



Заметки по вопросам гидратной теории Д.И. Менделеева

Демидов А.И.

ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА», 119313, Москва, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2627-489X>,

E-mail: demmidov1902@gmail.com

Резюме: В статье отмечается, что гидратную теорию Д.И. Менделеева отвергли как ненужную, поскольку появились две другие теории: осмотическая теория растворов, созданная Вант-Гоффом, и теория электролитической диссоциации Аррениуса, хотя основная идея гидратной теории о химизме растворения и о растворах как химических соединениях могла быть вполне верной. В работе приведены результаты расчета составов гидратов, образующихся в растворах системы «вода – серная кислота» при температуре 25 °С на основании предположения, что растворы, содержащие гидраты и свободную воду, являются идеальными и молярная доля свободной воды равна ее активности.

Ключевые слова: гидраты, растворы, вода, серная кислота, число гидратации, Д.И. Менделеев.

Для цитирования: Демидов А.И. Заметки по вопросам гидратной теории Д.И. Менделеева // История и педагогика естествознания. 2024. № 2. С. 16–18.

DOI: 10.24412/2226-2296-2024-2-16-18

NOTES ON THE HYDRATE THEORY OF D.I. MENDELEEV

Demidov Alexander I.

Publishing House Ltd OBRAKADENNAUKA, 119313, Moscow, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2627-489X>,

E-mail: demmidov1902@gmail.com

Abstract: The article notes that the "hydrate theory" of D.I. Mendeleev was rejected as unnecessary, since two other theories appeared: the osmotic theory of solutions created by Vant-Goff, and the theory of electrolytic dissociation of Arrhenius, although the basic idea of the "hydrate theory" about the chemistry of dissolution and about solutions as chemical compounds could be quite true. The paper presents the results of calculating the compositions of hydrates formed in solutions of the water – sulfuric acid system at a temperature of 25 °C, based on the assumption that solutions containing hydrates and "free" water are ideal, and the molar fraction of "free" water is equal to its activity. The composition of sulfuric acid hydrate corresponding to the maximum specific electrical conductivity is 82,53 Cm·m⁻¹ at $x_2 = 0.0713$, where x_2 is the molar fraction of sulfuric acid, corresponds to the formula H₂SO₄·10H₂O.

Keywords: hydrates, solutions, water, sulfuric acid, hydration number, D.I. Mendeleev.

For citation: Demidov A.I. NOTES ON THE HYDRATE THEORY OF D.I. MENDELEEV. History and Pedagogy of Natural Science. 2024, no. 2, pp. 16–18.

DOI: 10.24412/2226-2296-2024-2-16-18

Введение

В отечественной научной [1–5] и научно-популярной [6, 7] литературе довольно подробно рассмотрены работы Д.И. Менделеева, посвященные растворам. П.И. Вальде-ном был сделан большой доклад «О трудах Д.И. Менделеева по вопросу о растворах» на Первом Менделеевском съезде общей и прикладной химии в декабре 1907 года в Петербурге [1], в котором отмечалось, что гидратная теория Менделеева состоит, строго говоря, из двух частей, требующих отдельного рассмотрения и способных существовать независимо друг от друга. Первая часть: основная идея о химизме растворения и о растворах как химических соединениях; вторая часть: методы и приемы диагностирования определенных соединений в растворах. Не могла ли первая, общая, часть в принципе быть вполне верной, между тем как вторая, специальная, часть, притом еще малоразработанная, действительно страдает существенными недостатками? Однако гидратную теорию отвергли как ненужную, поскольку появились две другие теории: осмотическая теория растворов, созданная Вант-Гоффом [8], и теория электролитической

диссоциации Аррениуса [9]. Обе теории появились одновременно с гидратной теорией Менделеева в 1887 году и описывали характеристики разбавленных растворов электролитов. Д.И. Менделеев был противником теории электролитической диссоциации. Замечания Менделеева на теорию Аррениуса помещены в дополнении к «Основам химии» [10].

