Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ХИМИЯ

П. С. БОГОЯВЛЕНСКИЙ

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУР АНИОНОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМАХ $KNO_3 - KNCS - H_2O$ и $KNO_3 - KBr - H_2O$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 22 XI 1954)

Растворимость солей в воде находится в сложной и пока мало выясненной зависимости от гидратации ионов. Представляется поэтому целесообразным установить влияние на растворимость солей некоторых составляющих гидратацию эффектов.

Приближенная и чисто качественная оценка взаимодействий иона с молекулами воды как фактора, оказывающего влияние на растворимость солей, в ряде случаев может быть дана на основе учета структурных особенностей ионов в качестве исходной предпосылки. Такой подход в рассматриваемом случае растворимости мы используем для оценки влияния на растворимость солей определенного эффекта гидратации — воздействия ионов на тепловое движение молекул воды в растворе, поскольку интенсивность подобного воздействия для данного иона обусловлена не только его зарядом, но и структурой.

Бернал и Фаулер (1) впервые показали, что небольшие однозарядные и многозарядные, так называемые гидратирующиеся, ионы уплотняют, а большие однозарядные негидратирующиеся ионы разрыхляют структуру воды в координационной сфере иона. Первые ионы увеличивают, а вторые уменьшают вязкость растворяющей воды, что эквивалентно понижению или повышению температуры. На этой основе Бернал и Фаулер установили понятие о структурной температуре ионного раствора, которая повышается большими и понижается малыми ионами.

По данным О. Я. Самойлова (2), небольшие однозарядные и многозарядные ионы увеличивают, а большие однозарядные уменьшают энергию активации вязкого течения молекул воды, составляющих ближайшее окружение иона. Вследствие этого увеличивается среднее время пребывания молекул воды в положениях равновесия вблизи гидратирующихся ионов, тогда как молекулы воды вблизи негидратирующихся ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде. Последнее явление названо Самойловым отрицательной гидратацией.

Важно также подчеркнуть, что чем меньше конфигурация данного иона приспособлена к вхождению в тетраэдрическую структуру воды, тем в большей степени эта структура будет изменена самым появлением иона (3).

Исследование равновесий в системах $KNO_3 - KNCS - H_2O$ и $KNO_3 - KBr - H_2O$ при 25° проведено нами в целях использования экспериментальных данных для характеристики влияния структур необщих анионов на растворимость солей в двойных и тройных водных системах. При выборе указанных систем принято во внимание, что необщие анионы солей, отличаясь друг от друга структурами, обладают равной энергией гидратации — 72 ккал/г-ион для каждого

аниона ([1]). Учтено также, что, несмотря на равенство энергий гидратации анионов, значения индивидуальных растворимостей солей при 25°, а также и при других температурах более или менее существенно отличаются.

Системы $KNO_3 - KNCS - H_2O$ и $KNO_3 - KBr - H_2O$ при 25° не изучались. Мы провели экспериментальную работу изотермическим методом *. Результаты исследования приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Состав системы $KNO_3 - KNCS - H_2O$

№№ точек	Вес. %			Мол. %			Твердая фаза
	KNO_3	KNCS	H_2O	KNO_3	KNCS	H_2O	
1	27,16	—	72,84	6,23	—	93,77	KNO_3
2	25,6	2,04	72,36	5,92	0,58	93,50	KNO_3
3	21,7	8,66	69,64	5,15	2,15	92,7	KNO_3
4	18,69	15,13	66,18	4,61	3,88	91,51	KNO_3
5	16,87	21,73	61,4	4,39	5,89	89,72	KNO_3
6	14,85	29,4	55,75	4,14	8,54	87,32	KNO_3
7	12,3	38,8	48,9	3,77	12,34	83,89	KNO_3
8	11,68	45,49	42,83	3,9	15,81	80,29	KNO_3
9	9,94	57,77	32,29	3,96	23,92	72,12	KNO_3
10	9,45	65,2	25,35	4,29	30,79	64,92	KNO_3 + KNCS
11	6,35	66,64	27,01	2,79	30,51	66,7	KNCS
12	—	70,7	29,3	—	30,1	69,9	KNCS

При сравнительной оценке экспериментальных данных по обеим системам мы исходим из того, что растворимости составляющих солей в двойных и тройных растворах существенным образом обусловлены воздействием анионов на тепловое движение молекул воды. При такой оценке можно принять в первом приближении, что воздействие одноименного катиона калия на тепловое движение молекул воды не зависит от аниона, образующего с катионом соль, и является вообще незначительным, поскольку ион калия занимает в некотором роде промежуточное положение между гидратирующимися и негидратирующимися ионами.

Структуры анионов NCS^-, NO_3^-, Br^- имеют существенные черты различия. Трехатомный линейной конфигурации роданид-ион содержит С в качестве центрального атома с координационным числом 2. Атом С зажат с двух сторон двумя неодинаковыми полушариями атомов N и S, выполняющими в структуре KNCS роль шаров упаковки. Из электронной структуры роданид-иона $:N:::C:\ddot{S}:$ следует, что электрон, определяющий заряд иона, может занимать только *P*-орбиту атома серы в группе NCS^-, что не может не привести к асимметрии ионного заряда. При сочетании атомов N, C и S образуется мало симметричный анион довольно большой линейной протяженности со значительно пониженным, повидимому, эффективным действием заряда.

