

В. П. ИОНОВ, член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЗОЛотов

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Представляет существенный интерес создание теории растворов электролитов, которая охватывала бы область концентраций, более широкую, чем та, где справедлива классическая теория Дебая — Хюккеля. Проблема сводится к истолкованию и математическому описанию зависимости средней ионной активности от концентрации электролита в области высоких значений последней. Актуальность этого вопроса очевидна.

Целесообразно сделать попытку оценить отдельные составляющие зависимости среднего ионного коэффициента активности от концентрации электролита. Для этой цели можно использовать подход, развитый ранее (^{1, 2}) для определения отдельных вкладов в изменение коэффициентов распределения при экстракции металлов из водных растворов.

Рассмотрим зависимость логарифма среднего ионного коэффициента активности ($\lg \gamma_{\pm}$) от моляльной концентрации (m) хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. В связи с ограниченной растворимостью отдельных солей интервал рассматриваемых концентраций составил 0—6,0 m . Значения $\gamma_{\pm}$ взяты из монографии Робинсона и Стокса (³). На рис. 1А представлены эти зависимости для 2—1-электролитов. При концентрации солей выше 3 m зависимости имеют линейный характер. Можно полагать, что это связано с проявлением линейной концентрационной зависимости логарифма коэффициента активности, наблюдаемой для неэлектролитов и получившей название правила Сеченова (⁴). Графическая экстраполяция линейных участков на нулевую концентрацию электролитов приводит к пересечению прямых с осью ординат в одной точке для всех солей. Тангенс угла наклона этих прямых, обозначенный нами через K_{γ} , есть тогда не что иное, как параметр Сеченова, характеризующий способность ионных ассоциатов к гидратации. В связи с тем, что рассматривается один класс соединений — хлориды, значения K_{γ} условно можно отнести к гидратации катионов этих ассоциатов.

Нелинейные составляющие концентрационных зависимостей $\lg \gamma_{\pm}$ находили путем вычитания линейных вкладов из экспериментальных кривых. Оказалось, что эта составляющая является общей для рассматриваемых электролитов, т. е. не зависит от природы катиона. Ход данной составляющей отличается тем, что при концентрации электролита, равной 3 m , она переходит в прямую, параллельную оси концентрации. Нелинейная составляющая характеризует вклад, обусловленный межйонным взаимодействием по закону действующих масс (на рисунке она обозначена з.д.м.). Постоянство этого вклада (параллельность оси концентрации) является указанием на то, что процесс образования ацидокомплекса (ионного ассоциата) закончен. Эта составляющая по своей природе представляет средний ионный коэффициент активности электролита.

Следовательно, разделение экспериментальной концентрационной зависимости логарифма среднего ионного коэффициента активности на составляющие может быть представлено как

$$\lg \gamma_{\pm} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_K, \quad (1)$$

где $\lg \gamma_A$ — вклад, обусловленный межионным взаимодействием по з.д.м., а $\lg \gamma_K$ — вклад, определяемый суммарной гидратацией ионов в ассоциате. В связи с тем, что $\lg \gamma_K = K_\gamma \cdot m$, равенство (1) можно записать в форме

$$\lg \gamma_{\pm} = \lg \gamma_A + K_\gamma \cdot m. \quad (2)$$

Величины параметров K_γ для хлоридов приведены в табл. 1, а значения $\lg \gamma_A$ представлены графически.

Значения $\lg \gamma_A$ и параметров K_γ для 1—1-электролитов (рис. 1Б) были получены аналогичным способом. Картина здесь такая же. Отличие заклю-

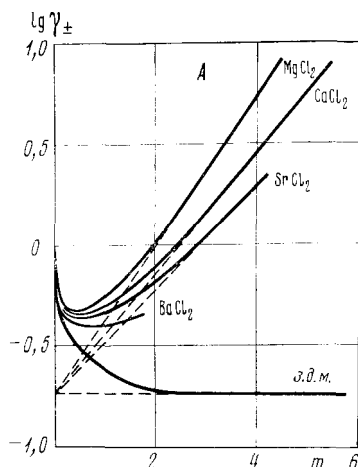
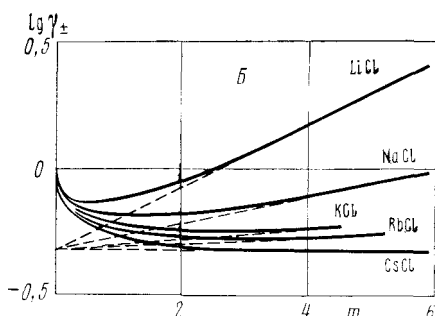


Рис. 1. Логарифмы коэффициентов активности 2—1- (А) и 1—1- (Б) электролитов как функция концентрации



