

УДК 541.11 : 541.135

## ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СМЕШАННЫХ ИЗОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Ю. Г. Фролов*

Рассмотрены предельные закономерности осмотической теории смешанных изоактивных растворов электролитов и возможности расчетов термодинамических функций смесей по данным о бинарных изопиестических растворах. В качестве приложения теории представлены результаты по высаливанию в экстракционных системах.

Библиография — 94 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	429
II. Закон идеального смешения изопиестических растворов	430
III. Аддитивность свойств смешанных растворов электролитов	433
IV. Коэффициенты активности электролитов в смешанных изоактивных растворах	438
V. Термодинамические свойства четверных взаимных систем	441
VI. Расчет осмотических коэффициентов и коэффициентов активности отдельных ионов	444
VII. Отклонения от идеального смешения изопиестических растворов электролитов	447
VIII. Высаливание в экстракционных системах	452

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы теория изоактивных растворов все шире используется в теоретических исследованиях и практических расчетах. Можно с полным основанием сказать, что за последние 10—15 лет сформировалась первая теория, охватывающая как разбавленные, так и концентрированные растворы электролитов вплоть до насыщенных систем. В ее основе лежит сопоставление свойств смешанных растворов с исходными бинарными системами при одинаковой активности растворителя (изопиестический метод). Растворы электролитов имеют между собой очень много общего, и поэтому для них оказалось наиболее плодотворным использование свойств бинарных растворов для расчетов соответствующих свойств смесей. Однако в принципе общие закономерности теории могут быть применены к любым системам.

Зарождение теории, по-видимому, стоит отнести к 1936 г., когда было опубликовано так называемое правило Здановского<sup>1</sup>, являющееся основным соотношением этой теории. Широкий интерес к правилу Здановского начал проявляться только в 60-х годах после появления работ, вскрывающих его физический смысл и место в термодинамике растворов. Здесь следует отметить, что почти весь теоретический фундамент теории изоактивных растворов создан советскими учеными.

Общие термодинамические соотношения при использовании изопиестического метода изложены в монографии<sup>2</sup>. В данном обзоре рассмотрены предельные закономерности и возможности расчетов свойств смешанных систем по данным о бинарных растворах.

## II. ЗАКОН ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ИЗОПИЕСТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Обычно осмотическим коэффициентом характеризуют отклонение от идеального поведения растворителя в растворах. При изучении высаливания в растворах электролитов<sup>3-5</sup> мы обратили внимание на то, что осмотический коэффициент характеризует также способность растворенного вещества связывать растворитель, в частности воду. Особенно удачно эту способность отражает моляльный осмотический коэффициент  $\phi$ , определяемый по соотношению

$$\ln a_w = -0,001 M \nu m \phi, \quad (1)$$

где  $a_w$  — активность растворителя,  $M$  — его молекулярная масса,  $\nu$  — стехиометрический коэффициент электролита,  $m$  — концентрация растворенного вещества в моляльностях.

Формула (1) записана для бинарного раствора. Если в растворе присутствуют несколько растворенных веществ, она примет вид

$$\ln a_w = -0,001 M \phi_{\text{см}} \sum_i \nu_i m_i. \quad (2)$$

Осмотический коэффициент смешанного раствора  $\phi_{\text{см}}$  характеризует среднюю способность связывать растворитель для данного сочетания растворенных веществ. Чтобы определить, какой вклад вносит в связывание растворителя каждый компонент, необходимо рассмотреть такой предельный случай, когда между компонентами отсутствует какое-либо специфическое взаимодействие, т. е. предположить, что молекулы или ионы растворенного вещества испытывают в смешанном растворе такое же действие со стороны других компонентов, как и в бинарном растворе с той же активностью растворителя — со стороны себе подобных молекул или ионов. В таком растворе компоненты обладают той же способностью связывать растворитель, что и в бинарном с той же активностью, ибо растворитель имеет одну и ту же «сопротивляемость». Числа молекул растворителя, ориентированных около данного иона, остаются одинаковыми. При таких условиях должно соблюдаться равенство осмотических коэффициентов данного компонента в бинарном и смешанном растворах, имеющих одинаковые активности растворителя<sup>3</sup>.

Таким образом, для описанного предельного случая соотношение (2) можно представить в виде суммы вкладов отдельных компонентов в уменьшение активности растворителя:

$$\ln a_w = -0,001 M \sum_i \nu_i m_i \phi_i^*, \quad (3)$$

где  $\phi_i^*$  — осмотический коэффициент бинарного раствора, находящегося в изопиестическом равновесии со смешанным. (В дальнейшем все параметры, относящиеся к изопиестическим бинарным растворам, отмечаются звездочкой.)

Из соотношений (2) и (3) следует:

$$\phi_{\text{см}} = \sum \nu_i m_i \phi_i^* / \sum \nu_i m_i \quad \text{или} \quad \phi_{\text{см}} = \sum y_i \phi_i^*, \quad (4)$$

где  $y_i$  — ионная доля, равная  $\nu_i m_i / \sum \nu_i m_i$ ; т. е.  $\phi_{\text{см}}$  является аддитивной функцией состава. Таким образом, в рассмотренных условиях осмотическое давление, создаваемое данным электролитом в смеси, пропорционально его ионной концентрации во всем диапазоне ионных долей. Положение о равенстве осмотических коэффициентов данного компонента

в изопиестических растворах, или соотношение (4), подтверждено в<sup>5</sup> расчетами из экспериментальных данных разных авторов<sup>6-15</sup> для многих смешанных растворов хлоридов и нитратов щелочных и других металлов. Совпадение экспериментальных результатов с рассчитанными по данным о бинарных изопиестических растворах находилось в пределах 1—2% (общая концентрация солей достигала 3,0—5,0*m*).

С учетом этого, разделив (3) на (1) при условии изопиестичности смешанного и бинарного растворов, получим<sup>3</sup> соотношение, известное под названием правила Здановского

$$\sum_i m_i/m_i^* = 1, \quad (5)$$

где  $m_i^*$  — моляльность бинарного раствора, имеющего одинаковую со смешанным активность растворителя. К этому правилу Здановский пришел<sup>1</sup> чисто экспериментальным путем, и до некоторого времени оно считалось приближенным и частным. Правило гласит, что при смешении бинарных изопиестических растворов активность растворителя не меняется, если растворенные вещества специфически не взаимодействуют между собой.

Если разделить (5) на общую моляльность или общую ионную концентрацию, то соответственно будем иметь

$$\frac{1}{m} = \sum_i \frac{1}{m_i^*} x_i \text{ и } \frac{1}{\nu m} = \sum_i \frac{1}{\nu_i m_i^*} y_i, \quad (6)$$

откуда следует, что обратная общая моляльность и обратная общая ионная концентрация являются аддитивными функциями состава ( $x$  — мольная доля).

Для тройных водно-солевых систем с двумя растворенными электролитами 1 и 2 уравнения (5) и (6) принимают вид

$$m_1/m_1^* + m_2/m_2^* = 1 \quad (7)$$

и

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1^*} x_1 + \frac{1}{m_2^*} x_2. \quad (8)$$

В соответствии с этими двумя выражениями правило Здановского представляется графически в виде прямых (рис. 1 и 2). Его справедливость доказана на многих системах как самим А. Б. Здановским, так и другими авторами. Имеющийся экспериментальный материал разных авторов свидетельствует о том, что в смешанных растворах электролитов с общим анионом отклонения от правила Здановского не превышают 1—2% для очень многих систем, в том числе галогенидов, нитратов, сульфатов щелочных, щелочноземельных металлов и других солей всех концентраций, вплоть до насыщенных растворов. Наиболее полная библиография по этому вопросу собрана в<sup>16</sup>; с каждым годом список таких систем увеличивается.

Обсужденный выше термодинамический смысл правила Здановского позволил нам говорить о его общности и сделать вывод о том, что оно справедливо не только для растворов солей с одноименным анионом, как это предполагалось ранее, а вообще для смешанных растворов независимо от внешних признаков систем<sup>3</sup>. Экспериментально это было показано на растворах с одноименным катионом<sup>3</sup> (в том числе для смеси сильных кислот) и на системах без общих ионов<sup>17, 18</sup>. Последние в дальнейшем мы, вслед за Г. И. Микиулиным, подробно исследовали как четверные взаимные системы.

Анализ всех этих результатов показывает, что единственным условием, необходимым для соблюдения правила Здановского при смешении бинарных растворов электролитов, является отсутствие специфического взаимодействия между ионами, неизменность вида ионов и ассоциатов при их переходе из бинарного раствора в смешанный. Как следствие, при таком смешении изопиестических растворов не должно происходить и перераспределения растворителя между компонентами. Например, при смешении растворов хлоридов цезия и кобальта наблюдается существенное отклонение<sup>19, 20</sup> от правила Здановского, поскольку катионы цезия и кобальта значительно отличаются по величине сродства к иону хлора.

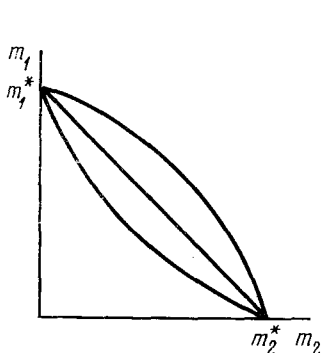


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы-изобары воды тройной водно-солевой системы

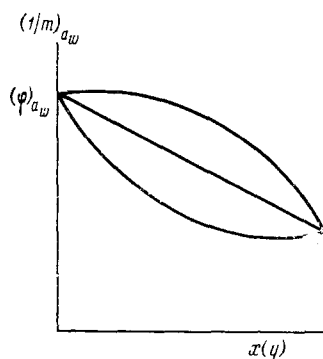


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости обратной общей моляльности и осмотического коэффициента от состава тройного раствора

В то же время изопиестические растворы хлоридов кобальта и никеля смешиваются практически в соответствии с правилом Здановского, несмотря на то, что между катионами и анионами существует явное химическое взаимодействие. Это происходит вследствие подобия свойств ионов кобальта и никеля по отношению к иону хлора; именно поэтому не наблюдается перераспределения ионов хлора, и соответственно перераспределения воды.

Если отсутствует специфическое взаимодействие между электролитами, то из соотношений (1)–(3) следует, что при смешении изопиестических растворов не меняется и общая осмотическая активность (не только активность воды), которая остается равной сумме осмотических активностей бинарных растворов, т. е.

$$\sum_i v_i m_i \Phi_i^* = \text{const.} \quad (9)$$

Данное соотношение характеризует поведение растворенных веществ при смешении. Оно напоминает правило постоянства ионной силы, являясь, безусловно, более строгим и более общим, так как распространяется и на концентрированные растворы. Если смешиваемые растворы имеют равные или близкие осмотические коэффициенты, то правило постоянства осмотической активности (9) переходит в правило постоянства ионной концентрации, ибо в этом случае изопиестические бинарные растворы будут иметь одинаковые ионные концентрации и их смешение не приведет к изменению ни активности воды, ни ионной концентрации образую-

щегося смешанного раствора. Это следует из уравнения (5) при условии

$$m_1^* = m_2^* = \dots m_i^*.$$

Установленная непосредственная связь правила Здановского с положением о равенстве осмотических коэффициентов компонентов в изопиестических растворах, а также вытекающая из них аддитивность свойств (уравнения (4), (6)), свидетельствуют об их идентичности и о том, что они являются предельными закономерностями. Последнее подтверждается, кроме того, следующим. Смешение, при котором сохраняется постоянство активности растворителя и осмотической активности электролитов, может проходить только при условии равенства нулю избыточной энергии Гиббса ( $G_{\text{см}}^{E_i} = 0$ ). Так как активности связаны с химическими потенциалами, то этого условия достаточно, чтобы активность растворителя не менялась, т. е. чтобы соблюдалось правило Здановского. В то же время из соотношения

$$G_{\text{см}}^{E_i} = \Delta H - TS_{\text{см}}^{E_i} = \Delta H + T \partial G^{E_i} / \partial T,$$

где  $\Delta H$  — энтальпия смешения,  $T$  — температура и  $S_{\text{см}}^{E_i}$  — избыточная энтропия смешения, следует, что в общем случае при  $G_{\text{см}}^{E_i} = 0$  получаем  $\Delta H = 0$ , т. е. смешение в соответствии с правилом Здановского является идеальным. Однако возможны случаи неидеального смешения при  $G_{\text{см}}^{E_i} = 0$ ; это наблюдается, когда некоторое изменение энтальпии может быть скомпенсировано при определенной температуре избыточной энтропийной составляющей.

Таким образом, в общем случае смешанные растворы, в которых не наблюдается специфического взаимодействия между растворенными компонентами, можно получить при идеальном смешении бинарных растворов компонентов, находящихся в изопиестическом равновесии. Мы посчитали целесообразным такие растворы называть изоактивными<sup>18, 21</sup>.

