

Э. Б. ШТЕРНИНА

## ПОПЫТКА РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 13 II 1948)

Система  $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  представляет часть системы  $\text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ , изученной нами в области небольших концентраций поваренной соли<sup>(1)</sup>. Исследования растворимости кальцита и гипса в условиях, приближающихся к природным, имеют не только практический, но и теоретический интерес с точки зрения изучения поведения малорастворимых солей в присутствии хорошо растворимых.

Гипс брался природный (Узбекская ССР, Караул-Хана), бесцветный и прозрачный. Анализ показал содержание кальция, сульфата и воды, близкое к теоретическому. Магний и хлор отсутствуют. Химически чистая поваренная соль подвергалась перекристаллизации из раствора, в который пропускался хлористый водород. Вода применялась так называемая электролитная, дважды перегнанная через кварцевый холодильник. Применявшаяся экспериментальная методика описана в<sup>(1)</sup>.

Анализ твердой фазы, произведенный в кристаллохимической лаборатории ИОНХ, неизменно отвечал гипсу, что подтверждает данные Форе<sup>(2)</sup>. Двуокись углерода почти не оказывает влияния на растворимость гипса в воде и в растворах поваренной соли, поэтому в дальнейшем изложении на ее присутствие не будет обращать внимание.

Применение теории активности и уравнений Дебая и Хюккеля позволяет в некоторых случаях, исходя из небольшого числа экспериментальных данных, рассчитать диаграмму растворимости сложной системы. Известно<sup>(3)</sup>, что активность связана с концентрацией простым отношением

$$a = fx, \quad (1)$$

где  $a$  — активность,  $f$  — коэффициент активности и  $x$  — концентрация, выраженная в долях моля. Активность может быть получена экстраполяцией экспериментальных данных по растворимости гипса в чистой воде и в разбавленных солевых растворах до нулевой концентрации раствора.

Полученные нами экспериментальные данные по растворимости гипса в водных растворах поваренной соли и двуокиси углерода при 25° представлены в табл. 1. Они в общем близки к данным других авторов<sup>(4)</sup>, полученным при 26° и без двуокиси углерода, так как температурный коэффициент растворимости гипса и поваренной соли небольшой, а двуокись углерода почти не изменяет растворимости гипса. Из этих данных легко может быть получен коэффициент активности сульфата кальция в его насыщенных растворах по уравнению (1). Коэффициент активности можно рассчитать по уравнению Дебая и Хюккеля<sup>(5)</sup>, которое после подстановки числовых значений

Сравнение рассчитанных данных по растворимости  
(все данные относятся к 1 л

Моли NaCl	Коэффициент активности CaSO <sub>4</sub>		CaSO <sub>4</sub> , г		Моли MgCl <sub>2</sub>	Коэффициент активности CaSO <sub>4</sub>		CaSO <sub>4</sub> , г		Моли NaNO <sub>3</sub>	Коэффициент активности CaSO <sub>4</sub>	
	эксп.	рассч.	эксп.	рассч.		эксп.	рассч.	эксп.	рассч.		эксп.	рассч.
0,339	0,192	(0,202)	4,31	(4,12)	0,207	0,130	(0,141)	5,68	(5,23)	0,588	0,129	(0,140)
0,600	—	0,158	—	—	0,490	0,098	0,098	7,59	7,61	1,176	0,099	0,100
0,856	0,138	0,139	6,00	6,02	0,900	0,085	0,086	8,60	8,55	2,353	0,079	0,079
1,473	0,121	0,119	6,87	7,00	1,275	0,086	0,086	8,62	8,69	3,529	0,073	0,074
2,051	0,115	0,114	7,22	7,28	1,700	0,091	0,090	8,06	8,16	5,293	—	0,076
2,374	0,114	0,114	7,24	7,27	—	—	—	—	—	7,059	0,081	0,082
2,603	0,114	0,115	7,23	7,21	—	—	—	—	—	7,705	0,086	0,085
2,877	0,115	0,116	7,16	7,14	—	—	—	—	—	—	—	—
3,092	0,117	0,117	7,06	7,08	—	—	—	—	—	—	—	—
3,961	0,123	0,123	6,65	6,70	—	—	—	—	—	—	—	—
4,850	0,133	0,133	6,10	6,18	—	—	—	—	—	—	—	—
5,427	0,140	0,140	5,82	5,83	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Экспериментальные данные по растворимости в системе CaSO<sub>4</sub>—NaCl—H<sub>2</sub>O взяты у различных авторов (\*).

