ДИССОЦИАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРАХ

И. А. Измайлов

Проблема растворов является одной из центральных проблем современной физической химии. В явлении растворения физические и химические процессы тесно переплетаются. В связи со сложностью этого явления высказывается мнение, что единая теория растворов не может быть создана [1]. Такие взгляды противоречат точке зрения Д. И. Менделеева [2] и кажутся нам неверными. Безусловно, конечной целью изучения растворов является создание единой теории растворов, однако при современном уровне изучения растворов она представляется нам сегодня не как единая универсальная теория для различных по целому ряду своих особенностей групп растворов, а как определенная система взглядов на них, объединенных с единой точки зрения.

Современное изучение проблемы растворов идет по пути установления частных закономерностей, охватывающих отдельные группы растворов и отдельные группы явлений. При этом, вследствие большой дифференциации науки, даже близкие по природе группы растворов рассматриваются не с единой, а с разных точек зрения. Таково, например, различие во взглядах, в приемах и методах исследования слабых и сильных электролитов.

В 1886 г. Аррениус [3] создал чисто физическую теорию электролитической диссоциации. Работами ряда ученых в 80—90-х годах была создана стройная теория электролитической диссоциации. Однако в дальнейшем было показано, что теория Аррениуса не является универсальной теорией растворов электролитов, ее приложимость ограничивается только группой слабых электролитов, созданная на ее основе теория кислот и оснований также оказалась недостаточной, наконец, теория не указывала на механизм диссоциации электролитов.

Теория Аррениуса претерпела значительные изменения по отношению к слабым электролитам, а по отношению к сильным электролитам она вообще не смогла количественно описать их свойства.

Было сделано предположение о полной диссоциации сильных электролитов [4], которое окончательно утвердилось после установления ионной природы кристаллической решетки солей.

В связи с этим перед исследователями встали две задачи: 1) найти способ описания изменения свойств сильных электролитов с концентрацией, не прибегая к привычному понятию степени диссоциации, и 2) объяснить изменения свойств сильных электролитов с концентрацией, не прибегая к представлениям о неполной диссоциации.

Первая задача была разрешена применением метода термодинамических коэффициентов активности [5]; вторая — на основании представления о межионном взаимодействии и его влиянии на термодинамические свойства [6] и на подвижность ионов [7].

Исследования, однако, показали, что электростатическая теория даже в ее наиболее полном варианте Гронвелла, Ла-Мера и Сендведа [8] согласуется с экспериментальными данными только в очень разбавленных растворах.

Исследование концентрированных и особенно неводных растворов слабых и сильных электролитов показали ряд их особенностей. В 1913 г.

А. И. Саханов [9] установил, что впервые наблюденная Н. А. Каблуковым [10] аномальная зависимость электропроводности от концентрации (возрастание эквивалентной электропроводности с концентрацией) является типичной зависимостью, и что «нормальная» зависимость, вытекающая как из теории Аррениуса, так и из теории Онзагера [7], является только частным случаем этой зависимости. Тогда же А. И. Саханов разработал теорию комплексопроводящих ионов. Современная теория ассоциации ионов В. К. Семенченко [11] — Бьеррума [12] — Фуоса и Крауса [13] является дальнейшим развитием идей А. И. Саханова на основании современных представлений о сильных электролитах.

Физическая теория, объясняющая ассоциацию ионов за счет кулоновского взаимодействия, представляет шаг вперед, но, как нам кажется, не является общей теорией ассоциации ионов, так как она не учитывает индивидуального характера влияния растворителя на состояние ионов в растворах.

О таком индивидуальном характере взаимодействия свидетельствуют прежде всего данные П. Вальдена [14] по электропроводности, из которых следует, что одинаково диссоциированные в воде соли ведут себя по-разному в ряде растворителей с близкими диэлектрическими постоянными, но с различной химической природой, например в метаноле (31,5), ацетонитриле (35,8), нитрометане (36,8). Некоторые соли остаются хорошо диссоциированными во всех растворителях — это сильные соли; другие соли сильно уменьшают коэффициент электропроводности, а в некоторых случаях их диссоциация подчиняется закону действующих масс — это средние и слабые соли.

Различное влияние неводных растворителей с близкими диэлектрическими постоянными не может быть объяснено при помощи электростатической теории ассоциации ионов.

По этому поводу А. И. Бродский писал: «Следует помнить о том, что с уменьшением диэлектрической постоянной среды растет кулоновская сила взаимодействия ионов, а это, в свою очередь, вызывает склонность к комплексообразованию, сольватации и к другим осложнениям, которые все не могут быть учтены без «химической» точки зрения на растворы» [15].

ПРИЛОЖИМОСТЬ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К РАСТВОРАМ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследования по экспериментальному определению ассоциации ионов Фуоса и Крауса с сотрудниками и наши подсчеты на основании данных по электропроводности Вальдена, показывают, что ко многим типичным сильным в воде электролитам (солям) в неводных разбавленных растворах применим закон действующих масс. Таким образом одно и то же вещество в зависимости от растворителя может быть отнесено к классу сильных или слабых электролитов. Следовательно, наряду с возможностью перехода псевдоэлектролитов (кислот, например, HCl) в сильные электролиты, возможен и переход истинных электролитов (солей) в слабые электролиты.

Это сближает свойства слабых и сильных электролитов и говорит о том, что их следует рассматривать с единой точки зрения. Полная диссоциация электролитов в водных растворах является только частным, предельным случаем диссоциации электролитов с высоким значением константы диссоциации. При этом нужно сказать, что и в водных растворах можно найти соли, диссоциация которых подчиняется закону действующих масс, хотя кристаллы их состоят из ионов. К таким солям относится, например, $AgNO_3$ по данным [16].

С другой стороны, экспериментальные коэффициенты активности таких солей в водных растворах не проходят через минимум. Это обстоятельство, как было показано нами в ряде работ, также является следствием ассоциации ионов или неполной диссоциации.

Таким образом, исследования показали применимость закона действующих масс к диссоциации (ассоциации) сильных электролитов. В связи с этим ставится вопрос о том, необходимо ли деление электролитов на сильные и слабые? Не следует ли добиваться сближения методов исследования и теорий сильных и слабых электролитов. Попытке связать взгляды на сильные и слабые электролиты и посвящена эта работа.

