

Для расчета δ необходимо определить магнитную восприимчивость осаждаемых частиц κ . В работах [4, 5] приведены результаты измерений магнитной проницаемости вещества магнетита μ_m в магнитном поле до $H=20-65$ кА/м (рис. 3); при $H=60-65$ кА/м $\mu_m=5-6$. В околоконтактной области шаров магнитное поле более чем на порядок превышает указанную величину и, судя по характеру зависимости μ_m-H , в таких полях $\mu_m=2-3$. Однако это значение μ_m является магнитной проницаемостью вещества магнетита, магнитную восприимчивость частиц κ можно определить по формуле [6]

$$\kappa = \frac{\mu_m - 1}{1 + N(\mu_m - 1)}, \quad (12)$$

где N — размагничивающий фактор частиц.

Для частиц, находящихся в зоне захвата (или вблизи нее), когда плотность их упаковки $\gamma' \approx 0,1$, $N=0,1-0,2$ (рис. 4) [7] и в соответствии с выражением (12) $\kappa=1,5-2$.

Таким образом, при характерных значениях $\eta=(0,3-0,4) \cdot 10^{-3}$ н.с./м², $\sigma=0,3 \cdot 10^{-6}$ м² ($R=3$ мм, $H=70$ кА/м, $V_{\phi}=0,056$ м/с), согласно (11), эффективный размер осаждаемых частиц оценивается величиной $\delta=0,29-0,34$ мкм; это значение δ находится в пределах действительных размеров примесных железосодержащих частиц [3].

1. Тамм И. Е. Основы теории электричества.— М.: Наука, 1966.—624 с.
2. Сандуляк А. В., Яцков Н. В., Шепель Н. И. Влияние диаметра шаров на эффективность магнитного осаждения железосодержащих примесей жидкого аммиака.— Журн. физ. химии, 1982, 56, № 5, с. 1271—1273.
3. Сандуляк А. В., Федоткин И. М. Магнитная седиментация ферромагнитной дисперсной фазы суспензий и зольей в гранулированных пористых средах.— Хим. технология, 1981, № 2, с. 59—64.
4. Петрова Г. Н. Идсальное намагничение как одна из причин высокого остаточного намагничивания горных пород.— Изв. АН СССР, 1948, 12, № 5, с. 475—487.
5. Филиппов М. В. Сопротивление и расширение взвешенного слоя магнетита в магнитном поле.— Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 12, с. 47—51.
6. Кондорский Е. И. К теории магнитных свойств конгломератов и порошков.— Изв. АН СССР, 1950, 14, № 4, с. 294—301.
7. Петрова Г. Н. Исследование порошкообразных магнетитов.— Там же, 1948, 12, № 6, с. 549—556.

Украинский институт
инженеров водного хозяйства

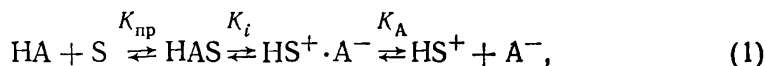
Поступила
13 сентября 1982 г.

УДК 541.122.22

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИССОЦИАЦИЮ КИСЛОТ В ДВОЙНЫХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

М. И. Булейшвили, Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак

В соответствии со следствием из основного уравнения Н. А. Измайлова [1] зависимость обычной константы K_A^{06} ассоциации Н-кислот, диссоциирующих по схеме



описывается уравнением

$$\ln K_A^{06} = \ln K_{SH^+} - \ln K_a + \frac{A_K}{RT} - \frac{e^2 N}{r \cdot RT} (1 - 1/\epsilon) - \frac{\Sigma E_{\text{сольв}}}{RT}, \quad (2)$$

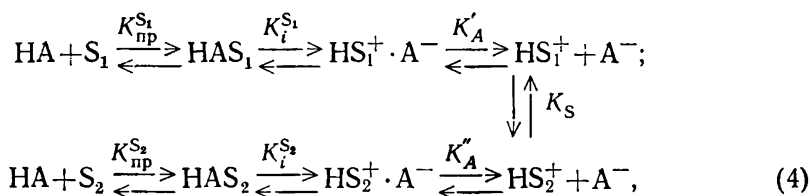
где $K_{пр}$ — константа равновесия присоединения молекул кислоты к молекулам растворителя; K_i — константа ионизации аддукта; A_K — теплота конденсации кислоты; K_a — константа собственной кислотности; K_{SH^+} — константа равновесия присоединения протона к молекуле рас-

творителя; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; $\Sigma E_{\text{сольв}}$ — алгебраическая сумма энергий взаимодействия иона лиония и ионной пары с молекулами растворителя.

