

УДК 544.3:544.355-128

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА И ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ  
ВОДА—СОЛЬ, ВОДА—МОЧЕВИНА И ВОДА—МОЧЕВИНА—СОЛЬ****В.П. Королёв<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: korolev@isuct.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

Статья поступила 11 апреля 2015 г.

С ростом концентрации добавок гидратные числа соединений уменьшаются. Так в насыщенном 54,6 % растворе мочевины теряет примерно 3/4 от первоначального количества воды, образуя аквакомплекс состава  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В пересыщенном 44%-м растворе аквакомплекс хлорида натрия дегидратирован на 2/3, а сульфат натрия в пересыщенном 67%-м растворе — на 5/6. Плотность этих растворов составляет  $1,354 \div 1,360 \text{ г/см}^3$  (44 % NaCl) и  $1,800 \div 1,849 \text{ г/см}^3$  (67 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). В насыщенном растворе мочевины комплексы  $\text{NaNO}_3$ , NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  теряют 53÷55 % гидратной воды. При этом показано, что взаимодействия в двойной системе вода—мочевина несколько повышают гидратное число солей (структурная гидратация). Важная в структурном отношении характеристика — плотность гидратной воды — растет в ряду растворов веществ: мочевина,  $\text{NaNO}_3$ , NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В этом же ряду добавок избыточный объем двойных систем вода—мочевина и вода—соль становится более отрицательным.

DOI: 10.15372/JSC20160514

**Ключевые слова:** кажущиеся и парциальные объемы, гидратные числа, водные растворы, мочевина, соли натрия.

В работах [ 1, 2 ] нами показано, что зависимость кажущегося объема хлорида и нитрата аммония от состава с высокой точностью воспроизводится (расширенным) уравнением Мэссона. В указанных статьях были определены важные, в том числе в структурном отношении, величины: гидратные числа ионов солей и объемные характеристики компонентов гидратного комплекса.

Как продолжение [ 1, 2 ] аналогичное исследование проведено для водных растворов солей натрия. Изучены также двойная система вода—мочевина и тройные системы вода—мочевина—соль. Полученные результаты и являются предметом обсуждения в представленной работе.

Запишем сначала (расширенное) уравнение Мэссона для зависимости кажущегося объема соли от состава [ 1, 2 ] в виде

$$\phi = \phi^0 + A(w^{0,5} + Cw), \quad (1)$$

где  $A$  и  $C$  — коэффициенты;  $w$  — весовая доля соли.

При  $w = 1$  получаем

$$\phi(w = 1) = V_2 = \phi^0 + A(1 + C), \quad (2)$$

$$A = (V_2 - \phi^0)/(1 + C), \quad (3)$$

$$\phi = \phi^0 + (V_2 - \phi^0)(w^{0,5} + Cw)/(1 + C). \quad (4)$$

Можно показать, что гидратное число соли в бесконечно разбавленном растворе дается соотношением (см. формулу (8) [ 2 ])

$$n^0 = (M_2/M_1)(1 + C)/(0,5+C), \quad (5)$$

где  $M$  — молярная масса компонента.

С учетом (5) получаем

$$C = -(M_h - 1,5M_1n^0)/(M_h - 2M_1n^0), \quad (6)$$

где

$$M_h = M_2 + M_1n^0. \quad (7)$$

Таким образом параметр  $C$  в (1)—(6) выражен через молярную массу гидратного комплекса  $M_h$  и массу гидратной воды  $M_1n^0$ .

Рассмотрим еще два уравнения. Одно из них имеет вид

$$\phi = \phi^0 + (V_2 - \phi^0)w^K, \quad (8)$$

где

$$K = M_h/(M_1n^0) - 1, \quad (9)$$

$$n^0 = (M_2/M_1)/K. \quad (10)$$

Другое уравнение включает теоретический наклон  $A_v$  [ 3, 4 ]

$$\phi = \phi^0 + A_v w^{0,5} + A_1 w + A_2 w^{1,5}, \quad (11)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — коэффициенты;  $A_v = 1,865^*$  при использовании моляльности [ 5 ]. Можно показать, что в рамках подхода [ 1 ]

