Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ХИМИЯ

И. Й. ЛИПИЛИНА

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И РАЗМЕЩЕНИЕ ИОНА NO_3^- В СТРУКТУРЕ РАЗБАВЛЕННОГО ВОДНОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 27 XI 1954)

В разбавленных водных растворах электролитов координационное число (к. ч.) иона следует рассматривать как средне-статистическое число сменяющих друг друга молекул воды, находящихся на ближайшем расстоянии от иона. В настоящей работе определяется термохимическим методом, которым ранее были определены к. ч. ряда одноатомных ионов (1) и трехатомного иона UO_2^{++} (2), к. ч. четырехатомного иона NO_3^- и выясняется структура разбавленных водных растворов, содержащих этот ион. К. ч. иона NO_3^- находится по формуле (3):

$$\beta = K\left(\frac{n_к}{r_к + 1{,}38} - \frac{n_а}{r_а + 1{,}38}\right). \qquad (1)$$

Здесь $n_к$ и $n_а$ — к. ч. катиона и аниона в растворе; $r_к$ и $r_а$ — кристаллохимические радиусы катиона и аниона, соответственно; $\beta = -\Delta L/\Delta m$, где ΔL — изменение интегральной теплоты растворения соли в калориях на 1 моль соли; Δm — изменение концентрации кислоты в растворителе (концентрация кислоты m выражена в молях на 50 мол. воды); K — константа, зависящая от того, в растворах какой кислоты определено ΔL.

Чтобы найти K и к. ч. иона NO_3^-, мы используем экспериментальные данные по теплотам растворения при 25° KNO_3 в воде и водных растворах HNO_3 (2) и HNO_3 в воде (4). Для KNO_3 $\beta = -858$, для HNO_3 находим по методу наименьших квадратов, что в интервале концентраций от $m = 0{,}2$ до $m = 2$ $\beta = -36$. Примем далее, аналогично тому, как это допускается для водных растворов HCl (3), что к. ч. иона H^+ равно к. ч. иона H_3O^+ и составляет вместо 4,6; вместо $r_а + 1{,}38$ в этом случае берем рентгенографически найденное расстояние между соседними молекулами воды в воде при 25° (=2,90 Å). Предположим, что к. ч. иона K^+ мало меняется в зависимости от того, рассматриваем ли мы разбавленные водные растворы KCl в HCl, или же KNO_3 в HNO_3. В водных растворах HCl к. ч. иона K^+ равно 3,8 (3); примем, что и при растворении KNO_3 в разбавленной HNO_3 к. ч. иона K^+ равно 3,8.

Подставляя в формулу (1) данные для растворов HNO_3 в воде ($\beta = -36$; $n_к = 4{,}6$; $r_к + 1{,}38 = 2{,}90$ Å), а затем данные (2) для растворов KNO_3 в водных растворах HNO_3 ($\beta = -858$; $n_к = 3{,}8$; $r_к = 1{,}33$Å),

находим, что $K = 4{,}47 \cdot 10^3$. Используя это значение K и данные по KNO_3, находим по формуле (1), что к. ч. иона NO_3^-, n_a, равно

$$n_a = 1{,}59\ (r_a + 1{,}38).$$

Таким образом, для определения n_a необходимо знать расстояние $d = r_a + 1{,}38$, т. е. расстояние $NO_3^- — H_2O$. В водном растворе ион NO_3^- имеет плоскостную конфигурацию: три атома кислорода расположены в вершинах равностороннего треугольника, расстояние N — O составляет 1,2 Å [5]. Остаточный радиус кислорода r_O в ионе NO_3^- можно вычислить ориентировочно из рентгенографических данных как разность между расстоянием $Me^+ — O$ и радиусом Me^+ в структуре твердых нитратов одновалентных катионов $MeNO_3$. Это расстояние составляет в $LiNO_3$ 2,15 Å [6], в $NaNO_3$ 2,41 Å [7], в KNO_3 2,82 Å [8] и в NH_4NO_3 2,93 Å [9]. Кристаллохимические радиусы Li^+, Na^+, K^+ и NH_4^+ равны, соответственно, 0,78; 0,98; 1,33 и 1,43 Å. Беря соответствующие разности, получаем для r_O следующие значения: 1,37; 1,43; 1,49 и 1,50 Å. В итоге можно считать, что остаточный радиус кислорода в NO_3^- лежит в пределах 1,37—1,50 Å.

