

**PARACHOR V ROZTOKOCH ELEKTROLYTOV  
ŠTÚDIUM POUŽITELNOSTI HAMMICK—ANDREWovej  
ROVNICE PRE STANOVENIE PARACHORU  
ANORGANICKÝCH SOLÍ VO VODNÝCH ROZTOKOCH**

MIROSLAV LIŠKA

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave\*

### Úvod

Stanovenie parachoru látok na základe experimentálne zistených hodnôt povrchového napätia a hustoty kvapalnej a plynnej fázy sa obmedzuje na prípady látok stálych, nerozkladajúcich sa pri teplotách blízkych bodu topenia. V snahe odstrániť toto obmedzenie pokúsili sa D. L. Hammick a L. W. Andrew [1] o stanovenie parachoru organických kvapalných látok z hodnôt povrchového napätia a hustoty ich roztokov v rozpúšťadlách, ktorých parachor bol známy. Títo autori zistili použiteľnosť zmiešavacieho pravidla na výpočet parachoru rozpustenej látky z parachoru roztoku pomocou vzťahu

$$P_m = (1 - x)P + xP_x, \quad (1)$$

kde  $P_m$  je parachor roztoku,  $P$  parachor rozpúšťadla,  $P_x$  parachor rozpustenej látky,  $(1 - x)$  a  $x$  sú molárne zlomky rozpúšťadla a rozpustenej látky.

Parachor roztoku  $P_m$  a priemernú molekulovú váhu zmesi  $M_m$  definovali vzťahmi

$$P_m = \frac{M_m \gamma^{1/4}}{D - d} \quad (2)$$

$$M_m = M_s(1 - x) + xM_x, \quad (3)$$

kde  $\gamma$  a  $D$  značia povrchové napätie a hustotu roztoku,  $M_s$  je molekulová váha rozpúšťadla a  $M_x$  molekulová váha rozpustenej látky.

Pri tomto spôsobe stanovenia parachoru rozpustenej látky sa zistilo:

a) v prípadoch, keď rozdiel povrchových napätí rozpúšťadla a rozpustenej látky neprevyšoval 5—6 dyn/cm, získali sa hodnoty  $P_x$  konštantné, nezávislé od koncentrácie roztoku;

b) hodnoty  $P_x$  závisia od zloženia roztoku; pre ich určenie možno však použiť lineárnu extrapoláciu na nulovú koncentráciu rozpúšťadla. Do tejto skupiny patria systémy, v ktorých rozdiel povrchových napätí čistých zložiek neprevyšuje 14,5 dyn/cm.

Uvedený spôsob stanovenia parachoru rozpustenej látky pomocou experimentálne zistených hodnôt povrchového napätia a hustoty jej roztoku sa v niektorých prípadoch osvedčil a táto skutočnosť bola podnetom pre apliká-

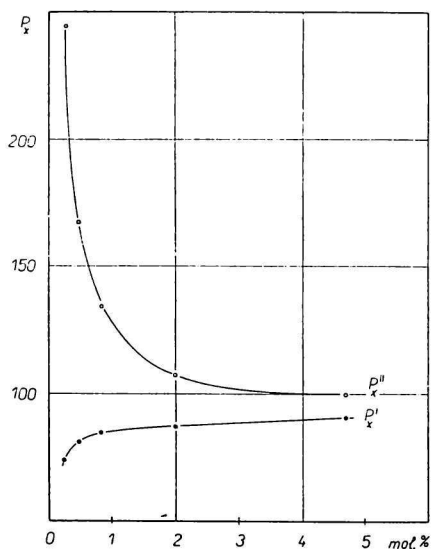
\* Terajšie pracovisko: Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhľovodíkov SVŠT, Bratislava.

ciu roztokovej metódy stanovenia parachoru aj na vodné roztoky anorganických solí. Keďže sa o tejto aplikácii uverejnil značný počet prác [2—7], ktorých výsledky a závery nie sú vo vzájomnom súlade, podrobila sa otázka použiteľnosti Hammick—Andrewovej rovnice pre anorganické soli podrobnejšiemu štúdiu.