Позднее в литературе [1, 7] появилась гипотеза, объединяющая теорию электролитической диссоциации с гидратной теорией. Согласно этой гипотезе, электролитическая диссоциация в растворах наступает лишь тогда, когда ей предшествует ассоциация (химическое взаимодействие растворителя с растворенным веществом). Эта гипотеза, по моему мнению, наиболее верно отражает процессы, протекающие при растворении электролитов в воде.

Система «вода – серная кислота» представляет интерес для изучения свойств растворов, поскольку в ней образуются пять гидратов [11]: три соединения, плавящиеся конгруэнтно: H₂SO₄·4H₂O ($T_{пл}$ –28,4 °С), H₂SO₄·2H₂O ($T_{пл}$ –39,5 °С) и H₂SO₄·H₂O ($T_{пл}$ 8,56 °С) и два соединения, плавящихся инконгруэнтно: H₂SO₄·6H₂O ($T_{разл}$ –53,7 °С) и H₂SO₄·3H₂O ($T_{разл}$ –36,6 °С).



Экспериментальная часть

При расчете числа молекул воды, входящих в состав гидрата, концентрации воды в растворах и свободной воды выражали в молярных долях – x_1 и x_1^* , соответственно. Молярную долю свободной воды принимали равной активности воды в электролите [12]. Число молекул воды, входящих в состав гидрата, y рассчитывали по уравнению:

$$y = \frac{x_1 - x_1^*}{(1 - x_1)(1 - x_1^*)}$$

Как видно из табл. 1, число молекул воды в составе гидратов уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты в электролите.

Согласно Л. Полингу [13], парциальное давление воды в разбавленных водных растворах почти такое же, как в чистой воде. По данным справочника [14], растворы, содержащие 2% масс. H_2SO_4 ($x_2 = 0,03614$, где x_2 – молярная доля серной кислоты), кипят при температуре 100,34 °С, следовательно, растворы с молярной долей серной кислоты $x_2 < 0,0361$ можно считать идеальными. Как видно из табл. 1, при $0,0018 \leq x_2 \leq 0,0348$ число молекул воды в составе гидратов принимает значения $283 \geq y \geq 17,3$. Аррениус [15] при изучении электролитической диссоциации использовал разбавленные растворы солей, содержащие 1% масс. растворенного вещества. В областях концентраций, близких к составам соединений: $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, плавящихся конгруэнтно, число молекул воды, входящих в состав гидратов, составляет 3,72 ($x_2 = 0,2015$); 1,96 ($x_2 = 0,3354$) и 0,99 ($x_1 = 0,5023$) соответственно. Эти величины близки к целочисленным значениям 4; 2 и 1 соответствующих гидратов.

Известно [16], что величины удельной электрической проводимости водных растворов серной кислоты характеризуются максимальным значением – 82,53 Ом⁻¹·м⁻¹ при $x_2 = 0,0713$. Определим состав гидрата серной кислоты, отвечающий максимуму удельной электрической проводимости. Для этого обработаем данные табл. 1, относящиеся к области составов с высоким значением электропроводности ($0,04311 \leq x_2 \leq 0,1260$) и получим уравнение

$$y = 1,0981x_2^{-0,828}, \quad R^2 = 0,9991.$$

При $x_2 = 0,0713$ число молекул воды в составе гидрата 9,78, то есть близко к 10.

Гидратация иона H_3O^+ сопровождается связыванием 3-4 молекул воды, чаще всего образуемому при этом комплексу приписывают формулу $H_9O_4^+$ [17].

Число первичной гидратации иона водорода H^+ , полученное из значения энтропии гидратации, равно 5 [18–20].

Таблица 1.