Нитрат-ион имеет треугольную конфигурацию с расположением составляющих атомов в одной плоскости. В данной анионной группе азот симметрично окружен тремя соседними с ним кислородами, лежащими в углах равностороннего треугольника. Расстояние от азота до каждого из трех кислородов равно 1,21 Å. Принято считать, что ионам плоской треугольной конфигурации присуще симметричное распределение ионного заряда ([5]).

* С участием С. К. Пиро.

Имея в виду радиус сферического аниона Br^-, можно считать, что данный ион обладает относительно пониженным эффективным действием заряда.

Описанные анионы, судя по их структурам, в неодинаковой, но, повидимому, достаточно сильной степени проявляют отрицательную гидратацию.

Таблица 2

Состав системы $KNO_3 — KBr — H_2O$

№№ точек	Вес. %			Мол. %			Твердая фаза
	KNO_3	KBr	H_2O	KNO_3	KBr	H_2O	
1	27,16	—	72,84	6,23	—	93,77	KNO_3
2	23,36	7,82	68,82	5,61	1,6	92,79	KNO_3
3	18,47	16,47	65,06	4,65	3,52	91,83	KNO_3
4	16,08	22,56	61,36	4,24	5,05	90,72	KNO_3
5	14,12	28,08	57,8	3,9	6,58	89,52	KNO_3
6	12,05	35,69	52,26	3,59	9,03	87,38	KNO_3 + KBr
7	10,31	36,46	53,23	3,03	9,11	87,86	KBr
8	7,51	37,87	54,62	2,17	9,29	88,54	KBr
9	3,32	39,63	25,05	0,93	9,43	89,65	KBr
10	—	40,87	59,13	—	9,47	90,53	KBr

При сопоставлении индивидуальных растворимостей KNO_3, KBr, KNCS в воде при 25° с особенностями структурных данных анионов становится очевидным, что различие в значениях растворимостей солей, помимо других факторов, обусловлено различием в степени отрицательной гидратации анионов. Очень возможно, что в данном случае влияние отрицательной гидратации анионов на растворимость является в известной мере доминирующим и не перекрывается действием других факторов, в том числе и действием других эффектов гидратации.

В связи с высказанными соображениями представляют интерес данные по совместной растворимости солей в исследованных нами тройных водных системах. Совместная растворимость в системе $KNO_3 — KNCS — H_2O$ характеризуется постепенным и сравнительно небольшим снижением индивидуальной растворимости KNO_3. Из данных таблиц следует, что отношение молекулярного количества KNCS к молекулярному количеству KNO_3 в эвтоническом растворе равно 7,18. Отношение молекулярных количеств, характеризующих растворимости KNO_3 в чистой воде и эвтоническом растворе, равно 1,45. Аналогичное отношение для KNCS составляет 0,98. Следовательно, ненасыщенные относительно KNCS растворы ветви кристаллизации KNO_3, даже при высокой концентрации в них KNCS, обладают достаточной растворяющей способностью по отношению к нитрату калия, что в существенной мере определяется отрицательной гидратацией анионов NO_3^- и NCS^-. Показательной в этом отношении является и суммарная концентрация солей в эвтоническом растворе, которая в сравнительно малой степени понижена относительно суммы молекулярных количеств, характеризующих индивидуальные растворимости KNCS и KNO_3. Можно считать, что при сочетании в тройных системах ионов NCS^- и NO_3^- увеличивается растворяющая способность воды, вследствие чего высаливающее действие KNCS в отношении KNO_3 оказывается небольшим, несмотря на значительное различие растворимостей солей в чистой воде.

Различие индивидуальных растворимостей солей системы $KNO_3 — KBr — H_2O$ не является таким большим, как в случае только что

рассмотренной системы. Поэтому диапазон изменений концентрации солей в насыщенных растворах ветви кристаллизации KNO_3 сравнительно небольшой, и отношение молекулярного количества KBr к молекулярному количеству KNO_3 в эвтоническом растворе равно 2,52. При всем этом отношение молекулярных количеств, характеризующих растворимости KNO_3 в чистой воде и эвтоническом растворе системы $KNO_3 - KBr - H_2O$, равно 1,74, что указывает на несколько более высокое по сравнению с KNCS высаливающее действие KBr в отношении KNO_3. Подобное уменьшение растворимости KNO_3 обусловлено различием в отрицательной гидратации ионов Br^- и NCS^-, структурной основой которого является различие в конфигурациях анионов.

Львовский зооветеринарный
институт

Поступило
31 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Бернал, Р. Фаулер, Усп. физ. наук, **14**, 586 (1934). [2] О. Я. Самойлов, ДАН, **77**, 633 (1951). [3] К. П. Мищенко, А. М. Пономарева, ЖФХ, **26**, 998 (1952). [4] К. П. Мищенко, ЖФХ, **26**, 1736 (1952). [5] А. Н. Теренин, Сб. Состояние теории химического строения в органической химии. Всесоюзное совещание, 11—14 июня 1951. Стенографической отчет, М., 1952, стр. 51.