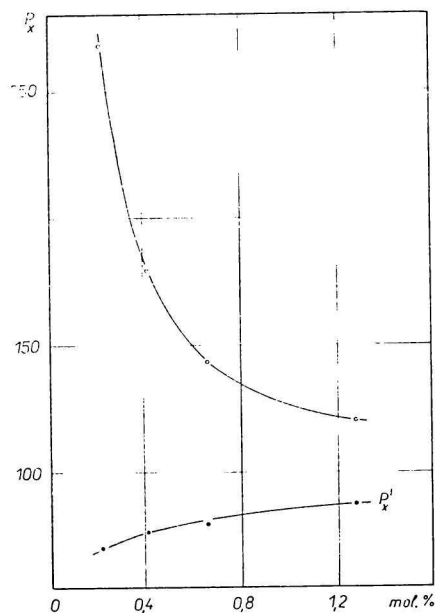
### Experimentálna časť

Pre stanovenie povrchového napätia roztoku sa použila metóda kapilárnej elevácie v úprave pre diferenčné meranie s použitím dvoch rôzne širokých kapilár spojených vo forme U-trubice [8]. Rozdiely výšok meniskov sa merali katetometrom s presnosťou odčítania 0,02 mm. Roztoky sa pripravovali navažovaním z preparátov analytickej čistoty. Takisto riedenie roztokov sa kontrolovalo pomocou váženia. Pred meraním sa roztoky filtrovali cez sklený frit S 4. Špecifické váhy roztokov  $d$  sa merali v bankových pyknometroch o obsahu 10—20 ml. Priemerná chyba stanovenia  $d$  bola  $\pm 0,02\%$ . Špecifické váhy roztokov, ako aj rozdiely výšok meniskov sa merali pri teplote  $20 \pm 0,03^\circ\text{C}$ .

Merali sa rôzne koncentrované vodné roztoky anorganických solí a príslušné hodnoty parachoru sa vypočítali podľa rovnice D. L. Hammicka a L. W. Andrewa ( $I$ ), pričom pri výpočte  $P_x^I$  sa použila hodnota parachoru vody  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 52,72$ , zodpovedajúca povrchovému napätiu vody pri  $20^\circ\text{C}$  stanovenému metódou kapilárnej elevácie; v prípade výpočtu  $P_x^{II}$  sa použila hodnota  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 52,3$  (t. j. priemerná hodnota podľa Sugdena pre teplotný interval  $0\text{—}100^\circ\text{C}$  [9]). Týmto spôsobom získané hodnoty parachoru jednotlivých solí pri rôznych koncentráciách vodných roztokov sú uvedené v tab. 1—3. Na obr. 1—4 je znázornený priebeh hodnôt  $P_x^I$  a  $P_x^{II}$  v závislosti od koncentrácie vyjadrenej v mol. %, a to pre NaBr,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  a  $\text{CaCl}_2$ .



Obr. 1. Hodnoty parachoru  $P_x$  v závislosti od koncentrácie vodného roztoku NaBr.



Obr. 2. Hodnoty parachoru  $P_x$  v závislosti od koncentrácie vodného roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Tabuľka 1

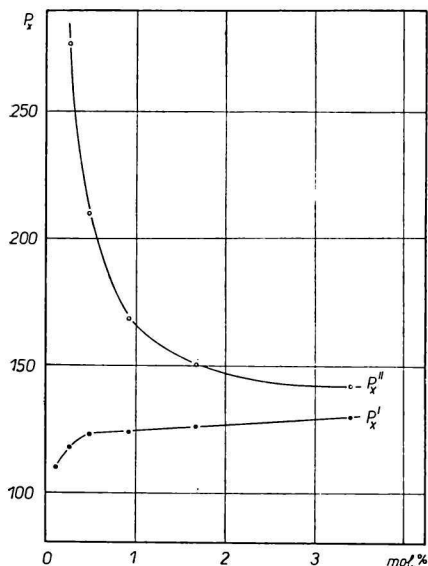
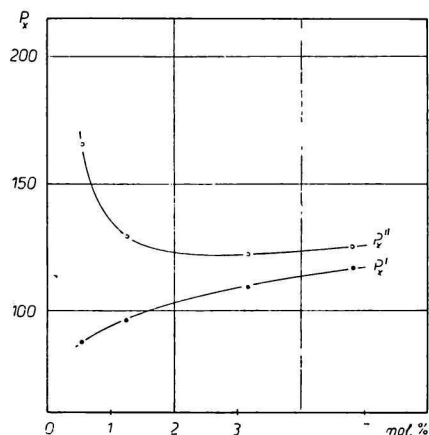
NaCl	váh. %	1,825	3,806	7,627	13,459	24,818
	$P_x^I$	66,0	61,4	70,9	73,9	79,0
	$P_x^{II}$	139,4	98,4	87,4	82,7	83,2
NaBr	váh. %	1,387	2,710	4,594	10,475	21,882
	$P_x^I$	74,1	81,2	84,8	86,9	90,9
	$P_x^{II}$	244,7	167,3	134,6	107,4	99,5
NaJ	váh. %	1,458	3,342	6,590	13,345	24,954
	$P_x^I$	110,4	112,4	115,6	116,4	119,0
	$P_x^{II}$	346,5	213,4	165,2	139,1	129,5
NaNO <sub>3</sub>	váh. %	0,463	2,206	6,701	16,090	38,355
	$P_x^I$	71,1	91,6	96,6	103,2	110,8
	$P_x^{II}$	497,4	179,5	124,2	113,5	114,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	váh. %	1,647	3,131	4,952	9,247	
	$P_x^I$	70,3	76,9	79,7	87,6	
	$P_x^{II}$	268,1	179,5	143,2	120,1	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	váh. %	1,308	3,823	7,365	9,584	11,700
	$P_x^I$	8,9	20,9	34,5	36,7	44,5
	$P_x^{II}$	195,7	83,4	66,0	60,5	63,1