Первые обоснования идеальности смешения в соответствии с правилом Здановского появились в работах Вдовенко и Рязанова<sup>22, 23</sup>, которым принадлежит и проведение аналогии между правилом Здановского и законом Рауля. В дальнейшем то же самое показано Киргинцевым<sup>2</sup> с помощью введения термодинамической функции — водности.

Из приведенного выше следует, что правило Здановского нельзя уже считать частным и приближенным — оно является предельной закономерностью или, точнее, предельным законом<sup>24</sup>. Следовательно, опытные данные по смешанным растворам нельзя рассматривать как подтверждающие или не подтверждающие общность этого закона. Закон Здановского является всеобщим и должен служить эталоном для сравнения свойств реальных растворов, т. е. весь экспериментальный материал необходимо обсуждать с точки зрения степени отклонения от этого закона. Именно в этом состоит общность всех предельных законов. Никакая «поправка» к соотношению (5) не делает его более общим, так как вносит неопределенность, заключающуюся в необходимости экспериментального определения этой «поправки» для каждой конкретной системы.

### III. АДДИТИВНОСТЬ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Идеальное смешение изопиестических бинарных растворов позволяет рассчитать все термодинамические свойства смешанных изоактивных растворов из свойств исходных бинарных. Отличие от расчетов свойств

идеальных растворов состоит в том, что вместо смешения индивидуальных компонентов в случае изоактивных растворов рассматривается смешение соответствующих бинарных растворов, находящихся в изопиестическом равновесии со смешанным изоактивным. Таким образом, все расчеты начинаются с определения так называемых изопиестических кон-

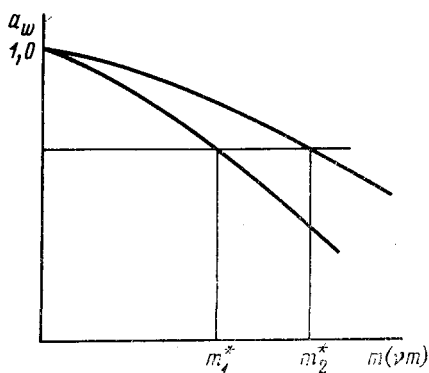


Рис. 3

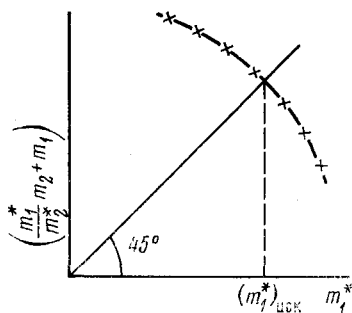


Рис. 4

Рис. 3. Схема определения изопиестических концентраций  $m_1^*$  и  $m_2^*$  для тройного раствора

Рис. 4. Схема определения искомого значения  $m_1^*$  графическим методом

центраций  $m_i^*$  бинарных растворов. Для этого можно использовать метод подбора путем последовательных приближений<sup>1</sup>. Предварительно по табличным данным строят зависимости активности воды в бинарных растворах от концентрации (рис. 3). Затем выбирают подходящее значение активности воды и соответствующие концентрации подставляют в уравнение (5); концентрации компонентов в смешанном растворе  $m_i$  должны быть известны. Если сумма отличается от единицы, операцию повторяют. При удовлетворительном совпадении результатов полученные концентрации бинарных растворов будут изопиестическими.

Чтобы избежать подбора, можно воспользоваться методом, предложенным в работе<sup>22</sup>. Закон Здановского для тройного раствора записывают в виде

$$\frac{m_1^*}{m_2^*} m_2 + m_1 = m_1^*.$$

Отношения  $m_1^*/m_2^*$  можно взять из таблиц или использовать рис. 3 и провести несколько пересечений при разных активностях воды. Затем строят график (рис. 4), по оси ординат которого откладывают значение функции  $(m_1^*/m_2^*)m_2 + m_1$ , а по оси абсцисс — соответствующее значение  $m_1^*$ . Точка пересечения полученной кривой с прямой, проведенной через начало координат под углом  $45^\circ$ , даст искомое значение  $m_1^*$ . Подобным же образом получают  $m_2^*$ . При систематических расчетах удобно провести аппроксимацию зависимостей  $a_w = f(m_i)$  и решение совместно с уравнением (5) на ЭВМ<sup>25</sup>.

Рассмотренные методы применимы лишь в том случае, если изопиестические концентрации не выходят за пределы значений растворимости соответствующих компонентов в растворителях. Если же изопиестическая концентрация превышает растворимость, то определить ее экспери-

ментально невозможно. А. Б. Здановский обходит это затруднение с помощью графической экстраполяции зависимостей  $a_{\pm}=f(m^*)$  в область пересыщенных растворов. Нами<sup>25</sup> это осуществлялось с помощью аналитических зависимостей, аппроксимирующих экспериментальные данные. Если экспериментальным путем найдены значения активности воды для растворов, насыщенных первым электролитом, т. е. для точки С, лежащей на кривой  $m_1^s - m_{12}^s$  (рис. 5), то можно<sup>26</sup> использовать расчетный метод. Если эта точка имеет координаты  $m_1$  и  $m_2$ , то, решая уравнение (5) относительно  $m_1^*$ , получим

$$m_1^* = m_1 m_2^* / (m_2^* - m_2).$$

Следовательно, величина  $m_1^*$ , соответствующая определенной активности воды, может быть найдена, если известны  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_2^*$ . Подобные расчеты были выполнены Микулиным<sup>27</sup> при графо-аналитической обработке данных для систем  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Когда известны изопиестические концентрации бинарных растворов и их соответствующие свойства, то данное свойство легко рассчитать для многокомпонентного изопиестического раствора. Идеальное смешение предполагает отсутствие изменений энтальпии и объема; отсюда следует, что эти свойства и производные от них являются аддитивными функциями. Для смешанных изоактивных растворов аддитивность должна соблюдаться по отношению к изопиестическим бинарным растворам. Например, для образования тройного раствора определенного состава необходимо смешать в соответствующих соотношениях исходные бинарные растворы. Согласно закону Здановского (5), для получения смеси электролитов, имеющих одноименные ионы, с концентрациями первого электролита  $m_1$  и второго электролита  $m_2$ , необходимо взять  $m_1/m_1^*$  частей бинарного раствора электролита 1 и  $m_2/m_2^*$  частей бинарного электролита 2. Энтальпия полученного тройного раствора будет равна<sup>23</sup>:

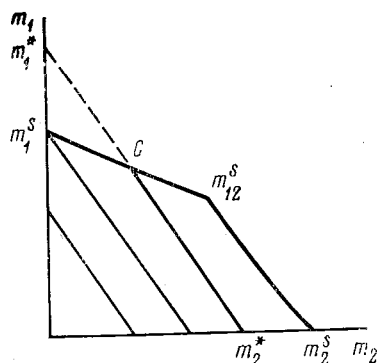


Рис. 5. Определение изопиестической концентрации, находящейся за пределами растворимости

$$H = \frac{m_1}{m_1^*} H_1^* + \frac{m_2}{m_2^*} H_2^* \text{ или } H = \sum_i \frac{m_i}{m_i^*} H_i^*. \quad (10)$$

Подобным же образом получается выражение для объема:

$$V = \frac{m_1}{m_1^*} V_1^* + \frac{m_2}{m_2^*} V_2^* \text{ или } V = \sum_i \frac{m_i}{m_i^*} V_i^*. \quad (11)$$

Аддитивность энтальпии и объема позволяет таким же образом рассчитывать производные от этих функций свойства многокомпонентных растворов. Например, Здановский<sup>28</sup> предложил подобные уравнения для теплоемкости

$$C = \frac{m_1}{m_1^*} C_1^* + \frac{m_2}{m_2^*} C_2^* \text{ или } C = \sum_i \frac{m_i}{m_i^*} C_i^* \quad (12)$$

и для плотности (обратной величине удельного объема)

$$\frac{1}{\rho} = \frac{m_1}{m_1^*} \frac{1}{\rho_1^*} + \frac{m_2}{m_2^*} \frac{1}{\rho_2^*} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{m_i}{m_i^*} \frac{1}{\rho_i^*}. \quad (13)$$

Энтропия определяется уравнением

$$S = \frac{m_1}{m_1^*} S_1^* + \frac{m_2}{m_2^*} S_2^* + \Delta S_{\text{см}} \quad \text{или} \quad S = \sum_i \frac{m_i}{m_i^*} S_i^* + \Delta S_{\text{см}}, \quad (14)$$

где  $\Delta S_{\text{см}}$  — энтропия идеального смешения. Соответственно уравнение для энергии Гиббса имеет вид

$$G = \frac{m_1}{m_1^*} G_1^* + \frac{m_2}{m_2^*} G_2^* + \Delta G_{\text{см}} \quad \text{или} \quad G = \sum_i \frac{m_i}{m_i^*} G_i^* + \Delta G_{\text{см}}, \quad (15)$$

где  $\Delta G_{\text{см}}$  определяется исключительно изменением энтропии. После того, как установлена идеальность смешения изопиестических растворов, соотношения (10) — (15) приобретают форму простых следствий.

Уравнение для изменения энтропии при идеальном смешении изопиестических бинарных растворов получено Вдовенко и Рязановым статистико-механическим методом<sup>25</sup>; в соответствии с ним:

$$\Delta G_{\text{см}} = -T\Delta S_{\text{см}} = RT \left( v_1 m_1 \ln \frac{v_1 m_1}{v_1 m_1 + v_2 m_2} + v_2 m_2 \ln \frac{v_2 m_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - v_{-1} m_1 \ln \frac{v_{-1} m_1}{v_{-1} m_1 + v_{-2} m_2} - v_{-2} m_2 \ln \frac{v_{-2} m_2}{v_{-1} m_1 + v_{-2} m_2} \right), \quad (16)$$

где индексы —1 и —2 относятся к анионам первого и второго электролитов. Если электролиты 1 и 2 не обладают общим ионом, то уравнение записывается без последних двух слагаемых.

Все приведенные соотношения для термодинамических свойств, рассчитанных на моль растворенного электролита, приобретают следующую форму<sup>29</sup>:

$$\Phi^m = x_1 \Phi_1^{m*} + x_2 \Phi_2^{m*} + \Delta \Phi_{\text{см.ид.}}^m, \quad (17)$$

где  $\Phi_i^m$  — термодинамические функции, отнесенные к молю растворенного электролита;  $\Phi_{\text{см.ид.}}^m$  — изменение термодинамической функции при идеальном смешении изопиестических растворов.

В случае, если смешиваемые бинарные растворы электролитов имеют одинаковые или близкие зависимости активности воды от концентрации, или, что то же, близкие значения осмотических коэффициентов в изопиестических условиях, то общая ионная концентрация в смешанном растворе будет равна или близка ионным изопиестическим концентрациям в бинарных растворах (см. уравнения (1) и (3)). В этом случае все уравнения для аддитивных функций ( $\Phi$ ) приводятся также к виду, аналогичному (17):

$$\Phi = x_1 \Phi_1^* + x_2 \Phi_2^* + \Delta \Phi_{\text{см.ид.}} \quad \text{или} \quad \Phi = \sum_i x_i \Phi_i^* + \Delta \Phi_{\text{см.ид.}}. \quad (18)$$

Иногда возникает необходимость определения свойств бинарного раствора по свойствам смешанного и другого бинарного растворов. Например, определить свойства растворов гидролизующихся солей или трудно,



или невозможно. Гидролиз подавляют добавлением в раствор кислоты; если можно предположить, что эта смесь является изоактивным раствором, то по приведенным выше формулам можно легко рассчитать свойства бинарного раствора гидролизующегося электролита в предположении отсутствия гидролиза без добавления кислоты<sup>30</sup>.

Свойства изоактивных систем связаны непосредственно со свойствами не только изопиестических бинарных растворов, но и растворов любых концентраций. Дело в том, что при смешении растворов с разной активностью растворителя наблюдается только перераспределение растворителя между смешиваемыми электролитами. Происходит «внутреннее» выравнивание его активности; концентрирование одного компонента сопровождается разбавлением другого. Процесс, проходящий внутри раствора, можно представить в виде последовательных стадий: 1) разбавление и концентрирование бинарных растворов до концентраций, равных изопиестическим, и 2) идеальное смешение изопиестических бинарных растворов. Таким образом, любое свойство раствора выразится суммой

$$\Phi_i = \Phi_i^* + \Delta\Phi_{m_i^*-m_i^*}^* \text{ или } \Phi_i^* = \Phi_i - \Delta\Phi_{m_i^*-m_i^*}^*, \quad (19)$$

где  $\Delta\Phi_{m_i^*-m_i^*}^*$  — изменение функций бинарного раствора при переходе от концентрации, взятой для смешения, до изопиестической.

