

ТЕПЛОТЫ СОЛЬВАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОДНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ В ВОДЕ, МЕТИЛОВОМ И ЭТИЛОВОМ СПИРТАХ

К. П. Мищенко

В работе, опубликованной несколько лет назад совместно с Э. Ланге¹, я приводил расчет теплот сольватации некоторых ионов в водных растворах по электростатическим формулам Борна и Бьеррума и сравнивал результаты этих вычислений с теплотами сольватации, полученными из термохимических данных по уравнению

$$\Delta H_0 = \Delta U + \Delta W^{\pm}, \quad (1)^*$$

где ΔH_0 — интегральная теплота растворения при бесконечном разведении, ΔH — энергия решетки и $\Delta W^{\pm}$ — суммарная теплота гидратации катиона и аниона. В то время термохимические данные ограничивались водными растворами, и нельзя было распространить это сравнение на системы с различными диэлектрическими постоянными. В сентябре этого года появилась работа нескольких английских авторов², в которой с достаточной точностью измерены при 25° С интегральные теплоты растворения нескольких 1—1-валентных солей в метиловом и этиловом спиртах при больших разведениях. Появление этой работы заставило меня сделать расчеты и для этих двух новых растворителей, чтобы сопоставить результаты, относящиеся к различным диэлектрическим постоянным, между собой.

В табл. 1 дана сводка значений ΔH_0 , полученных Эскью, Бэллоком и другими из своих опытных данных путем экстраполяций к бесконечному разведению по Скетчерду³ и Гатти⁴, причем параллельно приводятся и ΔH_0 для воды. Последние я взял из нашей работы¹, так как новые данные англичан очень мало отличаются от наших, и нет никаких оснований отдавать предпочтение первым.

Здесь уже бросается в глаза несоответствие с тем, что можно ожидать с точки зрения чисто электростатической теории.

В последнем столбце даны энергии решетки соответствующих солей, полученные из термохимических данных⁵. По уравнению (1) из величин табл. 1 можно вычислить $\Delta W^{\pm}$ для каждой из солей, причем получаются следующие числа (табл. 2). Если у спиртов они фактически одинаковы, то от воды к спиртам растут несомненно.

В своей цитированной выше работе мы получили теплоты сольватации отдельных ионов, исходя из предположения, что для CsJ теплоты сольватаций аниона и катиона должны быть приближенно равны друг другу, т. е. $\Delta W_{Cs'} \cong \Delta W_{J'}$. Это допущение основывалось

* Здесь, как и во всех своих новых работах, я пользуюсь термодинамическими обозначениями: плюс — эндозэффект, минус — экзозэффект.

ТАБЛИЦА 1

Интегральные теплоты растворения ΔH_0 при 25°C в воде, CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в ккал

Соль	ΔH_0 в воде	в CH_3OH	в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ΔU
LiCl	-8,76	-12,3	-12,9	204
NaCl	+1,7	-2,50	-2,65	187
NaBr	+0,2	-4,30	-5,8	175
NaJ	-1,3	-7,52	—	163
KJ	+4,98	—	-0,7	149

ТАБЛИЦА 2

Теплоты сольватации $\Delta W^\pm$ в воде, CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в ккал

Соль	$\Delta W^\pm$ в воде	в CH_3OH	в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
LiCl	-213	-216	-217
NaCl	-186	-189	—
NaBr	-175	-179	-178
NaJ	-164	-170	-169
KJ	-144	—	-148

на том, что (как это и здесь будет видно ниже) вычисленные по электростатическим формулам ΔW лучше совпадают с полученными из термохимических данных в случае анионов, чем в случае катионов, факт, который может быть объяснен тем, что подставляемый обычно при электростатических расчетах радиус безводного иона r_0 в случае анионов меньше, а в случае катионов больше отклоняется от фактического радиуса сольватирующегося иона. Под последним надо, по-видимому, понимать не радиус безводного иона, а расстояние среднего электростатического центра тяжести диполей растворителя от центра иона. Так как диполь воды ассиметричен⁶ (положительный полюс лежит ближе к периферии атома, чем отрицательный), то при одинаковом радиусе отрицательный ион должен иметь большую энергию сольватации, чем положительный. Соотношение радиусов Cs^+ и J^- позволило принять указанное выше допущение. Разделив ΔW_{CsJ} пополам и найдя, таким образом, ΔW_{Cs^+} и ΔW_{J^-} , не трудно было дальше вычислить ΔW для всех остальных ионов, пользуясь тем, что Фаянс, как известно, доказал аддитивность теплот сольватации отдельных ионов при бесконечном разведении постоянством разностей этих теплот для солей с одноименными анионами или катионами⁷.