Рассмотрим диссоциацию слабых электролитов кислот и оснований в растворах.

В предыдущих работах [17] нами было показано, что диссоциация кислот на ионы в растворах зависит от ряда сопряженных равновесий, которые можно представить следующей схемой: кислота HA реагирует с растворителем M по реакции

$$HA + nM \rightleftarrows HAM_n. \tag{1}$$

Соединение HAM_n в результате дальнейшей сольватации диссоциирует с образованием сольватированных ионов:

$$HAM_n + mM \rightleftarrows MH^+_{сол} + A^-_{сол}. \tag{2}$$

Образовавшиеся ионы в растворителях с низкой диэлектрической постоянной взаимодействуют между собой с образованием ионных пар:

$$\overline{MH^+_{сол}} + A^-_{сол} \rightleftarrows MH^+_{сол}A^-_{сол}. \tag{3}$$

Соотношение между концентрациями (активностями) продуктов этих реакций HA, HAM_n, $MH^+_{сол}$, $A^-_{сол}$ и $MH^+_{сол}\,A^-_{сол}$ зависит от свойств веществ HA и M, т. е. от свойств кислоты и растворителя, а также от их концентраций.

Процессы диссоциации кислот во многих случаях сопровождаются изменением степени ассоциации кислоты и растворителя, т. е. сопровождаются реакциями:

$$(HA)_s \rightleftarrows sHA, \tag{4}$$

$$M_t \rightleftarrows M_{t-1} + M. \tag{5}$$

Константы равновесия приведенных выше реакций выразятся так: константа реакции (1) — константа нестойкости

$$K^*_{нест} = \frac{a^*_{HA}}{a^*_{HAM_n}}. \tag{6}$$

Индекс * у a показывает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору молекул HA в растворителе M; величина a_M — число молей растворителя — внесена в константу как величина в разведенном растворе постоянная. Константа второго равновесия, также принимая во внимание постоянство величины a_M, выразится следующим уравнением:

$$K_{дисс} = \frac{a^*_{MH^+_{сол}}\, a^*_{A^-_{сол}}}{a^*_{HAM_n}} \tag{7}$$

и, наконец, константа третьего равновесия запишется

$$K_{асс} = \frac{a^*_{MH^+_{сол}}\, a^*_{A^-_{сол}}}{a^*_{MH^+_{сол}\,A^-_{сол}}}. \tag{8}$$

Константа диссоциации кислоты, определенная обычными методами, представляет отношение:

$$K_{об} = \frac{a^*_{МН^+_{сол}}\, a^*_{А^-_{сол}}}{a^*_{недисс.\ вещ}}. \qquad (9)$$

в котором величина a^* недиссоциированного вещества определяется суммой из активности свободных молекул кислоты, активности продукта присоединения и активности ионных пар, т. е.

$$a^*_{недисс.\ вещ} = a^*_{НА} + a^*_{НАМ_n} + a^*_{МН^+_{сол}\,А^-_{сол}}.$$

Такое суммирование основано на том, что в разведенных растворах, к которым относятся термодинамические константы, $a^* = c$ и $\gamma^* = 1$.

Выразив в уравнении (9) активности $a^*_{НА}$, $a^*_{НАМ}$ и $a^*_{МН^+_{сол}\,А^-_{сол}}$ через активность сольватированных ионов при помощи уравнений (6), (7) и (8), получим

$$K_{об}^{-1} = K_{дисс}^{-1}(1 + K^*_{нест}) + K_{асс}. \qquad (10)$$

Обычно ошибочно принимают, что кислота становится сильной, когда $K_{об}^{-1} = 1$ ($pK = -\lg K = -0$). В действительности кислота, как и всякий другой электролит, становится сильной, когда $K_{об}^{-1} = 0$, а $K_{об} = \infty$, т. е. когда в растворе отсутствуют молекулы ($K_{дисс}^{-1} = \infty$) и ионные ассоциаты ($K_{асс} = 0$).

Как было показано нами [18], такая же схема пригодна и для рассмотрения процесса диссоциации оснований. Первичной стадией является образование продукта присоединения между основанием и растворителем

$$В + nМ \rightleftarrows ВМ_n. \qquad (11)$$

Под влиянием дальнейшей сольватации этот продукт присоединения диссоциирует на ионы

$$ВМ_n + mМ \rightleftarrows ВН^+_{сол} + (М - Н)^-_{сол}. \qquad (12)$$

В средах с низкими диэлектрическими постоянными из этих ионов образуются ионные молекулы

$$ВН^+_{сол} + (М - Н)^-_{сол} \rightleftarrows ВН^+_{сол}\,(М - Н)^-_{сол}. \qquad (13)$$

Обычная константа может быть выражена через константы указанных выше равновесий, подобно тому, как это было сделано для кислот

$$K_{об}^{-1} = K_{дисс}^{-1}(1 + K^*_{нест}) + K_{асс}. \qquad (14)$$

Схема процесса диссоциации и уравнение, связывающее константы отдельных равновесий с обычной константой диссоциации кислот и оснований, были нами опубликованы полностью в 1953 г. [17, 18], а схема, учитывающая образование продуктов присоединения, и доказательства их образования были нами опубликованы еще в 1949—1950 гг. [19].

Значительно позже опубликования нашей схемы отдельные ее элементы были без ссылок на наши работы приняты рядом иностранных исследователей. Как показывает недавний исчерпывающий обзор А. И. Шатенштейна [20], эта схема становится теперь общепринятой.

В 1953 г. Берг и Петтерсон [21], исследуя проводимость в поле высокого напряжения растворов аммиака и углекислого газа, установили два равновесия: образование продукта присоединения и его диссоциацию на ионы; и пришли к заключению, что обычная константа

диссоциации определяется выражением $K_{об} = {}'K^*_{дисс}/(1 + K^*_{неет})$. Смит и Эллиот [22] приняли, что диссоциация кислот и оснований в ледяной уксусной кислоте происходит с образованием продуктов присоединения. Корей [23], исследуя диссоциацию слабых кислот в пиридине, пришел к выводу об образовании ионных ассоциатов в растворах.

Наконец, в конце 1954 г. Садык и Фуос [24] опубликовали ряд работ по исследованию ассоциации ионов сильного электролита (тетрабутиламмоний нитрата) в смесях полярных растворителей с неполярными.

