

С. З. РОГИНСКИЙ, член-корреспондент Академии Наук СССР
и В. Е. ТАРТАКОВСКАЯ

**ИЗУЧЕНИЕ МЕЖСОЛЬВАТНОГО ОБМЕНА БРОМ-ИОНА В РАЗНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Благодаря применению радиоактивных галогенов в качестве индикаторов при исследовании осаждения галоидных солей серебра из смешанных спирто-водных растворов, удалось обнаружить неодинаковую легкость выделения галоген-иона, находившегося до смешения в индивидуальном водном или индивидуальном спиртовом растворе⁽¹⁾.

Этот эффект наблюдался для щелочных солей хлора, брома и иода и проявлялся в неодинаковой активности осадков, получавшихся при последовательном осаждении нескольких равных порций галоген-иона азотнокислым серебром. Эффект этот имеет чисто кинетический характер и исчезает при длительном нагревании смеси перед осаждением и при действии катализатора [кислоты ⁽¹⁻³⁾].

Для объяснения открытого явления приходится предположить, что микроскопическое смешение и равномерное распределение аниона происходит не сразу и может очень сильно отставать от макроскопического. В силу этого галоген-ионы, находившиеся в чистом спирте и в чистой воде и после смешения сохраняют некоторое время различные сольватные оболочки. Это различие исчезает путем межсольватного обмена, ускоряющегося при повышении температуры и при введении катализатора.

Сохранение в растворе ионов с разными сольватными оболочками проявляется при воздействии реагентов, способных в разных направлениях или с разной скоростью реагировать с водными и спиртовыми сольватами.

Таким образом, для появления эффекта необходимо: 1) наличие запаздывания в равномерном распределении растворенного вещества между сольватами (медленность межсольватного обмена) и 2) наличие веществ, по разному реагирующих с сольватами ионов 2 типов.

Если это толкование правильно, то более детальное изучение открытого эффекта может сыграть существенную роль в выяснении строения растворов и характера процессов, протекающих в смешанных растворах. Для этой цели было изучено осаждение бром-иона из ряда смешанных растворов, показавшее, что запаздывание межсольватного обмена отнюдь не является специфической особенностью спирто-водных растворов, а наблюдается также и у ряда других систем. Подбор растворителей ограничивался требованием хорошей растворимости галоидных солей.

Экспериментальная часть. Как и в прежних работах по межсольватному обмену ⁽²⁾ методика эксперимента сводилась к следующему:

1) готовились две навески галоидной соли, одна не содержащая радиоактивный изотоп, другая с содержанием последнего ⁽¹⁾; 2) каждая из навесок растворялась в соответствующем растворителе (являющемся составным компонентом изучаемой системы); 3) бралось четыре порции раствора азотнокислого серебра определенной концентрации, раствор слегка подкислялся азотной кислотой; количество серебра, заключавшегося во всех порциях, было эквивалентно суммарному содержанию галоида в растворе; 4) производился ряд последовательных осаждений; осадки быстро отфильтровывались, промывались водой, сушились, покрывались защитным слоем коллодия; после этого при помощи счетчика Гейгера определялось относительное содержание в них радиоактивного галогена.

Таким методом было исследовано 12 двойных растворителей (см. табл. 4).

Мы изучили далее влияние влажности спирта, применяя для этой цели его препараты с содержанием воды от 0 до 60%. Эффект полностью исчезает при наличии в исходном спирте 40% воды.

Таблица 4
NaBr осаждается из смешанного растворителя

Смешанный растворитель	Различие в активности осадков	Примечание
Этил. спирт—вода	+	Во всех случаях смешивались растворы солей, близкие к насыщению
Ацетон—вода	+	
Глицерин—вода	+	
Глицерин—ацетон	+	
Метил. спирт—вода	+	
Этил. спирт—бутил. спирт	—	
Этил. спирт—амил. спирт	—	
Этил. спирт—метил. спиртий	—	
Этил. спирт—глицерин	—	
Этил. спирт—ацетон	—	
Метил. спирт—бутил. спирт	—	
Амил. спирт—метил. спирт	—	
Метил. спирт—ацетон	—	

Как видно из табл. 4, эффект запаздывания в межсольватном обмене наблюдается для систем: 1) спирт—вода, 2) ацетон—вода, 3) глицерин—вода, 4) глицерин—ацетон, 5) метиловый спирт—вода. Не дают эффекта смеси членов одного гомологического ряда, а также этиловый спирт с ацетоном, метиловый спирт с ацетоном и этиловый спирт с глицерином.