Зависимость числа молекул воды в составе гидратов от молярной доли серной кислоты в растворах системы $H_2O - H_2SO_4$

x_2	y	x_2	y	x_2	y
0,0018	283	0,1260	6,01	0,3190	2,10
0,0036	139	0,1328	5,71	0,3354	1,96
0,0054	93,1	0,1395	5,45	0,3509	1,83
0,0089	56,7	0,1462	5,21	0,3657	1,72
0,0125	41,4	0,1527	4,98	0,3799	1,62
0,0177	30,3	0,1654	4,59	0,3935	1,53
0,0263	21,7	0,1778	4,26	0,4064	1,45
0,0348	17,3	0,1898	3,97	0,4189	1,38
0,0431	14,6	0,2015	3,72	0,4308	1,32
0,0513	12,8	0,2128	3,50	0,4422	1,26
0,0593	11,4	0,2238	3,30	0,4532	1,20
0,0672	10,3	0,2345	3,12	0,4638	1,15
0,0750	9,45	0,2449	2,96	0,4740	1,11
0,0827	8,73	0,2551	2,82	0,4838	1,07
0,0902	8,11	0,2649	2,69	0,4932	1,03
0,0976	7,58	0,2745	2,58	0,5023	0,99
0,1049	7,11	0,2839	2,46	0,5110	0,96
0,1120	6,70	0,2930	2,36	0,5195	0,92
0,1191	6,34	0,3019	2,27	0,5277	0,89

Если предположить, что число молекул воды, входящих в первичные гидратные оболочки ионов водорода H^+ , равно 8, тогда число гидратации сульфат-иона SO_4^{2-} при $x_2 = 0,0713$ будет равно 2.

Выводы

На основании предположения, что растворы, содержащие гидраты и свободную воду, являются идеальными и молярная доля свободной воды равна ее активности, рассчитаны составы гидратов, образующихся в растворах системы «вода – серная кислота».

Число молекул воды в составе гидратов уменьшается при увеличении концентрации серной кислоты в растворе.

Состав гидрата серной кислоты, отвечающий максимуму удельной электрической проводимости, соответствует формуле $H_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вальден П.И. О трудах Д.И. Менделеева по вопросу о растворах. / Тр. I Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, состоявшегося в С.-Петербурге с 20-го по 30-е декабря 1907 г. СПб.: Тип.-лит. М.П. Фроловой, 1909. С. 58-88.
2. Менделеев Д.И. Сочинения. Т.4 / под общ. ред. В.Е. Тищенко. Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1937. 560 с.
3. Менделеев Д.И. Растворы / под ред. К.П. Мищенко. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 1163 с.
4. Менделеев Д.И. Научный архив. Растворы / отв. ред. А.В. Сторонкин. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 180 с.
5. Соловьев Ю.И. История учения о растворах. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 583 с.
6. Курбатов В.Я. Жизнь и труды Д.И. Менделеева. Киев: Тип. С.В. Кульженко, 1907. 38 с.
7. Фигуровский Н.А. Дмитрий Иванович Менделеев: 1834-1907. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 316 с.
8. Вант-Гофф Я.Г. Избранные труды по химии / отв. ред. Н.М. Емануэль. М.: Наука, 1984. 542 с.
9. Соловьев Ю.И. Сванте Аррениус: 1859-1927. М.: Наука, 1990. 320 с.
10. Менделеев Д.И. Основы химии. Т. 1. М.; Л.: ГХИ, 1947. 624 с.
11. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справ. Л.: Химия, 1972. 248 с.
12. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов: пер. с англ. / под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 643 с.
13. Полинг Л. Общая химия: пер. с англ. / под ред. Д.А. Франк-Каменецкого. М.: Мир, 1964. 583 с.
14. Справочник сернокислотника / под ред. К.М. Малина. М.: Химия, 1971. 744 с.
15. Аррениус С. Современная теория состава электролитических растворов: пер. с франц. СПб.: Изд. К.Л. Риккера. 1890. 60 с.
16. Справочник по электрохимии: под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия М.: Химия, 2006. 672 с.
18. Конузи В.Е., Бокрис Дж. Сольватация ионов // Некоторые проблемы современной электрохимии / под ред. Дж. Бокриса. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. С. 63-124.