В результате этих работ они пришли к заключению, что ассоциация ионов происходит по схеме:

$$A^+ + B^-(S) \rightleftarrows ASB, \tag{15}$$

$$ASB \rightleftarrows AB + S, \tag{16}$$

разработанной нами для слабых электролитов. Считая, что не проводящая ток часть электролита определяется концентрацией веществ (AB) и (ABS), и вводя константу нестойкости, деленную на молярность растворителя $K_s = K^*_{неет}$, они приходят к заключению, что обычные константы диссоциации $K_{об} = K_{дисс}/(1 + K^*_{неет})$, т. е. к выражению, вполне аналогичному выведенному нами ранее. Недавно Штерн и Мортель [25] нашли, что константы ассоциации пикратов четвертичных аммониевых оснований в галоидозамещенных углеводородах увеличиваются с температурой, и установили, что теплота ассоциации ионов отрицательная, порядка 2—3 *ккал/моль*. Это также говорит о том, что процесс ассоциации ионов происходит с их частичной десольватацией, так как теплота взаимодействия двух противоположно заряженных частиц всегда положительна.

Это показывает, что характер зависимости диссоциации всех видов электролитов в растворах один и тот же, и это сближает поведение сильных и слабых электролитов в растворах.

Приложимость закона действующих масс к сильным электролитам установлена в настоящее время по отношению к многочисленным солям во многих растворителях.

При помощи специального метода последовательных приближений, учитывающего коэффициенты активности ионов, Фуос с сотрудниками и Краус с сотрудниками рассчитали [26] на основании данных об электропроводности константы диссоциации (ассоциации) ряда солей четвертичных аммониевых оснований в метаноле [27], ацетоне [28], нитробензоле [29], пиридине [30], дихлорэтане [31], хлористом этилидене [32] и в ряде других растворителей.

На основании данных Вальдена с сотрудниками [14] и Хартли с сотрудниками [33], мы в работах совместных с Е. И. Вайлем и другими [34] установили применимость закона действующих масс к растворам минеральных солей и солей, одно-, двух-, трех- и четырехзамещенных аммониевых оснований в метаноле, этаноле, ацетоне, метилэтилкетоне, нитрометане, ацетонитриле, пиридине и анилине.

Приложимость закона действующих масс установлена также по отношению к солям органических и минеральных кислот в уксусной кислоте и в ряде других растворителей [35].

Нам кажется, что дело не только в формальной аналогии, но и в существе вопроса. В свое время выделение класса сильных электролитов было произведено вследствие неприложимости к их диссоциации в водных растворах закона действующих масс и установления для большинства из них ионной кристаллической решетки.

Однако образование этими веществами ионной кристаллической решетки в твердом состоянии еще не исключает, как известно, возможности образования ими молекул с ионными связями в парообразном состоянии.

В растворах образование ионных молекул осложняется взаимодействием их с молекулами растворителя. В большинстве случаев образо-

ванные ионные молекулы состоят не только из ионов, но и из молекул растворителя.

Процессу образования ионных двойников предшествует процесс частичной десольватации ионов. Кулоновское взаимодействие между ионами дополняется и некулоновским взаимодействием.

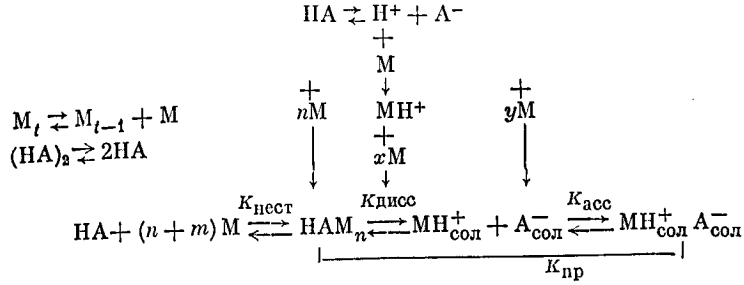
Неприложимость закона действующих масс по отношению к большинству солей в водных растворах является результатом очень большого значения величины констант их диссоциации, благодаря этому ионные молекулы возникают при больших концентрациях электролитов, которые осложняют применение закона действующих масс явлением электролитического взаимодействия между ионами в смысле теории Дебая и явлением гидратации ионов, степень которой изменяется с увеличением концентрации соли.

Полный учет этих явлений, вероятно, покажет в дальнейшем, что закон действующих масс приложим и по отношению к «сильным» электролитам в водных растворах, подобно тому, как это показано по отношению к неводным растворам. Это позволит рассматривать сильные и слабые электролиты с единой точки зрения. Из этого, однако, не следует, что закономерности, установленные для поведения полностью диссоциированных электролитов, потеряли свое значение.

Для решения этого вопроса рассмотрим с теоретической и экспериментальной стороны, как зависят свойства сильных и слабых электролитов от свойств растворителя и от концентрации раствора. Рассмотрим, возможно ли к сильным электролитам приложить закономерности, установленные теоретически и экспериментально по отношению к слабым электролитам.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ РАСТВОРИТЕЛЯ

Вывод количественной зависимости силы кислот от свойств растворителя был нами сделан на основе схемы



Количественный учет влияния растворителя основан на рассмотрении работы цикла, состоящего из следующих процессов: переноса продукта присоединения HAM_n из раствора в вакуум и его диссоциация на кислоту HA и растворитель M; диссоциация кислоты HA на ионы $H^+ + A^-$; взаимодействия ионов с молекулами растворителя и их переноса в раствор.

Сумма всех перечисленных выше процессов приводит для кислот и оснований к следующим уравнениям [36]:

для кислот

$$K_{об}^{-1} = \frac{K_{aм}\,(1 + K^*_{нест})}{K_a \Delta K_a a^*_м} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\} + K_{асс}; \quad (17)$$

для оснований

$$K_{об}^{-1} = \frac{K_{bм}\,(1 + K^*_{нест})}{K_b \Delta K_b a_м} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\} + K_{асс}\,. \quad (18)$$

В этих уравнениях K_a — константа собственной кислотности кислоты, K_b — константа собственной основности, $K_{ам}$ и $K_{bм}$ — константы кислотности и основности растворителя, ΔK_a и ΔK_b — изменение собственной кислотности и собственной основности молекул под влиянием образования продуктов присоединения, $A_{сол}$ — энергия сольватации ионов дипольными молекулами растворителя, D — диэлектрическая постоянная, r_i — радиус ионов *.

