

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 пользо-

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:

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

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

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

или

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

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

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

где $\gamma^{\text{осн}}$ — 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_I и M_{II} . На основании выражений (7) и (8) выражение для отношения активностей в растворителях M_I и M_{II} можно записать:

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

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

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

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

или

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

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

$$\lg \frac{a_1^*}{a_{II}^*} = \lg \frac{S_I \gamma_I^*}{S_{II} \gamma_{II}^*}$$

(здесь S — молярность соли).

Подставив это выражение в (12), имеем:

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

или

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

Из предельного выражения Дебая и экспериментальных данных по растворимости солей в неводных растворителях можно показать, что отношение коэффициентов активности $\left(\frac{\gamma_{II}^*}{\gamma_I^*} \right)$ для одной и той же соли в двух растворителях одной химической природы мало отличаются друг от друга (например, для Rb ClO_4 $\frac{\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*} = 1,1$; $\frac{\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*} = 1,227$; $\frac{\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*} = 1,13$), а для трудно растворимых солей, как это было показано экспериментально (^{5, 6}), это отношение равно единице и, следовательно, с известным приближением можно записать:

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

или

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

(так как $\lg \frac{\gamma_{II}^*}{\gamma_I^*}$ 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_I и M_{II} , остается неизменной.

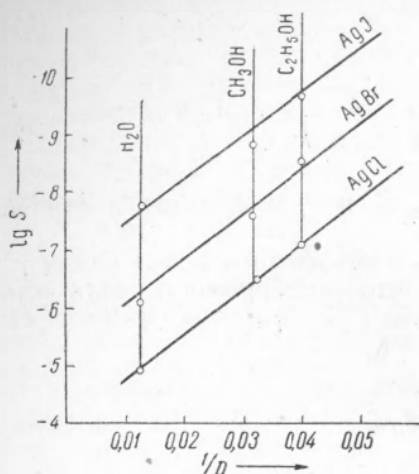


Рис. 1. Растворимость солей серебра в воде, метаноле и этаноле при 25° (7)

Некоторые примеры растворимостей солей $AgCl$, AgI , $AgBr$, $Sr(ClO_4)_2$, $NaCl$, KBr , $RbCl$, $Ba(ClO_4)_2$, $Ca(ClO_4)_2$, как функции от $1/D$ в алифатических спиртах и воде, по литературным данным, представлены на рис. 1, 2, 3, из которых видно, что эта зависимость хорошо подтверждается для растворимостей трудно растворимых солей.

Принимая во внимание, что $1/D$ есть первый член разложения в ряд функции $\lg \frac{1}{D}$, уравнение (17) может быть легко преобразовано в такое: $\lg SD^4 = \text{const}$ или

$$SD^4 = \text{const}, \quad (18)$$

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

Таким образом, правило Вальдена есть приближенная зависимость

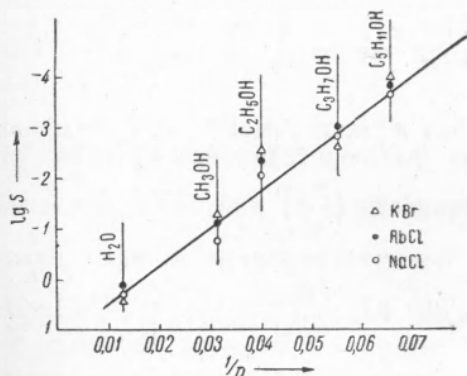


Рис. Растворимость солей щелочных металлов в воде и алифатических спиртах при 25° (8)

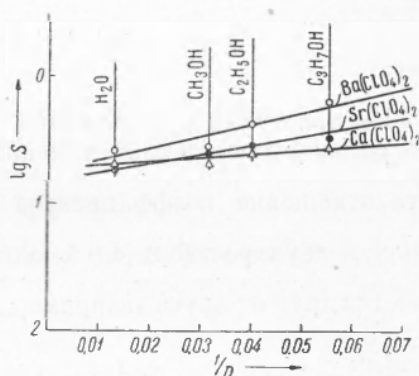


Рис. 3. Растворимость перхлоратов двухвалентных металлов в алифатических спиртах при 25° (9)

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. Семенов, 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 Н. А. Измайлов, 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. Goldman, 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).