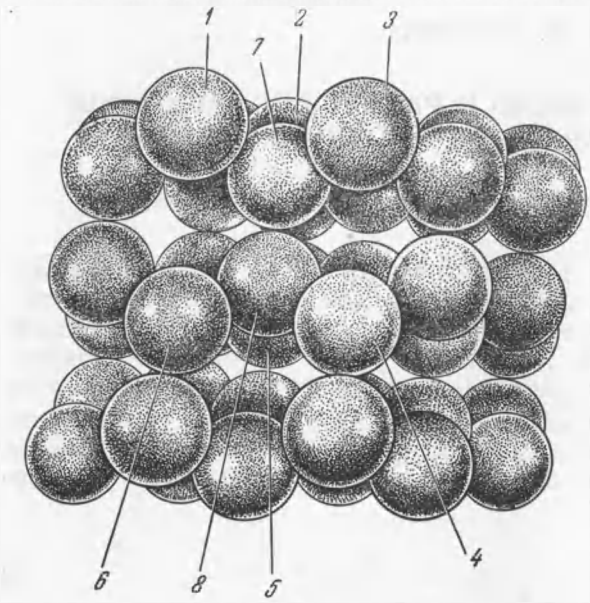


Рис. 1. Модель структуры льда

Зная величину r_O, можно с известным приближением определить d. Рассмотрим два крайних случая. Если молекула воды располагается около иона в направлении линии N — O, то $d = r_{H_2O} + r_O + 1{,}2$; так как r_O лежит в пределах 1,37—1,50 Å, то величина d будет лежать в пределах 3,95—4,08 Å. Если же молекула воды располагается в направлении биссектрисы угла O — N — O, то это расстояние будет несколько меньше; из геометрических соотношений находим, что при $r_O = 1{,}37$ $d = 3{,}15$; при $r_O = 1{,}50$ $d = 3{,}28$. Таким образом, можно считать, что расстояние $NO_3^- — H_2O$ лежит в пределах 3,2—4,0 Å. Подставляя в формулу (1) $r_a + 1{,}38 = d = 3{,}2$, получаем $n_a = 5{,}1$; подставляя $r_a + 1{,}38 = d = 4{,}0$, получаем $n_a = 6{,}4$. Беря среднее значение, находим, что к. ч. иона NO_3^- равно 5,8, т. е. близко к 6.

В настоящее время имеется два основных метода определения к. ч.: рентгенографический и термохимический. Бернал и Фаулер [10], исходя из рентгенографических данных, нашли, что к. ч. молекулы воды в структуре жидкой воды равно 4. Рассматривая энергетические и объемные свойства растворов, они пришли к выводу, что одновалентные ионы Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, F^-, Cl^-, Br^- и J^- являются в растворах четырехкоординированными. Рентгенографические исследования водных растворов LiCl, NaCl, LiOH, NaOH и KOH, проведенные В. И. Даниловым и сотр. [11-13], показали, что ионы H^+, OH^-, Li^+, Na^+, K^+ и Cl^- мало нарушают структуру воды как в разбавленных, так и в довольно концентрированных растворах. А. Ф. Капустин-

ский и О. Я. Самойлов (1) и О. Я. Самойлов (14) определили термохимическим методом к. ч. Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Cl^-, Br^- и J^- в разбавленных водных растворах и показали, что водные растворы, содержащие эти ионы, имеют структуру типа замещения, причем структура воды имеет определяющее значение для структуры разбавленных растворов электролитов. Сопоставляя данные рентгенографического и термохимического методов, можно видеть, что они дают совпадающие результаты. Термохимический метод, примененный к растворам солей уранила, позволил решить вопрос о к. ч. иона UO_2^{++} в разбавленных водных растворах (2).

