

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ИЗМАЙЛОВ, И. В. КРАСОВСКИЙ, В. В. АЛЕКСАНДРОВ и Е. И. ВАЙЛЬ
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ СОЛЕЙ СИЛЬНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 VI 1950)

По растворимости солей сильных электролитов в водных и неводных растворителях накоплен богатый экспериментальный материал, однако до настоящего времени нет обоснованной количественной теории, которая позволила бы предсказать изменения в растворимости при переходе от одного растворителя к другому.

Это может быть объяснено тем, что явление растворимости, в большинстве случаев, осложняется большим числом факторов, которые не поддаются строгому учету. Поэтому создание количественной теории возможно в настоящее время только для некоторых частных случаев.

Наиболее широкой известностью пользуется правило Вальдена⁽⁴⁾ $SD^{1/2} = \text{const}$, связывающее растворимость с диэлектрической постоянной растворителя. Это правило найдено эмпирически и не является точным.

Теория растворимости, данная В. К. Семенченко⁽²⁾, может быть использована только для качественной оценки изменения растворимости с изменением растворителя. Кроме того, приложение этой теории к растворимости сильных электролитов оказалось затруднительным.

В настоящем сообщении мы хотим показать некоторые закономерности, наблюдаемые при растворении солей сильных электролитов в неводных растворах.

Рассмотрим насыщенный раствор соли сильного электролита в двух растворителях M_I и M_{II} . В насыщенном растворе химические потенциалы соли, находящиеся в растворе и в твердой фазе, равны. Для растворителя M_I

$$\mu_S^I = \mu_L^I \quad (1)$$

или

$$\mu_S^I = \mu_0^I + kT \ln a_L^I; \quad (2)$$

для растворителя M_{II} можно аналогично записать

$$\mu_S^{II} = \mu_0^{II} + kT \ln a_L^{II}. \quad (3)$$

Отсюда вытекает равенство активностей в насыщенных растворах соли в растворителях M_I и M_{II}

$$a_L^I = a_L^{II}, \quad (4)$$

если активности a_L^I и a_L^{II} являются абсолютными активностями.

Поскольку абсолютные активности нами не могут быть определены или вычислены, мы можем вместо абсолютных активностей пользоваться

ваться активностями, нормированными к единому стандартному состоянию.

Для того, чтобы учесть влияние растворителей на активность ионов, Гарнед и Овен⁽³⁾ предложили характеризовать это влияние при помощи средних коэффициентов активности, отнесенных к одному и тому же стандартному состоянию. В качестве такого стандарта они предложили бесконечно разбавленный раствор соли в воде.

Связь между активностью в данном растворителе a^* и активностью, нормированной к единому стандартному состоянию a , выражается при помощи такого равенства:

$$a = a^* \gamma_0; \quad (5)$$

здесь a^* — активность в данном растворителе, γ_0 — коэффициент активности ионов в данном растворителе при бесконечном разбавлении, отнесенный к бесконечно разбавленному раствору в растворителе, выбранном за стандарт.

На основании сделанных замечаний выражение (4) может быть записано так:

$$a_1^* \gamma_0 = a_{II}^* \gamma_0. \quad (6)$$

Если в качестве стандарта выбрать растворитель M_1 , то выражение (6) примет такой вид:

$$a_1^* = a_{II}^* \gamma_0$$

или

$$\frac{a_1^*}{a_{II}^*} = \gamma_0. \quad (7)$$

Одним из авторов настоящей статьи⁽⁴⁾ было показано, что $\lg \gamma_0$ может быть представлен в виде суммы двух членов

$$\lg \gamma_0 = \lg \gamma^{\text{очн}} + \lg \gamma^{\text{электр}}, \quad (8)$$

где $\gamma^{\text{очн}}$ — коэффициент, зависящий от химической природы растворителя, $\gamma^{\text{электр}}$ — коэффициент, зависящий от электростатических свойств растворителя. Таким образом было показано, что при переходе от одного растворителя к другому активность ионов изменяется как вследствие изменения электростатических свойств растворителя, так и вследствие изменения его химической природы.

В этой же работе было показано, что изменение активности ионов вследствие изменения электростатических свойств растворителей есть линейная функция от величины, обратной диэлектрической постоянной растворителя, и выражается при помощи уравнения:

$$\lg \gamma^{\text{электр}} = \frac{e^2}{kT} \sum \frac{1}{r} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right), \quad (9)$$

где r — радиус иона, D_1, D_2 — диэлектрические постоянные растворителей M_1 и M_{II} . На основании выражений (7) и (8) выражение для отношения активностей в растворителях M_1 и M_{II} можно записать:

$$\lg \frac{a_1^*}{a_{II}^*} = \lg \gamma^{\text{очн}} + \lg \gamma^{\text{электр}}. \quad (10)$$

Если ионы растворимой соли химически не воздействуют с растворителем и растворители M_1 и M_{II} одной химической природы, то γ_0

является функцией только от $\gamma^{\text{электр}}$ и

$$\lg \frac{a_1^*}{a_{\text{II}}^*} = \lg \gamma^{\text{электр}} \quad (11)$$

или

$$\lg \frac{a_1^*}{a_{\text{II}}^*} = \frac{e^2}{kT} \sum \frac{1}{r} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right). \quad (12)$$

Из выражения (12) следует, что $\lg a^*$ и $1/D$ связаны линейной зависимостью.