Согласно экспериментальным данным [2—4], уравнение (2), то есть линейная зависимость $\ln K_A^{\text{об}}$ от $1/\epsilon$, выполняется только в универсальных средах, в которых энергия специфической сольватации меньше энергии электростатических взаимодействий, либо в условноуниверсальных, в которых переход от одного растворителя к другому не сопряжен с изменением суммарной энергии сольватации. Однако теория, развитая Н. А. Измайловым, не предусматривает описание количественной зависимости для диссоциации электролитов в смешанных растворителях, компоненты которых специфически сольватируют электролит, то есть когда изменение состава смешанного растворителя ведет к процессу пересольватации. В этом случае равновесный состав раствора определяется концентрацией всех участвующих в равновесии (с учетом схемы 1) форм. При этом K_A выражается уравнением

$$K_A^{\text{об}} = \frac{[\text{HA}] + [\text{HAS}_1] + [\text{HAS}_2] + [\text{HS}_1^+ \text{A}^-] + [\text{HS}_2^+ \text{A}^-]}{[\text{A}^-]^2}, \quad (3)$$

которое характеризует диссоциацию электролита по схеме



а величины $K_A^{\text{S}_1}$ и $K_A^{\text{S}_2}$ определяются выражениями:

$$K_A^{\text{S}_1} = \left(1 + \frac{1}{K_i^{\text{S}_1}} + \frac{1}{K_i^{\text{S}_1} \cdot K_{\text{np}}^{\text{S}_1} \cdot [\text{S}_1]} \right) \cdot K'_A; \quad (5)$$

$$K_A^{\text{S}_2} = \left(1 + \frac{1}{K_i^{\text{S}_2}} + \frac{1}{K_i^{\text{S}_2} \cdot K_{\text{np}}^{\text{S}_2} \cdot [\text{S}_2]} \right) \cdot K''_A. \quad (6)$$

Здесь $K_A^{\text{S}_1}$, $K_A^{\text{S}_2}$ — обычные константы ассоциации, относящиеся к каждой из сольватных форм и определяемые уравнениями:

$$K_A^{\text{S}_1} = \frac{[\text{HA}] + [\text{HAS}_1] + [\text{HS}_1^+ \cdot \text{A}^-]}{[\text{A}^-][\text{HS}_1^+]}; \quad K_A^{\text{S}_2} = \frac{[\text{HA}] + [\text{HAS}_2] + [\text{HS}_2^+ \cdot \text{A}^-]}{[\text{A}^-][\text{HS}_2^+]},$$

а выражения иных констант равновесия, входящих в уравнения (5), (6), ясны из схемы (4). Уравнения (5) и (6) показывают связь $K_A^{\text{S}_1}$ и $K_A^{\text{S}_2}$ с составом двойного смешанного растворителя и, следовательно, — с макрофизическими характеристиками растворителя. Учитывая связь между константами, определяющими все стадии равновесия (4), можно вывести общее уравнение, связывающее экспериментально определяемую $K_A^{\text{об}}$ с константами равновесий отдельных стадий и составом двойного смешанного растворителя:

$$K_A^{\text{об}} = K_A^{\text{S}_1} + (K_A^{\text{S}_2} - K_A^{\text{S}_1}) \cdot \frac{K_S \cdot [\text{S}_2]/[\text{S}_1]}{1 + K_S \cdot [\text{S}_2]/[\text{S}_1]} - \frac{K_A^{\text{S}_2} \cdot [\text{S}_2]/[\text{S}_1] \cdot K_S}{(1 + K_S \cdot [\text{S}_1]/[\text{S}_2]) \cdot K_i^{\text{S}_2} \cdot K_{\text{np}}^{\text{S}_2} \cdot [\text{S}_2]}. \quad (7)$$

Таким образом, теоретический расчет констант ассоциации предполагает необходимость независимого определения $K_A^{\text{S}_1}$, $K_A^{\text{S}_2}$, а также константы ионизации $K_i^{\text{S}_2}$ и константы процесса присоединения $K_{\text{np}}^{\text{S}_2}$. Достоверные данные, определяющие все перечисленные характеристики химических систем, отсутствуют. Поэтому адекватность предложенной

модели может быть проверена анализом на заданные условия. Анализ уравнения (7) приводит к следующим выводам.