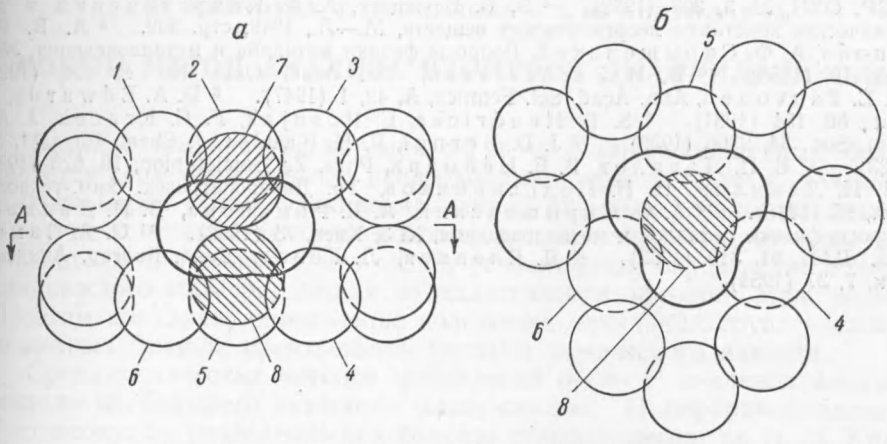


Рис. 2. *а* — расположение иона NO_3^- в структуре воды, *б* — то же, вид *А* — *А*. Ион NO_3^- показан жирной линией

Оказалось, что, в отличие от всех ранее изученных ионов, к. ч. иона уранила равно 6, а структура водных растворов, содержащих UO_2^{++}, является структурой внедрения. Найденное к. ч. иона NO_3^- позволяет решить вопрос о наиболее вероятном расположении иона NO_3^- в структуре воды. На рис. 1 показана модель структуры льда; эта же структура имеется в «размытом виде у воды и служит основой структуры разбавленных водных растворов электролитов. При имеющихся размерах ион NO_3^- может иметь к. ч. 6 в том случае, если он вытеснит две молекулы воды 7 и 8 и займет их место. внедряясь при этом частично в три прилегающие пустоты в структуре воды.

Д. Еленков и Л. Генов считают, что к. ч. ряда исследованных ими ионов, в том числе NO_3^- близки к значению к. ч. для воды (4,6 при 25(15). В этом случае NO_3^- должен был бы замещать одну молекулу воды, но это маловероятно при имеющихся размерах иона NO_3^-.

Получающийся элемент структуры раствора представлен на рис. 2. Окружающие ион молекулы воды и соответствующие молекулы на рисунке модели структуры льда обозначены одинаковыми цифрами. Вытесняемые ионом молекулы воды 7 и 8 заштрихованы. Ближайшими к иону NO_3^- являются шесть молекул (1—6). Расстояние от кислорода до ближайшей молекулы воды, вычисленное из данной структуры, составляет 3,2 Å. При таком расположении ион NO_3^- имеет к. ч. 6, размеры иона соответствуют размеру возникшей пустоты в структуре воды. Изложенная на рис. 2 структура имеет своеобразный характер, так как она представляет собою одновременно как структуру замещения, поскольку ион NO_3^- становится на место двух вытесняемых

молекул воды, так и структуру внедрения, поскольку ион NO_3^- частично внедряется в прилегающие пустоты структуры воды.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
26 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, ЖФХ, **26**, 918 (1952). [2] И. И. Липилина, О. Я. Самойлов, ДАН, **98**, 99 (1954). [3] О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 398 (1952). [4] Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, М.—Л., 1949, стр. 369. [5] А. В. Романова, А. Ф. Скрышевский, Вопросы физики металлов и металловедения, № 4, Киев, 70 (1953). [6] W. H. Zachariasen, Skr. Acad. Oslo, No. 4, 134 (1928). [7] P. E. Tahvonen, Ann. Acad. Sci. Fennica, **A, 42**, 1 (1947). [8] D. A. Edwards, Zs. Krist., **80**, 154 (1931). [9] S. B. Hendricks, E. Posnjak, F. C. Kracek, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2766 (1932). [10] J. D. Bernal, R. H. Fauler, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933). [11] В. И. Данилов, В. Е. Неймарк, Phys. Zs. Sowjetunion, **10**, 673 (1936). [12] В. И. Данилов, Н. Н. Подосинников, Тр. Днепропетровск. хим.-технолог. инст., 95 (1938). [13] А. Ф. Скрышевский, А. В. Романова, В. И. Данилов, Вопросы физики металлов и металловедения, № 3, Киев, 73 (1952). [14] О. Я. Самойлов, ДАН, **91**, 319 (1953). [15] Д. Еленков, Л. Генов, Докл. Болгар. Академии наук, **7**, 37 (1954).