

К. П. МИЩЕНКО и А. М. СУХОТИН

**ГРАНИЦА ПОЛНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ И СТРОЕНИЕ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ***

В 1947—1949 гг. К. П. Мищенко были найдены суммарные теплоты сольватации для ряда электролитов из наиболее вероятных значений энергий решеток солей и первых теплот их растворения в воде. Посредством разделения этих эффектов между анионами и катионами, основанного на теоретически и экспериментально обоснованном принятии равенства теплот сольватации ионов цезия и иода, были найдены индивидуальные теплоты сольватации 24 ионов при бесконечном разведении [1].

Для бесконечно разбавленных растворов далее был проведен расчет энергий сольватации ионов галогенов и щелочных металлов, основанный на модельных представлениях [2]. Этот теоретический расчет значительно отличается от расчетов, проведенных нашими предшественниками (Бернал и Фаулер [3] и Эли и Ивенс [4]), и приводит к отклонениям от опытных данных, не превышающим 9—10% (вместо 17—19% у названных авторов).

Характерными чертами нашего теоретического расчета являются: принятие эффективного радиуса молекулы воды в сольватных сферах ионов в растворах, равным 1,93 Å; учет того, что центр диполя воды удален от центра молекулы на 0,25 Å, что следует из более энергичного взаимодействия анионов по сравнению с катионами при одинаковом радиусе иона; введение различных, определяемых геометрическими соображениями координационных чисел сольватации для разных ионов ($n_h = 4,6$ и 8). Более подробно этот вопрос был разобран в докладе автора на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений, состоявшемся в Ленинграде в 1948 г., в печати еще не опубликованном. Для сольватного комплекса принята следующая модель: ион расположен в центре, а диполи воды симметрично расположены в первом слое так, что оси диполей направлены по линиям, соединяющим центр иона и центр диполя. При этом учитываются термические колебания диполей, что находит свое отражение в принятии эффективных средних дипольных моментов. Для иона лития оказалось необходимым учитывать и образование второго дипольного слоя.

При расчете энергии сольватации учтены 8 энергетических эффектов взаимодействия для всех ионов кроме лития. Для иона лития вычислялось 12 таких эффектов. Из них большинство вычислялось новыми приемами, улучшенными по сравнению с методами расчетов указанных выше авторов [3, 4]; некоторые вообще учитывались нами впервые.

Успех, достигнутый нами для области больших разбавлений, позво-

* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 26 мая 1950 г. на утреннем заседании.

лил перейти к попытке количественной характеристики концентрированных растворов электролитов. Для этого необходимо было выбрать какое-либо новое стандартное состояние в области концентрированных растворов, которое отличалось бы возможной простотой строения раствора и было пригодно для модельных расчетов. Насыщенные растворы для этой цели не пригодны, так как они идентичны только с формально термодинамической точки зрения (равенство химических потенциалов ионов в растворе и в кристалле), структура же их разнообразна: от бесконечного разбавления (малорастворимые электролиты) до строения, приближающегося к кристаллической решетке.

В качестве пригодного для наших целей состояния нами была избрана концентрация, отвечающая «границе полной сольватации» данного электролита. Это понятие следует из введенных нами представлений о координационных числах сольватации, различных для разных ионов. Так, например, для KCl сумма координационных чисел ($n_{K^+} = 8$ и $n_{Cl^-} = 8$) равна 16. Таким образом, при достижении концентрации 16 молей воды на 1 моль KCl (что отвечает концентрации $m = 3,47$ молей KCl на 1000 г воды) вся вода будет находиться в сольватных оболочках ионов, в растворе не будет «свободной» воды, и структурно его можно рассматривать как систему, составленную только из сольватационных комплексов, непосредственно соприкасающихся своими сольватными оболочками. Для рассмотренных 31 электролита эта граница полной сольватации (в дальнейшем будем ее обозначать ГПС), отвечает концентрациям от $m = 4,63$ до $m = 2,14$ молей на 1000 г воды.

Как известно, растворимость большинства электролитов значительно выше. Поэтому выше концентраций, отвечающих ГПС, необходимо принять наличие явления десольватации с уменьшением координационных чисел [мы называем эту десольватацию «координационной»), в то время как ниже концентраций, отвечающих ГПС, десольватация должна быть только энергетической (ослабление связей между ионами и диполями воды при сохранении связанных диполей)].