К сожалению, такой расчет для растворов в CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ оказался невозможным, так как рассматриваемые данные пока относятся к ограниченному числу солей, и растворы CsJ вообще не изучались. Однако указанная выше аддитивность дает право предполагать, что в любом растворителе для данной пары ионов приблизительно должно соблюдаться отношение

$$\Delta W_{\text{кат}} : \Delta W_{\text{ан}} = \text{const.}$$

Правда, здесь можно ожидать отклонений, связанных с неодинаковой степенью ассиметрии различных диполей, но для приближенных расчетов можно пренебречь этим усложняющим фактором. Исходя из этих соображений, я воспользовался значениями $\Delta W_{\text{кат}}$ и $\Delta W_{\text{ан}}$ для водных растворов и произвел расчет индивидуальных теплот сольватации, решая два уравнения, например, для LiCl в метиловом спирте:

$$(I) \Delta W_{\text{Li}} : \Delta W_{\text{Cl}} = 125 : 88; (II) \Delta W_{\text{Li}} + \Delta W_{\text{Cl}} = -216;$$

отсюда ΔW_{Cl} в метиловом спирте равно -89 м и ΔW_{Li} равно -127.

Достаточная оправданность подобного расчета подтверждается тем, что при вычислении ΔW для одного и того же иона из различных комбинаций его с партнерами получаются совпадающие результаты. В табл. 3 в 3, 4 и 5-м столбцах сведены полученные таким образом ΔW отдельных ионов в спиртах и взятые из нашей цитированной работы ΔW для воды. Во втором столбце указаны радиусы ионов (средние из данных Гольдшмидта⁸ и Паулинга⁹).

В той же таблице приводятся результаты расчета по электростатическим формулам Борна¹⁰ для энергии сольватации

$$\Delta E \cong \frac{Nz^2e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \quad (2)$$

и Бьеррума¹¹ для теплоты сольватации

$$\Delta W \cong \frac{Nz^2e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \cdot \frac{dD}{dT}\right), \quad (3)$$

где N — число Авогадро, z — валентность иона, e — заряд, r — радиус иона, D — диэлектрическая постоянная гомогенной среды.

Значения D и $\frac{dD}{dT}$ при 25° С для метилового и этилового спирта взяты из новых измерений Г. Экерлэф¹². Для метилового спирта $D = 31,5$; $\frac{dD}{dT} = -0,166$. Для этилового спирта $D = 24,2$; $\frac{dD}{dT} = -0,145$. Соответствующие вычисления для воды сделаны в цитированной выше работе¹.

Перейдем к обсуждению сведенных в табл. 1, 2 и 3 данных. Прежде всего обратим внимание на то, что в то время как диэлектрические постоянные трех рассматриваемых растворителей сильно отличаются ($D_{H_2O} = 78,96$; $D_{CH_3OH} = 31,5$; $D_{C_2H_5OH} = 24,2$ при 25°С), дипольные моменты их молекул весьма близки ($\mu_{H_2O} = 1,81 \cdot 10^{-18}$; $\mu_{CH_3OH} = 1,68$; $\mu_{C_2H_5OH} = 1,68$)^{*}, для спиртов они в сущности говоря, практически одинаковы. С этой точки зрения трудно, основываясь на чисто электростатическом объяснении процесса растворения, понять прежде всего хотя бы качественно данные табл. 1. Так как величина энергии решетки ΔU во всей растворителях для данной соли должна быть постоянной, то следовало бы ожидать, что при меньших значениях μ и D теплоты растворения в CH_3OH и C_2H_5OH должны быть более эндотермичными, чем в воде, так как теплота чисто электростатической сольватации должна бы быть меньше. На самом деле, как видно из табл. 1, это ни в одном случае не соблюдается. Везде эффект ΔH_0 более экзотермичен в случае спиртов. Экзотермичность меняется в порядке $C_2H_5OH > CH_3OH > H_2O$, что совершенно не соответствует ряду D или μ . Особенно интересно, что в случае $NaCl$ и $NaBr$ и KJ наблюдается эндотермический эффект при растворении в воде, в то время как в спиртах ΔH_0 экзотермичен. В то же время растворимость этих солей в спиртах значительно ниже, чем в воде (при 20° $NaCl$ в воде $L = 26,39$; в CH_3OH при 19,5° $L = 1,39$; растворимость $NaBr$ в воде при 20° $L = 47,5$; в CH_3OH при 18,5° $L = 14,5$)^{**}. Хотя по теплотам растворения и нельзя вполне судить о растворимости, так как она определяется максимальной работой, все же и эти факты трудно согласуются с обычными чисто электростатическими представлениями.

* Взяты средние значения из приведенных у Дебая данных.