Показано<sup>29</sup>, что термодинамические функции смешения рассчитываются по соотношениям, подобным (10) — (17):

$$\Delta\Phi_{\text{см}} = \frac{m_1}{m_1^*} \Delta\Phi_{m_1^*-m_1^*}^* + \frac{m_2}{m_2^*} \Delta\Phi_{m_2^*-m_2^*}^* + \Delta\Phi_{\text{см.ид.}} \quad (20)$$

Если термодинамические функции рассчитываются на моль электролита, то

$$\Delta\Phi_{\text{см}}^m = x_1 \Delta\Phi_{m_1^*-m_1^*}^m + x_2 \Delta\Phi_{m_2^*-m_2^*}^m + \dots + \Delta\Phi_{\text{см.ид.}}^m \quad (21)$$

Так как эффекты смешения при образовании изоактивных растворов определяются, кроме перераспределения растворителя, и идеальным изменением энтропии при смешении изопиестических растворов, то в уравнения (20) и (21) добавляется соответствующий член; для функций, не зависящих от энтропии смешения, этот член равен нулю. Например, для энтальпии смешения имеем

$$\Delta H_{\text{см}}^m = x_1 \Delta H_{m_1^*-m_1^*}^m + x_2 \Delta H_{m_2^*-m_2^*}^m \quad (22)$$

Это соотношение было предложено Здановским и Дерябиной<sup>31</sup> для изменения энтальпии, обусловленного перераспределением растворителя. Из соотношения (19) видно, что выражение для общего свойства смешанного раствора через свойства бинарных растворов любых концентраций примет вид соотношений (10) — (17):

$$\Phi = \frac{m_1}{m_1^*} (\Phi_1 - \Delta\Phi_{m_1^*-m_1^*}^*) + \frac{m_2}{m_2^*} (\Phi_2 - \Delta\Phi_{m_2^*-m_2^*}^*) + \dots + \Delta\Phi_{\text{см.ид.}} \quad (23)$$

Если свойства рассчитываются на моль электролита, то

$$\Phi^m = x_1 (\Phi_1^m - \Delta\Phi_{m_1^*-m_1^*}^m) + x_2 (\Phi_2^m - \Delta\Phi_{m_2^*-m_2^*}^m) + \dots + \Delta\Phi_{\text{см.ид.}}^m \quad (24)$$

Таким образом, если в смешанном растворе отсутствуют специфические (по сравнению с бинарными растворами) взаимодействия между электролитами, то его свойства, в том числе и функции смешения бинарных растворов любых концентраций, могут быть рассчитаны по свойствам последних без предварительных экспериментов.

В заключение данного раздела следует отметить, что в принципе любой смешанный раствор электролитов, даже при наличии химического взаимодействия, можно представить как изоактивный, если знать составы образующихся комплексов. Здесь можно провести аналогию с идеальными ассоциированными растворами<sup>32</sup>. Учет химического взаимодействия позволяет сравнивать эти системы с бинарными изопиестическими растворами компонентов. Однако расчет термодинамических свойств системы возможен только при наличии соответствующих данных для бинарных растворов исходных и образующихся компонентов. В случае наличия комплексообразования, поскольку данные по свойствам растворов комплексов в литературе практически отсутствуют (особенно для малостойчивых комплексов), то ценность получаемых формул не будет большой. В то же время такой подход открывает возможность для расчетов комплексообразования в растворах<sup>33</sup>.

Эти соображения вытекают из представлений о том, что изоактивные растворы можно рассматривать как «идеальную смесь квазичастиц бинарных растворов»<sup>34</sup>. Квазичастицами могут быть простые ионы, комплексные ионы, нейтральные молекулы, т. е. все образования, реально существующие в растворах. Отклонения от предельного закона связаны с невозможностью учета многообразия состояний, в которых находятся растворенные компоненты. Когда же хотя бы основные состояния учтены, удастся «привести» смешанные растворы к изоактивным или почти к изоактивным. Это очень наглядно показано на системах с серной кислотой<sup>35-37</sup>, которая слабо диссоциирует по второй ступени, хотя почти все термодинамические свойства ее растворов определяются по отношению к полной диссоциации. Пренебрежение второй ступенью диссоциации и рассмотрение серной кислоты как электролита 1—1 позволило нам<sup>36, 37</sup> экспериментально показать, что смеси серной кислоты с одноосновными неорганическими кислотами (азотной, хлорной, соляной), бисульфатами лития и натрия с удовлетворительным приближением (до  $\pm 3\%$ ) можно представить изоактивными. Практически изоактивными являются и смеси сульфата и бисульфата лития (отклонения растут с увеличением размеров щелочных катионов). С учетом этого нам удалось рассчитать все термодинамические параметры указанных смешанных растворов<sup>37</sup>.

#### IV. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕШАННЫХ ИЗОАКТИВНЫХ РАСТВОРАХ

Условие образования изоактивного смешанного раствора из изопиестических бинарных растворов — идеальное смешение ( $G_{\text{см}}^{E_i} = 0$ ). Отсюда легко получить уравнение для расчета коэффициентов активности ( $\gamma$ ) компонентов в смешанном растворе, которые изменяются только в связи с изменением общей ионной концентрации. Для этого необходимо сопоставить химические потенциалы, отсчитанные от соответствующих стандартных состояний<sup>24</sup>:

$$\nu_1 RT \ln a_1 = \nu_1 RT \ln a_1^* + \nu_1 RT \ln \frac{\nu_1 m_1}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2}.$$

Отсюда следует:

$$\gamma_1 = \nu_1 m_1^* \gamma_1^* / (\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2) \quad \text{или} \quad \gamma_k = \nu_k m_k^* \gamma_k^* / \sum \nu_i m_i \quad (25)$$

Соотношение (25) получило название уравнения Микулина.

Подобная формула для смеси электролитов 1—1 впервые была опубликована в работе<sup>38</sup> как некоторое приближение, вытекающее из общего дифференциального соотношения Мак-Кея и Перринга<sup>39</sup>. Микулин<sup>40</sup>, а затем Вдовенко и Рязанов<sup>22</sup> вывели уравнение (25) для смесей электролитов различного валентного типа с помощью строгого совместного решения уравнений Мак-Кея и Перринга и закона Здановского (5). Уравнение Микулина, как и закон Здановского, с удовлетворительной точностью справедливо для огромного числа разнообразных смешанных растворов электролитов, включая растворы самых высоких концентраций.

Чтобы представить зависимость изменения коэффициента активности электролита от состава при постоянной активности воды, выразим уравнение (25) через осмотические коэффициенты, воспользовавшись соотношениями (1), (2) и (4). Получим<sup>4</sup>

$$\gamma_1/\gamma_1^* = \Phi_{\text{см}}/\Phi_1^* \quad (26)$$

и для тройного раствора

$$\gamma_1/\gamma_1^* = (1 - \Phi_2^*/\Phi_1^*) y_1 + \Phi_2^*/\Phi_1^*, \quad (27)$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1^*} = 1 - (1 - \Phi_2^*/\Phi_1^*) y_2, \quad (28)$$

или через изопиестические концентрации

$$\gamma_1/\gamma_1^* = 1 - (1 - \nu_1 m_1^*/\nu_2 m_2^*) y_2. \quad (29)$$

Из соотношений (26)—(29) следует, что при постоянной активности воды коэффициент активности электролита линейно зависит как от своей ионной доли, так и от ионной доли второго электролита. Наклон прямой определяется разностью или отношением осмотических коэффициентов бинарных изопиестических растворов (или изопиестических концентраций). Соотношения (27)—(29) напоминают правило Харнеда<sup>41</sup>, отличаются от него термодинамической обоснованностью и поэтому не имеют ограничений для изоактивных растворов, т. е. для растворов, в которых можно пренебречь специфическим взаимодействием между электролитами.

Для придания уравнениям (28), (29) формы, близкой к правилу Харнеда, прологарифмируем, например, уравнение (28). Разлагая в ряд логарифм правой части и ограничиваясь первым членом, получим:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^* - (1 - \Phi_2^*/\Phi_1^*) y_2. \quad (30)$$

Из представленных закономерностей можно сделать вывод, что линейные зависимости коэффициентов активности от состава характерны, строго говоря, при условии постоянства активности растворителя (постоянства осмотической активности), а не постоянства ионной силы, как этого требует правило Харнеда. Необходимо отметить, что если графики  $a_w = f_1(m_1)$  и  $a_w = f_2(m_2)$  пересекаются, то при значении активности воды, отвечающем точке пересечения, коэффициент при  $y_2$  равен нулю, а по обе стороны от нее имеет разные знаки.

При равенстве осмотических коэффициентов в смешиваемых изопиестических растворах электролитов уравнение Микулина для коэффициен-

та активности одного из компонентов переходит<sup>3</sup> в соотношение

$$\gamma_k = \gamma_k^* = \text{const.} \quad (31)$$

То же самое можно получить и из уравнения (26).

Так как условие постоянства активности воды в данном случае аналогично постоянству общей ионной концентрации (3), то из соотношения (31) следует вывод: если электролиты имеют равные осмотические коэффициенты (т. е. одинаковую способность связывать воду), то при постоянной общей ионной концентрации их коэффициенты активности постоянны (не зависят от соотношения между компонентами) и равны коэффициенту активности компонента в бинарном растворе. Соотношение (31) является строгим и в концентрированных растворах при отсутствии специфических взаимодействий между электролитами (при идеальном смешении бинарных изопиестических растворов электролитов). Следует, однако, отметить, что условие равенства осмотических коэффициентов бинарных растворов чаще выполняется при небольших концентрациях. Нами<sup>3</sup> получены удовлетворительные результаты до суммарной моляльности 1,5—2,0 для систем, исследовавшихся другими авторами:  $\text{HNO}_3\text{—CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3\text{—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl—CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl—SrCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl—HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$  и др.

Закономерность (31) напоминает правило ионной силы, но в то же время она наглядно показывает недостатки этого правила и преимущества использования ионных и осмотических концентраций. Правило ионной силы было подтверждено законом Дебая—Хюккеля, и поэтому в свое время появилось несколько работ<sup>42–44</sup>, в которых этот закон сопоставлялся с правилом Здановского, считавшимся ранее приближенным. В работе<sup>45</sup> показано, что с законом Дебая—Хюккеля можно сравнивать только частный случай закона Здановского, отвечающий равенству осмотических коэффициентов компонентов в виде соотношения (31). Предельный закон Дебая—Хюккеля является хорошим приближением для описания идеального смешения растворов электролитов лишь при очень большом разбавлении. Предельный закон Здановского применим также для систем без специфического взаимодействия электролитов, но с любой способностью связывать растворитель и во всем интервале концентраций.

Нередко, особенно в радиохимических исследованиях и производствах, приходится учитывать термодинамическую активность микрокомпонента в присутствии макрокомпонента. (Такой случай реализуется, например, при высаливании микрокомпонентов в процессах экстракции и адсорбции.) Применение уравнения (25) для микрокомпонента существенно упрощается, когда можно пренебречь его концентрацией на фоне концентрации макрокомпонента. Тогда можно принять, что общая ионная концентрация в знаменателе правой части уравнения (25) и изопиестическая концентрация бинарного раствора макрокомпонента будут равны концентрации макрокомпонента в смешанном растворе. Таким образом, изопиестическая концентрация микрокомпонента 1 ( $m_{01}$ ) будет определяться исходной концентрацией макрокомпонента 2, и уравнение (25) перейдет в соотношение<sup>4</sup>

$$\gamma_{01} = \gamma_{01}^* m_{01}^* / \nu_2 m_2. \quad (32)$$

Если имеются два раствора, в одном из которых в качестве микрокомпонента присутствует вещество 1 и макрокомпонента — вещество 2, а в другом растворе — наоборот, то при равных ионных концентрациях макрокомпонентов отношение коэффициентов активности микрокомпонен-

тов в этих растворах выразится в виде

$$\gamma_{01}/\gamma_{02} = \nu_{01} m_{01}^* \gamma_{01}^* / \nu_{02} m_{02}^* \gamma_{02}^* \quad (33)$$

Робинсон и Стокс для смешанных растворов хлористоводородной кислоты и хлористого натрия установили «парадоксальный результат: коэффициент активности хлористоводородной кислоты в растворе, содержащем фактически только хлорид натрия, почти равен коэффициенту активности хлорида натрия в растворе, содержащем почти только хлористоводородную кислоту»<sup>46</sup>. Объяснение этого результата следует из (33). Коэффициенты активности микрокомпонентов в таких растворах будут близки, если будут близки величины  $\nu m^* \gamma^*$ . Для растворов хлористоводородной кислоты и хлористого натрия отношение этих величин в широких пределах концентрации близко к единице.

#### V. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТВЕРНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Если ориентироваться на формулировку идеального смешения растворов электролитов, данную А. Б. Здановским (см. гл. I), то станет очевидным, что вероятность отклонений и их величина растут при переходе от растворов электролитов с общим ионом к растворам электролитов без общих ионов.

