

УДК 577.322.2

РАСТВОРИМОСТЬ И СООТНОШЕНИЕ МАСС ИОНОВ У СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

А. А. Шульдин*

(НИИ физико-химической биологии им А. Н. Белозерского)

Найденная ранее корреляция растворимости солей и разности масс между анионами и катионами для галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (ГЩМ и ГЩЗМ) подтверждается и для солей более сложного состава, а именно для карбонатов, сульфатов, нитратов ЩМ и ЩЗМ, солей аммония, а также для гидроокисей ЩМ и галоидоводородных кислот. Разность масс, отнесенная к молекулярному весу соединения, предположительно может использоваться для оценки степени гетерополярности связи между ионами независимо от сложности состава солей. Растворимость солей повышается с увеличением разности масс, растворимость кислот и оснований снижается. Изменение разности масс у солей разного изотопного состава позволяет объяснить различия в их растворимости. Механизм распада кристаллической структуры солей представляет собой ряд химических реакций, определяемых степенью гетерополярности связи между анионами и катионами. Разность масс может использоваться для оценки концентраций насыщенных растворов солей.

Под раствором принято понимать гомогенную смесь растворителя и растворенного вещества. В случае водных растворов неорганических солей исходный кристалл описывается как упорядоченное расположение ионов, которые вследствие поверхностной гидратации теряют связь с твердой фазой и диффундируют в раствор. Таким образом, растворение трактуется как физический процесс, который следует изучать, сравнивая физические и термодинамические характеристики твердой и жидкой фаз. Причины разной растворимости неорганических солей остаются практически неизвестными. Остаются также необъясненными следующие моменты.

1. В отсутствие воды разрушение структуры кристалла соли происходит при температурах до 1000° (плавление) и выше (кипение), т.е. при больших затратах энергии. Растворение происходит при значительно меньших температурах, а это предполагает, что энергия взаимодействия элементов соли с водой значительно выше энергии связи между элементами, однако этого не наблюдается.

2. Если распад структуры соли вызван действительно гидратацией, то увеличение растворимости с повышением температуры предполагает ее усиление. В действительности, с повышением температуры происходит ослабление гидратации, количество молекул воды, как сорбированной на поверхности кристалла соли, так и включенной в гидратную оболочку иона, уменьшается.

3. При взаимодействии ионов кристалла соли с водой должны иметь значение такие стерические факторы, как,

например, соотношение размеров молекул воды и ионов, обеспечивающих максимальную гидратацию. При более высокой растворимости должны наблюдаться оптимальные соотношения параметров кристалла соли и молекул воды. До настоящего времени такие соотношения не выявлены.

4. Растворимость кислот и оснований в отдельности резко отличается от растворимости образованных ими солей, т.е. растворимость солей не может объясняться взаимодействием ионов кристалла с водой.

5. Энергия атомизации солей ниже их энергии ионизации, механизм образования ионов при растворении солей требует своего объяснения.

Фактически растворение солей является химической реакцией, механизм которой не исследован в достаточной степени, и поэтому растворимость солей определяется экспериментально в каждом конкретном случае. В предыдущих публикациях [1, 2] отмечалась положительная корреляция увеличения разности масс между атомами галогенов и щелочных и щелочноземельных металлов и растворимостью образованных ими солей. Эта зависимость трактовалась как возрастание ионного характера связей.

Известно, что полностью ковалентная или гомеополярная связь характеризуется равномерным распределением электронной плотности в молекуле и наблюдается у соединений с одинаковыми атомами (H₂, O₂ и т.д.). У большинства других соединений связь гетерополярна (с раз-

*petr@bioevol. genebee. msu.su. (for Schulyndin).

Т а б л и ц а 1

Растворимость солей ЩМ и ЩЗМ при температурах 0, 20, 100° (М/1000 г Н₂О) [6–7]

Me	CO ₃			SO ₄			NO ₃		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Li	0.22	0.19	0.11	3.27	3.12	2.80	7.50	12.86	32.90
Na	0.66	2.77	4.42	0.32	1.37	2.98	8.61	10.40	20.73
K	7.75	8.03	11.28	0.41	0.64	1.38	1.30	3.40	24.11
Rb	–	9.64	–	1.35	1.80	3.12	0.86	3.10	10.93
Cs	–	6.44	–	3.45	4.98	6.08	0.48	1.17	6.67
-lgΠΠ									
Be	3	–	–	3.45	3.82	7.33	7.42	8.04	–
Mg	4.67	–	–	2.12	2.92	6.14	4.50	4.94	18.42
Ca	8.32	–	–	0.013	0.015	0.205	6.20	7.86	22.11
Sr	9.96	–	–	0.0087	0.0084	–	1.87	3.33	4.82
Ba	8.29	–	–	нр			0.19	0.35	1.31

Примечание. Растворимость измерена при температуре, °С : I – 0, II – 20, III – 100.