** Значения L цитированы по Chem. Kalender 1932.

ТАБЛИЦА 3

Приближенные значения работ и теплот сольватации отдельных ионов в воде, CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Ион	Радиус $r \cdot 10^8$ см	Из термодинамических данных			По формуле Борна (уравнение 2)			По формуле Бьеррума (уравнение 3)		
		$\Delta W_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta W_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\Delta W_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta E_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\Delta E_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$\Delta W_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta W_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\Delta W_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Li	0,69	125	127	127	236	231	229	240	243	246
Na	0,965	98	100	99	169	165	163	171	174	176
K	1,33	78	—	79	122	120	119	124	126	128
Cl	1,86	88	89	90	87	86	85	89	90	91
Br	1,955	77	79	78	83	82	81	84	86	87
J	2,18	66	70	69	75	73	72	76	77	78

Данные табл. 2 показывают, что суммарные теплоты сольватации солей в спиртах практически одинаковы, но, безусловно, больше, чем в воде. То же самое показывают столбцы 3, 4 и 5-ый в табл. 3: везде

$$\Delta W_{\text{CH}_3\text{OH}} \cong \Delta W_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} > \Delta W_{\text{H}_2\text{O}}$$

Такой ряд опять-таки не отвечает ни ряду диэлектрических постоянных, ни ряду дипольных моментов растворителей. При расчетах во всех трех случаях использована одна и та же энергия решетки, а измеренные значения ΔH_2 могут иметь ошибки, лежащие далеко за пределами наблюдаемых для ΔW разностей, поэтому полученная последовательность значений ΔW , безусловно, может считаться правильной. Последовательность эта одинакова как для анионов, так и для катионов; следовательно никак нельзя уловить здесь специфического влияния ионов различного знака на диполи спиртов, отличающихся по своей асимметрии, от диполя воды¹³.

Еще большие затруднения возникают при рассмотрении вычисленных по уравнению (2) и уравнению (3) значений ΔE и ΔW . Первые, как это ясно из самой формулы*, убывают в ряду $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} > \Delta E_{\text{CH}_3\text{OH}} > \Delta E_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, причем для спиртов, как и для воды, совпадение с опытными данными для анионов значительно лучше, чем для катионов. Из этого видно, что асимметрия диполей если и играет,

* Из уравнения (2) легко видеть, что хотя ΔE и должны убывать с уменьшением D , их значения будут меняться в общем очень мало вплоть до очень небольших значений D . При $D = 80$ значение ΔE составляет около 0,99 от величины постоянного члена $\frac{Nz^2e^2}{2r}$; при $D = 50$ — около 0,98, при $D = 30$ — около 0,97, при $D = 20$ — около 0,95, при $D = 10$ — около 0,90, при $D = 5$ — около 0,80 и при $D = 2$ — около 0,50. Таким образом в этой формуле влияние скажется резко только при очень малых D .

то примерно одинаковую роль в случае всех трех растворителей. Величины ΔW , вычисленные по уравнению (2) в случае спиртов, значительно сильнее отличаются от значений ΔE по уравнению (1), чем для воды. ΔW_{H_2O} превышают ΔE_{H_2O} примерно только на 2%, в то время как для метилового спирта ΔW превышают ΔE более чем на 5%, а для этилового — более чем на 7%. Кроме того, для ΔW получается ряд $\Delta W_{C_2H_5OH} > \Delta W_{HC_2OH} > \Delta W_{H_2O}$, что больше отвечает последовательности экспериментальных величин, чем в случае ΔE . Таким образом формула Борна для работ сольватации даже качественно не передает реальных соотношений, наблюдаемых для теплот сольватации. Формула Бьеррума дает приближенно правильные ряды, но абсолютные значения здесь еще больше отклоняются от экспериментальных. Может быть удалось бы достигнуть лучших результатов, вычисляя не при помощи теории непрерывной среды, а с помощью представлений о модели; однако пожалуй, и здесь нельзя надеяться получить хорошее соответствие, если вспомнить те противоречия, которые возникают при подходе с чисто электростатическими представлениями к величинам табл. 1. Можно предполагать, что при рассмотрении явлений сольватации различными диполями следует принимать во внимание и объем этих диполей, так как при большом объеме в первом слое сольватной оболочки вокруг данного иона может расположиться меньшее число более объемистых диполей и большее число менее объемистых. Кроме того, экранирующее действие этого слоя на поле самого иона должно быть различным в зависимости от типа диполя, а это должно сказываться на возможности ориентировки дальнейших слоев сольватной оболочки. В частности больший объем молекул спиртов по сравнению с водой и при почти одинаковой величине дипольных моментов мог бы привести к меньшей сольватации в первом слое, но поле иона оказалось бы зато менее использованным, и общее число наружных ориентированных слоев оказалось бы больше, чем в случае воды. Нужно учитывать также изменение состояния растворителя. Все эти чисто качественные черновые соображения необходимо проверить на опытном материале.