Эти представления позволили нам удовлетворительно объяснить изменения энергетических свойств растворов электролитов различных типов в зависимости от концентрации, причем объяснения укладываются в рамки ранее проведенной К. П. Мищенко и М. З. Проиной [5] классификации электролитных растворов. Отражением существования ГПС является заметное увеличение падения экзотермичности теплот растворения электролитов I класса (гидрофильные ионы) за ГПС; затухание роста экзотермичности теплот растворения у солей III класса (соли натрия) за той же границей.

В работе Н. М. Барон и К. П. Мищенко [6] показано, что вытеснение воды метиловым спиртом из сольватных оболочек в системе NaBr — CH_3OH — H_2O начинается точно при концентрации, отвечающей ГПС.

В качестве первого приближения нами был проведен следующий анализ строения растворов на ГПС. Прежде всего была предположительно определена геометрическая структура элементарных ячеек динамических «псевдокристаллических» решеток концентрированных растворов на ГПС при различных сочетаниях координационных чисел катиона и аниона. Соответствие таких моделей с реальностью подтверждено некоторыми количественными данными, полученными в результате вычислений, основанных на этих моделях:

1. В табл. 1 приводится сравнение расстояний между центрами ионов r' , вычисленных из плотностей растворов на ГПС, с r'' , вычисленными из соответствующих моделей. За исключением KF (отклонение 6%) и NaJ (отклонение 7%) совпадение поразительно, причем даже для солей лития

Таблица 1

Сравнение расстояний между центрами ионов в растворах на ГПС, вычисленных из плотности этих растворов (r') и из модели строения раствора на ГПС (r'')

Соль	r'	r''	$r''-r'$	$r''-r'$	Коорд. числа сольватации	
	в Å			Δ в %	n_h	n_a
KCl	7,98	7,89	-0,09	1,13	8	8
KBr	8,04	7,95	-0,09	1,12	8	8
KJ	8,10	8,05	-0,05	0,62	8	8
RbCl	8,02	7,99	-0,03	0,37	8	8
RbBr	8,08	8,04	-0,04	0,49	8	8
RbJ	8,15	8,15	±0,00	0,00	8	8
NaCl	7,54	7,37	-0,17	2,26	6	8
NaBr	7,58	7,33	-0,25	3,30	6	8
NaJ	7,70	7,16	-0,54	7,00	6	8
KF	7,46	7,94	+0,48	6,44	8	6
LiCl	7,18	7,43	+0,25	3,48	4	8
LiBr	7,24	7,47	+0,23	3,18	4	8
LiJ	7,36	7,54	+0,18	2,45	4	8

2. Далее вычислены энергии экзотермических эффектов сближения ионов от концентрации $m = 0$ до концентрации на ГПС. Расчет потенциальной энергии иона, находящегося в растворе в электрических полях других ионов, проведен по усовершенствованному уравнению Дебая, которое в данном случае вполне применимо. После учета разности теплот растворения при $m = 0$ и на ГПС найдены, таким образом, условные эндоэффекты энергетической десольватации в интервале от $m = 0$ до m на ГПС. Были получены следующие значения:

Для солей I класса (соли Li и KF) + 45 ккал / моль
 » II » (» K и Rb) + 39 » »
 » III » (» Na) + 42 » »

Близость этих значений также отвечает идее ГПС и нашим моделям, а градация их вполне объяснима в свете классификации К. П. Мищенко и М. З. Прониной [5].

Интересно отметить, что «зазоры» между перифериями ионов ($r'' - \sum r_i$) на ГПС, вычисленные как разности межионных расстояний и сумм радиусов анионов и катионов, практически имеют постоянное значение: 4.63 ± 0.09 Å, что вполне отвечает модельным представлениям.

В заключение нами для двух солей (KCl и KBr с $\sum n_h = 8+8=16$) был на основе модели проведен полный расчет энергии сольватации на границе полной сольватации.