Если допустить возможность процесса превращения продукта присоединения в ионный ассоциат

$$НАМ_n + yM \rightleftarrows МН^+_{сол}\,А^-_{сол}\,, \tag{19}$$

общая схема диссоциации кислот запишется

$$НА \overset{K^*_{нест}}{\rightleftarrows} НАМ_n \overset{K_{пр}}{\rightleftarrows} МН^+_{сол}А^-_{сол} \overset{K^{-1}_{асс}}{\rightleftarrows} МН^+_{сол} + А^-_{сол}\,. \tag{20}$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{K_{дисс}}$$

Принимая постоянство активности растворителя, константа процесса превращения $K_{пр}$ выразится так:

$$K_{пр} = \frac{a^*_{МН^+_{сол}\,А^-_{сол}}}{a^*_{НАМ_n}}\,. \tag{21}$$

Эта константа связана с константой диссоциации продукта присоединения $K_{дисс}$ и константой ассоциации $K_{асс}$ выражением $K_{дисс} = K^{-1}_{асс} \cdot K_{пр}$ или $K^{-1}_{асс} = K_{дисс} \cdot K^{-1}_{пр}$.

Следует заметить, что величину $K_{асс}$ можно выразить через величины $K_{пр}$ и $K_{дисс}$ и в тех случаях, когда такое превращение происходит только через свободные ионы.

Заменив в выведенном уравнении (10)

$$K^{-1}_{об} = K^{-1}_{дисс}\,(1 + K^*_{нест}) + K_{асс}$$

величину $K_{асс}$, при помощи выражения $K_{асс} = K^{-1}_{дисс}\,K_{пр}$ получим

$$K^{-1}_{об} = K^{-1}_{дисс}\,(1 + K^*_{нест} + K_{пр}) \tag{23}$$

или

$$K_{об} = \frac{K_{дисс}}{1 + K^*_{нест} + K_{пр}}\,.$$

Если $K^*_{нест} \ll 1$ и $K_{пр} \ll 1$, т. е. когда все вещество превращено в продукт присоединения неионного характера, $K_{об} = K_{дисс}$.

---

* Уравнения (17) и (18) выведены при условии стандартизации всех величин к вакууму как к стандартному состоянию. При этом константы K_a, $K_{ам}$, $K_{bм}$ отнесены к их состоянию в вакууме. При стандартизации по отношению к среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной, как это было сделано в предыдущих работах [17], уравнение (18) принимает вид:

$$K^{-1}_{об} = \frac{K_{ам}\,(1 + K^*_{нест})}{K_a \Delta K_a a^*_м} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2kTr_i} + \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\} + K_{асс}.$$

В этом уравнении K_a и $K_{ам}$ отнесены к среде с диэлектрической постоянной, равной бесконечности, а выражение для энергии ионов отличается на различие в энергии ионов в стандартных состояниях ($e^{-e^2/2kTr}$). На конечных уравнениях, характеризующих изменение силы кислот при переходе от растворителя к растворителю, различия в стандартизации не сказываются.

Последнее выведенное нами уравнение вполне универсально и приложимо к диссоциации любых электролитов в растворах как слабых, так и сильных, так как положенная в основу схема и выведенное уравнение не зависят от природы сил, образующих непроводящие ток продукты взаимодействия в растворах.

Если в ранее выведенных уравнениях для зависимости силы кислот и оснований от свойств растворителей константу ассоциации выразить через константы диссоциации и превращения, получим уравнения для кислот

$$K_{об} = \frac{K_a \Delta K_a a_м}{K_{ам}(1 + K^*_{нест} + K_{пр})} \exp\left\{-\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\}, \quad (24)$$

для оснований

$$K_{об} = \frac{K_b \Delta K_b a_м}{K_{bм}(1 + K^*_{нест} + K_{пр})} \exp\left\{-\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\}. \quad (25)$$

Эти уравнения значительно более универсальны, чем ранее выведенные.

Приложим подобную же схему к рассмотрению зависимости диссоциации сильных электролитов от свойств растворителей и выведем соответствующее уравнение

$$\begin{array}{ccccc} & & & \overset{K_д}{\rightleftarrows} & \\ KA & & & K^+ + & A^- \\ + & & & + & + \\ nM & & & xM & yM \\ \downarrow & & & \downarrow & \downarrow \end{array}$$

$$KA + (n+m)\,M \overset{K_{нест}}{\rightleftarrows} KAM_n + mM \overset{K_{дисс}}{\rightleftarrows} K^+_{сол} + A^-_{сол} \overset{K^{-1}_{асс}}{\rightleftarrows} K^+_{сол}\,A^-_{сол}$$

$$K_{пр}$$

Константа диссоциации сольватированного ионного двойника

$$K_{дисс} = \frac{a^*_{K^+_{сол}}\, a^*_{A^-_{сол}}}{a^*_{K^+_{сол}\,A^-_{сол}}} \quad (26)$$

определится алгебраической суммой работ: десольватации ионного двойника, сольватации катиона и аниона и диссоциации молекул электролита на ионы в вакууме. Константа последнего процесса $K_д = \frac{a_{K^+}\, a_{A^-}}{a_{KA}}$ определяется работой процесса диссоциации электролита KA ($A_{дисс} = kT \ln K_д$) в вакууме. Она равна сумме энергии кристаллической решетки и энергии сумблимации $A_{дисс} = -(U + A_s)$, как это следует из цикла

$$\begin{array}{ccc} & \overset{A_{дисс}}{} & \\ KA & \overset{\rightarrow}{\leftarrow} & K^+ + A^- \\ A_s \searrow & & \nearrow U_{крис} \\ & (K^+\,A^-) & \end{array}$$

Заменяя активности a через произведения из активностей, отнесенных к бесконечно разбавленному раствору в данном растворителе, на единые коэффициенты активности, отнесенные к состоянию ионов в вакууме как к стандартному состоянию, получим

$$K_{дисс} = K_д \frac{\gamma'_{0K^+_{сол}A^-_{сол}}}{\gamma'_{0K^+_{сол}}\,\gamma'_{0A^-_{сол}}} \quad (27)$$

на основании представлений Бернала, Фаулера и Мищенко [37] для энергии сольватации ионов мы получили для $\lg \gamma'_0$ ионов выражение

$$2\lg \gamma'_{0\pm} = \sum \frac{e^2 z^2}{2.3kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3kT}. \qquad (28)$$

В этом выражении $A_{\text{сол}}$ характеризует энергию взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя. Коэффициенты активности ионных молекул определяются работой их переноса из данной среды в вакуум $\lg \gamma'_{0\,\text{мол}} = \frac{A_{\text{сол мол}}}{2,3kT}$ и показывают изменение величины $K_{\text{д}}$ под влиянием растворителя.