Tabuľka 2

KCl	váh. %	0,512	0,886	1,779	2,854	6,263	13,962
	$P_x^I$	73,3	89,5	94,3	97,6	98,3	102,1
	$P_x^{II}$	410,6	283,9	190,2	156,8	122,6	112,8
KBr	váh. %	0,965	1,510	2,623	5,039	10,022	21,546
	$P_x^I$	100,5	109,2	112,0	114,6	116,5	120,2
	$P_x^{II}$	384,9	290,2	215,0	166,9	141,4	130,3
KJ	váh. %	2,065	3,054	5,305	8,953	13,727	25,50
	$P_x^I$	140,6	139,7	140,5	142,0	144,6	147,0
	$P_x^{II}$	324,1	262,4	209,5	181,3	169,0	158,3
KNO <sub>3</sub>	váh. %	0,654	1,457	2,621	4,957	8,685	16,459
	$P_x^I$	110,1	118,0	122,8	123,6	126,0	130,0
	$P_x^{II}$	467,6	277,0	210,3	168,9	150,8	141,9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	váh. %	1,350	2,052	3,611	3,692	7,316	
	$P_x^I$	120,3	131,4	128,6	125,9	143,7	
	$P_x^{II}$	417,6	325,3	237,2	231,8	195,1	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	váh. %	5,238	11,062	16,211	20,797	28,611	
	$P_x^I$	82,5	92,8	102,8	111,5	125,9	
	$P_x^{II}$	138,4	118,5	119,5	123,9	133,9	

Tabuľka 3

NH <sub>4</sub> Cl	váh. %	0,638	1,528	2,808	5,558	10,615
	$P_x^I$	116,4	120,6	120,5	123,4	124,1
	$P_x^{II}$	310,6	201,0	162,9	144,6	134,5
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	váh. %	2,039	6,018	13,322	24,069	32,078
	$P_x^I$	147,1	150,2	152,1	154,4	155,6
	$P_x^{II}$	236,8	179,3	164,2	160,3	159,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	váh. %	1,175	2,950	7,119	13,687	22,125
	$P_x^I$	179,7	184,1	187,1	197,9	210,2
	$P_x^{II}$	439,2	285,4	227,3	217,3	221,1
CaCl <sub>2</sub>	váh. %	3,222	7,209	16,652	23,709	
	$P_x^I$	87,4	96,3	109,5	117,0	
	$P_x^{II}$	165,6	129,3	122,3	125,4	
MgCl <sub>2</sub>	váh. %	1,869	4,545	10,256	13,222	16,665
	$P_x^I$	78,0	87,4	95,0	98,9	102,9
	$P_x^{II}$	195,0	134,4	114,4	113,5	114,1
BaCl <sub>2</sub>	váh. %	2,040	4,000	5,881	12,724	23,804
	$P_x^I$	105,7	103,1	107,9	116,4	149,0
	$P_x^{II}$	339,3	220,0	186,0	149,3	163,5

Obr. 3. Hodnoty parachoru  $P_x$  v závislosti od koncentrácie vodného roztoku KNO<sub>3</sub>.Obr. 4. Hodnoty parachoru  $P_x$  v závislosti od koncentrácie vodného roztoku CaCl<sub>2</sub>.