Как правило, опыты проводились с высококонцентрированными растворами. Только система этиловый спирт—вода была изучена при различных вариациях концентраций соли (NaBr) и осадителя (AgNO₃).

Неравенство активностей последовательно выделяемых осадков сохраняется при значительных вариациях концентраций осадителя (AgNO₃), от 30 до 7%, и при переходе к спиртовым растворам этой же соли. Такие положительные результаты и в случае осаждения 0.1 N раствором Hg₂⁺⁺ ионов. Порядок снижения активности наиболее активного осадка к наименее активному во всех случаях оставался одним и тем же, изме-

⁽¹⁾ В этой, как и во всех предыдущих работах, нейтронное облучение препаратов производилось в Государственном радиевом институте, любезно предоставившем нам эту возможность.

няясь в зависимости от условий опыта от 5 до 1.5. Во всех случаях в первых осадках при осаждении галогидной соли (AgBr , Hg_2Br_2) преобладает бром, введенный перед смешением в водный раствор, а в последних спиртовый бром.

Такое же преобладание водного бром-иона в осадках наблюдается и для водно-глицериновых и водно-ацетоновых смесей и смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$. В смесях глицерина с ацетоном первым выделяется глицериновый бром, а в смесях $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ водный бром.

При замене абсолютного этилового спирта в качестве одного из исходных растворителей водным спиртом неравенство активностей осадков сохраняется вплоть до содержания примерно 40% воды в спирте. При большем содержании воды эффект исчезает.

Эти данные и ряд других кинетических наблюдений над величиной и устойчивостью эффекта говорит в пользу представления о существовании в условиях установившегося макроскопического равновесия в смешанных растворах сольватов, содержащих в оболочке, непосредственно окружающей ион, молекул одного лишь из растворителей.

Мы склонны думать, что такое же строение сольватов имеет место и для некоторых смешанных растворителей, не давших интересующей нас аномалии при осаждении Ag^+ ионом, но что в этих случаях различие в скоростях осаждения AgBr недостаточно значительно.

Прорезюмируем наши сведения о новом эффекте, установленном на устойчивости индивидуальных сольватов в растворе: 1) эффект имеет место для всех трех изучавшихся галоген-ионов Cl^- , Br^- и I^- ; 2) в пяти смешанных растворителях (см. табл. 1); 3) в качестве реагентов оказались эффективными Ag^+ Hg_2^{++} ион; 4) эффект имеет чисто кинетический характер при длительном хранении (больше суток) перед осаждением, исчезает уже при комнатной температуре; 5) повышение температуры и добавление кислот в раствор уменьшает длительность сохранения способности раствора к преимущественному выделению ионов определенного происхождения; 6) последовательность выделения галоген-ионов определенного происхождения всегда одна и та же.

На основании вышеизложенного можно считать установленным, что длительность сохранения индивидуальных сольватов в смешанных растворителях и медленность межсольватного обмена не являются специфическим свойством сольватов галоген-ионов в водно-спиртовых растворах и обнаруживаются в ряде других систем.

Ближайшими экспериментальными задачами является выяснение возможности существования таких устойчивых сольватов для катионов и выяснение возможности запаздывания в установлении физических констант раствора при смешении.

Теории явления будет посвящена специальная публикация.

Ленинградский институт химической физики
Научно-исследовательский институт лаков и красок

Поступило
28 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Журн. физ. химии, 9, 2 (1937). ² Успехи химии, 7, 1503 (1938). ³ Acta Physicochimica 6, № 3 (1937).