В условноуниверсальных средах, в которых сольватация осуществляется одним компонентом S_1 , то есть процесс пересольватации не протекает ($K_S=0$), согласно уравнению (7), $K_A^{об}=K_A^{S_1}$. Схема (4) сводится к (1), и, следовательно, $K_A^{об}$ должна экспоненциально зависеть от $1/\epsilon$.

При диссоциации сильных кислот в двойном смешанном растворителе, оба компонента которого высокоосновны ($K_S \neq 0$, $K_i \gg 1$, $K_{пр} \gg \gg 1$), согласно уравнению (5), $K_A^{S_2}=K_A''$, $K_A^{S_1}=K_A'$; в этом случае при $K_{A_i}^{S_1} > K_{A_i}^{S_2}$, по уравнению (7), зависимость $K_A^{об}=F(S_2)$ должна проходить

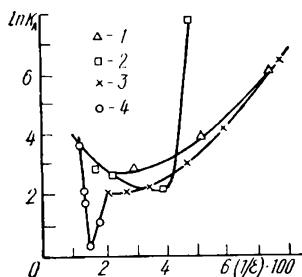


Рис. 1. Зависимость $\ln K_A$ пикриновой кислоты от $1/\epsilon$ в двойных смешанных растворителях: 1 — вода — диоксан; 2 — вода — *n*-пропанол; 3 — ДМСО — пиридин; 4 — вода — ДМСО.

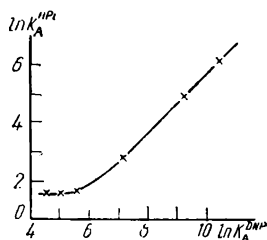


Рис. 2. Зависимость $\ln K_A^{HPi}$ от $\ln K_A^{DNP}$ в двойном смешанном растворителе ДМСО — пиридин.

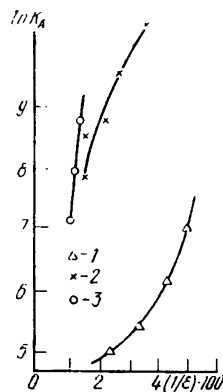


Рис. 3. Зависимость $\ln K_A$ 2,4-динитрофенола от $1/\epsilon$ в двойных смешанных растворителях: 1 — ДМСО — пиридин; 2 — вода — *n*-пропанол; 3 — вода — ДМСО.

через минимум. Поскольку в двойных смешанных растворителях, компоненты которых не вступают в высокоэнергетическое кислотно-основное взаимодействие, диэлектрическая проницаемость является монотонной функцией состава [5], зависимость $\ln K_A$ от $1/\epsilon$ также должна быть экстремальной. Например, если вторым компонентом смешанного растворителя является растворитель большей основности, но с низкой ϵ , то его незначительные добавки к менее основному растворителю, характеризующемуся большей ϵ , должны привести к падению констант электролитической ассоциации, а затем по мере падения диэлектрической проницаемости к росту этих констант.

При диссоциации слабых кислот вероятность реализации зависимости $K_A^{об}=F(S_2)$, проходящей через минимум, и, следовательно, зависимости $\ln K_A^{об}$ от $1/\epsilon$, проходящей через экстремум, мала, так как $K_i \ll 1$ и обычная константа ассоциации, согласно уравнениям (5), (6), гораздо резче зависит от диэлектрической проницаемости смешанного растворителя. Поэтому в уравнении (7) основной вклад в изменение K_A будет вносить первый член правой части уравнения ($K_A^{S_1}$).

Таким образом, сила кислоты и кислотно-основные свойства компонентов смешанного растворителя влияют на геометрию зависимости $K_A^{об}=F(S_2)$.