Na základe uvedeného experimentálneho materiálu možno konštatovať:

a) Hodnoty  $P_x$  závisia od koncentrácie roztoku; závislosť  $P_x$  od koncentrácie nie je lineárna a nedovoľuje extrapoláciu na nulovú koncentráciu rozpúšťadla.

b) Hodnota parachoru rozpúšťadla podstatne ovplyvňuje hodnotu vypočítaného parachoru rozpustenej látky, ako aj charakter priebehu závislosti  $P_x$  od koncentrácie roztoku. Vzhľadom na závislosť parachoru vody od teploty sú aj hodnoty  $P_x$  anorganických solí stanovené z vodných roztokov závislé od teploty.

## Diskusia

Pri aplikácii Hammickovej a Andrewovej rovnice veľmi dôležitou je číselná hodnota parachoru vody použitá pre výpočet  $P_x$  vo vzťahu (1). Jedným z dôvodov neporovnateľnosti výsledkov rozličných autorov, ktorí rovnicu (1) aplikovali na vodné roztoky anorganických solí, je rozdiel v použitých hodnotách parachoru vody. Pritom treba vziať do úvahy, že už pri stanovení povrchového napätia roztokov poskytujú rozličné experimentálne metódy pomerne odlišné výsledky [10]. Je preto plne zdôvodnenou požiadavka, aby aj hodnota parachoru vody vo vzťahu (1) zodpovedala použitej experimentálnej metóde stanovenia  $P_m$ , resp. povrchového napätia roztoku. Použitie Sugdenovej hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 52,3$ , ktorá je priemernou hodnotou pre teplotný interval 0—100 °C a ktorá zodpovedá jedinej z viacerých možných metód stanovenia  $\gamma$ , nemá všeobecnú oprávnenosť a musí viesť k nezrovnalostiam pri použití rozličných experimentálnych metód stanovenia povrchového napätia roztoku.

Pri voľbe hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  treba rešpektovať teplotu meraných roztokov, keďže parachor vody nie je od teploty nezávislý (napríklad pri metóde kapilárnej elevácie  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{15^\circ} = 52,80$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{30^\circ} = 52,56$ ). Aj z tohto dôvodu nie je oprávnené použitie konštantnej hodnoty parachoru vody pri rôznych teplotách skúmaných roztokov. Ako je zrejmé z tab. 1—3 a obr. 1—4, rozdielne hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  v rovnici (1) nielen podstatne ovplyvňujú číselné hodnoty  $P_x$ , ale sú aj smerodajné pre charakter priebehu závislosti  $P_x$  od koncentrácie roztoku. Pri hodnotách  $P_x^I$  ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 52,72$ ) pozorujeme vzrast a v prípade  $P_x^{II}$  ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 52,30$ ) pokles hodnôt parachoru rozpustenej látky s koncentráciou roztoku.

Vplyv hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  na charakter zmeny  $P_x$  pri zmene zloženia systému je zrejmy z podrobnejšieho rozboru rovnice (1):

$$P_x = (P_m - P_{\text{H}_2\text{O}} + xP_{\text{H}_2\text{O}})x^{-1}$$

$$\frac{dP_x}{dx} = \left( \frac{dP_m}{dx} x + P_{\text{H}_2\text{O}} - P_m \right) x^{-2}$$

Keďže  $x > 0$  a pri vodných roztokoch anorganických solí aj  $\frac{dP_m}{dx} > 0$ , potom  $\frac{dP_x}{dx} \gtrless 0$ , keď aj  $\frac{dP_m}{dx} x + P_{\text{H}_2\text{O}} - P_m \gtrless 0$ , to znamená, že v danom

prípade zmena  $P_x$  s koncentráciou rozpustenej soli je kladná alebo záporná (alebo nulová) podľa veľkosti hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  dosadenej do vzťahu (1).

Treba zdôrazniť, že sa pri uvedenom rozbere neuvažovala eventualita  $\frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} \neq 0$ , pretože roztoková Hammickova a Andrewova metóda predpokladá nezávislosť hodnoty parachoru rozpúšťadla od zloženia systému. Pri použití vody ako rozpúšťadla je však predpoklad konštantnosti hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  sporný, najmä ak uvažíme vplyv zloženia roztoku na hydratáciu a tým aj na polymerizačný stupeň vody.