19. Конуэй Б.Е. Процессы переноса и сольватации протона в растворах: В кн. Современные аспекты электрохимии / Пер с англ. М.: Мир, 1967. С. 55-169.
20. Корята И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия: пер. с чешск. / Под ред. В.С. Багоцкого. М.: Мир, 1977. 472 с.

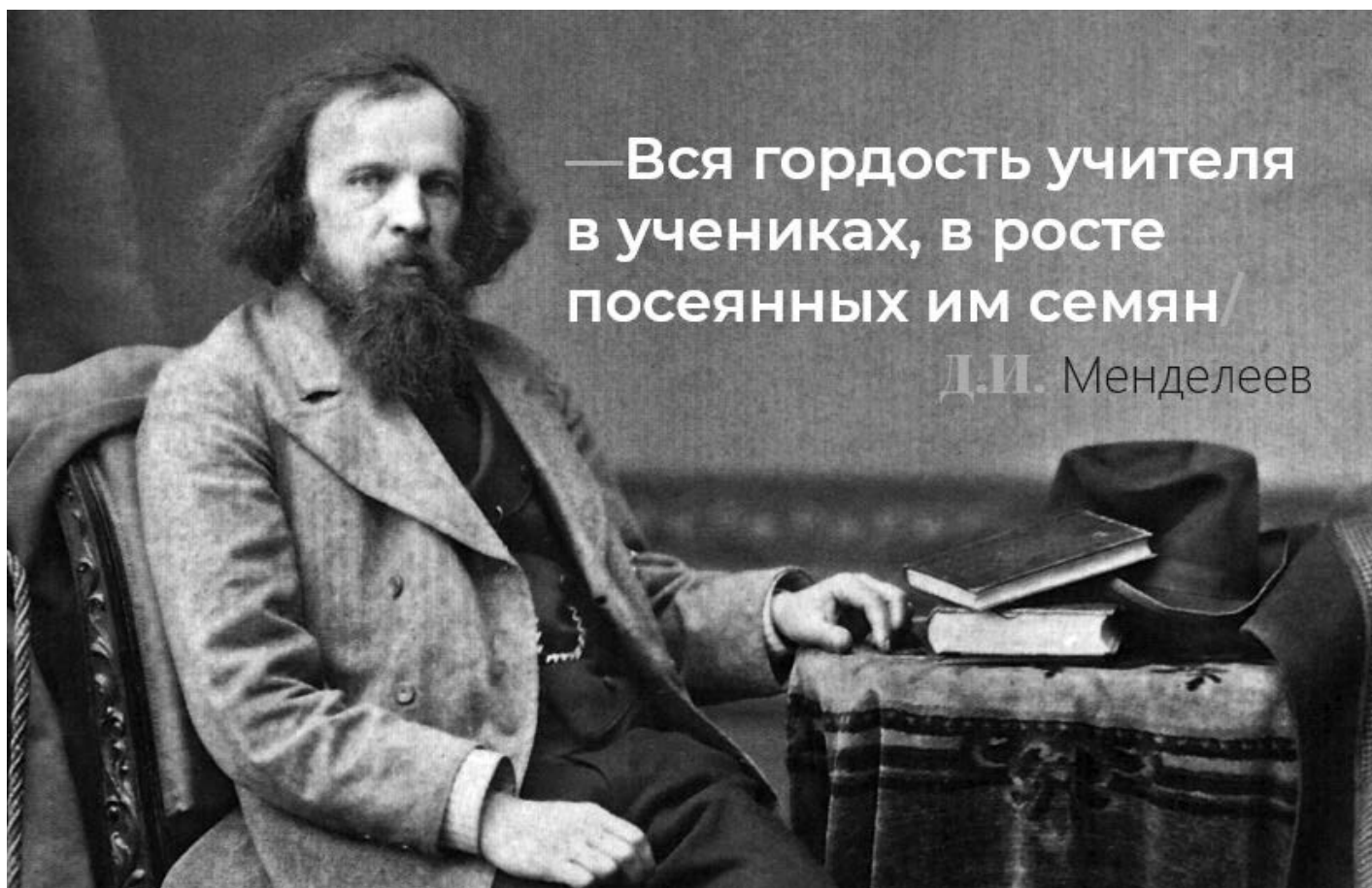
REFERENCES

1. Val'den P.I. O trudakh D.I. Mendeleyeva po voprosu o rastvorakh [On the works of D.I. Mendeleyev on solutions]. *Trudy pervogo Mendeleyevskogo s"yezda po obshchey i prikladnoy khimii, sostoyavshegosya v S.-Peterburge s 20-go po 30-ye dekabrya 1907 g.* [Proc. of the First Mendeleyev Congress on general and applied chemistry, held in St. Petersburg from 20 to 30 December 1907]. St. Petersburg, 1909, pp. 58-88.
2. Mendeleyev D.I. *Sochineniya. T.4.* [Works. Vol. 4]. Leningrad, ONTI-KHIMTEORET Publ., 1937. 560 p.
3. Mendeleyev D.I. *Rastvory* [Solutions]. Moscow, AN SSSR Publ., 1959. 1163 p.
4. Mendeleyev D.I. *Nauchnyy arkhiv. Rastvory* [Scientific Archive. Solutions]. Moscow, AN SSSR Publ., 1960. 180 p.
5. Solov'yev YU.I. *Istoriya ucheniya o rastvorakh* [History of the doctrine of solutions]. Moscow, AN SSSR Publ., 1959. 583 p.
6. Kurbatov V.YA. *Zhizn' i trudy D.I. Mendeleyeva* [Life and works of D.I. Mendelev]. Kiev, S.V. Kul'zhenko Publ., 1907. 38 p.
7. Figurovskiy N.A. *Dmitriy Ivanovich Mendeleyev: 1834-1907* [Dmitry Ivanovich Mendelev: 1834-1907]. Moscow, AN SSSR Publ., 1961. 316 p.
8. Vant-Goff YA.G. *Izbrannyye trudy po khimii* [Selected works in chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 542 p.
9. Solov'yev YU.I. *Svante Arrhenius: 1859-1927* [Svante Arrhenius: 1859-1927]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 320 p.
10. Mendeleyev D.I. *Osnovy khimii. T. 1* [Basics of Chemistry. Vol. 1]. Moscow, Leningrad, GKHI Publ., 1947. 624 p.
