

бавить уменьшение капиллярных сил, стягивающих скелет геля при сушке, вследствие увеличения размера частиц скелета адсорбента при гидротермальной обработке [8].

Таким образом, гидротермальное модифицирование алюмохромовых адсорбентов позволяет в широких пределах регулировать их пористую структуру и фазовый состав. Синтезированы алюмохромовые образцы разного состава с удельной поверхностью 696—101 м²/г, объемом пор 0,14—1,29 см³/г и диаметром пор 17—510 Å.

1. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов.— Новосибирск: Наука, 1978.— 384 с.
2. Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. Влияние гидротермальной и термической обработки на фазовый состав и структуру соосажденных гидроокисей алюминия и хрома.— Весті АН БССР. Сер. хім. наук, 1980, № 4, с. 26—31.
3. Чертов В. М., Маковская Т. Ф. Гидротермальное модифицирование алюмотитановых адсорбентов разного состава.— Укр. хім. журн., 1983, 49, № 7, с. 734—737.
4. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б. Влияние продолжительности гидротермальной обработки на изменение структуры пор скелета промышленного силикагеля.— Коллоид. журн., 1969, 31, № 4, с. 525—531.
5. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Термическое и гидротермальное модифицирование двуокисей кремния, титана, циркония и олова.— Кинетика и катализ, 1978, 19, № 6, с. 1595—1598.
6. Шарыгин Л. М., Галкин В. М. Гидротермальная устойчивость гидратированной двуокиси циркония.— Коллоид. журн., 1983, 45, № 3, с. 608—611.
7. Исследование механизма кристаллизации и продуктов старения соосажденных гидроксидов Al (III) — Cr (III) / Б. П. Золотовский, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов и др.— Кинетика и катализ, 1978, 19, № 5, с. 1252—1258.
8. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Исследование гидротермального модифицирования двуокисей германия, олова и свинца.— Коллоид. журн., 1977, 39, № 1, с. 121—126.

Ин-т физ. химии АН УССР, Киев

Поступила 09.07.84

УДК 541.8:582.13

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ И ЧИСЛА СОЛЬВАТАЦИИ

В. М. Кошкин, В. Д. Евтушенко, О. А. Мураева

В работе [1] было получено выражение, основанное на известном уравнении Бачинского [2], позволяющее на основании данных об относительной вязкости растворов определять одну из наиболее важных микроскопических характеристик раствора — числа сольватации ионов (молекул). Это выражение, одинаково хорошо описывающее и водные, и неводные системы, имеет вид

$$z = \frac{1 - N}{N} \cdot \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta} \right), \quad (1)$$

где N — мольная доля растворенного вещества; η_0 и η — динамическая вязкость растворителя (воды) и раствора соответственно. Согласно идее, положенной в основу модифицированного уравнения Бачинского, необходимо учитывать тот факт, что не занятый молекулами объем в пределах жесткой сольватной шубы исключается из общего свободного объема, доступного для перемещения молекул. Достоинством предложенного в работе [1] метода является его простота и возможность определения z при любой концентрации раствора.

Цель данной работы — выяснить закономерности, связывающие числа сольватации (гидратации) z с макроскопическими параметрами, характеризующими раствор. Для этого нами были обработаны литературные данные [3, 4] по концентрационным зависимостям динамической вязкости более 40 водных растворов солей при 20° и по уравнению (1)

для концентраций, отвечающих предельной растворимости солей, рассчитаны значения z .

Анализ полученных данных позволил установить следующее. Для всех солей наблюдается корреляция между фактом образования кристаллогидратов (КГ) и величиной z , проявляющаяся в том, что соли, образующие КГ, обладают практически всегда более высокими значениями z , чем соли, которые КГ не образуют. Это является свидетель-