Vplyv teploty roztoku, resp. hodnoty  $P'_{\text{H}_2\text{O}}$  pri výpočte  $P_x$  je znázornený v tab. 4, kde sa porovnávajú hodnoty  $P_x^{\text{I}}$  a  $P_x^{\text{II}}$  vodných roztokov NaCl a  $\text{KNO}_3$

Tabuľka 4

7,627 váh. % NaCl			8,685 váh. % $\text{KNO}_3$		
$t$ °C	$P_x^{\text{I}}$	$P_x^{\text{II}}$	$t$ °C	$P_x^{\text{I}}$	$P_x^{\text{II}}$
20	70,9	87,4	20	126,0	150,8
25	72,1	85,1	25	128,3	147,8
30	72,9	83,1	30	128,6	143,9

pri 20 °C, 25 °C a 30 °C. Pri výpočte  $P_x^{\text{I}}$  sa použili hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 52,72$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{25} = 52,63$  a  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{30} = 52,56$ . Pri výpočte  $P_x^{\text{II}}$  sa použila hodnota  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 52,30$  rovnaká pre všetky tri teploty.

Pre diskutovanú použiteľnosť Hammickovej a Andrewovej rovnice ostáva bez významu teoreticky nedostatočne zdôvodnená modifikácia tejto rovnice J. V. Lakhani a R. P. Darogom [3] v tvare

$$P_m = P(1 - x) + \frac{xP_x}{2} \quad (4)$$

Menovaní autori pracovali pri 30 °C metódou kapilárnej elevácie a pri výpočte  $P_x$  použili hodnotu  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 54$ . Tvrdenie, že vypočítané hodnoty  $P_x$  pri koncentráciách roztokov prevyšujúcich 0,009 gmól/100 g nezávisia od koncentrácie, je v rozpore s experimentálnym materiálom uvedených prác. Prekvapuje záporná hodnota parachoru  $\text{KClO}_4$  vypočítaná na základe experimentálnych údajov autorov (pri použití  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 54$ ). Ak uvažíme pracovnú teplotu 30 °C, musíme na základe hodnoty  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{30} = 54$  predpokladať povrchové napätie vody  $\gamma^{30} = 79$  dyn/cm, t. j. hodnotu príliš vysokú v porovnaní s experimentálne stanoveným povrchovým napätím vody metódou kapilárnej elevácie pri 30 °C (71,2 dyn/cm). Uvedené práce treba hodnotiť ako nespolehlivé a ich závery ako nevierohodné.

O rovnici D. L. Hammicka a L. W. Andrewa v tvare

$$\frac{M\gamma^{1/4}}{d} = \frac{M_1\gamma_1^{1/4}}{d_1} x_1 + \frac{M_2\gamma_2^{1/4}}{d_2} x_2$$

možno vo všeobecnosti povedať, že je to určitá forma definície parachoru zmesi (priemerného parachoru), ktorá súčasne predstavuje postulát pre vzťah medzi povrchovým napätím roztoku  $\gamma$ , povrchovým napätím rozpustenej látky  $\gamma_1$  a rozpúšťadla  $\gamma_2$ . Tento postulát má tvar

$$\gamma^{1/4} = \frac{\gamma_1^{1/4}x_1M_1d_2 + \gamma_2^{1/4}x_2M_2d_1}{x_1M_1d_2 + x_2M_2d_1} = \gamma_1^{1/4}v_1 + \gamma_2^{1/4}v_2, \quad (5)$$

kde  $v_1$  a  $v_2$  sú objemové podiely rozpustenej látky a rozpúšťadla. Teoretické zdôvodnenie tohto postulátu pre vodné roztoky anorganických solí by predpokladalo odvodenie vzťahu medzi  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  a  $\gamma_2$ , ako aj znalosť hodnôt povrchového napätia soli v tuhej fáze.

Hammick—Andrewova rovnica je empirická a má obmedzenú platnosť; je použiteľná len v určitých prípadoch zmesí organických kvapalín. Pre vzťah medzi  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  a  $\gamma_2$  pri zmesiach organických kvapalín je známy rad rovníc, takisto empirických, ktoré sú v evidentnom rozpore s rovnicou D. L. Hammicka a L. W. Andrewa a ktoré vyhovujú tiež len v určitých prípadoch [11—14].