В общем, первые же данные по термохимии неводных растворов с новой силой выдвигают вопрос о необходимости дополнения чисто электростатических теорий учетом других специфических факторов, которые могут проявляться при непосредственной близости диполя растворителя к иону*. Здесь могут проявляться взаимодействия не чисто электростатического характера. Для анализа этого вопроса необходимо накопление большого экспериментального материала по термохимии неводных растворов, с распространением измерений на все области концентраций. В связи с этим к систематическим измерениям такого рода, начиная с этой осени, приступила наша лаборатория.

Отделение термохимии Лаборатории
физической химии Ленинградского
химико-технологического института.

* К такому же выводу на основании других расчетов приходят и Асков, Вюллок и др.*

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Lange u. K. P. Miscenko, Zur Thermodynamik der Ionensolvatation, Z. physik. Chem., 149, 1, 1930.
2. Askew, Buleok, Smith, Tinkler, Gatty a. Wolfenden, J. of the Chem. Soc. (London), Sept, 1934, 1368.
3. Scatchard, J. Am. Chem. Soc., B, 2037, 1931.
4. Gatty, Phil. Mag., 11, 1082, 1931.
5. Lange u. Miscenko, l. c., стр. 20.
6. K. Fajans, Naturwiss., 9, 729, 1921; M. Born, Z. Physik, 1, 45, 1920; R. Lorents, Z. Elektrochem., 26, 224, 426, 1920; см. также Ван Аркель, Химическая связь, стр. 85, 170, 176, Химтехиздат, 1934.
7. K. Fajans, Verh. d. deutsch. phys. Ges., 21, 551, 1919; Lange u. Miscenko, l. c., стр. 22.
8. V. M. Goldschmidt, Ber., 60, 1270, 1927.
9. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 765, 1927.
10. M. Born, Z. Physik, 1, 45, 1920.
11. H. Bjerrum u. E. Larsson, Z. physik. Chem., 127, 358, 1927.
12. G. Akerlöf, J. Am. Chem. Soc., 54, 4129, 1932.
13. См. выше K. Fajans, Z. angew. Chem., 43, 1046, 1930.

ДИСКУССИЯ

В. С. Филькенштейн (Днепропетровск). Данные о роли деполимеризации воды при тепловых процессах растворения солей имеются в работе Самойловича, цитированной в моем докладе.

К. П. Мищенко. Из-за недостатка времени известная мне работа Самойловича не была упомянута. Безусловно, роль деполимеризации растворителя может быть очень большой.

Ф. Гросс (Вена). Вычисление по Борну без учета температурных коэффициентов не обосновано. Вследствие наступающего насыщения нельзя ожидать от вычислений с помощью диэлектрической постоянной количественного схождения.

К. П. Мищенко соглашается с Гроссом и подчеркивает, что для последовательности изменения ΔW с растворителем при расчете с диэлектрической постоянной не получается даже качественного совпадения. Взаимодействия в непосредственной близости к иону должны рассматриваться совершенно иначе.

О. К. Скарре (Днепропетровск) напоминает способ расчета Вебба, внесшего в расчеты Борна поправку на изменение диэлектрической постоянной растворителя вблизи ядра.

К. П. Мищенко. Использование формулы Вебба не входило в рамки работы, так как сомнительно, чтобы и они смогли дать правильный ряд изменений ΔW от растворителя к растворителю. Во-первых, для спиртов расчеты по этой формуле невозможны из-за отсутствия опытных данных, а, во-вторых, эти формулы также содержат ряд принципиальных дефектов.

Ф. Гросс. Вычисления по Веббу, безусловно, более верны, чем с помощью диэлектрической постоянной, но они все же принципиально неверны, так как не принимаются во внимание ни внутреннее поле, ни распадение комплексов. Лишь второе из этих упрощений не может быть устранено с помощью известных допущений.

Ж. Эррера (Брюссель). Следовало бы для каждого из трех употребленных растворителей найти внутреннее электрическое поле (например, как его определяет Дебай) и исследовать связь его величины с наблюдаемым явлением.

К. П. Мищенко. Этот расчет был бы чрезвычайно трудным в случае спиртов, и сомнительно, чтобы в результате последовательность изменялась.

В. К. Семенченко (Москва). 1) Правильнее было бы говорить об энергии статистической решетки воды, а не об ее полимерах. 2) Асимметрия в гидратации аниона и катиона объясняется скорее асимметрией их строения (меньшее экранирование заряда ядра в катионе, чем в анионе), чем асимметрией диполя воды или спирта.

К. П. Мищенко. 1) Может быть сейчас этот термин и точнее, но термодинамически от этого ничего не меняется. 2) Доводы Фаянса и других кажутся очень убедительно говорящими в пользу роли асимметрии диполя воды. Возможная роль различного экранирования, безусловно, второстепенна.