Это обусловлено в первую очередь ионообменным взаимодействием в системах без общих ионов. В то же время в системах с одноименным ионом отклонения нельзя учесть, исходя из свойств бинарных растворов, так как в результате переноса ионов от одного электролита к другому образуются комплексы, не способные самостоятельно существовать в бинарном растворе. В системах без общих ионов основным взаимодействием является ионный обмен между растворенными электролитами, который можно учесть, представляя смесь электролитов, состоящую из четырех взаимных бинарных изопиестических растворов. Впервые эта задача была решена Микулиным и Вознесенской<sup>47</sup>.

Равновесие в четверных взаимных системах представляется в виде химической реакции ионного обмена



Следуя авторам<sup>47</sup>, изобразим смешанный раствор двух электролитов без общих ионов с помощью квадрата (рис. 6), помогающего связать концентрации компонентов четверной взаимной системы (34). Обозначим концентрации ионов А, В, М и N соответственно  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_M$ ,  $n_N$ , а общую концентрацию электролитов в системе —  $n$  г-экв на 1000 г воды. Для долей ионов в случае разновалентных электролитов будут справедливы следующие соотношения:

$$x = n_A/n; 1-x = n_B/n; y = n_M/n; 1-y = n_N/n.$$

Концентрации электролитов АМ, АН, ВМ и ВN будут связаны соответ-

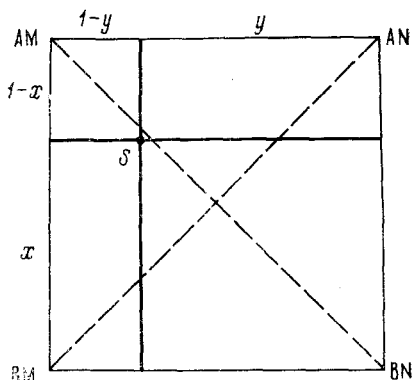


Рис. 6. К получению соотношений между концентрациями компонентов, в четверной взаимной системе

ственно следующими соотношениями (рис. 6, точка S):

$$n_1 n x y; n_2 = n x (1-y); n_3 = n (1-x) y; n_4 = (1-x) (1-y). \quad (35)$$

Далее мы воспользовались<sup>48</sup> соотношением (4) между осмотическим коэффициентом смешанного раствора ( $\Phi$ ) и значениями осмотических коэффициентов в бинарных растворах электролитов ( $\Phi_i^*$ ) при той же активности воды. Соотношение (4) для четверной взаимной системы с учетом равенства

$$v_i m_i = \frac{Z_i^+ + Z_i^-}{Z_i^+ Z_i^-} n_i = K_i n_i$$

примет вид

$$\Phi = \sum_i \Phi_i^* K_i n_i / \sum_i K_i n_i. \quad (36)$$

Подставляя в это уравнение выражения для концентраций электролитов (35), получим формулу для расчета осмотических коэффициентов четверных водных взаимных систем

$$(\Phi)_{av} = \lambda_1 \Phi_1^* + \lambda_2 \Phi_2^* + \lambda_3 \Phi_3^* + \lambda_4 \Phi_4^*, \quad (37)$$

где  $\Phi_i^*$  — осмотические коэффициенты бинарных изопиестических растворов электролитов, входящих в четверную взаимную систему (34). Коэффициент  $\lambda_i$ , отвечающий, например, электролиту 1, равен

$$\lambda_1 = xy K_1 / [xy K_1 + x(1-y) K_2 + (1-x)y K_3 + (1-x)(1-y) K_4].$$

Уравнение (37) справедливо, если в растворах отсутствуют другие химические взаимодействия, кроме ионообменного. Оно является аналогом уравнения (4), полученного на основании предположения о равенстве осмотических коэффициентов компонентов в изопиестических растворах. Отсюда следует, что подобные системы можно представить в виде четверной взаимной системы, для которой справедлив закон Здановского. В соответствии со сказанным все уравнения, представленные в гл. II, распространяются в полной мере и на смешанные растворы электролитов без общих ионов, например:

$$\Delta H = \frac{m_1}{m_1^*} \Delta H_1^* + \frac{m_2}{m_2^*} \Delta H_2^* + \frac{m_3}{m_3^*} \Delta H_3^* + \frac{m_4}{m_4^*} \Delta H_4^*$$

и так далее.

Если же исходить из концентраций только двух смешиваемых растворов электролитов, без общих ионов, то зависимость свойства смеси от доли одного из компонентов оказывается параболической. Однако это не дает оснований интерпретировать указанные зависимости как отклонение от закона Здановского. Приведенные выводы следуют и из работы Микулина<sup>47</sup>, хотя сам он утверждал<sup>34</sup>, что «правило Здановского справедливо только для смешанных растворов с общим ионом, но из него следует, что в четверных водных взаимных системах изоактиваты воды являются (в общем случае) кривыми второго порядка». По-видимому, Микулин ошибочно считал, что правилом Здановского является не столько соотношение (5), сколько линейность изотермы-изобары воды, представляемой через два компонента, или текстовая формулировка закона, относящаяся к смешению двух бинарных растворов.

Для непосредственных расчетов термодинамических функций необходимо исходить из концентраций (в смеси) смешиваемых электроли-

тов (двух), так как концентрации четырех электролитов в равновесной смеси остаются неизвестными. Для уменьшения количества математических выкладок примем, что все электролиты в системе (34) имеют ионы с равными по абсолютной величине зарядами (например, смешиваются электролиты 1—1, электролиты 2—2). Тогда в системе  $AM(1) - BN(4) - H_2O$  выполняется равенство

$$x = y = n_1 / (n_1 + n_2),$$

и (4) переходит в соотношение

$$(\varphi)_{aw} = (\varphi_1^* + \varphi_4^* - \varphi_2^* - \varphi_3^*)x^2 + (\varphi_2^* + \varphi_3^* - 2\varphi_4^*)x + \varphi_4^* \quad (38)$$

или

$$(\varphi)_{aw} = Ax^2 + Bx + C. \quad (39)$$

Подобное соотношение было получено ранее<sup>47</sup> для обратной общей молярности.

Как видим, коэффициенты  $A$ ,  $B$ , и  $C$  можно легко определить, взяв из таблиц значения соответствующих осмотических коэффициентов бинарных растворов. Таким образом, можно рассчитать все термодинамические функции смешанного изоактивного раствора, образованного из двух растворов электролитов без общих ионов. Например,

$$\Delta G = A'x^2 + B'x + C' + \Delta G_M^{ид}, \quad (40)$$

где

$$A' = \Delta G_1^* + \Delta G_4^* - \Delta G_2^* - \Delta G_3^*,$$

$$B' = \Delta G_2^* + \Delta G_3^* - 2\Delta G_4^*,$$

$$C' = \Delta G_4^*.$$

Удовлетворительное согласие с экспериментом наблюдается практически для всех изученных систем с галогенидами и нитратами щелочных и щелочноземельных металлов<sup>17, 48, 49-51</sup>.

Уравнение (39) позволило получить формулы для расчета коэффициентов активности электролитов без общих ионов в смешанном растворе. Для этого мы<sup>48, 52</sup> применили уравнение Мак-Кея и Перринга<sup>39</sup>, предварительно переведя его в форму, позволяющую использовать соотношение для осмотических коэффициентов:

$$\ln \frac{(v_1 m_1 + v_2 m_2) \gamma_1}{v_1 m_1^* \gamma_1^*} = \int_0^{\ln a_w} \left[ (1 - y_1) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y_1} \right)_{aw} + \varphi + \varphi_1^* \right] \frac{d \ln a_w}{\ln a_w}. \quad (41)$$

После совместного решения уравнений (39) и (41) для электролитов с указанным выше ограничением на стехиометрические коэффициенты получим

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{m_1^* \gamma_1^*}{m_1 + m_4} - (1 - x)^2 \int \frac{A}{\ln a_w} d \ln a_w.$$

Из уравнения Гиббса — Дюгема для бинарного раствора следует

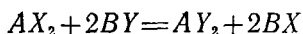
$$\int \frac{\varphi_i^*}{\ln a_w} d \ln a_w = \ln a_i^*,$$

откуда

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{m_1^* \gamma_1^*}{m_1 + m_4} - (1 - x_1)^2 \ln \frac{a_1^* a_4^*}{a_2^* a_3^*}. \quad (42)$$

Эта формула впервые была получена в работе<sup>47</sup> совершенно другим путем. Для электролитов любого валентного типа решение уравнения Мак-Кея и Перринга следует проводить с использованием более сложного соотношения (37).

Если в уравнениях типа (39) коэффициент при  $x^2$  равен нулю ( $A=0$ ), то это означает, что четверная система не только изоактивна, но и аддитивна по отдельным ионам; например, для системы



будет выполняться соотношение

$$\Phi_{AX_2}^* + 2\Phi_{BY}^* = \Phi_{AY_2}^* + 2\Phi_{BX}^*. \quad (43)$$

В этом случае наблюдается равенство сродства двух катионов к двум анионам, или двух анионов к двум катионам. Соотношение (43) выполняется, например, для систем  $\text{CaBr}_2\text{—LiCl—H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{—KBr—H}_2\text{O}$ <sup>53</sup>.

#### VI. РАСЧЕТ ОСМОТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Плодотворное использование установленного положения о равенстве осмотических коэффициентов данного компонента в смешанных растворах, имеющих одинаковые активности воды, при отсутствии в них химического взаимодействия, побудило нас к попытке перенести это положение на отдельные ионы. Была проведена аналогия между смешанными растворами электролитов и бинарными, которые можно рассматривать как смешанные, если принять ионы за отдельные компоненты<sup>54</sup>. В соответствии с уравнением (1), в котором фигурирует средний ионный моляльный осмотический коэффициент, можно ввести понятие осмотического коэффициента иона и вместо уравнения (1) записать выражение для активности растворителя следующим образом:

$$\ln a_w = -0,001Mm(v_+\varphi_+ + v_-\varphi_-), \quad (44)$$

где  $v_+$  и  $v_-$  — стехиометрические коэффициенты ионов,  $\varphi_+$  и  $\varphi_-$  — осмотические коэффициенты ионов. Как и осмотические коэффициенты компонентов, осмотические коэффициенты ионов характеризуют способность данных ионов связывать воду. Продолжая аналогию, мы предположили, что осмотические коэффициенты данного иона в различных растворах должны быть равны, если активности воды в них равны и нет различий во взаимодействиях между ионами (главным образом, отсутствует различие в химическом взаимодействии). Основываясь на этом положении и выбрав за стандарт какой-либо электролит, легко рассчитать осмотические коэффициенты ионов в других растворах.

Стандартный электролит выбирается обычно таким образом, чтобы  $\varphi_+^0 = \varphi_-^0 = \varphi_{\pm}^0$ ; поэтому он, как правило, является электролитом 1—1. Сравнивая уравнение (44) для раствора стандартного электролита и для исследуемого бинарного раствора, имеющего одинаковый ион со стандартным, приходим к соотношениям для противоиона в исследуемом растворе:

$$v_{+2}\varphi_{+2} = v_{\pm2}\varphi_{\pm2} - v_-\varphi_{\pm}^0 \quad \text{и} \quad v_{-2}\varphi_{-2} = v_{\pm2}\varphi_{\pm2} - v_+\varphi_{\pm}^0 \quad (45)$$

и для электролитов 1—1:

$$\varphi_{+2} = 2\varphi_{\pm2} - \varphi_{\pm}^0 \quad \text{и} \quad \varphi_{-2} = 2\varphi_{\pm2} - \varphi_{\pm}^0.$$

Для растворов электролитов, не имеющих общих ионов со стандартным, можно использовать схемы  $\text{KCl} \rightarrow \text{CsCl} \rightarrow \text{CsBr}$ .



В работе <sup>54</sup>, используя раствор хлорида калия в качестве стандартного, по полученным соотношениям мы рассчитали осмотические коэффициенты ионов в бинарных растворах некоторых галогенидов щелочных металлов при концентрациях от 1,0 до 2,0 *m*. Для проверки правильности метода рассчитали средние ионные осмотические коэффициенты электролитов, не имеющих общих ионов со стандартным, по схеме  $KCl \rightarrow CsCl \rightarrow CsBr$  и  $KCl \rightarrow KBr \rightarrow CsBr$ . Полученные средние арифметические значения сравнивали с табличными <sup>46</sup>. Отклонения находились в пределах 2%, что подтверждает правильность положения о равенстве осмотических коэффициентов ионов в изопиестических растворах выбранных электролитов.

Положительные результаты дали основание для использования уравнения Микулина в расчетах коэффициентов активности отдельных ионов. Если два тройных раствора имеют по одному одинаковому электролиту и равные активности воды, то отношение коэффициентов активности данного электролита в растворах равно

$$\gamma_1/\gamma_1' = (v_1' m_1' + v_3' m_3') / (v_1 m_1 + v_2 m_2).$$

В растворе стандартного электролита  $\gamma_{+0} = \gamma_{-0} = \gamma_{\pm 0}$  и тогда для ионов это соотношение дает уравнения (сравниваются два бинарных раствора электролитов с одноименным ионом)

$$\gamma_{+}/\gamma_{\pm 0} = 2m_0^*/\nu m^* \text{ и } \gamma_{-}/\gamma_{\pm 0} = 2m_0^*/\nu m^*, \quad (46)$$

т. е. отношение коэффициентов активности ионов в двух растворах с одинаковой активностью воды равно обратному отношению ионных концентраций этих растворов.