Логарифмируя уравнение для $K_{\text{дисс}}$ и подставляя соответствующие выражения для $\lg \gamma_0$, получим

$$\lg K_{\text{дисс}} = \lg K_{\text{д}} + \Delta \lg K_{\text{д}} - \sum \frac{e^2 z^2}{2.2,3kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3kT},$$

или потенцируя, получим

$$K_{\text{дисс}} = K_{\text{д}} \cdot \Delta K_{\text{д}} \exp\left\{-\sum \frac{e^2 z^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3kT}\right\}. \qquad (29)$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (23)

$$K_{\text{об}} = \frac{K_{\text{дисс}}}{1 + K^*_{\text{нест+пр}}}, \qquad (30)$$

характеризующее превращение ионов в сольватированные и несольватированные ассоциаты, получим окончательно

$$K_{\text{об}} = \frac{K_{\text{д}} \Delta K_{\text{д}}}{1 + K^*_{\text{нест+пр}}} \exp\left\{-\sum \frac{e^2 z^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}\right\}. \qquad (31)$$

Это выражение показывает, что способность сильного электролита к ассоциации (малая величина $K_{\text{об}}$) возрастает с уменьшением $K_{\text{д}}$, т. е. с возрастанием энергии кристаллической решетки, с увеличением $K^*_{\text{нест}}$, т. е. с уменьшением степени превращения несольватированных ионных двойников в сольваты, с уменьшением диэлектрической постоянной и с уменьшением энергии сольватации ионов $A_{\text{сол}}$ (выделенная $A_{\text{сол}}$ подставляется в уравнение со знаком минус).

Полученное уравнение аналогично уравнениям (24) и (25) для силы кислот и оснований. Из их сравнения следует, что если растворенная кислота превращена в продукт присоединения ионного характера $K_{\text{пр}} \gg 1$, уравнение превратится в уравнение для солей, так как $1 + (1 / K_{\text{пр}}) + (K^*_{\text{нест}} / K_{\text{пр}}) \approx 1$, а $(K_a / K_{a\text{м}} K_{\text{пр}}) = K_{\text{д}}$ и представляет константу диссоциации образованного полярного продукта присоединения в вакууме, соответственно $\Delta K_{\text{д}} = \Delta K_a$. Из этих уравнений вытекает, что причины, определяющие степень диссоциации электролитов, т. е. силу солей, кислот и оснований, одни и те же.

Мы хотим особо подчеркнуть, что выведенное уравнение для солей и введение $K_{\text{пр}}$ позволяет рассматривать влияние растворителей на силу кислот и оснований с высокой диэлектрической постоянной, в отсутствие ассоциации ионов, и с низкой диэлектрической постоянной, когда ассоциация значительная, с единой точки зрения.

Выразим при помощи выведенных уравнений силу электролитов в величинах pK. Получим

для кислот

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_a - \lg \Delta K_a + \lg K_{a\text{м}} - \lg a_{\text{м}} + \lg (1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}}) + \\ + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}; \qquad (32)$$

для оснований

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_{\text{b}} - \lg \Delta K_{\text{b}} + \lg K_{\text{bм}} - \lg a^*_{\text{м}} + \lg (1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}}) + \\ + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}; \qquad (33)$$

для солей

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_{\text{д}} - \lg \Delta K_{\text{д}} + \lg (1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}}) + \\ + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}. \qquad (34)$$

Как видно, все эти уравнения вполне аналогичны. На основании этих уравнений могут быть выведены уравнения, характеризующие изменение силы электролитов при переходе от растворителя к растворителю в следующей форме:

для кислот

$$\Delta pK + \text{pK}_{\text{м}_1} - pK_{\text{м}_2} = \overbrace{\lg K_{a\text{м}_1} - \lg K_{a\text{м}_2}}^{\lg K_r} - \lg \frac{a^*_{\text{м}_1}}{a^*_{\text{м}_2}} + \\ + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \\ + \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} - \lg \frac{\Delta K_{a\text{м}_1}}{\Delta K_{a\text{м}_2}} + \lg \frac{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}}, \qquad (35)$$

в котором K_r — константа реакции $\text{M}_1\text{H}^+ + \text{M}_2 \rightleftarrows \text{M}_2\text{H}^+ + \text{M}_1$;

для оснований

$$\Delta pK = pK_{\text{м}_1} - pK_{\text{м}_2} = \overbrace{\lg K_{\text{bм}_1} - \lg K_{\text{bм}_2}}^{\lg K'_r} - \lg \frac{a^*_{\text{м}_1}}{a^*_{\text{м}_2}} + \\ + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \\ + \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} - \lg \frac{\Delta K_{\text{bм}_1}}{\Delta K_{\text{bм}_2}} + \lg \frac{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}}, \qquad (36)$$

K'_r — константа реакции

$$\text{M}_1 + (\text{M}_2 - \text{H})^- \rightleftarrows (\text{M}_1 - \text{H})^- + \text{M}_2$$

и для солей

$$\Delta pK = pK_{\text{м}_1} - pK_{\text{м}_2} = \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} - \\ - \lg \frac{\Delta K_{\text{дм}_1}}{\Delta K_{\text{дм}_2}} + \lg \frac{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}} \qquad (37)$$

Сопоставление этих уравнений показывает, что они близки друг к другу, однако уравнения для кислот и оснований сложнее, чем уравне-

ние для солей, так как включают члены, характеризующие превращение кислоты или основания в те вещества, которые действительно диссоциируют в растворах, и связанные со специфической функцией кислот и оснований — с реакцией обмена протонов.