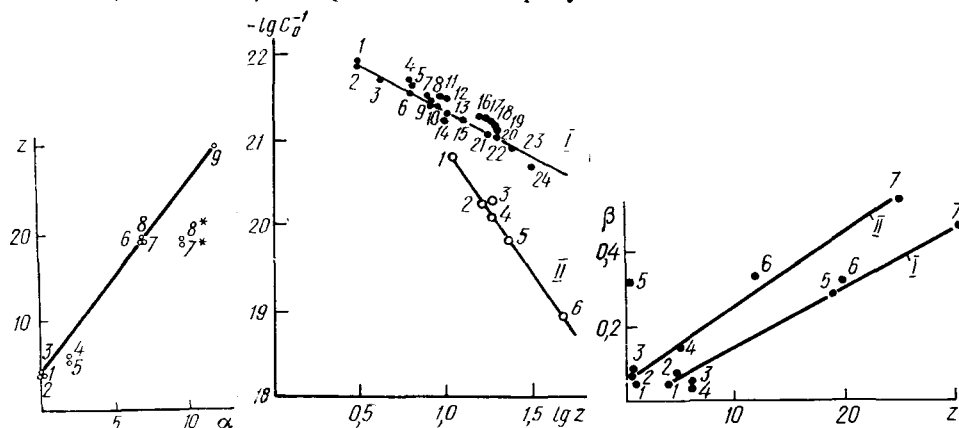


Рис. 1. Зависимость числа гидратации z от количества молекул кристаллизационной воды α для солей натрия при 20°: 1 — NaCl; 2 — NaNO₂; 3 — NaNO₃; 4 — NaBr·2H₂O; 5 — NaI·2H₂O; 6 — Na₂SO₃·7H₂O; 7 — Na₂CO₃·7H₂O; 8 — Na₂SO₄·7H₂O; 9 — Na₃PO₄·12H₂O; 7* — Na₂CO₃·10H₂O; 8* — Na₂SO₄·10H₂O.

Рис. 2. Зависимость величины обратной растворимости c_0^{-1} от числа гидратации z . I — соли, образующие кристаллогидраты при 20°: 1 — LiCl; 2 — LiBr; 3 — LiNO₃; 4 — NaI; 5 — NaBr; 6 — K₂CO₃; 7 — CaCl₂; 8 — CuSO₄; 9 — MgBr₂; 10 — NiCl₂; 11 — MgCl₂; 12 — CoCl₂; 13 — SrCl₂; 14 — BaCl₂; 15 — Li₂SO₄; 16 — Al(NO₃)₃; 17 — MgSO₄; 18 — NiSO₄; 19 — CoSO₄; 20 — Na₂CO₃; 21 — Na₂SO₃; 22 — Na₂SO₄; 23 — CuSO₄; 24 — Na₃PO₄. II — PbI₂ в неводных растворителях при 25°: 1 — анилин; 2 — N,N-диметилацетамид; 3 — формамид; 4 — N,N-диметилсульфоксид; 5 — моноэтаноламин; 6 — N,N-диметилформамид.

Рис. 3. Зависимость относительного предельного пересыщения β от числа гидратации z при 20°. I — соли натрия: 1 — NaNO₃; 2 — NaCl; 3 — NaBr·2H₂O; 4 — NaI·2H₂O; 5 — Na₂CO₃·10H₂O; 6 — Na₂SO₄·10H₂O; 7 — Na₃PO₄·12H₂O. II — соли калия: 1 — KI; 2 — KBr; 3 — KCl; 4 — KNO₃; 5 — K₂SO₄; 6 — K₃Fe(CN)₆; 7 — K₄Fe(CN)₆.

ством того, что прочность связи молекул со структурными фрагментами солей, образующих КГ, сильнее, чем в случае, когда КГ не образуется.

Обнаружена корреляция между z и числом молекул кристаллизационной воды α . Для наиболее изученных солей натрия зависимость $z(\alpha)$ линейна (рис. 1) и экстраполируется при $\alpha=0$ к $z=4$, что совпадает с координационным числом иона натрия в воде, когда КГ не образуется. Прямая на рис. 1 проведена через точки 7 и 8, отвечающие числам гидратации метастабильных при 20° гептагидратов сульфата и карбоната натрия, а не через принадлежащие устойчивым при данной температуре декагидратам этих солей точки 7* и 8*, как казалось бы. Это вызвано тем, что, согласно известному «правилу ступеней» Оствальда, вначале из раствора (вязкость которого с целью нахождения z мы измеряем) кристаллизуется менее стабильный КГ (в данном случае гептагидрат), повторяя, согласно рентгеноструктурным данным [5], структуру жидкости, из которой он кристаллизуется, а затем уже происходит переход его в более стабильную форму (декагидрат). Сказанное выше согласуется с представлениями, развитыми в работе [5], о наследовании кристаллическими веществами структуры жидкостей, из которых они кристаллизуются. Практически для всех солей, образующих КГ, z всегда больше α . Следовательно, при кристаллизации часть молекул воды из гидратной оболочки иона удаляется. Более высокое по сравнению с α значение z показывает, что в твердом КГ энергия взаимодействия ионов друг с другом существенно превышает

энергию теплового движения молекул, так как, по определению [1], размер гидратной шубы определяется тем, что на ее границе энергия взаимодействия молекул растворителя (воды) с центральным ионом равна тепловой энергии.