11. Kirgintsev A.N., Trushnikova L.N., Lavrent'yeva V.G. *Rastvorimost' neorganicheskikh veshchestv v vode* [Solubility of inorganic substances in water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 248 p.
12. Robinson R., Stoks R. *Rastvory elektrolitov* [Electrolyte solutions]. Moscow, Inostr. Literaturyry Publ., 1963. 643 p.
13. Poling L. *Obshchaya khimiya* [General Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1964. 583 p.
14. *Spravochnik sernokislotchika* [Directory of sulfuric acid]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 744 p.
15. Arrhenius S. *Sovremennaya teoriya sostava elektroliticheskikh rastvorov* [Modern theory of the composition of electrolytic solutions]. St. Petersburg, K.L. Rikera Publ., 1890. 60 p.
16. *Spravochnik po elektrokhimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 488 p.
17. Damaskin B.B., Petriy O.A., Tsirlina G.A. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 2006. 672 p.
18. Konuey V.YE., Bokris Dzh. *Nekotoryye problemy sovremennoy elektrokhimii* [Some problems of modern electrochemistry]. Moscow, Inostr. lit-ry Publ., 1958. pp. 63-124.
19. Konuey B.YE. *Sovremennyye aspekty elektrokhimii* [Modern aspects of electrochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1967. pp. 55-169.
20. Koryta I., Dvorzhak I., Bogachkova V. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1977. 472 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Демидов Александр Иванович, проф., д.х.н., научный консультант, ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА».

Alexander I. Demidov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Scientific Advisor, Publishing House Ltd OBRAKADEMNAUKA.



—Вся гордость учителя
в учениках, в росте
посеянных им семян/

Д.И. Менделеев