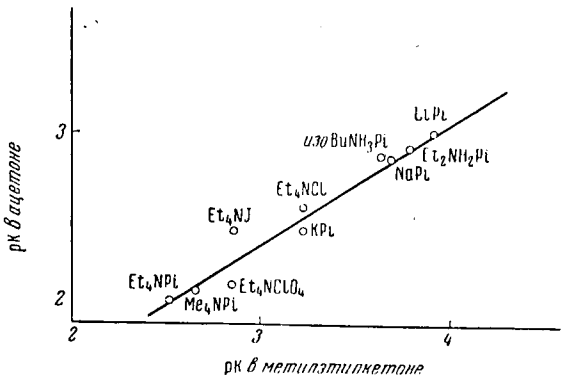


Рис. 1. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в ацетоне и метилэтилкетоне

Из выведенного уравнения для солей можно сделать ряд важных выводов о влиянии растворителей на их силу, подобно тому как в свое время такие выводы были сделаны нами по отношению к кислотам и основаниям.

Можно ожидать, что сила солей одной природы, например галоидных солей щелочных металлов или солей тетразамещенных аммониевых оснований и различных кислот, будет изменять свою силу при переходе одного растворителя к другому на постоянную величину. Действительно, для солей одной природы, величина

$$\sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1}-\frac{1}{D_2}\right)$$

остается величиной постоянной, либо лишь незначительно изменяется в связи с различием в r_i. Мало различается и величина изменения энергии сольватации $\Delta \Sigma A_{\text{сол}}$. В этом случае можно также ожидать постоянного изменения энергии взаимодействия ионных молекул с различными растворителями, а в связи с этим изменения их полярности ($\Delta K_{\text{д}}$). Отсюда следует, что величина $\Delta pK = pK_{M_1} - pK_{M_2} = \text{const}$. В этом случае зависимость величин pK в одном растворителе от величины pK в другом должна быть линейной функцией с углом наклона в 45° С.

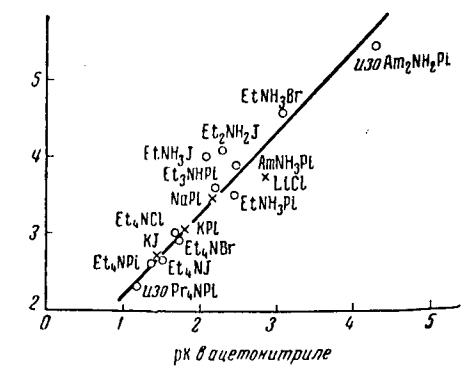


Рис. 2. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в метилэтилкетоне и ацетонитриле

Действительно, такая зависимость имеет место между величинами pK солей в ацетоне и метилэтилкетоне (рис. 1) между метилэтилкетоном и ацетонитрилом (рис. 2). В этих случаях величины pK всех солей располагаются по одной прямой. Однако в большинстве случаев на одной прямой располагаются только соли одной природной группы. Это имеет место для зависимости между величинами pK в пиридине и метилэтилкетоне (рис. 3). Такая же картина наблюдается между pK в ацетоне и нитробензоле (рис. 4). В этом случае соли тетразамещенных аммониевых оснований и соли щелочных металлов располагаются на разных прямых. Для ацетона и дихлорэтана на одной прямой располагаются только пикраты, соли хлорной и азотной кислот располагаются на другой прямой (рис. 4). При этом следует отметить, что наклон прямых при переходе к растворителям с низкой диэлектрической постоянной, а для минеральных солей и с вы-

сокой диэлектрической постоянной значительно больше единицы. Это говорит о том, что дифференцирующее действие в этом случае наблюдается в пределах одной природной группы солей. Особенно резко изменение силы солей одной природной группы наблюдается при переходе от типичных нивелирующих растворителей (метанол) к дифференцирующим (ацетон, нитробензол, дихлорэтан), когда практически одинаковые по своей силе соли в метаноле отличаются в указанных растворителях на несколько порядков (рис. 5).

Различное влияние растворителей на соли различных природных групп, приводящее к тому, что они на рис. 5 располагаются на разных прямых, представляет дифференцирование вследствие различного химического взаимодействия электролитов с растворителями. Изменение силы солей в пределах одной природной группы, выражающееся в большом угле наклона прямых, представляет дифференцирующее действие растворителей под влиянием изменения физических свойств растворителя. Оно является следствием большого различия в члене

$$\sum \frac{e^2z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1}-\frac{1}{D_2}\right)$$

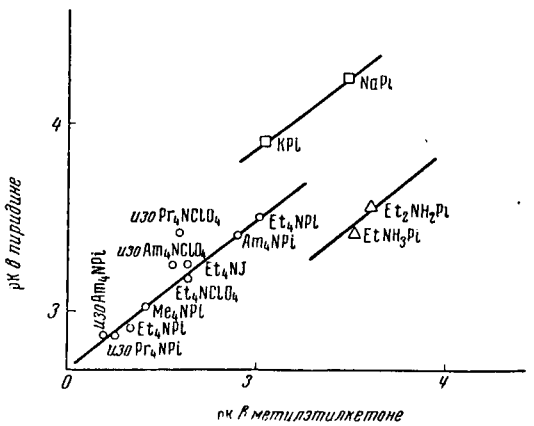


Рис. 3. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в пиридине и метилэтилкетоне

при переходе к растворителям с низкой диэлектрической постоянной для веществ с различными радиусами ионов r_i. Наблюдаемая зависимость вполне идентична соответствующей зависимости между величинами pK кислот в различных растворителях, например в воде и метаноле, в воде и ацетоне.

Из теории влияния растворителей на силу кислот известно, что величина отрицательного логарифма относительной силы двух кислот одной природы

$$\left(pK_{\text{отн}} = -\lg K_{\text{отн}} = -\lg \frac{K_x}{K_0}\right)$$

линейно зависит от диэлектрической постоянной. Линейно зависит и величина pK в тех случаях, когда основность растворителя не изменяется с диэлектрической постоянной (смеси спирта с водой).

Из рассмотрения выведенного выше уравнения для pK солей можно ожидать такую же зависимость и для солей.