Соотношения (46) легко обобщаются на многокомпонентные растворы:

$$\frac{\gamma_{+см}}{\gamma_{+2}} = \frac{\nu_2 m_2^*}{\sum_i \nu_i m_i} = \frac{\varphi_{см}}{\varphi_{\pm 2}} \text{ и } \frac{\gamma_{-см}}{\gamma_{-2}} = \frac{\nu_2 m_2^*}{\sum_i \nu_i m_i} = \frac{\varphi_{см}}{\varphi_{\pm 2}}, \quad (47)$$

где  $\gamma_{+см}$  и  $\gamma_{+2}$  — коэффициенты активности общего иона в смешанном и бинарном (например, стандартном) изопиестических растворах. Для растворов электролитов, не имеющих общих ионов, можно воспользоваться упомянутой ранее схемой, которая, например, для раствора  $CaBr_2$  дает:

$$\gamma_{Ca^{2+}} = \gamma_{\pm CaCl_2}^3 (3m_{CaCl_2}^*)^3 / \gamma_{\pm KCl}^2 (2m_{KCl}^*)^2 \cdot 3m_{CaBr_2}^*, \quad (48)$$

$$\gamma_{Br^-} = \gamma_{\pm KBr}^2 (2m_{KBr}^*)^2 / \gamma_{\pm KCl} 3m_{CaBr_2}^* \cdot 2m_{KCl}^*.$$

В работах <sup>53, 54</sup> рассчитаны коэффициенты активности отдельных ионов в бинарных растворах некоторых галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Проверка правильности расчетов проводилась по тем же схемам, что и в случае расчетов осмотических коэффициентов ионов, только в данном случае определялись средние квадратичные из двух полученных значений (так как осмотические коэффициенты ионов складываются, а коэффициенты активности ионов перемножаются). Сравнение рассчитанных средних ионных коэффициентов активности, не имеющих общих ионов со стандартным электролитом (хлоридом калия), с табличными <sup>46</sup> показали отклонения в пределах 1—3%.

Авторы работы<sup>55</sup>, применив гидратную теорию Робинсона и Стокса, вычислили коэффициенты активности отдельных ионов для некоторых растворов электролитов. Результаты этих авторов хорошо согласуются с нашими данными, опубликованными ранее<sup>54</sup>.

При  $a_w \rightarrow 1$  из закона Рауля следует<sup>56</sup>

$$v_1 m_1^* = v_2 m_2^* = \sum_i v_i m_i.$$

Учитывая это соотношение, из уравнения (47) получим, что в сильно разбавленных растворах коэффициенты активности отдельных ионов будут зависеть только от общей ионной концентрации, т. е. правило постоянной активности воды переходит в правило ионной концентрации<sup>52</sup>, что напоминает правило ионной силы Льюиса, но отличается от него более строгой термодинамической обоснованностью.

Следует отметить, что, предположив систему серная кислота — бисульфат лития — вода изоактивной и используя положение о равенстве осмотических коэффициентов ионов в изопиестических растворах, мы смогли рассчитать<sup>35</sup> по данным о бинарных растворах серной кислоты и хлорида лития зависимость активности воды от концентрации бисульфата лития, которая отсутствовала в литературе. Позже<sup>37</sup> экспериментальные исследования подтвердили расчет; отклонения для изопиестических концентраций не превышают 1%, что позволяет определять с помощью теории изоактивных растворов все термодинамические функции этой системы.

Если взаимодействия ионов в сравниваемых растворах отличаются специфичностью, то получить более точные величины осмотических коэффициентов и коэффициентов активности отдельных ионов можно, используя четверные взаимные системы. Записав в соответствии с (34) соотношение между осмотическими коэффициентами электролитов 1—1, в том числе и через осмотические коэффициенты отдельных ионов, получим<sup>24</sup>:

$$2\varphi_{AM}^* + 2\varphi_{BN}^* - 2\varphi_{AN}^* - 2\varphi_{BM}^* = ({}^M\varphi_A^* - {}^N\varphi_A^*) + \\ + ({}^B\varphi_N^* - {}^A\varphi_N^*) + ({}^N\varphi_B^* - {}^M\varphi_B^*) + ({}^A\varphi_M^* - {}^B\varphi_M^*) = 2A.$$

Усреднение дает

$${}^A\varphi_M^* - {}^B\varphi_M^* = 1/2 A, \quad (49)$$

где  $A$  имеет то же значение, что и в уравнении (39). В случае отсутствия химической специфики  $A=0$ , и соотношение (49) переходит в равенство осмотических коэффициентов ионов в изопиестических растворах.

Подобное усреднение возможно и для коэффициентов активности отдельных ионов<sup>24</sup>. Для этого надо записать в соответствии с той же схемой соотношение между логарифмами активностей бинарных электролитов, имеющих одинаковые активности растворителя, и выразить его также через коэффициенты активности отдельных ионов. Ту же самую формулу для коэффициентов активности отдельных ионов можно получить из уравнения (42), предположив, что ионы выступают в роли отдельных компонентов:

$$\ln \frac{{}^A\gamma_M^*}{{}^B\gamma_M^*} = \ln \frac{m_{BM}^*}{m_{AM}^*} + \frac{1}{4} \ln \frac{a_{AM}^* a_{BN}^*}{a_{AN}^* a_{BM}^*}. \quad (50)$$

Если химическая специфика отсутствует, то выражение под логарифмом правого члена равно единице и формула (50) переходит в (47).

Безусловно, более точным и общим будет уравнение <sup>52</sup>:

$$\frac{\gamma_{+см}}{\gamma_{+2}} = \frac{v_2 m_2^*}{\sum_i v_i m_i} e^{\Delta} = \frac{\varphi_{см}}{\varphi_{+2}} e^{\Delta},$$

где  $\Delta$  — интеграл уравнения Мак-Кея и Перринга для смешанного раствора. В литературе имеется обширная информация о изопиестических равновесиях в тройных растворах с общим ионом и, следовательно,  $\Delta$  может быть с успехом вычислено.

## VII. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ИЗОПИЕСТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Идеальное смешение является предельным случаем; все реальные процессы смешения протекают с той или иной степенью отклонения от идеальности. Водные растворы электролитов имеют много общего, и поэтому существует множество пар бинарных растворов, которые в изопиестических условиях смешиваются с такими отклонениями, которыми часто можно пренебречь. Однако смешение, требующее учета неидеальности, встречается еще чаще. В то же время неидеальное поведение смешанных систем не исключает возможных предельных закономерностей, например, в разбавленных по одному компоненту растворах.

Изотермы-изобары воды в системах со специфическим взаимодействием между электролитами (рис. 1 и 2) не являются прямыми. Значительные искривления изотерм-изобар в таких системах связывают с комплексообразованием <sup>57-60</sup>, а степень искривления является мерой интенсивности взаимодействия, протекающего в системе <sup>61-65</sup>. Используя метрику изопиестических диаграмм <sup>59, 60</sup>, можно установить и составы соединений, образующихся в смешанном растворе. Сначала рассмотрим общие характеристики отклонений от идеальности.

Как и при смешении индивидуальных компонентов, отклонение от идеальности в данном случае можно характеризовать избыточными функциями, коэффициентами активности и эмпирическими параметрами.

Многочисленными исследованиями тройных водно-солевых систем (из которых в библиографии приводится только небольшая часть <sup>61-65</sup>) Киргинцев и Лукьянов показали, что большинство криволинейных изотерм-изобар воды можно выразить уравнением

$$1/m = \frac{1}{m_1^*} x + \frac{1}{m_2^*} (1-x) + bx(1-x), \quad (51)$$

где  $x$  — молярная доля одного из двух электролитов;  $b$  — эмпирический параметр, зависящий от активности воды и от концентраций компонентов. Из соотношения (51) следует, что обратная общая молярность является квадратичной функцией состава. Это совпадает с представлениями Робинсона <sup>66</sup>.

При  $b=0$  соотношение (51) переходит в закон Здановского (идеального смешения), при  $b>0$  в системе наблюдаются положительные отклонения от идеального смешения, при  $b<0$  — отрицательные. Подстановка функции (51) под интеграл в уравнение Мак-Кея и Перринга приводит к определению коэффициентов активности компонентов смеси. (Подробно особенности величины « $b$ » и ее использование в термодинамических расчетах рассмотрены в монографии <sup>2</sup>.) Так как в основе наших исследований лежали соотношения между осмотическими коэффи-

циентами, то мы предложили<sup>17, 20</sup> рассматривать отклонения по отношению к уравнению (4). Для реальной смеси двух электролитов имеем

$$\varphi(a_w, y) = \varphi_1^* y_1 + \varphi_2^* y_2 + \Delta$$

или

$$\varphi(a_w, y) = \varphi_1^* y_1 + \varphi_2^* (1 - y_1) + \beta_0 y_1 (1 - y_1), \quad (52)$$

где

$$\Delta = \beta_0 y_1 y_2 = \beta_0 y_1 (1 - y_1).$$

Такое представление отклонений от изоактивности характеризует взаимодействие в системе через активность воды, являющуюся критерием изопиестичности растворов, и позволяет проводить экстраполяцию на нулевую концентрацию электролитов при расчетах коэффициентов активности компонентов.

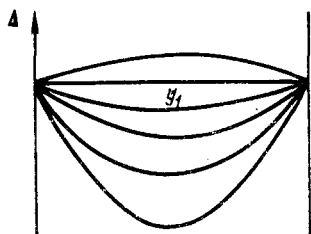


Рис. 7. Отклонения от изоактивности в тройных водно-солевых системах

При  $\beta_0 = 0$  соотношение (52) переходит в условие идеального смешения (4). Если  $\beta_0 > 0$ , система характеризуется положительными отклонениями, что предполагает увеличение осмотических свойств смеси, которое наблюдается обычно при увеличивающейся диссоциации электролитов в смеси по сравнению с бинарным раствором. Такие случаи встречаются редко, и отклонения, как правило, незначительны. Чаше наблюдаются отрицательные отклонения ( $\beta_0 < 0$ ), вызываемые ассоциацией смешанных электролитов. Значительные отрицательные отклонения обусловлены комплексообразованием. Ассоциация приводит к уменьшению осмотических свойств смеси и, чтобы сохранить условие изопиестичности с бинарными растворами, необходимо увеличить общую концентрацию электролитов в смеси.

Величина  $\beta_0$  является мерой взаимодействия в тройном растворе. В общем случае  $\beta_0$  зависит от активности воды и соотношения концентраций электролитов. При небольших величинах  $\beta_0$  необходимо учитывать ее зависимость от активности воды, а при значительных отклонениях — и от состава раствора. Разложение в ряд по активности воды дает

$$\beta_0 = -\beta_{01} (\ln a_w) + \beta_{02} (\ln a_w)^2 - \dots \quad (53)$$

Очень часто можно ограничиться линейной зависимостью  $\beta_0$  от  $\ln a_w$ . Иногда она бывает очень сложной. Например, для растворов хлоридов никеля, кобальта, меди с хлоридом лития<sup>20</sup>,  $\beta_0$  сначала растет, достигает максимума, а затем падает и уходит в отрицательную область, т. е. в зависимости от активности воды наблюдаются знакопеременные отклонения от закона Здановского. Отсутствие зависимости  $\beta_0$  от состава проявляется в симметричности функции  $\Delta$  (рис. 7).

Если величина  $\beta_0$  характеризует степень взаимодействия, то по положению максимума функции  $\Delta$  можно судить о составе образующихся соединений в растворе. Нами этим методом были определены, например, составы комплексов никеля, кобальта и меди в хлоридных и сульфатных растворах<sup>20, 67, 68</sup>. Разработана методика расчета константы устойчиво-

сти комплекса (при условии, что он является единственным) на примере растворов нитратов никеля и кобальта с мочевиной<sup>69</sup>. Полученные результаты согласуются с данными других методов.