$$n^0 = (M_2/M_1)(A_v + A_1 + A_2)/(0,5A_v + A_1 + 1,5A_2). \quad (12)$$

Результаты расчетов по данным [ 6 ] представлены в табл. 1 и 2. Отметим, что уравнения (4), (8) и (11) содержат по три подгоночных параметра, а гидратные числа катиона  $K$  и аниона  $A$  в соответствии с (5), (10) и (12) связаны соотношением

$$n^0(K)/n^0(A) = M(K)/M(A). \quad (13)$$

Из табл. 1 и 2 следует, что величины  $n^0(\text{Na}^+)$ , полученные в рамках данного уравнения для различных солей и для данной соли по различным уравнениям, неплохо согласуются\*\*. Так,

Т а б л и ц а 1

Параметры водно-солевых систем  
(первая строка для каждой системы — ур. (4), вторая строка — ур. (8))

$w$	$\phi^0$	$V_2$	$n^0(\text{Na}^+)$	$s$	$n^0(\text{A})$	$\phi^0$ [ 6 ]	$V_2$ [ 6 ]
H <sub>2</sub> O—NaCl							
0,01÷	16,68	28,53	1,75	0,009	2,70	16,62	28,00
0,26	16,87	27,78	1,94	0,008	2,99		
H <sub>2</sub> O—NaNO <sub>3</sub>							
0,01÷	28,16	39,59	1,67	0,013	4,50	28,14	40,48
0,50	28,31	39,10	1,81	0,025	4,88		
H <sub>2</sub> O—Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
0,01÷	11,78	56,53	1,83	0,019	7,65	11,78	55,94
0,22	12,40	53,55	2,04	0,039	8,52		

Примечание.  $A$  — анион,  $s$  — стандартное отклонение.  
Объемы даны в см<sup>3</sup>/моль.

\* Температура здесь и далее стандартная — 298,15 К.

\*\* Расчет проведен по уравнениям (5), (10) и (12) при  $M_2 = M(\text{Na}^+)$ .

Т а б л и ц а 2

Параметры водно-солевых систем (ур. (11))

$\phi^0$	$A_1$	$A_2$	$s$	$A_v$	$V_2$	$n^0(\text{Na}^+)$	$n^0(\text{A})$
H <sub>2</sub> O—NaCl							
16,57	1,17	4,35	0,015	7,71	29,80	1,46	2,25
H <sub>2</sub> O—NaNO <sub>3</sub>							
28,03	3,53	1,89	0,018	6,40	39,85	1,58	4,26

Примечание. Интервал составов указан в табл. 1.

Т а б л и ц а 3

Параметры водно-солевых систем (ур. (4) и (8) с фиксированным  $n^0(\text{Na}^+)$ )

$\phi^0$	$V_2$	$s$	$n^0(\text{Na}^+)$	$n^0(\text{A})$	$\phi^0$	$V_2$	$s$	$n^0(\text{Na}^+)$	$n^0(\text{A})$
H <sub>2</sub> O—NaNO <sub>3</sub>					H <sub>2</sub> O—Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
28,01	39,31	0,029	1,75	4,72	12,04	58,18	0,045	1,75	7,31
28,15	38,78	0,050	1,94	5,23	12,81	55,31	0,068	1,94	8,11

Примечание. Интервал составов указан в табл. 1.

в случае наиболее растворимой (из исследуемых) соли\* NaNO<sub>3</sub>  $n^0(\text{Na}^+) = 1,6 \div 1,8$ . Для менее растворимого хлорида натрия  $n^0(\text{Na}^+) = 1,5 \div 1,9$ .

Среднее значение гидратного числа Na<sup>+</sup> по данным табл. 1 равно 1,75\*\* (ур. (4)) и 1,94 (ур. (8)). С этими фиксированными значениями  $n^0(\text{Na}^+)$  был проведен расчет новых параметров  $\phi^0$  и  $V_2$  для H<sub>2</sub>O—NaNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты приведены в табл. 3. Стандартные отклонения подгонки несколько увеличились, но это естественная "плата" за увеличение общности. Отметим, что единым значениям  $n^0(\text{Na}^+)$  соответствуют согласно (5) и (10) единые величины параметров  $C = 0,83$  в уравнении (4) и  $K = 0,66$  в уравнении (8). Эти единые (общие) значения  $C$  и  $K$  дополняют два индивидуальных для каждой соли параметра  $\phi^0$  и  $V_2$ . Отметим также, что ур. (11) содержит четыре индивидуальных для каждой соли параметра. Оно не позволяет провести обобщение, что является существенным недостатком и, кроме того, не имеет преимуществ по точности описания.