Для проверки уравнения (7) и изложенного выше анализа кондуктометрическим методом были изучены $K_A^{об}$ двух кислот — 2,4-динитрофенола (DNP) и 2,4,6-тринитрофенола (HPi) в двойных смешанных растворителях: диметилсульфоксид (ДМСО) — пиридин (Py) (апротонные растворители), *n*-пропанол — вода (протолитические растворители), диоксан — вода, ДМСО — вода (апротонный — протонный рас-

творитель). Выбор охватывает основные комбинации растворителей различной природы и различной ϵ .

Растворители очищали по методикам, описанным в [6]. Электропроводность измеряли в концентрационном интервале $1 \cdot 10^{-3} - 1 \times 10^{-5}$ г·моль/л при $25 \pm 0,02^\circ$. Результаты обрабатывали по трехпараметровому уравнению Фуосса — Онзагера — Скинера [7] на ЭВМ ЕС-1022. Первичные и расчетные данные для констант ассоциации приведены в работах [8, 9].

Во всех изученных системах зависимости $\ln K_A$ от $1/\epsilon$ для пикриновой кислоты проходят через минимум (рис. 1), что в соответствии с приведенным анализом свидетельствует о более высокой сольватирующей способности тех компонентов каждого из смешанных растворителей, которые обладают меньшей величиной диэлектрической проницаемости.

Весьма интересна зависимость $\ln K_A - 1/\epsilon$ для пикриновой кислоты в системе ДМСО — Ру, в которой второй из компонентов является сильно основным растворителем [10], и, следовательно, сольватация протона должна осуществляться преимущественно пиридином. На интервал состава смешанного растворителя, где осуществляется преимущественная сольватация пиридином, указывает линейный участок зависимости $\ln K_A^{\text{HPi}}$ от $\ln K_A^{\text{DNP}}$ с углом наклона 45° . Это, согласно [1], показывает, что сольватация протона осуществляется одним компонентом. Линейность этой зависимости начинается при значениях $\ln K_A^{\text{HPi}} \approx 2$, что соответствует содержанию Ру, равному примерно 10 мол. % (рис. 2). Следовательно, изученный смешанный растворитель ДМСО — Ру является условноуниверсальным даже в смесях, богатых ДМСО.

Более сложным образом от состава смешанного растворителя зависит $K_A^{\text{об}}$ слабой кислоты — динитрофенола. В соответствии с уравнением (5) величина $K_A^{\text{S}_1}$ по сравнению с пикриновой кислотой должна более резко зависеть от ϵ в связи с тем, что K_i и $K_{\text{пр}}$ малы и также изменяются в зависимости от ϵ . Поэтому преимущественный рост первого члена правой части уравнения (7) K_A по сравнению со вторым членом с изменением ϵ приводит к монотонной зависимости $\ln K_A - 1/\epsilon$ с отсутствием минимума (рис. 3).

Таким образом, пользуясь уравнением (7), даже при отсутствии данных о константах равновесия всех стадий схемы (1) можно интерпретировать характер зависимости обычной константы ассоциации от состава смешанного растворителя.

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— 2-е изд.— М.: Химия, 1956.— 576 с.
2. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Электролитическая диссоциация серной кислоты в двойных смешанных растворителях, содержащих диметилсульфоксид.— Химия и хим. технология, 1976, 19, № 2, с. 265—268.
3. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— Журн. физ. химии, 1979, 53, № 4, с. 885—887.
4. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Электролитическая диссоциация триоктилметиламмонийметилсульфата в неводных растворителях.— Там же, 1975, 49, № 9, с. 2412—2413.
5. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы.— Киев: Техніка, 1969.— 220 с.
6. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1966.— 518 с.
7. Fuoss R. M., Onsager L., Skinner J. F. The conductance of symmetrical electrolytes.— J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2581.
8. Булейшвили М. И., Иванов Т. Н., Чумак В. Л. Электропроводность 2,4-динитрофенола в двойных смешанных растворителях.— Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкаскы) 22.04.81, № 382 хп-Д81.
9. Булейшвили М. И., Иванов Т. Н., Чумак В. Л. Электропроводность пикриновой кислоты в двойных смешанных растворителях.— Там же, № 381 хп-Д81.
10. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах.— М.: Мир, 1971.— 220 с.