Построены модели для KCl и KBr на ГПС. Среднестатистическое расположение сольватных комплексов в растворах этих солей на ГПС представлено в виде псевдокристаллической динамической кубической решетки. Выведены расчетные уравнения. Уравнения эти содержат 14 отдельных членов, из которых некоторые в свою очередь требуют

расчленения. Общий вид уравнения без расшифровки отдельных выражений (эта расшифровка будет приведена подробно в отдельной статье) таков:

$$\Delta F_{\text{ГПС}}^{\pm} = [A^+ + E_{\text{поляр}}^+ + E_{\text{дисп}}^+ + C^+] + [A^- + E_{\text{поляр}}^- + E_{\text{дисп}}^- + C^-] + \\ + (P_1 + P_2 + P_3) + (q_1 + q_2) + E_{\text{отталл.}}^{\pm}$$

Первая скобка содержит все эффекты взаимодействия катиона со своей сольватной оболочкой: A^+ — эффект электростатического взаимодействия иона с диполями; $E_{\text{поляр}}^+$ — эффект их взаимной поляризации; $E_{\text{дисп.}}^+$ — дисперсионное взаимодействие; C^+ — эффект взаимного расталкивания молекул воды в сольватной оболочке.

Вторая скобка содержит те же эффекты для аниона и его сольватной оболочки.

Члены, обозначенные P , отражают энергию взаимодействия ионов с диполями сольватных комплексов соседних ионов;

члены, обозначенные q — энергию взаимодействия молекул воды соседних сольватных комплексов между собой.

P_1 — эффект взаимодействия данного иона с диполями сольватных оболочек ближайших шести соседних ионов противоположного знака;

P_2 — эффект взаимодействия иона с диполями сольватных оболочек восьми ионов противоположного знака, лежащих дальше;

P_3 — эффект взаимодействия иона с диполями сольватных оболочек ближайших двенадцати ионов того же знака;

q_1 — эффект взаимодействия сольватных оболочек данного иона с ближайшими диполями сольватных оболочек соседних шести ионов противоположного знака;

q_2 — эффект взаимодействия диполей сольватной оболочки данного иона с ближайшими и с диполями сольватных оболочек ближайших двенадцати ионов того же знака.

Каждый из членов P и q распадается в свою очередь на составляющие его элементарные эффекты, конкретно связывающие энергию взаимодействия со взаимной ориентацией взаимодействующих частиц (разные углы, расстояния и т. д.).

Наконец, $E_{\text{отталл.}}^{\pm}$ — сумма эффектов борновского отталкивания между ионами и молекулами воды.

Такого рода расчет проводится нами впервые. До сих пор количественное моделирование применялось только к области бесконечного разбавления.

Полученные значения энергий сольватации на ГПС сравнены с энергиями сольватации на ГПС, найденными из теплот растворения и энергий «растянутой до ГПС» кристаллической решетки KCl и KBr, вычисленных, как уже упоминалось, по уравнению Дебая. Получены следующие результаты:

	$\Delta F_{\text{ГПС}}^{\pm}$ (в ккал/моль)		
	вычисленная	опытная	разность
KCl	-120	-119	-1
KBr	-123	-113	-10

Совпадение данных, учитывая сложность расчета и сделанные допущения, можно считать вполне удовлетворительным и еще раз подтвер-

ждающим оправданность наших предположений о строении растворов на границе полной сольватации.

Таким образом, введение новой «перевальной» точки на пути от $m = 0$ к насыщению и индивидуализация ионов (различные координационные числа сольватации и учет всех специфических типов взаимодействия) приводят к возможности модельных представлений и расчетов при концентрациях, далеко отстоящих от бесконечного разбавления. Нам кажется, что дальнейшее развитие этих соображений сможет привести к углублению наших знаний о концентрированных растворах и приблизит теорию растворов электролитов к практике.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Изд. восьмое, Госхимиздат, М., 1948, стр. 209.
2. К. П. Мищенко. Реферат доклада на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений. Вест. АН СССР, 1948, № 8, 93.
3. J. Vernal a. P. Fowler. J. Chem. Phys., 1933, 1, 8.
4. D. Eleu a. M. Evans. Trans. Far. Soc., 1938, 34, 1093.
5. К. П. Мищенко и М. З. Пронина. ЖОХ, 1936, 6, 85.
6. Н. М. Барон и К. П. Мищенко. ЖОХ, 1948, 18, 2067.