В работе [6] приведены объемы солей в кристаллическом состоянии ( $V_{\text{кр}}$ , см<sup>3</sup>/моль): 26,93 (NaCl), 37,61 (NaNO<sub>3</sub>) и 52,61 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Эти величины меньше, чем  $V_2$  в табл. 1—3. Последние соответствуют объемам расплава\*\*\*.

Соли натрия являются важными участниками глобальных процессов, протекающих в земной атмосфере и влияющих на погоду и климат [6]. Интересно, что в наносистемах — каплях аэрозоля раствор может быть сильно пересыщен [6]; концентрация соли может достигать 44 % (NaCl) и 67 % (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). В аналогичных условиях более растворимый нитрат натрия может существовать практически как безводный расплав [6]. В связи со сказанным свойства пересыщенных растворов представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Важной и точно измеряемой справочной характеристикой системы является ее плотность. Рассчитанные нами значения плотности пересыщенных растворов NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также рас-

\* Верхняя граница интервала составов в табл. 1 примерно соответствует насыщенному раствору.

\*\* Средние значения гидратного числа  $n^0$  ионов по данным табл. 1: 1,84±0,05 (Na<sup>+</sup>), 2,84±0,08 (Cl<sup>-</sup>), 4,96±0,14 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и 7,69±0,22 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).\*\*\* Величина  $V_2$  характеризует собственный объем ионов соли в гидратных комплексах [1, 7], не зависящий от концентрации [1, 2, 8]. По данным [8], объем NaCl в гидратном комплексе (24,03 см<sup>3</sup>/моль) не только меньше, чем величина 30,3 см<sup>3</sup>/моль [9], но даже меньше  $V_{\text{кр}}$ .

Плотность пересыщенных растворов солей натрия ( $\rho_{\min}$ , г/см<sup>3</sup>)  
и ее приращение ( $\Delta\rho \cdot 10^3$ )

H <sub>2</sub> O—NaCl, $w = 0,44$				
1,354(0,015)	2(0,009)	4(0,008)	6	[6]
H <sub>2</sub> O—Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $w = 0,67$				
1,800 [6]	14(0,045)	28(0,019)	33(0,068)	49(0,039)
NaNO <sub>3</sub> ; расплав				
2,100 [6]	33(0,018)	47(0,013)	62(0,029)	74(0,025) 92(0,050)

Примечание. В круглых скобках указаны стандартные отклонения ( $s$ , см<sup>3</sup>/моль) для ур.  $\phi(w)$  из табл. 1—3.

плава NaNO<sub>3</sub> сопоставлены с данными [6] в табл. 4. По данным таблицы плотность систем находится в пределах 1,354÷1,360 г/см<sup>3</sup> (44 % NaCl), 1,800÷1,849 г/см<sup>3</sup> (67 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и 2,100÷2,192 г/см<sup>3</sup> (расплав NaNO<sub>3</sub>). Данные литературы [6] для всех трех случаев являются "крайними".

Рассмотрим далее, как зависят гидратные числа солей от концентрации растворов, и сопоставим поведение электролитов с поведением гидрофильного неэлектролита — разрушителя структуры воды—мочевины [10—12]. В литературе [13] высказывалось мнение\*, что мочеви́на является "солеподобным" веществом. Наши вычисления будут основаны на использовании парциальных объемов [1]

$$n = (\bar{V}_2 - V_2) / (\bar{V}_1^0 - \bar{V}_1), \quad (14)$$

где  $\bar{V}_1^0 = \bar{V}_1$  при  $w = 1$ . Полезно ввести в обсуждение такую характеристику, как отношение  $n/n^0$ . Назовем эту величину относительной емкостью гидратного слоя. В соответствии с равенствами (15)  $n/n^0$  можно рассматривать как долю массы или долю объема воды в гидратной оболочке от их значения в бесконечно разбавленном растворе:

$$n/n^0 = (M_1 n) / (M_1 n^0) = (V_{1h} n) / (V_{1h} n^0), \quad (15)$$

где  $V_{1h} (= \bar{V}_1^0)$  — объем моля гидратной воды.