постоянных принимает следующий вид для 2, 2-валентного электролита при 25°:

$$-\log f = \frac{0,3601 \times 4 \sqrt{\sum c_i z_i^2}}{1 + 0,2325 b \sqrt{\sum c_i z_i^2}} \quad (2)$$

Все отклонения от этого уравнения, неизбежные при значительных концентрациях и отражающие индивидуальное поведение ионов, должны сказаться на величине  $b$ , которая в этих условиях, очевидно, будет меняться с концентрацией раствора. Действительно, начиная с некоторой концентрации поваренной соли (примерно 3—4%), зависимость среднего эффективного диаметра ионов  $b$  от ионной силы в растворах системы CaSO<sub>4</sub>—NaCl—H<sub>2</sub>O, насыщенных гипсом, может быть выражена прямой линией:

$$b = 3,55 + 0,22 \sum c_i z_i^2 \quad (3)$$

Метод расчета коэффициентов активности и растворимости по уравнениям (2) и (1), при допущении линейного возрастания среднего эффективного диаметра ионов в растворе с концентрацией, проверен на других системах, содержащих гипс в качестве малорастворимой соли, насыщающей раствор, и переменные концентрации прибавленной хорошо растворимой соли, не имеющей общих ионов с сульфатом кальция и не образующей с ним химического соединения. При этом получены следующие эмпирические уравнения для величины  $b$ .

Система

Уравнение прямой

$$\text{CaSO}_4\text{—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O} \quad b = 3,25 + 0,13 \sum c_i z_i^2 \quad (4)$$

$$\text{CaSO}_4\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O} \quad b = 3,16 + 0,10 \sum c_i z_i^2 \quad (5)$$

$$\text{CaSO}_4\text{—Mg(NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O} \quad b = 3,20 + 0,025 \sum c_i z_i^2 \quad (6)$$

$$\text{CaSO}_4\text{—NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O} \quad b = 3,10 + 0,072 \sum c_i z_i^2 \quad (7)$$

Значения первых членов этих уравнений лежат в пределах 3,10—3,55. Средний эффективный диаметр ионов сульфата кальция, полученный из кристаллографических радиусов, равняется 3,11 Å (\*). Довольно правдоподобно приписать этому первому члену значение среднего

Таблица 1

гипса в водных растворах солей с экспериментальными растворами к 25°) \*

CaSO <sub>4</sub> , г		Моли Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Коэффициент активности CaSO <sub>4</sub>		CaSO <sub>4</sub> , г		Моли NH <sub>4</sub> Cl	Коэффициент активности CaSO <sub>4</sub>		CaSO <sub>4</sub> , г	
эксп.	расч.		эксп.	расч.	эксп.	расч.		эксп.	расч.	эксп.	расч.
5,50	(5,10)	0,337	0,095	(0,103)	7,88	—	1,122	0,092	(0,098)	8,00	(7,54)
7,10	7,10	0,674	0,075	0,073	9,92	10,26	1,495	0,085	0,086	8,50	8,49
8,79	8,87	1,348	0,055	0,55	13,24	13,33	1,869	0,079	0,078	9,10	9,32
9,28	9,27	2,022	0,051	0,049	14,00	14,74	2,804	0,068	0,0685	10,30	10,38
—	8,72	2,697	0,047	0,047	14,68	14,97	3,739	0,063	0,065	10,85	10,66
7,89	7,80	3,465	0,045	0,0468	15,04	14,59	4,673	—	0,0637	—	10,67
7,24	7,39	4,01	—	0,0473	—	13,61	5,608	0,065	0,0641	10,10	10,33
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Э. Б. Штерниной и Е. В. Фроловой. Растворимость гипса в растворах других солей

эффективного диаметра ионов сульфата кальция. Чтобы разобраться в возможном физическом значении второго члена, мы рассуждаем следующим образом.

Все исследуемые растворы представляют совокупность двух факторов: насыщенного раствора гипса и раствора прибавленной хорошо растворимой соли переменной концентрации — от нуля до насыщения. Уравнения (3)—(7) состоят из двух слагаемых, из которых первое относится к гипсу и должно оставаться постоянным. Если предположить, что второе слагаемое относится к прибавленной соли, то по аналогии оно должно выражать средний эффективный диаметр ионов прибавленной соли в насыщенном растворе этой соли. Допустим, что имеется раствор, насыщенный одновременно гипсом и поваренной солью. Для такого раствора, если сделанное предположение справедливо, уравнение (3) должно принять вид:

$$b = 3,11 + 2,79 \sum c_i z_i^2,$$

где 2,79 — средний кристаллографический диаметр ионов натрия и хлора. В действительности же второй член в уравнении (3) для раствора, насыщенного хлористым натрием, будет  $0,22 \times 10,85 = 2,39$ . Здесь 10,85 — ионная сила насыщенного раствора хлористого натрия. Но 2,79 относится к насыщенному раствору поваренной соли. Второй член, отнесенный к единице ионной силы, будет  $\frac{2,79}{10,85} = 0,26$ , что для раствора с ионной силой  $\sum c_i z_i^2$  даст  $0,26 \sum c_i z_i^2$ . Уравнение (3) примет вид:

$$b = 3,11 + 0,26 \sum c_i z_i^2.$$

В общем виде уравнения (3)—(7) можно представить:

$$b = b_r + \left( b_{п.с.} / \sum_{нас} c_i z_i^2 \right) \sum c_i z_i^2, \quad (8)$$