ным соотношением ионности и ковалентности). Степень ковалентности связи принято характеризовать поляризацией, зависящей от радиуса иона (по Фаянсу), а ионность – электроотрицательностью входящих в молекулу атомов (по Полингу) [3]. Значения электроотрицательности атомов условны и безразмерны, их применение для характеристики связей, например для галогенидов щелочных металлов, оказывается нецелесообразным: все иодиды оказываются ковалентными, а фториды – ионными. Кроме того, оценка гетерополярности связи этими методами для более сложных по составу солей оказывается затруднительной. Известно, что радиусы атома и иона у одного элемента различны. Возникает предположение, что радиусы ионов должны иметь разные значения в зависимости от степени гетерополярности конкретной связи и их табличные значения непригодны для точных вычислений. Примеры таких затруднений встречаются в исследованиях природы химической связи [4, 5].

Возможно, разность масс элементов соли (PM) может служить более надежным и практичным критерием неравномерности в распределении электронной плотности в молекулах солей. В этом случае разность масс элементов

следует относить к молекулярной массе соли

$$(M_a - M_k) / M.в.$$

Нулевое значение получается в случае идеально ковалентной связи, максимальная степень гетерополярности характеризуется значениями, близкими к 1. Отрицательные и положительные значения предположительно могут отражать степень распределения заряда, как это принято для электрического диполя молекулы.

Ниже показана возможность такой оценки связи и соответственно распада соединений в процессе растворения более сложных по составу солей, а именно карбонатов, сульфатов и нитратов щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов (табл. 1).

Степень гетерополярности (или ионности) связи вычисляли с учетом массы в г-экв (табл. 2): CO₃(30), SO₄(48), NO₃(62).

Характер изменений растворимости у перечисленных солей коррелирует с изменением разности масс катионов и анионов так же, как это ранее отмечалось для галогенидов ЩМ и ЩЗМ. Характер корреляции определяется, как и ранее, типом аниона. Вероятно, сходны и механизмы

мы распада этих солей. Аналогична корреляция разности масс и растворимости у солей аммония [8].

Таблица 3

Анион	F	Cl	Br	J	CO ₃	SO ₄	NO ₃
PM/M.в.	0.08	0.37	0.65	0.76	0.276	0.46	0.57
M/1000 г H ₂ O (20°)	22.35	6.95	7.7	11.8	2.26	5.71	24

Из приведенного материала следует, что разность масс может служить критерием гетерополярности связи между анионом и катионом независимо от сложности их структуры. Вероятность разрыва связи в большей степени определяется гетерополярностью связи, нежели ее энергией, характеризуемой энтальпией образования.

Заметим, что зависимость гетерополярности связи от разности масс требует отдельного исследования, в теоретических работах принято использовать номер элемента (Z), а не его массу. Однако для оценки растворимости масса имеет большее значение, что доказывается разной растворимостью солей в обычной и тяжелой воде [8, 9]. (табл. 3). Снижение растворимости в тяжелой воде составляет 36 и 26% для CdJ₂ и PbCl₂ соответственно [9]. Изотопы лития образуют соли с разной растворимостью, что использовалось для их успешного разделения [10–12].

Корреляция разности масс ионов и растворимости кислот и оснований имеет отрицательный характер (табл.

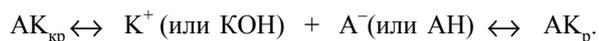
Растворимость солей в H₂O и D₂O (M/55.56 M) [8]

MeГ	I		II	
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
LiCl	19.53	18.25	28.81	28.1
NaCl	6.128	5.74	6.68	6.32
KCl	4.56	4.2	7.32	7.15
CsCl	11.01	10.77	15.55	13.55

Примечание. Растворимость измерена при температуре, °C: I – 20, II – 100.

4). В этом случае механизм растворимости иной, нежели у солей. Вероятно, определяющими становятся физические процессы, такие как диффузия и гидратация. С уменьшением гетерополярности связи должны снижаться как взаимодействие молекул в твердой фазе, так и гидратация их в растворе, что приводит к увеличению концентрации насыщенных растворов. Следовательно, разность масс может служить значимым критерием для оценки растворимости кислот и оснований.