Можно показать, что соотношение (4) с учетом (14) приводит к формуле

$$n/n^0 = (C/(C+1) + 1)(C(1-w)^2 + 1 - 1,5w^{0,5} + 0,5w^{1,5}) / (2C(1-w) + 1 - w^{1,5}), \quad (16)$$

где параметр  $C$  задается выражением (6).

Аналогично соотношение (8) с учетом (14) приводит к формуле

$$n/n^0 = (1 - (K+1)w^K + Kw^{K+1}) / (1 - w^{K+1}), \quad (17)$$

где параметр  $K$  задается (9), а

$$K+1 = M_h / (M_1 n^0). \quad (18)$$

С учетом (6) и (9) получаем

$$C/(C+1) + 1 = 2K, \quad (19)$$

$$C = (K - 0,5) / (1 - K). \quad (20)$$

Результаты вычислений приведены в табл. 5 для  $I = 1$  ( $I$  — ионная сила) при различных значениях  $n^0(\text{Na}^+)$  из табл. 1 и 3\*\*, а значит, и различных значениях параметров  $n^0$ ,  $C$  и  $K$  в (16),

\* См. также ссылки в [14, с. 125].

\*\* В работе [8] получены значительно более высокие значения гидратного числа NaCl. Мы нашли, что на отрезке 0,001—1,5 $m$  ( $m$  — моляльность) с высокой точностью выполняется уравнение:  $n = 25,43 - 2,64m^{0,5} - 2,64m$ ,  $s = 0,06$ . Отсюда  $100(n/n^0) = 79,2\%$  при  $m = 1$ . Удивительно, что эта величина почти точно совпадает с 79,4% для  $n^0(\text{Na}^+) = 1,75$  в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Относительная емкость гидратного слоя (%) в комплексах солей натрия при  $I = 1$  и различных значениях  $n^0(\text{Na}^+)$

Параметр	NaCl (aq)		NaNO <sub>3</sub> (aq)				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)			
$n^0(\text{Na}^+)$	1,75	1,94	1,67	1,81	1,75	1,94	1,83	2,04	1,75	1,94
$100(n/n^0)$	79,4	76,6	77,6	73,5	75,2	71,1	79,8	77,5	81,4	79,3

Примечание. Расчет выполнен по ур. (16) и (17) при значениях  $n^0(\text{Na}^+)$  из табл. 1 и 3.

(17). Расчет для средней (уже из двух средних!) величины  $n^0(\text{Na}^+) = (1,75 + 1,94)/2 = 1,84$  дает следующий ряд солей в порядке возрастания относительной емкости гидратного слоя при  $I = 1$ : 73,2 % (NaNO<sub>3</sub>), 78 % (NaCl) и 80,4 % (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Указанные величины относятся как к соли в целом, так и к отдельным ионам. Так оба иона Na<sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> теряют наибольшее количество гидратной воды (по 26,8 %), Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> по 22 %, Na<sup>+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> по 19,6 %.

Вычисления для водного раствора мочевины основаны на уравнении [ 15 ]

$$\phi = 44,195 + 2,074w^{0,9}, \quad s = 0,008 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (21)$$

Получаем для мочевины (см. ур. (10) и (17))  $n^0 = 3,70$  ( $n^0 = 3,41$ ; 303 К [ 16 ]) и  $100(n/n^0) = 86,4$  % для 1*m* раствора мочевины. Мочевина оказывается в конце приведенного выше ряда из трех солей, она несет наименьшие потери гидратной воды — 13,6 %.