Je potrebné zdôrazniť skutočnosť, na ktorú sa nebral zreteľ ani v jednej z prác aplikujúcich rovnicu (I) na vodné roztoky anorganických solí: už autori rovnice (I) konštatujú anomálie pri použití vody ako rozpúšťadla pre organické látky; tým väčšie anomálie možno očakávať pri vodných roztokoch anorganických solí ako typicky iónových zlúčenín. V tomto prípade sú pomery okrem iného komplikované elektrolytickou disociáciou solí, hydrataciou jednotlivých iónov, závislosťou hydratacie od koncentrácie roztoku, vplyvom polymerizačného stupňa vody a jeho závislosťou od koncentrácie roztoku.

Hammickov a Andrewov predpoklad, že príčinou experimentálne zistených odchýlok od vzťahu (I) je adsorpcia v povrchu, zvyrazní sa najmä v prípade vodných roztokov elektrolytov, kde v dôsledku negatívnej adsorpcie v povrchu možno predpokladať, že vlastný povrch systému je tvorený čistou vodou [15—18]. V tejto súvislosti je pozoruhodným zistenie G. Jonesa a W. A. Raya [19], že povrchové napätie veľmi zriedených vodných roztokov niektorých anorganických solí ( $10^{-4}$  M) so stúpajúcou koncentráciou klesá, takže v tomto prípade nastáva pozitívna adsorpcia a tieto soli (LiF, CsNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub> a i.) treba považovať v príslušnej koncentračnej oblasti za povrchovo aktívne.

Hodnoty  $P_x$  vypočítané pre vodné roztoky anorganických solí pomocou vzťahu (I) závisia od koncentrácie a označenie priemernej hodnoty  $P_x$  z koncentračnej oblasti, v ktorej táto závislosť má lineárny charakter (resp. v ktorej závislosť  $P_x$  od koncentrácie je minimálna), ako parachor rozpustenej látky

má charakter neodôvodnenej ľubovôle; neštandardnosť a nesúmeriteľnosť experimentálnych podmienok odporuje koncepcii Sugdenovho parachoru (viazanej na jednozložkovosť sústavy), ktorým sa porovnávajú hodnoty molárnych objemov látok za štandardného povrchového napätia, t. j. v určitom slova zmysle v korešpondujúcich stavoch.

Záverom rozboru Hammickovej a Andrewovej rovnice a diskusie jej použiteľnosti pre vodné roztoky anorganických solí možno konštatovať, že aplikácia tohto vzťahu v danom prípade nie je oprávnená a v tomto zmysle treba zamietnuť výsledky a závery príslušných prác.

### Súhrn

Roztokovou metódou D. L. Hammicka a L. W. Andrewa sa stanovili hodnoty parachoru  $P_x$  18 anorganických solí vo vodných roztokoch pri rôznych koncentráciách a zistilo sa, že získané hodnoty  $P_x$  závisia od koncentrácie roztoku. Táto závislosť nie je lineárna a nedovoľuje extrapoláciu hodnôt parachoru na nulovú koncentráciu rozpúšťadla.

Pri výpočte použitá hodnota parachoru rozpúšťadla podstatne ovplyvňuje číselnú hodnotu  $P_x$ , ako aj charakter priebehu závislosti  $P_x$  od zloženia roztoku. Vzhľadom na závislosť parachoru vody od teploty sú aj hodnoty parachoru solí stanovené z vodných roztokov závislé od teploty. Na základe rozboru Hammick—Andrewovej rovnice sa konštatuje, že táto rovnica predstavuje teoreticky nezdôvodnený postulát pre vzťah medzi povrchovým napätím roztoku, rozpúšťadla a rozpustenej látky a že aplikácia Hammick—Andrewovej rovnice na vodné roztoky anorganických solí nie je prípustná.

### ПАРАХОР В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИЗУЧЕНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ УРАВНЕНИЯ ХАММИКА—ЭНДРЮ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАХОРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

МИРОСЛАВ ЛИШКА

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе

Методом Хаммика—Эндрю определялись величины паратора  $P_x$  18 неорганических солей в водных растворах при различных концентрациях раствора. Эта зависимость не линейна и не позволяет экстраполицию значений паратора до концентрации растворителя равной нулю.