Действительно, в выражении (34)

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_{\text{д}} - \lg \Delta K_{\text{д}} + \sum \frac{e^2z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_{\text{м}}}-1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}$$

сумма двух последних членов в уравнении представляет $\lg \gamma_0^1$, для которых можно ожидать на основании измерения э. д. с. линейной зависимости от $1/D$ [$\Sigma A_{\text{сол}} = f(1/D)$], а сумма первых трех членов в растворителях одной природы является величиной постоянной. В связи с этим уравнение примет вид $pK \approx \text{const} + A/D$. На основании констант солей, подсчитанных нами по данным Вальдена, и констант, измеренных Фуосом и Краусом с сотрудниками, мы построили такую зависимость для ряда солей тетразамещенных аммониевых оснований (рис. 6), которая показывает, что $pK\text{Et}_4$ NCl, Et_4NJ в ряду дифференцирующих растворителей линейно

зависит от $1/D \cdot pK$ в метаноле, как в нивелирующем растворителе отклоняется от этой зависимости. Такой же характер имеет зависимость для пикратов четвертичных аммониевых оснований (рис. 6). Зависимость pK солей щелочных металлов KJ и KP_i в ряду дифференцирующих растворителей также линейно зависит от $1/D$. Точки для pK, KBr и NaCl в нивелирующих растворителях располагаются на прямых с другим углом наклона (рис. 7). Зависимость величины pK солей неполностью замещенных аммониевых оснований от $1/D$ так же, как и для кислот, уже не линейна

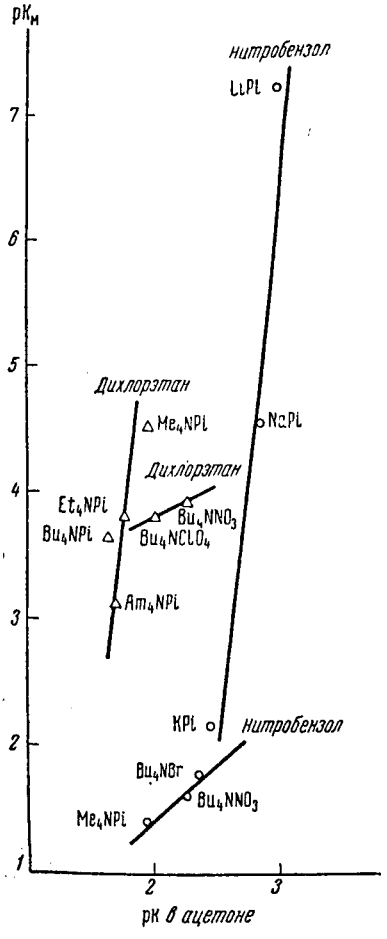


Рис. 4. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в нитробензоле и ацетоне, дихлорэтане и ацетоне

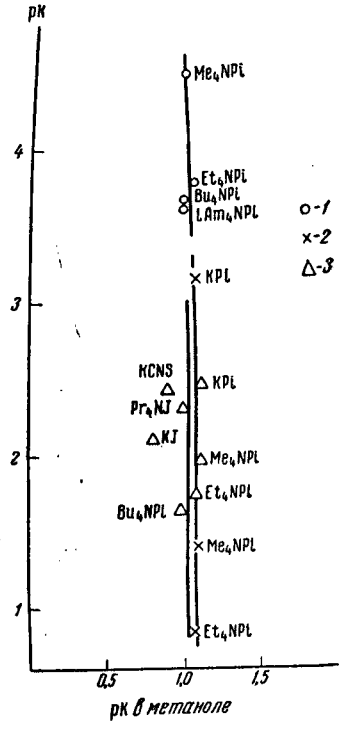


Рис. 5. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в *1* — дихлорэтане и метаноле, *2* — нитробензоле и метаноле, *3* — ацетоне и метаноле

(рис. 6). Относительная сила солей $pK_{отн} = -\lg K_{отн} = -\lg \frac{K_x}{K_0}$ для пикратов не только линейна, но и мало изменяется с диэлектрической постоянной (рис. 8). Это говорит о том, что в уравнении для

$$pK_{отн} = \lg \frac{K_{до}}{K_{дх}} + \lg \frac{\Delta K_{до}}{\Delta K_{дх}} + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kT}(1/D - 1)\left(\frac{1}{r_x} - \frac{1}{r_0}\right) + \frac{\Sigma A_{сол_x} - \Sigma A_{сол_0}}{2{,}3kT} \qquad (38)$$

все члены остаются постоянными.

Выведенные уравнения для изменения силы электролитов при переходе от растворителя к растворителю могут быть приведены к одному виду, если их выразить через соответствующие величины единых коэффициентов

активности, характеризующих энергию переноса ионов и молекул от растворителя к растворителю (γ_0). Тогда для кислот, оснований и солей

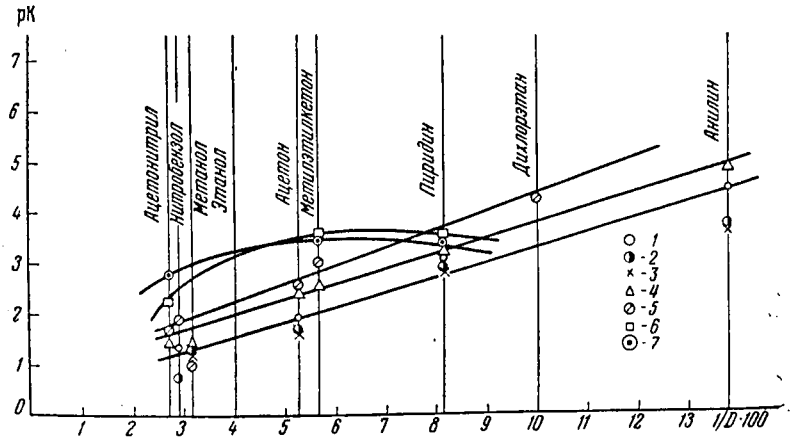


Рис. 6. Зависимость pK ряда солей от $1/D$ растворителей. *1* — Me_4NPi, *2* — Et_4NPi, *3* — Bu_4NPi, *4* — Et_4NJ, *5* — Et_4NCl, *6* — Et_2NH_2Pi, *7* — $EtNH_3Pi$

получим

$$\Delta pK = 2\lg \gamma_{0\,\text{ион.}} - \lg \gamma_{0\,\text{мол.}} \tag{39}$$

в котором $\lg \gamma_{0\,\text{ион}}$ и $\lg \gamma_{0\,\text{мол}}$ для солей имеют следующие значения:

$$\lg \gamma_{0\,\text{ион}} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \frac{1}{2} \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}; \tag{40}$$

$$\lg \gamma_{0\,\text{мол}} = \lg \frac{\Delta K_{\text{дм}_1}}{\Delta K_{\text{дм}_2}} - \lg \frac{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{неет}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}} \tag{41}$$

Величина $\lg \gamma_{0\,\text{мол}}$ может быть также определена из энергии переноса молекул из растворителя в растворитель.