Как уже было отмечено, растворы солей в капельках аэрозоля могут быть сильно пересыщены. Вычисления показывают, что для 44 % NaCl  $100(n/n^0) = 31,9$  % (потеряно около 2/3 гидратной воды), для 67 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $100(n/n^0) = 16,6$  % (потеряно 5/6 гидратной воды). Сопоставимая величина получается и для насыщенного 54,6 % раствора мочевины  $100(n/n^0) = 26,8$  % (потеряно около 3/4 гидратной воды). Для бесконечно разбавленного раствора мочевины  $n^0 = 3,70$ , что соответствует аквакомплексу (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·4H<sub>2</sub>O. Тогда насыщенному 20*m* раствору мочевины соответствует комплекс (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·H<sub>2</sub>O при отношении в растворе мочевины:вода ~1:3.

Обсудим далее тройные системы вода—мочевина—соль, где третий компонент находится в состоянии бесконечно разбавленного раствора.

В работе [ 15 ] для стандартного парциального объема хлорида натрия в водном растворе мочевины получено уравнение

$$\bar{V}^0 = 16,58 + 11,73w^{0,9}, \quad (22)$$

где первое слагаемое равно характеристике в воде  $\bar{V}_w^0$ , а  $w$  — весовая доля мочевины.

Согласно (22) стандартный парциальный объем NaCl в расплаве мочевины ( $w = 1$ ) равен 28,31 см<sup>3</sup>/моль, а объем расплава хлорида натрия (см. табл. 1) равен 28 см<sup>3</sup>/моль [ 6 ] или 28,53 см<sup>3</sup>/моль при расчете по ур. (4). В первом приближении можно говорить о равенстве этих характеристик\*. Можно предположить, что сказанное справедливо и в отношении солей NaNO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С этим условием запишем соотношения, аналогичные (22), но соответствующие данным о  $\phi^0$  и  $V_2$  при  $n^0(\text{Na}^+) = 1,75$  в табл. 1 и 3 для NaCl (23), NaNO<sub>3</sub> (24) и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25)

$$\bar{V}^0 = 16,68 + 11,85w^{0,9}, \quad (23)$$

$$\bar{V}^0 = 28,01 + 11,30w^{0,9}, \quad (24)$$

$$\bar{V}^0 = 12,04 + 46,14w^{0,9}. \quad (25)$$

\* Это означает, что растворение моля расплавленного NaCl в расплаве мочевины с образованием бесконечно разбавленного раствора не должно сопровождаться изменением объема. В известном смысле мочевина проявляет "солеподобные" свойства не только в водном растворе [ 13 ], но и в системе мочевины(растворитель)—соль(расплав, растворенное вещество).

Т а б л и ц а 6

Относительная емкость гидратного слоя (%) в комплексах солей натрия в водных растворах мочевины и вклады в гидратное число солей

$m$	0	3	5	8	12	20*
Вода—мочевина—NaCl						
$100(n^0/n_w^0)$	100	82,0	74,2	65,2	56,6	45,0
$n_t^0$	0	-0,83	-1,21	-1,66	-2,12	-2,77
$n_b^0$	4,45	4,48	4,51	4,56	4,64	4,77
Вода—мочевина—NaNO <sub>3</sub>						
$100(n^0/n_w^0)$	100	82,4	74,8	66,2	58,0	46,8
$n_t^0$	0	-1,20	-1,76	-2,44	-3,14	-4,17
$n_b^0$	6,47	6,53	6,60	6,72	6,89	7,20
Вода—мочевина—Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
$100(n^0/n_w^0)$	100	81,9	73,9	64,7	55,7	43,8
$n_t^0$	0	-2,00	-2,91	-3,99	-5,07	-6,54
$n_b^0$	10,81	10,85	10,90	10,98	11,09	11,28

\* 20m соответствует насыщенному раствору мочевины.

В работе [ 17 ] показано, что для тройной системы гидратное число  $n^0$  равно сумме вкладов от взаимодействий в тройной  $n_t^0$  и двойной  $n_b^0$  системах

$$n^0 = n_t^0 + n_b^0 = (\bar{V}^0 - \bar{V}_w^0) / (V_{1h} - \bar{V}_1) + n_w^0 (V_{1h} - V_1) / (V_{1h} - \bar{V}_1), \quad (26)$$

где  $\bar{V}_w^0$  и  $n_w^0$  — характеристики для бесконечно разбавленного раствора соли в воде;  $\bar{V}_1$  — парциальный молярный объем воды в двойной системе вода—мочевина.

