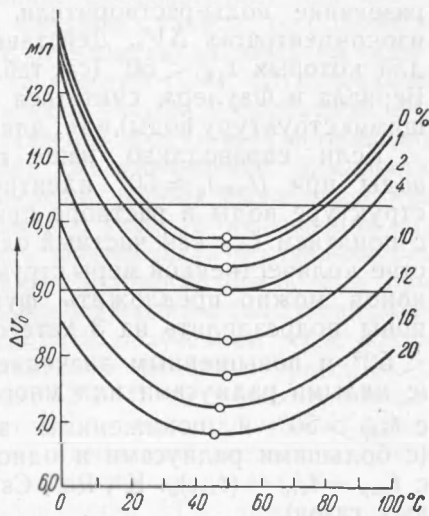


Рис. 2. Изоконцентрааты $\Delta V_0 = f(t)$ и $t_{\text{хар}}$ растворов KCl

2. Новое освещение получает и другая — тоже чисто качественная — концепция Стюарта^(9,10) — о двойственности влияния температуры и ионов на объемную функцию воды. По этой концепции повышение t (или прибавление ионов) вызывает в воде два антагонистических эффекта: с одной стороны, обычное межмолекулярное расширение, а с другой, вследствие разрыва слабых («рыхлых») водородных связей — ее сжатие. Если коэффициент объемного расширения воды разложить на два слагаемых $\beta^0 = \beta_1^0 + \beta_2^0$, где β_1^0 — коэффициент, обусловленный положительным эффектом расширения воды и β_2^0 — отрицательным эффектом сжатия воды, то можно дать следующее толкование ходу кривой $\beta^0 = f(t)$ на рис. 1: а) в интервале 0—4° преобладает эффект сжатия β_2^0 , вследствие чего коэффициент β^0 принимает небольшое ($-10^{-15} \cdot 0,7$) отрицательное значение; б) при $t = 4^\circ$

$\beta_1^0 = \beta_2^0$, а $\beta^0 = 0$ (резкий излом); в) выше 4° идет постепенное, все увеличивающееся преобладание эффекта расширения.

3. Однако в свете учения о $t_{\text{хар}}$ и эта концепция Стюарта в приложении к растворам должна быть ограничена лишь интервалом до $t_{\text{хар}}$. Можно полагать: а) преобладание эффекта сжатия для растворов должно идти не до 4° , а до температуры максимальной плотности раствора t_m (всегда $t_m < 4^\circ$), при которой под влиянием ионов и температуры депрессия воды максимальна; б) при $t_{\text{хар}}$ под влиянием обоих агентов — депрессия ΔV_0 становится минимальной (вода становится наиболее «рыхлой»); в) после $t_{\text{хар}}$ вода в растворе начинает новый этап структурного преобразования, причем на этом этапе влияние ионов становится обратным влиянию температуры.

4. Третья известная, также только качественная, концепция, выдвинутая Берналом и Фаулером (⁸), о структурной температуре $t_{\text{стр}}$ и структуропреобразующей роли отдельных ионов в растворах приобретает определенность физического смысла тоже только в свете учений о $t_{\text{хар}}$ и ΔV_0 . Мы выдвигаем и пытаемся обосновать идею, что температура около 50° для чистой воды (рис. 1) является такой же «характерной», как и $t_{\text{хар}}$ для водных растворов, т. е. такой, при которой чистая вода имеет минимальное значение коэффициента сжатия β_2^0 , а следовательно, наибольшую «рыхлость». $(t_{\text{хар}})_0 \approx 50^\circ$ является той «узловой» точкой, от которой по обе стороны по оси абсцисс под влиянием воздействия температуры и ионов идет структурное преобразование воды-растворителя, приводящее к идентичным точкам на изоконцентрах ΔV_0 . Действие ионов весьма разнообразно. Те ионы, для которых $t_{\text{хар}} < 50^\circ$ (см. табл. 1), должны, в согласии с концепцией Бернала и Фаулера, считаться «понижающими» $t_{\text{стр}}$ (иначе, «укрепляющими» структуру воды), а те, для которых $t_{\text{хар}} > 50^\circ$ — «повышающими» $t_{\text{стр}}$.

Если справедливо наше предположение, что структура чистой воды при $(t_{\text{хар}})_0 \approx 50^\circ$ идентична (или, по крайней мере, подобна) структуре воды в растворе при $t_{\text{хар}}$, то понятие $t_{\text{хар}}$ должно совпадать с понятием $t_{\text{стр}}$ как частный случай последней. В таком случае в качестве количественной меры структуропреобразующей роли тех или иных ионов можно предложить функцию $(t_{\text{хар}} - 50^\circ)$ и на ее основе все ионы подразделить на 3 категории: а) «ионы-стрикторы» с $t_{\text{хар}}(t_{\text{стр}}) < 50^\circ$ и повышенным значением β_2^0 : Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , OH^- , SO_4^{--} (с малыми радиусами или многозарядностью); б) «ионы-разрыхлители» с $t_{\text{хар}} > 50^\circ$ и пониженным значением β_2^0 : Br^- , J^- , NO_3^- , CH_3COO^- (с большими радиусами и однозарядностью); в) «ионы-индифференты» с $t_{\text{хар}} = t_{\text{стр}} = (t_{\text{хар}})_0$: K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- (наиболее простые, типа инертных газов).

Архангельский
лесотехнический институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
27 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, СПб. 1887. ² Kremers, Pogg. Ann., 96—115 (1856—1861). ³ De Heen, Bruxel, 1883. ⁴ Г. Ландезен, Тр. Общ. ест. Юр. ун-та, 14 (1904). ⁵ А. П. Руцков, ИСФХА, 19, 192 (1949). ⁶ А. П. Руцков, ИСФХА, 17, 286 (1949). ⁷ А. П. Руцков, ЖПХ, 21, 820 (1948). ⁸ Дж. Бернал, Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586 (1934). ⁹ G. W. Stewart, J. Chem. Phys., 7, 869 (1939). ¹⁰ G. W. Stewart, ibid., 11, 72 (1943).