чалось только в том, что составляющая $\lg \gamma_A$ в данном случае совпала с экспериментальной зависимостью коэффициентов активности для хлорида цезия, поскольку величина K_γ для этой соли равна нулю. Значение радиуса цезия (при K_γ равном нулю) совпадает с указанным Берналом и Фаулером ⁽⁹⁾ критическим значением радиуса, близким к 1,6 Å, при

Таблица 1

Сеченовские параметры (K_γ) коэффициентов активности электролитов (25° С)

Соль	Радиус катиона, Å ⁽⁸⁾	K_γ	Соль	Радиус катиона, Å ⁽⁸⁾	K_γ
LiCl	0,68	0,127	MgCl ₂	0,74	0,367
NaCl	0,98	0,053	CaCl ₂	1,04	0,300
KCl	1,33	0,022	SrCl ₂	1,20	0,260
RbCl	1,49	0,013	BaCl ₂	1,39	0,203 *
CsCl	1,65	0,000			

* * Величину K_γ для хлорида бария, в связи с отсутствием линейного участка (рис. 1) из-за ограниченной растворимости этой соли, находили путем вычитания составляющей $\lg \gamma_A$ из экспериментальной кривой.

котором электрическое поле катиона становится недостаточным, чтобы изменить взаимную ориентацию молекул воды, свойственную чистой воде.

На рис. 2 представлена зависимость K_γ от радиуса катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Как видно, значения K_γ катионов одинакового заряда являются линейной функцией их радиусов. Значение K_γ для

иона лития оказалось завышенным. Это может быть объяснено возможной стабилизацией квазикристаллической структуры воды за счет заполнения ее пустот ионными ассоциатами хлорида лития — по аналогии с механизмом, описанным в работах (⁶, ⁷). (Трансляционное движение молекул воды происходит в основном по пустотам ее тетраэдрической структуры. Частичное заполнение пустот молекулами неэлектролита приводит к ослаблению трансляционного движения молекул воды, а следовательно, и к стабилизации ее структуры.)

Была проведена выборочная проверка коэффициентов активности, рассчитанных по уравнению (2), с экспериментальными. В предположении об отсутствии коэффициентов активности для хлорида кальция по линейной зависимости K_γ от радиуса катиона было найдено значение K_γ для кальция. Величины $\lg \gamma_A$ находили по графической зависимости $\lg \gamma_A$ от m (кривая з.д.м. на рис. 1А). По этим данным были рассчитаны значения $\lg \gamma_\pm$ для CaCl_2 . Построенная зависимость $\lg \gamma_\pm$ от m полностью совпала с экспериментальной.

Таким образом, истинный ионный коэффициент активности (γ_A) в зависимости от концентрации соли изменяется от единицы до определенного минимального значения, характерного для данного электролита, и при увеличении концентрации последнего остается неизменным. Иными словами, начиная с этой концентрации средний ионный коэффициент активности теряет свой физический смысл. Минимальные значения γ_A определяются природой соответствующих ионных ассоциатов.

По физическому содержанию линейная зависимость логарифма коэффициента активности ионного ассоциата (K_γ) от концентрации соли, по-видимому, отражает, по крайней мере, три явления: изменение степени гидратации молекул ионного ассоциата, связанное с увеличением их концентрации, изменение доли свободных молекул воды в связи с уменьшением отношения мольных объемов молекул воды к молекулам электролита и изменение структуры воды. Естественно ожидать, что при определенной концентрации электролита, когда должна проявляться структура соответствующего гидрата соли, значение K_γ может измениться.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Тихомиров, В. П. Ионов, Радиохимия, т. 9, 419 (1967). ² В. И. Тихомиров, В. П. Ионов, Радиохимия, т. 9, 427 (1967). ³ Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, М., ИЛ, 1963. ⁴ F. A. Long, W. F. McDevit, Chem. Rev., v. 51, 119 (1952). ⁵ J. D. Bernal, R. H. Fowler, J. Chem. Phys., v. 1, 515 (1933). ⁶ Г. Б. Бокий, Усп. хим., т. 23, 605 (1954). ⁷ В. К. Прохоренко, О. Я. Самойлов, И. З. Фишер, ДАН, т. 125, 356 (1959). ⁸ Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., 1954.

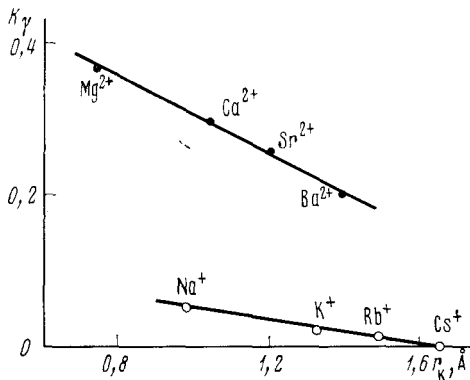


Рис. 2. Корреляция между сеченовским параметром коэффициента активности и радиусом катионов электролитов