Установлена корреляция между величиной обратной растворимости (выраженной как число молекул растворенного вещества в 1 см³ раствора) c_0^{-1} и значением z (рис. 2, кривая I). Данные по растворимости солей при 20° взяты из работ [6, 7]. Поскольку $c_0^{-1/3}$ представляет собой среднее расстояние между ионами в насыщенном растворе, а величина $z^{1/3}$ пропорциональна линейным размерам гидратной шубы, установленная корреляция свидетельствует о том, что величина равновесной растворимости солей, образующих КГ, определяется концентрацией растворенного вещества, при которой гидратные оболочки ионов (молекул) начинают перекрываться.

Чтобы проверить эту закономерность для неводных растворов, мы измерили растворимость соли PbI₂ в неводных растворителях (N, N-диметилацетамиде, N, N-диметилформамиде, формамиде, анилине, N, N-диметилсульфоксиде, моноэтанолаmine) при 25° и вязкость ее насыщенных растворов. Величина z была рассчитана по методике, описанной в работе [1]. Данные рис. 2 (кривая II) свидетельствуют о линейной связи между c_0^{-1} и z . Интеркаляционные фазы, образующиеся при внедрении органических донорных молекул в межслоевые промежутки PbI₂ [8, 9], следует рассматривать как кристаллосольваты.

На примере кристаллизации солей натрия и калия показано, что не только величина термодинамически равновесной растворимости, но и величина относительного предельного пересыщения, определяемая как $\beta = \frac{c - c_0}{c_0}$ (где c и c_0 — концентрации насыщенного и пересыщенного растворов соответственно), коррелирует со значением z (рис. 3). Данные по β заимствованы из работ [10, 11]. Установленные закономерности еще предстоит интерпретировать, но уже сейчас ясно, что они объясняют, в частности, общее эмпирическое правило, согласно которому относительное предельное пересыщение растет с уменьшением растворимости солей.

1. Кошкин В. М., Евтушенко В. Д., Мураева О. А. Об одной возможности определения чисел сольватации в растворах.— В кн.: III Всесоюз. совещ. по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. Иваново: Иванов. хим.-технол. ин-т., 1984, т. 1, с. 193.
2. Панченков Г. Н. Теория вязкости жидкостей.— М.: Гостоптехиздат, 1947.— 156 с.
3. Постников В. А. Плотность и вязкость насыщенных водных растворов некоторых веществ.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 1, с. 236—238.
4. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина.— Л.: Химия, 1981.— 486 с.
5. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— 183 с.
6. Справочник по растворимости / Под ред. В. В. Кафарова.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.— Т. 1. 960 с.
7. Краткий справочник химика / Под ред. О. Д. Куриленко.— Киев: Наук. думка, 1974.— 992 с.
8. Мильнер А. П., Куколь В. В., Кошкин В. М. Явление кристаллизации интеркалированных соединений из раствора.— Письма в журн. техн. физики, 1979, 5, № 6, с. 351—354.
9. Твердофазные комплексы с переносом заряда в системе PbI₂ — моноэтаноламин / Г. И. Гурина, В. Д. Евтушенко, О. А. Мураева и др.— В кн.: VI Всесоюз. совещ. по проблеме комплексов с переносом заряда и ион-радикальным солям: Тез. докл. Черноголовка: Ин-т хим. физики, 1984, с. 39.
10. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности.— М.: Химия, 1979.— 344 с.
11. Товбин М. В., Краснова С. И. Стабильность пересыщенных растворов солей.— Журн. физ. химии, 1951, 25, № 2, с. 161—169.

Харьк. политехн. ин-т

Поступила 07.02.85