Заменяя активности через молярность и коэффициенты активности γ^* в обычном понимании, можно показать, что растворимость соли есть также линейная функция от $1/D$. Так как $a^* = S\gamma^*$, то логарифм отношения активности равен

$$\lg \frac{a_1^*}{a_{\text{II}}^*} = \lg \frac{S_1 \gamma_1^*}{S_{\text{II}} \gamma_{\text{II}}^*}$$

(здесь S — молярность соли).

Подставив это выражение в (12), имеем:

$$\lg \frac{S_1 \gamma_1^*}{S_{\text{II}} \gamma_{\text{II}}^*} = \frac{e^2}{kT} \sum \frac{1}{r} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \quad (13)$$

или

$$\lg \frac{S_1}{S_{\text{II}}} = \lg \frac{\gamma_{\text{II}}^*}{\gamma_1^*} + \left[\frac{e^2}{kT} \sum \frac{1}{r} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \right]. \quad (14)$$

Из предельного выражения Дебая и экспериментальных данных по растворимости солей в неводных растворителях можно показать, что отношение коэффициентов активности $\left(\frac{\gamma_{\text{II}}^*}{\gamma_1^*} \right)$ для одной и той же соли в двух растворителях одной химической природы мало отличаются друг от друга (например, для RbClO_4 $\frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,1$; $\frac{\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,227$; $\frac{\gamma_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,13$), а для трудно растворимых солей, как это было показано экспериментально (5, 6), это отношение равно единице и, следовательно, с известным приближением можно записать:

$$\lg \frac{S_1}{S_{\text{II}}} = \text{const} + \text{const} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \quad (15)$$

или

$$\lg \frac{S_1}{S_{\text{II}}} = \text{const} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \quad (16)$$

(так как $\lg \frac{\gamma_{\text{II}}^*}{\gamma_1^*}$ близко к 0).

Другими словами, растворимости солей сильных электролитов линейно зависят от $1/D$ и уравнение растворимости при постоянной температуре в общем виде может быть записано так:

$$\lg S = \text{const} + A \frac{1}{D}. \quad (17)$$

Найденная зависимость хорошо приложима к растворимости солей одно-одно-, дву-одно-валентных электролитов, когда твердая фаза, находящаяся в равновесии с растворами в различных растворителях M_1 и M_2 , остается неизменной.

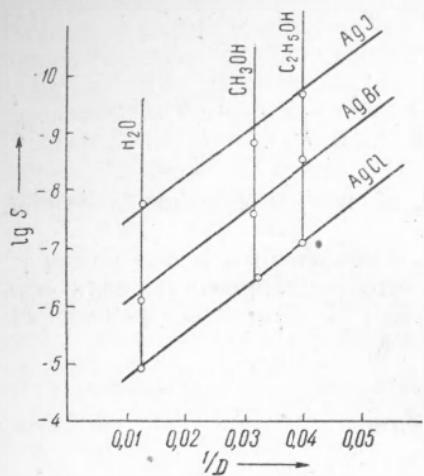


Рис. 1. Растворимость солей серебра в воде, метаноле и этианоле при 25° (7)

т. е. в формулу, выражющую правило Вальдена при $A = 1/3$.

Таким образом, правило Вальдена есть приближенная зависимость

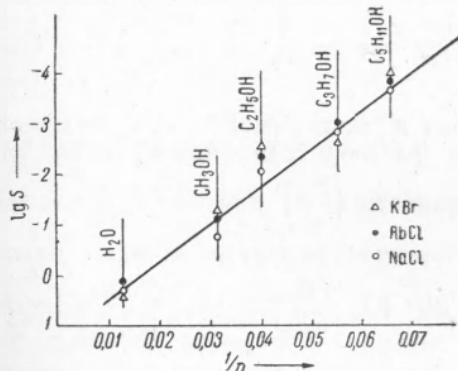


Рис. Растворимость солей щелочных металлов в воде и алифатических спиртах при 25° (8)

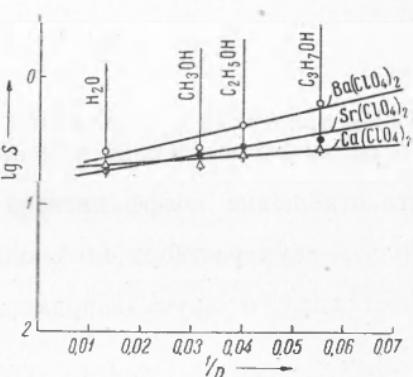


Рис. 3. Растворимость перхлоратов двухвалентных металлов в алифатических спиртах при 25° (9)

между растворимостью и диэлектрической постоянной, имеющая силу для солей сильных электролитов в растворителях одной химической природы.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
17 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 P. Walden, *Das Leitvermögen der Lösungen*, Leipzig, 1924.
- 2 В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, М. — Л., 1941; *ЖФХ*, 22, 243 (1948); 22, 1256 (1948).
- 3 H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, N. Y., 1943.
- 4 H. A. Измайлова, *ЖФХ*, 18, в. 5, 647 (1949).
- 5 J. E. Ricci and T. W. Davis, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 62, 407 (1940).
- 6 V. K. La Mer and F. Goldmann, *ibid.*, 53, 473 (1931).
- 7 D. Neustadt, *Zs. f. Elektrochemie*, 16, 886 (1910).
- 8 W. E. S. Turner and C. C. Bissett, *Journ. Chem. Soc. (London)*, 104, 1904 (1913).
- 9 H. H. Willard and C. F. Smith, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 45, 286 (1923).