где  $b_r$  — средний эффективный диаметр ионов гипса, равный 3,11 Å;  $b_{п.с.}$  — средний эффективный диаметр ионов прибавленной соли, на-

пример хлористого натрия;  $\sum_{\text{нас}} c_i z_i^2$  — ионная сила насыщенного раствора прибавленной соли;  $\Sigma c_i z_i^2$  — ионная сила данного раствора прибавленной хорошо растворимой соли.

Нитрат-ион можно представить себе в виде трехгранной призмы. Основанием призмы будет треугольник с расстоянием от вершины до основания, равным удвоенному расстоянию N — O, т. е. 2,42 Å. Высота призмы будет равняться диаметру атома кислорода (1,20 Å)<sup>(7)</sup>. Числа, близкие к экспериментальным, получаются, если предположить, что призмы нитрат-ионов расположены относительно других ионов в растворе таким образом, что роль „радиуса“ нитрат-иона играет половина высоты призмы или радиус атома кислорода, равный 0,60 Å. Если средний эффективный диаметр двух шаровых ионов складывается из суммы их радиусов, то средний эффективный диаметр нитрат-иона и какого-либо сферического иона получится от сложения половины высоты призмы и радиуса сферического иона.

Если эмпирические постоянные в уравнениях (3)—(7) заменить кристаллографическими размерами ионов, т. е. представить эти уравнения как частные случаи общего уравнения (8), то получим:

Система	Уравнение
CaSO <sub>4</sub> — NaCl — H <sub>2</sub> O	$b = 3,11 + 0,26 \Sigma c_i z_i^2$ (9)
CaSO <sub>4</sub> — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> O	$b = 3,11 + 0,11 \Sigma c_i z_i^2$ (10)
CaSO <sub>4</sub> — NaNO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O	$b = 3,11 + 0,10 \Sigma c_i z_i^2$ (11)
CaSO <sub>4</sub> — Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> O	$b = 3,11 + 0,05 \Sigma c_i z_i^2$ (12)

Величину 0,07 в уравнении (7) системы CaSO<sub>4</sub> — NH<sub>4</sub>Cl — H<sub>2</sub>O оказалось невозможным объяснить, исходя из кристаллографических размеров иона аммония. Объем аммонийного иона в растворе оказывается значительно меньше, чем в кристаллическом состоянии. Сопоставление экспериментальных уравнений (3)—(7) с уравнениями (9)—(12), в которых эмпирические постоянные заменены полученными из кристаллохимических данных, показывает, что кристаллографические размеры ионов и растворимость прибавленной соли являются тем основанием, которым следует руководствоваться в первой попытке объяснить сложное явление зависимости среднего эффективного диаметра ионов от концентрации в системах, образованных гипсом и водными растворами хорошо растворимых солей, не имеющих с ним общего иона и не образующих химических соединений.

Результаты изложенной работы показывают, что применение уравнений Дебая и Хюккеля облегчает исследование растворимости мало-растворимой соли в присутствии солей хорошо растворимых; особенно это относится к нашей системе, когда в ней принимает участие не описанный здесь компонент — кальцит. В этом случае равновесие устанавливается очень медленно и возможность рассчитать растворимость значительно облегчает исследование.

Поступило  
12 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Б. Штернина и Е. В. Фролова, ДАН, 47, № 1 (1945); Э. Б. Штернина, ДАН, 50, 261 (1945). <sup>2</sup> J. Forget, C. R., 217, 264 (1943), <sup>3</sup> Г. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, Л., 1936. <sup>4</sup> Н. А. Орлов, ЖРФХО, 34, 949 (1902); М. Cloez, Bull. Soc. Chim., (3), 29, 167 (1903); M. d'Anselme, ibid., p. 372. <sup>5</sup> P. Debye и E. Hückel, Phys. Z., 24, 185 (1923); 25, 97 (1924). <sup>6</sup> А. В. Шубников, Е. Е. Флит и Г. Б. Боккий, Основы кристаллографии, 1940, стр. 240. <sup>7</sup> L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, ch. X, 1940; E. Kordes, Z. phys. Chem., (B), 44, 334 (1939). <sup>8</sup> A. Seidell, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 1, N. Y., 1940.