В насыщенном растворе солей скорости распада кристалла соли и осаждения ионов из раствора равны. Если распад кристалла определяется степенью гетерополярности связи, то взаимодействие ионов с водой зависит от потенциала ионизации катионов и сродства к электрону у анионов [13]. Структура насыщенных растворов изучена недостаточно, поэтому определение скорости осаждения в настоящем затруднено. Можно лишь предполагать существование при высоких концентрациях раствора равновесия между ионной и молекулярной формами солей в растворе, а общая картина растворения может представляться как равновесное состояние



Снижение эквивалентной электропроводности с повышением концентрации раствора может рассматриваться в определенной степени как доказательство образования молекул соли в жидкой фазе. В этом случае распад молекулы ГЦМ в кристалле должен определяться PM, образующиеся ионы могут диффундировать в раствор или осажаться на поверхности кристалла. Оба процесса равноправны при насыщении. Тогда скорость распада можно выразить произведением PM на полусумму ионностей кислоты и основания

$$(A-K)/(A+K) \times [(K-OH)/(K+OH) + (A-H)/(A+H)]; 2.$$

Умножением полученной величины на количество молей воды (55.56) получаем концентрацию насыщенного

Таблица 2

Значения гетерополярности связей

Me	CO ₃	SO ₄	NO ₃
Li	0.62	0.745	0.797
Na	0.132	0.352	0.459
K	-0.130	0.103	0.227
Rb	-0.480	-0.281	-0.159
Cs	-0.632	-0.470	-0.364
Be	0.739	0.828	0.86
Mg	0.428	0.60	0.67
Ca	0.20	0.412	0.51
Sr	-0.18	0.046	0.17
Ba	-0.39	-0.177	-0.05

Таблица 4

Разность масс и растворимость кислот и оснований ГЦМ
(55.56 М, 20°)

MeOH	Растворимость	Гетерополярность	НГ	Растворимость	ГП связей
LiOH	3.36	-0.42	HF	155	0.900
NaOH	24.30	0.15	HCl	11.5	0.945
KOH	20.20	0.39	HBr	5.5	0.975
RbOH	17.46	0.67	HJ	1.2	0.985
CsOH	14.37	0.77			

Таблица 5

Расчетные концентрации насыщенных растворов ГЦМ
(55.56 М H₂O, 100°)

Me	F	Cl	Br	J
Li	16.6	25.27	32.5	34.83
Na	2.78	6.5	17.22	22.0
K	12.33	1.83	12.89	20.0
Rb	27.77	18.6	1.5	9.0
Cs	37.22	27.55	12.0	1.11

раствора (без учета влияния обратной реакции осаждения, гидратации и температуры, т.е. при 100°) (Табл. 5). Расхождения вычисленных таким образом величин с опытными данными не столь значительны, как этого можно было бы ожидать (исключение составляет LiF с его полимерной структурой). Вероятно, скорость распада кристалла является тем фактором, который и определяет в основном насыщение раствора, а расхождения следует отнести к влиянию температуры, гидратации и осаждения соли из раствора. О значении гидратации можно судить по изменению растворимости солей лития при разных температурах [1].

Перечисленные в начале сообщения противоречия снимаются в механизме растворения, изложенном ранее [1]. Как образование ионов, так и увеличение растворимости с повышением температуры объясняются взаимодействием молекул соли с протоном воды в качестве первичного акта растворения. Вторым этапом является реакция катионов с водой, но эта реакция зависит от сложности структуры соли. Она может быть единичной в случае ГЦМ или более сложной для карбонатов, сульфатов и солей ШЗМ. Соответственно, более усложненным должен быть и расчет концентрации насыщенных растворов.

В более широком плане вычисленная по разности масс степень гетерополярности связи может характеризовать устойчивость соединения, его реакционную способность, а также использоваться в качестве константы реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шулындин А.А. // Вестн. Моск. ун-та. 1997. Сер.2. Химия **38**. С. 172.
2. Шулындин А.А. // Вестн. Моск. ун-та. 1998. Сер.2. Химия **39**. С. 93.
3. Фримантл М. Химия в действии. Т.1. М., 1991.
4. Bader K.F.W., Essen H. // J. Chem. Phys. 1984. **80**. С. 32.
5. Robinson E.A., Johnson S.A., Tang T-H, Gillespie R.J. // Inorg. Chem. 1997. **36**. Р. 3022.
6. Справочник по растворимости солевых систем. Т. 3, 4. М., 1961, 1963.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1971.
8. Solubility Data Series, Alkali Metals and Ammonium Chlorides in Water and Heavy Water (Binary Systems). N.Y., 1991. **47**. С. 45.
9. Бродский А.И. Химия изотопов. М., 1957.
10. Vries A.E. de, Z.Naturforsch. 1959. **14a**. Р. 764.
11. Peters K. Австр. патент 204052 25.06.59 (РЖХим. 1960. № 22, 89129п.)
12. Афонина К.П., Рывкин Г.Я. // ЖФХ. 1974. **48**. С. 1322.
13. Шулындин А.А. // ДАН СССР. 1991. **319**. С. 3476.

Поступила в редакцию 02.04.98