Экспериментальное определение величин  $\Delta$  или  $\beta_0$  позволяет рассчитывать избыточные энергии Гиббса по отношению к идеальному смешению изопиестических растворов  $G_M^{Ei}$ . Для расчета  $\Delta G_M^{Ei}$  из результатов измерений только активности растворителя мы<sup>21, 70</sup> воспользовались методом Скетчарда<sup>71-73</sup>, предложенным для изомоляльного смешения растворов электролитов 1—1:

$$\Delta G_M^{Ei} - m \partial \Delta G_M^{Ei} / \partial m = -2\Delta RT m.$$

Для электролитов любого валентного типа это соотношение переходит в следующее ( $\sum \nu_i m_i = \nu_1 m_1 + \nu_2 m_2$ )

$$\Delta G_M^{Ei} - \sum \nu_i m_i \frac{\partial \Delta G_M^{Ei}}{\partial \sum \nu_i m_i} = -\Delta RT \sum \nu_i m_i. \quad (54)$$

После преобразования (54) к виду

$$-\left(\sum \nu_i m_i\right)^2 \left( \frac{\partial \Delta G_M^{Ei} / \sum \nu_i m_i}{\partial \sum \nu_i m_i} \right)_{\sum \nu_i m_i} = -\Delta RT \sum \nu_i m_i$$

получим

$$\Delta G_M^{Ei} = \sum \nu_i m_i RT \int_0^{\sum \nu_i m_i} \frac{\Delta}{\sum \nu_i m_i} d \sum \nu_i m_i.$$

Учитывая (52), имеем

$$\Delta G_M^{Ei} = y_1 (1 - y_1) RT \sum \nu_i m_i \int_0^{\sum \nu_i m_i} \frac{\beta_0}{\sum \nu_i m_i} d \sum \nu_i m_i. \quad (55)$$

Здесь избыточная энергия Гиббса по отношению к изоактивному раствору имеет размерность энергии на 1000 г H<sub>2</sub>O. Примем

$$\beta_0 = \beta_{01} \left( \sum \nu_i m_i \right) + \beta_{02} \left( \sum \nu_i m_i \right)^2 + \dots \quad (56)$$

и, подставляя (56) в (55), найдем

$$\Delta G_M^{Ei} = y_1 (1 - y_1) RT \left( \sum \nu_i m_i \right)^2 \left[ \beta_{01}' + \frac{1}{2} \beta_{02}' \sum \nu_i m_i + \dots \right] \quad (57)$$

Если ограничиться первым приближением  $\beta_0 = \beta_{01}' \sum \nu_i m_i$ , то

$$\Delta G_M^{Ei} = \beta_{01}' y_1 (1 - y_1) RT \sum \nu_i m_i = \Delta RT \sum \nu_i m_i. \quad (58)$$

Учитывая связь  $\beta_0$  с величиной  $b$

$$\beta_0 = -55,51 \ln a_w b \left( \frac{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2}{\nu_1 \nu_2} \right),$$

получим выражение для избыточной энергии Гиббса по отношению к изоактивному раствору через величину  $b$

$$\Delta G_M^{Ei} = -x_1 (1 - x_1) RT m b \cdot 55,51 \ln a_w. \quad (59)$$

В уравнении (55) независимой переменной является общая ионная моляльность смешанного раствора. Иногда удобно использовать для этой цели активность воды. Проведя операции по замене переменных, получим

$$\Delta G_M^{E_i} = y_1(1 - y_1) RT \sum v_i m_i \int_0^{\ln a_w} \frac{\beta_0}{\ln a_w} d \ln a_w. \quad (60)$$

Учитывая зависимость  $\beta_0$  от активности воды (53), имеем

$$\Delta G_M^{E_i} = y_1(1 - y_1) RT \sum v_i m_i \left[ \beta_{01}(-\ln a_w) + \frac{1}{2} \beta_{02}(-\ln a_w)^2 + \dots \right]. \quad (61)$$

В условиях, когда можно ограничиться выражением  $\beta_0 = -\beta_{01} \ln a_w$ , получим (58).

По приведенным уравнениям рассчитывались избыточные энергии Гиббса для галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, смешанных хлоридов кобальта, никеля, меди и щелочных металлов<sup>20</sup>, смешанных нитратов кобальта, никеля и щелочных металлов<sup>74</sup>. Параллельные определения тепловых эффектов смешения (Карапетьянц с сотр.<sup>49, 75</sup>) позволили рассчитать и энтропийные составляющие для большинства упомянутых смешанных растворов.

Наиболее информативным способом выражения отклонений от идеальности являются коэффициенты активности — термодинамические свойства отдельных компонентов. Формулу для коэффициентов активности получили из уравнения Мак-Кея и Перринга (41), позволяющего использовать соотношение для осмотических коэффициентов.

Выражение (52) для осмотического коэффициента смешанного раствора можно представить в виде квадратичной функции, подобной соотношению (39):

$$\varphi(a_w, y) = Ay^2 + By + C, \quad (62)$$

где  $A = -\beta_0$ . Отличие этого соотношения от (39) состоит в том, что входящие в него коэффициенты определяются экспериментально. В соотношении (39) они рассчитываются из значений осмотических коэффициентов бинарных изопиестических растворов. Таким образом, решение уравнения (41) сводится к операциям, аналогичным операциям для четверных взаимных систем.

Использование соотношения (62) и экспериментально найденной зависимости (53) дает следующие формулы для расчета коэффициентов активности:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{v_1 m_1^* \gamma_1^*}{v_1 m_1 + v_2 m_2} + (1 - y_1)^2 \left[ -\beta_{01} \ln a_w + \frac{1}{2} \beta_{02} (\ln a_w)^2 - \dots \right], \quad (63)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{v_2 m_2^* \gamma_2^*}{v_1 m_1 + v_2 m_2} + (1 - y_2)^2 \left[ -\beta_{01} \ln a_w + \frac{1}{2} \beta_{02} (\ln a_w)^2 - \dots \right].$$

Часто функция  $\beta_0$  линейно связана с  $\ln a_w$  и не зависит от состава, что позволяет не учитывать члены с  $\beta_{02}$ . Сопоставляя полученные соотношения для коэффициентов активности компонентов с избыточной энергией Гиббса (58), рассчитанной на 1000 г воды и на 1 моль смеси электролитов, имеем

$$g_M^{E_i} = \Delta \mu_1 y_1 + \Delta \mu_2 y_2 = y_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + y_2 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1}, \quad (64)$$

где  $\Delta\mu_i$  — изменение химического потенциала компонента относительно изоактивной смеси электролитов;  $\gamma_i$  и  $\gamma_i'$  — коэффициенты активности  $i$ -го электролита в реальном растворе и в модельном, для которого справедлив закон Здановского.

Преимущество использования осмотических коэффициентов для целей интегрирования уравнения Мак-Кея и Перринга заключается также в более надежной экстраполяции в область бесконечного разбавления растворов, так как при  $a_w \rightarrow 1$  имеем  $\beta \rightarrow 0$ , т. е. для растворов электролитов любого валентного типа по мере их разбавления функциональная зависимость  $\phi$  в изопиестических условиях стремится к виду (4). Эксперимент показал, что при  $\beta_0 \leq 0,05$  ошибки в расчетах коэффициентов активности составляют менее 1%. Отклонения от предельных закономерностей (39) для смесей электролитов без общих ионов оценивали<sup>54</sup> с помощью величин  $\beta_0'$  и  $b'$  в соответствии с соотношениями

$$(\phi)_{a_w} = Ax^2 + Bx + C + \beta_0'x(1-x)$$

и

$$1/m = A'x^2 + B'x + C' + b'x(1-x). \quad (65)$$

Если  $b' = D + Ea_w$ , то интегрирование уравнения Мак-Кея и Перринга с использованием (65) дает следующую формулу для расчетов коэффициентов активности:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{m_1^* \gamma_1^*}{m_1 + m_2} - (1 - x_1)^2 \left[ \ln \frac{a_1^* a_2^*}{a_2^* a_3^*} + K \ln a_w \right], \quad (66)$$

где

$$K = (D + E)/0,018.$$

Отклонения других термодинамических функций от изоактивности, например  $\Delta H$ ,  $\Delta V$ , надежнее определять непосредственно.

Экспериментально изопиестический метод исследования не отличается большой чувствительностью, так как все функции определяются через активность растворителя, концентрация которого в большинстве случаев значительно больше концентрации растворенных веществ. Чувствительность значительно падает с уменьшением концентрации электролитов. Была сделана попытка<sup>77</sup> определения избыточной энтальпии по температурной зависимости избыточной энергии Гиббса; результаты были получены с большим разбросом и оказались годными лишь в качестве оценочных.

В заключение остановимся на реальных смешанных растворах электролитов с малой концентрацией одного из них. В связи с тем, что закон Здановского аналогичен закону Рауля, для реальных смешанных систем с микрокомпонентом 1 следовало ожидать закономерности, подобной закону Генри. Используя уравнение Гиббса—Дюгема и задаваясь выражением для коэффициента активности микрокомпонента в тройном растворе

$$\gamma_1 = \frac{v_1 m_1^* \gamma_1^*}{v_2 m_2} e^{I_1/v_1 RT}, \quad (67)$$

где  $I_1$  — энергетический параметр, зависящий только от активности воды (имеет смысл избыточной функции), вместо закона Здановского, который получается при использовании уравнения Микулина, мы<sup>76</sup> пришли

к выражению

$$1 - \frac{m_1}{m_1^*} - \frac{m_2}{m_2^*} = -0,018 \frac{m_1}{RT} \frac{d l_1}{d \ln a_w}. \quad (68)$$

Из (68) следует связь между  $(dm/dx)$  и  $d l_1/d \ln a_w$ , где  $x = m_1/m$ :

$$m \left( \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_1^*} \right) + \left( \frac{x}{m_1^*} + \frac{1-x}{m_2^*} \right) \left( \frac{\partial m}{\partial x} \right)_{a_w} = \frac{1}{RT} \frac{d l_1}{d \ln a_w} \left[ x \left( \frac{\partial m}{\partial x} \right)_{a_w} + m \right]. \quad (69)$$

Соотношение (69) позволяет получить зависимость  $l_1$  от  $a_w$ , используя результаты изопиестических измерений тройных систем. Из уравнения (68) видно, что при постоянной активности воды отклонение от закона Здановского, выражаемое правой частью этого уравнения, пропорционально моляльности микрокомпонента. Обозначив это отклонение через  $bm_1$ , можно записать

$$1/m = x_1(1/m_1^* + b) + x_2/m_2^*. \quad (70)$$

Таким образом, вклад микрокомпонента в обратную общую моляльность остается пропорциональным мольной доле, но коэффициент пропорциональности уже не равен обратной изопиестической концентрации, а будет зависеть еще и от величины производной  $d l_1/d \ln a_w$ . Именно здесь просматривается аналогия между установленной закономерностью и законом Генри. Величина « $b$ » является параметром уравнения (51), которое переходит в (70) при  $x_1 \ll 1$ . При отсутствии специфического взаимодействия между растворенными электролитами уравнение (67) переходит в (32).

#### VIII. ВЫСАЛИВАНИЕ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Одним из основных приложений теории изоактивных смешанных растворов электролитов является высаливание. Его не обошли ни А. Б. Здановский, ни Г. И. Микулин, ни А. Н. Киргинцев, вклад которых в эту проблему известен. Упомянутых ученых интересовало высаливание электролитов в твердую фазу, определение растворимостей одних электролитов в присутствии других. В данном обзоре мы ограничимся проблемой высаливания в экстракционных системах, где высаливаемое вещество распределяется между двумя жидкими фазами.

Известно, что высаливание связано непосредственно с эффективной концентрацией (активностью) растворителя и выражается изменением коэффициентов активности высаливаемого компонента, т. е. решение проблем высаливания возможно вместе с решением проблем теории многокомпонентных растворов. Эффективность того или иного высаливателя определяется его способностью к гидратации. Часто гидратацию связывают с зарядами и размерами ионов. Однако очевидно, что гидратация определяется многообразием индивидуальных свойств веществ, совокупность которых не может быть сведена только к величинам зарядов и радиусов ионов. В последние годы способность электролитов к гидратации при расчете коэффициентов активности стали учитывать с помощью чисел гидратации, которые лучше отражают индивидуальные свойства веществ, так как являются в какой-то мере результирующей характеристикой<sup>46, 78</sup>. В то же время известно, что экспериментальные значения чисел гидратации сильно зависят от методов их определения и могут отличаться в несколько раз. Кроме того, методы расчета высаливания, основанные на учете постоянных параметров, не могут отразить изменение гидратации с концентрацией, что характерно для



растворов электролитов. Таким образом, эти методы представляют интерес лишь для качественной оценки изменений в системах с высаливателем.

В качестве критерия высаливания часто используют коэффициент Харнеда. Но известно также, что коэффициент Харнеда может быть получен только лишь при обработке экспериментальных данных для каждой многокомпонентной системы. Кроме того, он весьма чувствителен к погрешностям, допускаемым при определении коэффициентов активности. Так, например, в работе <sup>79</sup> показано, что погрешность в определении коэффициентов активности до 2% приводит к отклонениям коэффициента Харнеда до 10%. Следует отметить, что, поскольку не существует строгого термодинамического толкования понятия «ионная сила», попытки теоретически рассчитать коэффициент Харнеда остаются безуспешными.

