Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ХИМИЯ

М. Л. ГАВРИШ и И. С. ГАЛИНКЕР

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 4 XI 1954)

Вопрос о растворимости солей принадлежит к числу наиболее интересных проблем физической химии.

За последнее время появилось весьма большое число работ по теории растворимости ([1–6]). В то же время законченной количественной теории растворимости пока еще нет, и различные авторы по-разному подходят к явлениям растворимости.

Если бы для большинства солей были известны точные значения энергии гидратации ионов в широком интервале температур и концентраций, то эта задача облегчилась бы хотя бы для растворов сильных электролитов. К сожалению, такие данные отсутствуют. Поэтому следует считать, что для создания количественной теории растворимости, особенно для растворов при высоких температурах, необходимо дальнейшее накопление экспериментального материала. Особенно большой температурный коэффициент растворимости следует ожидать для легкоплавких солей, или для солей с высоким температурным коэффициентом деформируемости ионов в кристаллической решетке. С этой точки зрения большой интерес представлял вопрос о растворимости таких солей, как AgCl, AgBr, AgJ, CuCl, CuBr, CuJ.

Для этих солей известны параметры кристаллических решеток и показатели деформируемости ионов в кристаллической решетке. Они представляют интерес также потому, что доля ковалентной связи в них явно растет от хлоридов к иодидам. Кроме того, у большинства неорганических солей в интервале температур 250—360° практически упругости пара над солью нет. Вышеуказанные же галоидные соли имеют некоторую реальную упругость пара. Это дает право оценивать растворимость с точки зрения логарифмики Шредера.

В литературе приведены данные по растворимости при высоких температурах лишь для одного бинарного электролита TlBr, мало растворимого при комнатной температуре. Растворимость этой соли при температурах выше 300° возрастает в десятки раз. Исследование с этой точки зрения галоидных солей серебра и одновалентной меди как солей мало растворимых при комнатной температуре представляет несомненный интерес, особенно ввиду их широкого применения в химической практике.

Наше исследование проведено при температурах растворов от 160 до 360°.

Методика исследования. Растворимость солей при высоких температурах ранее, как правило, изучалась в запаянных стеклянных трубках малого диаметра. Синтетический и аналитический методы изучения растворимости при высоких температурах в стеклянных трубках малого диаметра непригодны, так как при малом объеме жидкости весьма сильно сказывается растворимость стекла.

Нами применен следующий метод. Автоклавная бомбочка с внутренним объемом в 180 см^3 помещается в медный термостатный блок (см.

рис. 1). Внутри бомбочки находится сосуд из кварцевого стекла объемом около 140 см³. Таким образом, объем паровой фазы мал по сравнению с объемом жидкости. Применение стекла вместо кварца в данном случае невозможно потому, что окислы щелочных и щелочноземельных металлов, находящиеся в стекле, переходили бы в галоидные соли при высоких температурах.

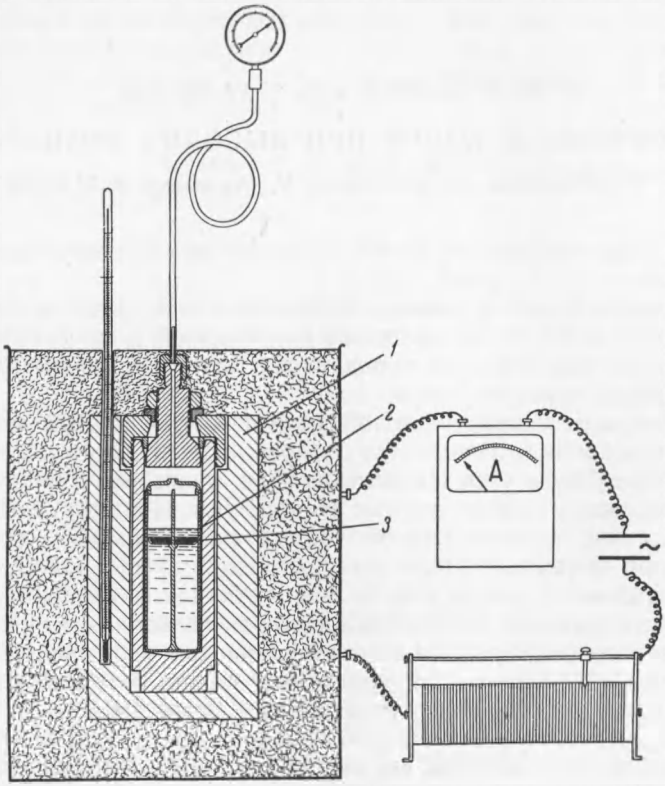


Рис. 1. Схема установки. *1* — медный блок, *2* — кварцевый стакан, *3* — таблетка соли

Все исследованные соли сплавлялись в виде таблеток или прессовались под давлением в 2000 атм., что также давало сплошную таблетку — практически без пор.

Таблетка соли впрессовывалась в медную или серебряную чашечку с большим числом мелких отверстий, располагающуюся в верхних слоях жидкости.

Опыт показал, что равновесие между жидкостью и солью в этих условиях достигается уже через 30 мин. Мы выдерживали раствор при заданной температуре в течение 2 час. Количество растворенной соли определялось по убыли веса таблетки. Метод требует отдельных опытов для каждой температурной точки.

Внешняя картина опытов подтверждала надежность метода тем, что таблетка к концу опыта не разрыхлялась и в то же время на дне сосуда оказывались чистые, прозрачные, крупные хорошо ограненные кристаллы соли (в случае медных солей). Кристаллы медных солей, полученные при выпадении из насыщенного раствора, по объему в тысячи раз превосходили исходные.