Значения паратора растворителя применяемые при расчетах оказывают существенное влияние на численное значение  $P_x$  а также на характер хода зависимости  $P_x$  от состава раствора. Ввиду зависимости паратора воды от температуры, паратор солей определенный в водных растворах также оказывается зависящим от темпера-



туры. На основании анализа уравнения Хаммика—Эндрю констатируется, что это уравнение представляет собой теоретически необоснованный постулат для соотношения между поверхностным натяжением раствора, растворителя и растворенного вещества. Поэтому уравнение Хаммика—Эндрю для водных растворов неорганических солей неприменимо.

Поступило в редакцию 16. 7 1962 г.

PARACHOR IN LÖSUNGEN VON ELEKTROLYTEN  
STUDIUM DER ANWENDBARKEIT  
DER HAMMICK—ANDREWSCHEN GLEICHUNG  
FÜR DIE BESTIMMUNG DES PARACHORS  
VON ANORGANISCHEN SALZEN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

MIROSLAV LIŠKA

ČSAV, Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie  
der Wissenschaften in Bratislava

Mit Hilfe der Lösungsmethode von D. L. Hammick und L. W. Andrew wurden die Werte des Parachors  $P_x$  von 18 anorganischen Salzen in wässrigen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und dabei festgestellt, dass die erhaltenen Werte des  $P_x$  von der Konzentration der Lösung abhängig sind. Diese Abhängigkeit ist keine lineare und gestattet nicht die Extrapolation der Werte des Parachors auf die Null-Konzentration des Lösungsmittels.

Bei der Berechnung beeinflusst der verwendete Wert des Parachors des Lösungsmittels wesentlich den numerischen Wert des  $P_x$ , ebenso auch den Charakter des Verlaufs der Abhängigkeit des  $P_x$  von der Zusammensetzung der Lösung. Im Hinblick auf die Abhängigkeit des Parachors des Wassers von der Temperatur sind auch die aus wässrigen Lösungen ermittelten Werte des Parachors der Salze von der Temperatur abhängig. Auf der Grundlage einer Analyse der Hammick—Andrewschen Gleichung wird konstatiert, dass diese Gleichung ein theoretisch unbegründetes Postulat für die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung der Lösung, des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes darstellt, und dass die Applikation der Hammick—Andrewschen Gleichung auf wässrige Lösungen anorganischer Salze nicht zulässig ist.

In die Redaktion eingelangt den 16. 7. 1962

LITERATÚRA

1. Hammick D. L., Andrew L. W., J. Chem. Soc. 1929, 754. — 2. Ray S. K., J. Indian Chem. Soc. 15, 43 (1938). — 3. Lakhani J. V., Daroga R. P., J. Indian Chem. Soc. 15, 37, 519, 604 (1938). — 4. Bhagwat W. V., Toshniwal P. M., J. Indian Chem. Soc. 19, 149, 192, 225 (1942). — 5. Bhagwat M. V., Moghe V. A., Toshniwal P. M., J. Indian Chem. Soc. 21, 53, 61 (1944). — 6. Bhagwat M. V., Ramaih S., Shukla S. O., Kaveeshwar S. N., J. Indian Chem. Soc. 26, 39 (1949). — 7. Bhagwat M. V., Shukla R. P., Gupta M. M., J. Indian Chem. Soc. 29, 701 (1952). — 8. Liška M., Kandidátska dizertačná práca, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava 1962. — 9. Sugden S., *The Parachor and Valency*, London 1930, 169. — 10. Freundlich H., *Kapillarchemie*, Leipzig 1930, 30.

11. Stakhorskij K. M., *Z. Elektrochem.* *34*, 111 (1928); *35*, 185 (1929). — 12. Partington J. R., *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, London—New York—Toronto 1955, 200. — 13. Whatmough W. H., *Z. phys. Chem.* *39*, 129 (1902). — 14. Puchalik M., *Acta Phys. Pol.* *14*, 379 (1955). — 15. Goard J., *J. Chem. Soc.* *1925*, 2451. — 16. Harkins W. D., Mc Laughlin H. M., *J. Am. Chem. Soc.* *47*, 2083 (1925). — 17. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* *39*, 1848 (1919). — 18. Harkins W. D., Gilbert E. C., *J. Am. Chem. Soc.* *48*, 604 (1926). — 19. Jones G., Ray W. A., *J. Am. Chem. Soc.* *63*, 288 (1941).

Do redakcie došlo 16. 7. 1962

*Adresa autora:*

*RNDr. inž. Miroslav Liška, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*