Нами предложено <sup>4</sup> использовать в качестве критерия эффективности высаливателей их моляльные средние ионные изопиестические осмотические коэффициенты. Как известно, осмотический коэффициент является термодинамическим параметром раствора электролита, характеризующим способность связывать воду и учитывающим все его индивидуальные свойства. Необходимо подчеркнуть, что осмотический коэффициент учитывает и имеющиеся взаимодействия между ионами и молекулами растворенного электролита. Осмотические коэффициенты для бинарных растворов определены в широком интервале концентраций для большинства распространенных электролитов с высокой точностью и tabулированы в монографии Робинсона и Стокса <sup>46</sup>. Большим преимуществом осмотического коэффициента как критерия эффективности высаливающей способности является его непосредственная связь с теорией смешанных изоактивных растворов, элементы которой изложены выше. Осмотический коэффициент как термодинамический критерий высаливания может служить эталоном для параметров высаливания в других теориях растворов. Сопоставление уравнений Микулина (25) с (1) дает соотношение (26), из которого следует, что коэффициенты активности компонентов или их высаливающая способность определяются исключительно осмотическими коэффициентами.

Для определения эффективности высаливателей достаточно построить график зависимости  $a_w = f(vt)$  для бинарных растворов (см. рис. 3), отражающий соотношение (1), из которого видно, что относительное положение кривых определяется только осмотическими коэффициентами электролитов. Чем больше значение осмотического коэффициента, или чем круче ход кривой, тем эффективнее высаливающее действие электролита. Например, хлорид магния в области небольших ионных концентраций является менее эффективным высаливателем, чем азотная кислота. Однако при  $vt \approx 3,3$  кривые пересекаются, и в области более высоких ионных концентраций хлорид магния становится более сильным высаливателем, чем азотная кислота. Аналогичная трансформация относительной эффективности высаливающих свойств электролитов встречается довольно часто. Следует отметить, что рассматриваемая зависимость (рис. 3) одновременно служит для определения изопиестических концентраций, необходимых для расчета коэффициентов активности по уравнению Микулина в соответствии с законом Здановского.

Расчеты эффектов высаливания ( $W$ ) разберем на трех возможных случаях <sup>80</sup>. В первом случае добавление высаливателя изменяет термодинамическую активность высаливаемого вещества, но насыщения не достигается. Система остается гомогенной, и концентрация вещества в фазе не меняется. Для неэлектролита

$$a_{\text{бв}} = m\gamma_{\text{бв}}; a_{\text{св}} = m\gamma_{\text{св}}, \quad (71)$$

$$W_a = a_{\text{св}}/a_{\text{бв}} = \gamma_{\text{св}}/\gamma_{\text{бв}}.$$

Для электролита

$$a_{\text{бз}} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} m^{\nu} \gamma_{\pm\text{бв}}^{\nu}, \quad a_{\text{св}} = \nu_+^{\nu_+} m^{\nu_+} (\nu_- m + \nu_- m_{\text{в}})^{\nu_-} \gamma_{\pm\text{св}}, \quad (72)$$

$$W_a = \frac{a_{\text{св}}}{a_{\text{бв}}} = \left( \frac{\gamma_{\pm\text{св}}}{\gamma_{\pm\text{бв}}} \right)^{\nu} \left( 1 + \frac{\nu_- m_{\text{в}}}{\nu_- m} \right)^{\nu_-},$$

где  $a_{\text{св}}$ ,  $a_{\text{бв}}$  и  $\gamma_{\text{св}}$ ,  $\gamma_{\text{бв}}$  — активности и коэффициенты активности компонента с высаливателем и без него;  $m$  — концентрация основного вещества,  $m_{\text{в}}$  — концентрация высаливателя;  $\nu$ ,  $\nu_+$  и  $\nu_-$  — стехиометрические коэффициенты соответственно электролита, катиона и аниона.

Из соотношений (71) и (72) следует, что при высаливании в гомогенной системе эффект высаливания  $W_a$  для неэлектролита определяется только изменением его коэффициентов активности, а для электролита — еще и изменением концентрации одноименного иона (в данном случае аниона). Если растворы изоактивны, то активности основного электролита и эффекты высаливания легко рассчитать, используя для расчета коэффициентов активности теорию смешанных изоактивных растворов.

Второй случай относится к высаливанию в гетерогенной системе, когда в равновесии с раствором находится основной компонент в чистом состоянии. При добавлении высаливателя активность основного вещества в этом случае не меняется; изменяется его концентрация, т. е. растворимость. Для неэлектролита

$$m_{\text{бв}}\gamma_{\text{бв}} = m_{\text{св}}\gamma_{\text{св}} \text{ и } W_m = m_{\text{бв}}/m_{\text{св}} = \gamma_{\text{св}}/\gamma_{\text{бв}}. \quad (73)$$

Для электролита

$$\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} m_{\text{бв}}^{\nu} \gamma_{\pm\text{бв}}^{\nu} = \nu_+^{\nu_+} m_{\text{св}}^{\nu_+} (\nu_- m_{\text{св}} + \nu_- m_{\text{в}})^{\nu_-} \gamma_{\pm\text{св}}^{\nu},$$

$$W_m = \frac{m_{\text{бв}}}{m_{\text{св}}} = \frac{\gamma_{\pm\text{св}}}{\gamma_{\pm\text{бв}}} \left( 1 + \frac{\nu_- m_{\text{в}}}{\nu_- m_{\text{св}}} \right)^{\nu_-/\nu}. \quad (74)$$

Если смешанные растворы изоактивны, то легко рассчитать растворимость  $m_{\text{св}}$  в присутствии высаливателя по соотношению (74), предварительно определив коэффициенты активности основного вещества в смешанном растворе по приведенным выше формулам. Коэффициенты активности неэлектролитов и газов в растворах обратно пропорциональны их растворимости. В случае их индифферентности к высаливателю-электролиту можно предположить, что растворимость ( $S_0$ ) пропорциональна активности растворителя и тогда соотношение (73) переходит в уравнение

$$\ln \frac{S_0}{S} = \ln \frac{m_{\text{бв}}}{m_{\text{св}}} = -\ln a_S. \quad (75)$$

Используя (1), получим<sup>81, 82</sup>:

$$\lg \frac{S_0}{S} = K_{\varphi} \nu_{\text{в}} m_{\text{в}} \varphi_{\text{в}}.$$

Эта формула аналогична уравнению Сеченова<sup>83</sup>, но отличается тем, что учитывает и ионную концентрацию, и способность ( $\varphi_{\text{в}}$ ) высаливателя-электролита связывать растворитель. Константа  $K_{\varphi}$  в идеальном случае не должна зависеть от природы высаливателя.

Третий случай высаливания отличается тем, что при введении высаливателя в одну фазу меняются концентрации основного вещества в обеих сопряженных фазах. Этому типу отвечает высаливание в экстракционных системах. Если в первом случае оставалась постоянной концентрация, во втором — активность, то здесь постоянна константа распределения основного вещества между фазами, выражаемая отношением активностей в фазах <sup>81, 82</sup>.

$$K = \bar{a}_{\text{св}}/a_{\text{св}} = \bar{a}_{\text{св}}/a_{\text{св}}. \quad (76)$$

Эффект высаливания  $W_D$  определяет, во сколько раз увеличивается коэффициент распределения  $D = \bar{m}/m$ . При распределении неэлектролита имеем

$$W_D = \frac{D_{\text{св}}}{D_{\text{бв}}} = \frac{\bar{m}_{\text{св}} m_{\text{бв}}}{m_{\text{св}} \bar{m}_{\text{бв}}} = \frac{\gamma_{\text{св}}}{\gamma_{\text{бв}}} \cdot \frac{\bar{\gamma}_{\text{бв}}}{\gamma_{\text{св}}}. \quad (77)$$

Для электролитов, когда отсутствует их диссоциация в органической фазе, получим:

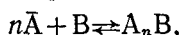
$$W_D = \left( \frac{m_{\text{св}}}{m_{\text{бв}}} \right)^{v-1} \left( 1 + \frac{v_{\text{в}} m_{\text{в}}}{v_{\text{св}} m_{\text{св}}} \right)^{v-} \left( \frac{\gamma_{\pm \text{св}}}{\gamma_{\pm \text{бв}}} \right)^v \frac{\bar{\gamma}_{\text{бв}}}{\gamma_{\text{св}}}. \quad (78)$$

Как видим, в экстракционных системах общий эффект высаливания определяется не только эффектами в фазе высаливателя, но и в органической фазе. Кроме того, для электролитов высаливатель не просто увеличивает коэффициент распределения, а меняет качественно изотерму извлечения. Без высаливателя коэффициент распределения основного электролита (в отсутствие диссоциации в органической фазе) при разбавлении стремится к нулю. В присутствии высаливателя выражение для коэффициента распределения имеет вид

$$D_{\text{св}} = K v_+^v m_{\text{св}}^{v+1} (v_{\text{св}} m_{\text{св}} + v_{\text{в}} m_{\text{в}})^{v-} \gamma_{\pm \text{св}}^v / \bar{\gamma}_{\text{св}}, \quad (79)$$

где  $m_{\text{св}}^{v+1} = 1$  для электролитов, у которых стехиометрический коэффициент катиона  $v_+ = 1$  (это характерно для многих электролитов). Поэтому при  $m_{\text{св}} \rightarrow 0$  коэффициент распределения  $D_{\text{св}}$  будет стремиться к постоянной величине, отличной от нуля. Это имеет большое практическое значение при экстракции «нейтральными» экстрагентами, особенно микроколичеств электролитов.

Так как экстракция неорганических веществ происходит чаще всего благодаря химическому взаимодействию этих веществ с экстрагентом, то, как нами было показано <sup>81, 82</sup>, приравнявая друг другу константы равновесия реакции экстракции с высаливателем и без него, можно получить уравнения для расчета высаливания, соответствующие различным механизмам извлечения <sup>84–86</sup>. Например, при молекулярном извлечении вещества и отсутствии его диссоциации в органической фазе, что характерно для экстракции «нейтральными» экстрагентами



получено уравнение <sup>60–82</sup>

$$W_D = \left( \frac{m_{\text{всв}}}{m_{\text{бсв}}} \right)^{v-1} \left( 1 + \frac{v_{\text{в}} m_{\text{в}}}{v_{\text{св}} m_{\text{св}}} \right) \left( \frac{\gamma_{\pm \text{всв}}}{\gamma_{\pm \text{бсв}}} \right)^v \cdot \frac{\bar{\gamma}_{A_n B_{\text{бв}}}}{\gamma_{A_n B_{\text{св}}}} \left( \frac{\bar{a}_{A_{\text{св}}}}{a_{A_{\text{бв}}}} \right)^n. \quad (80)$$

Из этого соотношения следует необходимость учета изменений коэффициента активности образующегося комплекса и активности экстрагента при введении высаливателя в экстракционную систему. Соотно-

шение (80) удобно представить в логарифмической форме<sup>80</sup>, где составляющие общего эффекта высаливания складываются:

$$\lg W_D = \lg W_K + \lg W_{o.и.} + \lg W_{T\pm} + \lg \bar{W}_T + \lg \bar{W}_A, \quad (81)$$

где  $W_K$  — концентрационный эффект,  $W_{o.и.}$  — эффект одноименного иона,  $W_{T\pm}$  — эффект, обусловленный изменением коэффициентов активности электролита в водной фазе,  $\bar{W}_T$  — эффект, обусловленный изменением коэффициентов активности комплекса в органической фазе,  $\bar{W}_A$  — эффект, обусловленный изменением активности экстрагента. Подобным же образом можно рассмотреть факторы, влияющие на разделение веществ (подробнее см. в работе<sup>87</sup>).

Из приведенных термодинамических соотношений следует, что расчет высаливания практически во всех случаях сводится к расчету изменений коэффициентов активности основного вещества в фазах, а иногда и взаимодействующих с ним компонентов. Остальные составляющие общего эффекта высаливания рассчитываются сравнительно просто. В случае изоактивной водной фазы коэффициенты активности электролитов в ней можно рассчитать по приведенным выше уравнениям; расчеты же коэффициентов активности компонентов в органической фазе в большинстве случаев требуют дополнительных экспериментов.

Изопиестический метод исследования оказался продуктивным и для установления некоторых закономерностей в органической фазе. Например, показано<sup>88</sup>, что экспериментальное определение коэффициентов активности компонентов в смешанном растворе методом распределения возможно, если осмотические коэффициенты извлекаемого вещества и высаливателя близки, особенно при значительном растворении воды в органической фазе.

Растворимость воды в органической фазе зависит не только от природы разбавителя, экстрагента, но и от природы извлекаемых веществ. Вода может уменьшать и увеличивать ассоциацию компонентов. Однако одной из общих закономерностей является влияние воды на изменение стандартного состояния в органической фазе для отсчета коэффициентов активностей компонентов. С помощью уравнения Гиббса — Дюгема для трехкомпонентного раствора установлено<sup>89, 90</sup>, что степень гидратации экстрагента, комплекса или распределяемого вещества ( $m_2$ )

$$h = (m_3 - m_3^0) / m_2,$$

где  $m_3$  — содержание воды в экстракте;  $m_3^0$  — ее растворимость в разбавителе, при  $m_2 \rightarrow 0$  является количественной мерой влияния воды на изменение активности компонента 2 при переходе от его бинарных растворов к растворам, содержащим воду;

$$\ln \frac{a_2^0}{a_2} = h \text{ или } \ln \gamma(0) = h, \quad (82)$$

где  $a_2^0$  и  $a_2$  — активности второго компонента в чистом и влажном разбавителе (растворителе) соответственно,  $\gamma(0)$  — нулевой коэффициент активности, характеризующий переход от одного стандартного состояния к другому. Это соотношение в дальнейшем было подтверждено для очень многих систем. Более подробно влияние воды и ее учет при расчетах коэффициентов активности компонентов органической фазы изложен в работах<sup>89, 90</sup>.