Полученные данные по растворимости галоидных солей одновалентной меди и серебра приведены в табл. 1.

Таким образом, нами показано, что растворимость указанных солей при температуре 350° резко возрастает по сравнению с растворимостью при комнатной температуре, а именно: для CuCl, CuJ, AgCl, AgBr и AgJ, соответственно, в ~ 1000, ~ 214, ~290, ~ 1900 и ~ 1620 раз.

Таблица 1

Растворимость солей одновалентных меди и серебра (молей на 100 г H_2O)

t°C	CuCl	CuBr	CuJ	t°C	AgCl	AgBr	AgJ
160	$4{,}31\cdot10^{-2}$	—	Следы	20	$1{,}08\cdot10^{-5}$	$4{,}473\cdot10^{-7}$	$1{,}448\cdot10^{-7}$
170	$4{,}4\cdot10^{-2}$	—	—	220	$1{,}256\cdot10^{-3}$	—	—
180	$6{,}1\cdot10^{-2}$	—	$3{,}621\cdot10^{-4}$	250	$1{,}75\cdot10^{-3}$	—	—
190	$6{,}7\cdot10^{-2}$	—	—	269	$1{,}885\cdot10^{-3}$	$7{,}0\cdot10^{-4}$	—
200	$9{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}49\cdot10^{-2}$	$6{,}5\cdot10^{-4}$	289	$2{,}123\cdot10^{-3}$	$7{,}273\cdot10^{-4}$	—
210	$1{,}27\cdot10^{-1}$	—	—	299	$2{,}164\cdot10^{-3}$	$7{,}95\cdot10^{-4}$	—
220	$1{,}43\cdot10^{-1}$	$2{,}17\cdot10^{-2}$	$8{,}299\cdot10^{-4}$	300	—	—	$\sim8{,}10\cdot10^{-5}$
230	$1{,}55\cdot10^{-1}$	$2{,}86\cdot10^{-2}$	—	309	$2{,}28\cdot10^{-3}$	$8{,}316\cdot10^{-4}$	$\sim1{,}1\cdot10^{-4}$
240	$1.6\cdot10^{-1}$	$3{,}69\cdot10^{-2}$	$1{,}323\cdot10^{-3}$	319	$2{,}373\cdot10^{-3}$	$8{,}343\cdot10^{-4}$	—
250	$1{,}73\cdot10^{-1}$	$4{,}11\cdot10^{-2}$	—	320	—	—	$\sim1{,}6\cdot10^{-4}$
260	$2{,}3\cdot10^{-1}$	$4{,}9\cdot10^{-2}$	$2{,}9\cdot10^{-3}$	329	$2{,}373\cdot10^{-3}$	$8{,}768\cdot10^{-4}$	—
270	$2{,}7\cdot10^{-1}$	$6{,}6\cdot10^{-2}$	—	334	—	$8{,}898\cdot10^{-4}$	—
280	$2{,}99\cdot10^{-1}$	$7{,}16\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	339	$2{,}722\cdot10^{-3}$	$9{,}532\cdot10^{-4}$	—
290	$3{,}36\cdot10^{-1}$	$7{,}90\cdot10^{-2}$	—	349	$3{,}141\cdot10^{-3}$	$1{,}327\cdot10^{-3}$	$\sim2{,}3\cdot10^{-4}$
300	$3{,}55\cdot10^{-1}$	$8{,}20\cdot10^{-2}$	$4{,}945\cdot10^{-3}$	354	$4{,}885\cdot10^{-3}$	—	$\sim2{,}3\cdot10^{-4}$
310	—	$9{,}30\cdot10^{-2}$	—	359	$5{,}862\cdot10^{-3}$	—	—
320	$4{,}7\cdot10^{-1}$	$1{,}01\cdot10^{-1}$	$6{,}239\cdot10^{-3}$	365	—	—	$\sim2{,}87\cdot10^{-4}$
330	$5{,}4\cdot10^{-1}$	$1{,}07\cdot10^{-1}$	—	—	—	—	—
340	—	—	$8{,}993\cdot10^{-3}$	—	—	—	—
350	$6{,}32\cdot50^{-1}$	—	—	—	—	—	—
360	$6{,}93\cdot1_{,}{}^{-1}$	—	—	—	—	—	—

Расчет растворимости тех же солей по логарифмике Шредера и по логарифмике, исправленной Ахумовым, показал, что эти формулы не только не дают правильного предсказания растворимости, но даже не показывают порядка величины. Правило Чина дает удовлетворительное совпадение с опытом. Так например, по логарифмике Шредера для соли CuCl при температуре 350° величина молярной доли составляет 0,8158, по экспериментальным данным 0,0111.

Харьковский сельскохозяйственный институт
им. В. В. Докучаева

Поступило
7 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Семенченко, М. И. Шахпаронов, ЖФХ, **22**, 243 (1948); **22**, 1256 (1948). [2] М. И. Шахпаронов, ЖФХ, **25**, 231 (1951); **25**, 1374 (1951); Усп. химии, **21**, 1157 (1952). [3] В. Я. Курбатов, ЖОХ, **20**, 1333 (1950). [4] Н. А. Измайлов, Н. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль, ДАН, **74**, № 1, 91 (1950). [5] С. С. Чин, ЖФХ, **26**, 960 (1952); 1225 (1952). [6] К. Б. Яцимирский, ЖОХ, **23** (**35**), 180 (1953).