При вычислениях по (26)  $\bar{V}_1$  рассчитывали с использованием уравнения (21). Независящую от концентрации величину  $V_{1h}$  (объем гидратной воды) удобно найти по соотношению

$$V_{1h} - V_1 = \Delta V_{1h} = -(V_2 - \phi^0) / n^0, \quad (27)$$

где  $(V_2 - \phi^0)$  равна наклону в (23)—(25).

Например, для NaNO<sub>3</sub> получаем:  $\Delta V_{1h} = -11,3 / (1,75 + 4,72) = -1,75$  см<sup>3</sup>/моль. Аналогичным образом находим  $\Delta V_{1h}(\text{NaCl}) = -2,66$  см<sup>3</sup>/моль,  $\Delta V_{1h}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = -4,27$  см<sup>3</sup>/моль. Для мочевины в ее водном растворе  $\Delta V_{1h} = -2,074 / 3,70 = -0,56$  см<sup>3</sup>/моль (уравнение (21)).

Важной в структурном отношении является такая характеристика, как плотность гидратной воды  $\rho_{1h}$ . Расчет показал, что величина  $\rho_{1h}$  (г/см<sup>3</sup>) растет (вода становится более плотной, а значит менее структурированной) в ряду растворенных веществ: мочевина (1,029), NaNO<sub>3</sub> (1,104), NaCl (1,169), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,305), тогда как  $\rho_1 = 0,997$  г/см<sup>3</sup>.

Результаты наших вычислений с использованием соотношения (26) даны в табл. 6. Из данных видно, что взаимодействия в тройной системе понижают гидратное число соли с ростом концентрации мочевины (вклад  $n_t^0$  уменьшается). Интересно то, что взаимодействия в двойной системе вода—мочевина *повышают* гидратное число (вклад  $n_b^0$  растет). Эффект повышения можно назвать структурной (сверх)гидратацией (структурным оводнением). Ранее [ 18, 19 ] мы наблюдали "структурную дегидратацию" (структурное обезвоживание) комплекса глицина в водном растворе гидрофобных стабилизаторов структуры воды — *трет*-бутилового спирта [ 18 ] и 1,3-диметилмочевины [ 19 ].

Вклад от  $n_b^0$  невелик, но именно он определяет последовательность в ряду солей, что хорошо видно из данных в табл. 7. Относительная емкость гидратного слоя растет в ряду солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  в соответствии с увеличением вклада  $100(n_b^0/n_w^0)$ . В насыщенном растворе мочевины соли "теряют" более половины гидратной воды.

Итак, мы обсудили гидратные числа и их изменения с концентрацией в двойных и тройных системах. Можно взглянуть на наши двойные системы под несколько иным углом зрения. Характеризуя неводный компонент как расплав, имеющий определенные объемные свойства, можно определить такую величину, как избыточный объем двойной системы  $V^E$ . Представляло интерес выяснить, как изменяется  $V^E$  в системах вода—мочевина и вода—соль. Для амидной системы расчеты выполняли на основе ур. (21), для солевых систем на основе ур. (4) при  $n^0(\text{Na}^+) = 1,75$ .

На рисунке, а избыточные объемы показаны в зависимости от весовой доли воды в системе  $(1-w)$ . Избыточный объем становится более отрицательным от мочевины\* к солям в ряду  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , что согласуется с величиной сжатия гидратной воды в указанном ряду ( $\Delta V_{\text{th}}$ ,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ):  $-0,56$ ;  $-1,75$ ;  $-2,66$ ;  $-4,27$ . Минимум  $V^E$  несколько смещен в сторону неводного компонента, причем для солей этот эффект более выражен.

Поиск более симметричной зависимости  $V^E$  от состава привел нас к следующей формуле для мольной доли воды [ 21 ]

$$x_w = 55,508 / (55,508 + vm), \quad (28)$$

где  $vm$  равно числу молей ионов на 1 кг воды.