Таким образом, в экстрактах, где основным вкладом в изменения коэффициентов активности является гидратация, их легко определить, зная только величину  $h$ . Установленная закономерность позволяет неза-

висимым способом определять эффекты высаливания в органической фазе.

Вклады составляющих в общий эффект высаливания определялись для нескольких систем с различными экстрагентами и экстрагируемыми веществами<sup>91-93</sup>: кислоты, соли. Приведем только один пример: экстракция азотной кислоты *N*-диоктиламином в *o*-ксилоле<sup>93</sup>. На рис. 8<sup>93</sup> представлены результаты по высаливанию нитратом лития. Эффекты высаливания определялись в соответствии с уравнением (81) при постоянной исходной концентрации кислоты, равной 0,25 *M*. Коэффициенты активности азотной кислоты в водной фазе в присутствии высаливателя определялись по уравнению Микулина (25). Активности свободного

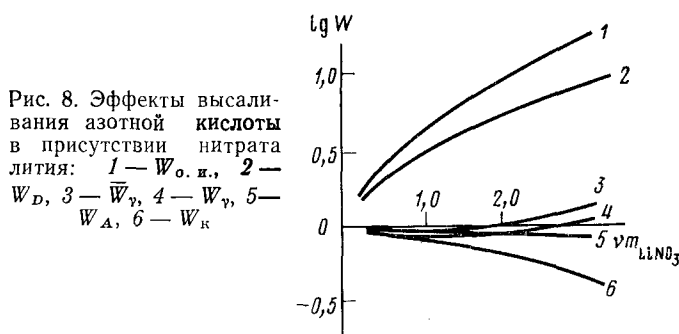


Рис. 8. Эффекты высаливания азотной кислоты в присутствии нитрата лития: 1 —  $W_{o. \text{ж.}}$ , 2 —  $W_D$ , 3 —  $\bar{W}_v$ , 4 —  $W_v$ , 5 —  $W_A$ , 6 —  $W_K$

экстрагента считались равными концентрациям. Отношение коэффициентов активности в органической фазе определяли по изотерме экстракции<sup>94</sup> через известные активности кислоты в водной фазе. На рис. 8 видно, что существенна роль всех эффектов высаливания в соответствии с соотношением (80). Для этого примера характерны большие положительные значения эффектов, связанных с изменением коэффициентов активности соли, образующейся в органической фазе, что вызвано, главным образом, значительным увеличением ассоциации соли с ростом концентрации. Еще большие величины имеет эффект одноименного иона. В то же время все остальные эффекты, включая изменение коэффициентов активности в водной фазе, отрицательны. В зависимости от системы вклады эффектов могут быть различны как по знаку, так и по величине.

\* \*  
\*

Из изложенного следует, что теория изоактивных растворов по своей структуре является осмотической, так как оперирует осмотическими свойствами растворов (активность растворителя, осмотические активности, осмотические коэффициенты). Плодотворность теории изоактивных растворов несомненна. Экспериментальные исследования смешанных растворов при одинаковой активности растворителя и изопиестические измерения вносят существенный вклад в развитие теории и практики смешанных концентрированных растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Здановский, Труды соляной лаборатории АН СССР, вып. 6, 1936.
2. А. Н. Киргинцев, Очерки о термодинамике водно-солевых систем, «Наука», Новосибирск, 1976.
3. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 56, стр. 232.

4. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов, Атомная энергия, 25, 39 (1968).
5. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 58, стр. 55.
6. М. С. Стаханова, В. А. Василёв, Ж. физ. химии, 35, 1839 (1961).
7. B. B. Owen, T. F. Gook, J. Am. Chem. Soc., 59, 2273 (1937).
8. R. A. Robinson, Там же, 74, 6035 (1952).
9. R. A. Robinson, Trans. Faraday Soc., 49, 1147 (1953).
10. R. A. Robinson, Electrochemical Constants Nat. Bur. Standards, Circular, 524, 171 (1953).
11. R. A. Robinson, C. K. Lim, Trans. Faraday Soc., 49, 1144 (1953).
12. A. R. Cordon, J. Am. Chem. Soc., 65, 221 (1943).
13. А. Н. Қиргинцев, А. В. Лукьянов, Ж. физ. химии, 37, 2273 (1963).
14. А. Н. Қиргинцев, А. В. Лукьянов, Там же, 39, 1236 (1965).
15. А. Н. Қиргинцев, А. В. Лукьянов, Радиохимия, 6, 449 (1964).
16. Вопросы физической химии растворов электролитов, ред. Г. И. Микулин, «Химия», Л., 1968.
17. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, вып. 67, стр. 201.
18. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, в сб. Материалы Всесоюз. симп. по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов, Иваново, 1971, стр. 161.
19. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Г. И. Насонова, Қим Ик Сун, Ж. физ. химии, 47, 2705 (1973).
20. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, А. А. Агеев, В. П. Рябов, в сб. Термодинамика и строение растворов, Иваново, 1974, вып. 2, стр. 55.
21. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, вып. 67, стр. 198.
22. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов, Радиохимия, 7, 39 (1965).
23. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов, Там же, 7, 442 (1965).
24. Ю. Г. Фролов, в сб. Термодинамика и строение растворов, Иваново, 1973, вып. 1, стр. 28.
25. Н. В. Гаврилов, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1968.
26. Г. И. Микулин, И. Е. Вознесенская, Вопросы физической химии растворов электролитов, «Химия», Л., 1968, стр. 304.
27. Г. И. Микулин, Там же, стр. 239.
28. А. Б. Здановский, в сб. Физико-химические исследования соляных систем, Труды ВНИИГ, Госхимиздат, 1949, вып. 21, стр. 359.
29. Ю. Г. Фролов, Д. А. Денисов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980, вып. 111, стр. 102.
30. Ю. Г. Фролов, Т. Н. Судачкова, А. А. Агеев, В. В. Краснощеков, Труды Моск. с.-х. академии им. К. А. Тимирязева, 1977, № 228, стр. 154.
31. А. Б. Здановский, Л. Д. Дерябина, Ж. физ. химии, 39, 921 (1965).
32. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, пер. с англ., «Наука», Новосибирск, 1966.
33. Ю. Г. Фролов, Д. А. Денисов, Ж. физ. химии, 52, 1308 (1978).
34. Г. И. Микулин, в сб. Вопросы физической химии растворов электролитов, «Химия», Л., 1968, стр. 5.
35. Ju. G. Frolov, G. I. Nasonova, Proc. Int. Conf. Solvent Extraction, Soc. Chem. Ind., London, 1971, p. 204.
36. Ю. Г. Фролов, Г. И. Насонова, Атомная энергия, 26, 546 (1969).
37. Ю. Г. Фролов, Г. И. Насонова, Ж. физ. химии, 48, 635 (1974).
38. W. H. McCay, W. E. Wallace, J. Am. Chem. Soc., 78, 1830 (1956).
39. H. A. C. McCay, J. K. Perring, Trans. Faraday Soc., 49, 163 (1953).
40. Г. И. Микулин, Тезисы докл. Симп. по проблеме высаливания-всаливания жидкостей из растворов, Каунас, 1963, стр. 17.
41. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
42. В. А. Михайлов, Ж. физ. химии, 42, 2663 (1968).
43. А. Н. Қиргинцев, Там же, 45, 139 (1971).
44. В. А. Михайлов, Там же, 49, 2731 (1975).
45. Ю. Г. Фролов, Д. А. Денисов, Межвузовский сб. Термодинамика и строение растворов, 1979, Иваново, вып. 5, стр. 32.
46. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
47. Г. И. Микулин, И. Е. Вознесенская, в сб. Вопросы физической химии растворов электролитов, «Химия», Л., 1968, стр. 346.
48. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Изв. вузов СССР, химия и хим. технология, 16, 1015 (1973).
49. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, М. Х. Карапетьянц, К. К. Власенко, Ж. физ. химии, 45, 1847 (1971).
50. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Изв. вузов СССР, химия и хим. технология, 16, 682 (1973).

51. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Там же, 19, 533 (1976).
52. В. П. Николаев, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1973.
53. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Изв. вузов СССР, химия и хим. технология, 16, 369 (1973).
54. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 58, стр. 64.
55. R. G. Bates, B. R. Staples, R. A. Robinson, Anal. Chem., 42, 867 (1970).
56. Г. И. Микулин, И. Е. Вознесенская, в сб. Вопросы физической химии растворов электролитов, «Химия», Л., 1968, стр. 256.
57. М. А. Якимов, Н. Ф. Носова, В. К. Филиппов, Радиохимия, 5, 474 (1963).
58. Л. С. Лилич, в сб. Химия и термодинамика растворов, Изд. ЛГУ, Л., 1964, стр. 5.
59. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов, Радиохимия, 8, 51 (1966).
60. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов, Там же, 8, 519 (1966).
61. А. Н. Кургинцев, А. В. Лукьянов, Ж. физ. химии, 37, 2773 (1963).
62. А. Н. Кургинцев, А. В. Лукьянов, Там же, 38, 1291 (1964).
63. А. Н. Кургинцев, А. В. Лукьянов, Там же, 38, 1603 (1964).
64. А. Н. Кургинцев, А. В. Лукьянов, Там же, 39, 1234 (1965).
65. А. Н. Кургинцев, А. В. Лукьянов, Там же, 40, 1766 (1966).
66. R. A. Robinson, Trans. Faraday Soc., 49, 372 (1953).
67. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, В. П. Рябов, А. А. Агеев, Деп. ВИНТИ № 3244—74 (1974); РЖХим., 1975, 9Б1349.
68. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, В. П. Рябов, А. А. Агеев, Тезисы докл. V Совещ. по физико-химическим методам анализа жидких систем, Каунас, 1973, стр. 137.
69. В. П. Николаев, А. А. Агеев, Ю. Г. Фролов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, вып. 101, стр. 84.
70. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, Изв. вузов СССР, химия и хим. технология, 19, 659 (1976).
71. G. I. Scatchard, J. Am. Chem. Soc., 83, 2636 (1961).
72. G. I. Scatchard, Там же, 90, 3124 (1968).
73. G. I. Scatchard, Там же, 91, 2410 (1969).
74. Ю. Г. Фролов, В. П. Николаев, В. П. Рябов, А. А. Агеев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 71, стр. 307.
75. А. П. Лебедева, В. П. Николаев, Ю. Г. Фролов, К. К. Власено, М. Х. Карапетьянц, Там же, 1972, вып. 71, стр. 105.
76. Ю. Г. Фролов, Д. А. Денисов, Ж. физ. химии, 53, 2647 (1979).
77. А. А. Агеев, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1979.
78. А. М. Розен, Атомная энергия, 2, 445 (1957).
79. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов, Радиохимия, 7, 545 (1965).
80. Ю. Г. Фролов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 89, стр. 47.
81. Ю. Г. Фролов, Экстракция и адсорбция из растворов, Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1968.
82. Ю. Г. Фролов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 58, стр. 80.
83. И. М. Сеченов, Собрание сочинений, т. 1, Изд. Моск. ун-та, М., 1907, стр. 261.
84. Ю. Г. Фролов, А. В. Очкин, Ж. физ. химии, 7, 1486 (1962).
85. Ю. Г. Фролов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 54, стр. 40.
86. Ю. Г. Фролов, Там же, 1975, вып. 89, стр. 3.
87. Ю. Г. Фролов, Д. А. Денисов, Там же, 1975, вып. 89, стр. 36.
88. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов, сб. Жидкостная экстракция (Труды III Всесоюз. совещ. по теории и практике жидкостной экстракции 1967 г.), «Химия», Л., 1969, стр. 400.
89. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергеевский, А. П. Зуев, Атомная энергия, 35, 109 (1973).
90. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергеевский, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1975, вып. 89, стр. 13.
91. Ю. Г. Фролов, Г. И. Насонова, Л. А. Белоусова, И. Д. Антер, Атомная энергия, 26, 423 (1969).
92. Ю. Г. Фролов, Г. И. Насонова, Там же, 26, 546 (1969).
93. Ю. Г. Фролов, Г. И. Насонова, Н. В. Гаврилов, Там же, 29, 99 (1970).
94. А. М. Розен, А. М. Резник, С. С. Коровин, З. А. Метонидзе, Ж. неорганической химии, 8, 1003 (1963).