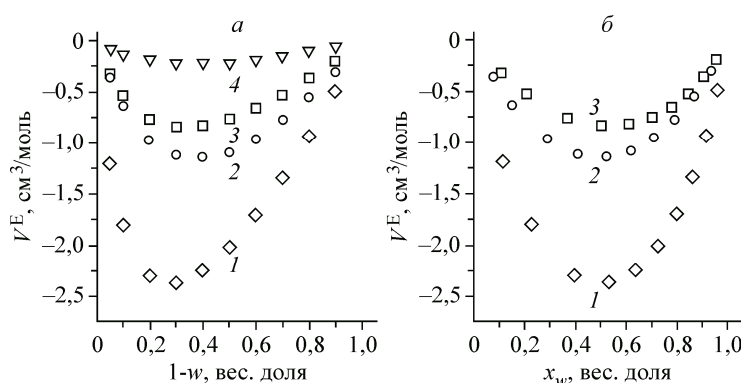
Зависимости  $V^E(x_w)$  показаны на рисунке, б.

Таким образом мы обсудили гидратные числа компонентов и объемные свойства двойных и тройных водных систем, содержащих мочевины и соли натрия. Например, показано, что при переходе от бесконечно разбавленного к насыщенному 20m раствору мочевины аквакомплекс состава  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  переходит в  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В насыщенном растворе мочевины аквакомплексы  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  теряют 53÷55 % гидратной воды. Важная в структурном от-

Т а б л и ц а 7

Относительная емкость гидратного слоя в комплексах солей натрия и ее составляющие (%) в насыщенном (20m) растворе мочевины

Параметр	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{NaNO}_3$
$100(n^0/n_w^0)$	43,8	45,0	46,8
$100(n_t^0/n_w^0)$	-60,5	-62,2	-64,5
$100(n_b^0/n_w^0)$	104,3	107,2	111,3



Избыточный объем в системах: вода— $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1), вода— $\text{NaCl}$  (2), вода— $\text{NaNO}_3$  (3) и вода—мочевина (4) в зависимости от весовой (а) или мольной (б) доли воды

\* Ранее было получено для  $\text{H}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{Cl}$   $V_{\text{min}}^E = -0,44 \text{ см}^3/\text{моль}$  [ 20 ], что помещает  $\text{NH}_4\text{Cl}$  между мочевиной и  $\text{NaNO}_3$ .

ношении характеристика — плотность гидратной воды — растет в ряду растворов веществ: мочевины,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; в этом же ряду избыточный объем двойных систем становится более отрицательным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 493 – 499.
2. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 1. – С. 140 – 144.
3. *Redlich O., Rosenfeld P.* // Z. Electrochem. – 1931. – **37**. – S. 705 – 711.
4. *Redlich O., Rosenfeld P.* // Z. Phys. Chem. A. – 1931. – **155**. – S. 65 – 74.
5. *Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E.* // Canad. J. Chem. – 1976. – **54**. – P. 2163 – 2183.
6. *Clegg S.L., Wexler A.S.* // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 3393 – 3460.
7. *Marcus Y.* // J. Sol. Chem. – 2010. – **39**. – P. 1031 – 1038.
8. *Afanasiev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu.* // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**. – P. 212 – 223.
9. *Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E.* // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1965. – **230**. – S. 157 – 178.
10. *Barone G., Castronuovo G., Della Volpe C. et al.* // J. Phys. Chem. – 1979. – **83**. – P. 2703 – 2706.
11. *Barone G., Castronuovo G., Elia V., Menna A.* // J. Sol. Chem. – 1979. – **8**. – P. 157 – 163.
12. *Cascella C., Castronuovo G., Elia V. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1989. – **85**. – P. 3289 – 3299.
13. *Торяник А.И., Топалова Б.М.* // Журн. структур. химии. – 1985. – **26**, № 5. – С. 191 – 193.
14. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
15. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 759 – 763.
16. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 101 – 109.
17. *Королев В.П., Серебрякова А.Л.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 1. – С. 77 – 80.
18. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 324 – 329.
19. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 6. – С. 1119 – 1124.
20. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 5. – С. 905 – 909.
21. *Frank H.S., Robinson A.L.* // J. Chem. Phys. – 1940. – **8**. – P. 933 – 938.