При исследовании влияния растворителей на силу кислот было показано, что изменение ее силы может быть определено независимым путем при помощи коэффициентов активности γ_0.

К сожалению, в настоящее время имеется очень мало данных для величин $\gamma_{0\,\text{ион}}$ солей, которые можно было бы сопоставить с величинами их ΔpK. Данные о величинах $\gamma_{0\,\text{мол}}$ отсутствуют вовсе. Нам удалось только сопоставить величину ΔpK с величинами $\lg \gamma_{0\,\text{ион}}$ для KBr и NaCl в метаноле и этаноле, воспользовавшись данными, полученными в работе совместно с Е. Ф. Ивановой [38]. Приводим эти данные для перехода этанол — метанол:

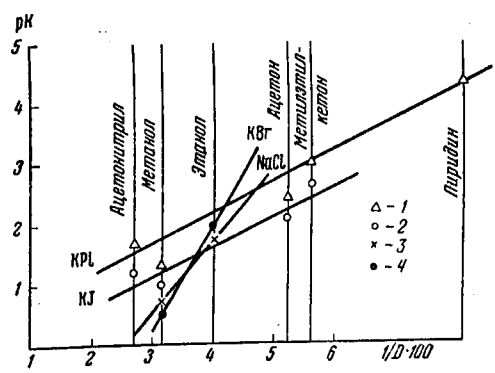


Рис. 7. Зависимость pK минеральных солей от $1/D$ растворов *1* — KPi; *2* — KJ; *3* — NaCl; *4* — KBr

Соль	pK в этаноле	pK в метаноле	ΔpK	$2\lg \gamma_{0\,\text{ион}}$	$\lg \gamma_{0\,\text{мол}} = -(\Delta pK - 2\lg \gamma_{0\,\text{ион}})$
KBr	1,94	0,49	1,45	2,52	1,07
NaCl	1,79	0,66	1,13	2,28	1,15

Сопоставление показывает, что величина ΔpK возрастает параллельно с увеличением величин $2\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$. В отличие от кислот, величины $2\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$ не меньше, а больше ΔpK — в соответствии с этим величины $\lg\gamma_{0\,\text{мол}}$ приобретают положительное, а не отрицательное, как у кислот, значение.

Мы сопоставили также величины ΔpK с приближенными значениями, $\lg\gamma_0$, рассчитанными из растворимости солей. Известно, что

$$\gamma_0 = \frac{a^*_{M_1}}{a^*_{M_2}} = \frac{m_{M_1}\gamma^*_{M_1}}{m_{M_2}\gamma^*_{M_2}},$$

где m — растворимость, а γ^* — концентрационные коэффициенты активности. В связи с отсутствием данных о γ^* мы рассчитывали γ_0 по приведенному уравнению, принимая, что $\gamma^*_{M_1}/\gamma_{M_2}$.

Из этих данных следует, что и для перечисленных выше солей в указанных растворителях $2\lg\gamma_{0\,\text{ионов}}$ изменяются в большей степени, чем величина pK, и только в двух случаях близки между собой.

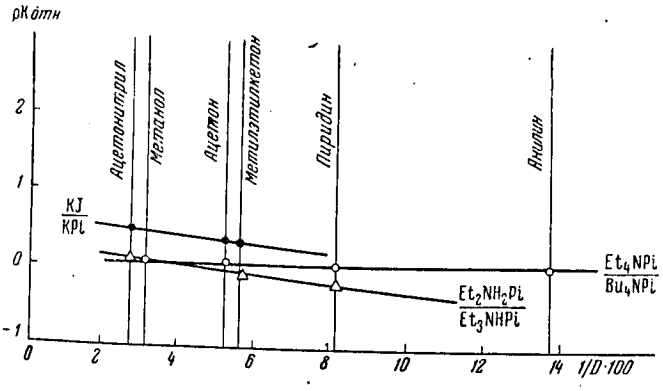


Рис. 8. Зависимость величины $pK_{\text{отн.}} = \lg\frac{K_1}{K_2}$ солей от $1/D$

Таким образом имеющиеся в литературе довольно разбросанные и разрозненные данные, полученные не в связи с поставленной нами задачей, все же показывают на довольно обширном материале, что зависимость силы солей и кислот от свойств растворителей аналогична и подчиняется уравнениям, выведенным нами из предположения применимости схемы влияния растворителей на силу слабых электролитов. Это говорит о том, что во всяком случае в неводных растворах нет оснований для выделения отдельной группы сильных электролитов.

ВЛИЯНИЕ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ НА ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Рассмотрим, как влияет ассоциация ионов на изменение свойств сильных электролитов с концентрацией.

Обычно это изменение оценивается при помощи термодинамических коэффициентов активности, которые могут быть получены различными методами. Их величина определяется изменением энергии ионов при переносе их из раствора с данной концентрацией в бесконечно разбавленные растворы. Величина этой энергии зависит от всех видов взаимодействия в растворе, т. е. от электростатического дебаевского взаимодействия, ионной ассоциации и сольватации, которые изменяются с изменением концентрации. Однако обычно при теоретической интерпретации коэффициентов активности принимают во внимание лишь один из видов взаимодействия в растворе, хотя уже давно стало ясно, «что область аномалий в электро-

проводности сильных электролитов... не объясняется ни в какой мере такой специфически физической теорией, как теория Дебая — Гюккеля» (Бродский [39]). Только в последнее время Робинсоном и Стоксом [40] сделана попытка одновременного учета двух видов взаимодействия: электростатического взаимодействия иона с ионной атмосферой и сольватации ионов. Уравнение этих авторов имеет вид:

$$\lg \gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1+Ba\sqrt{\mu}} - \frac{n}{\nu}\lg aw - \lg\left[1 - \frac{m\omega}{1000}(n-\nu)m\right].$$

Это уравнение не является универсальным, так как не предвидит возможности образования ионных двойников, изменения числа n, энергии сольватации и других эффектов и их изменения с изменением концентрации.

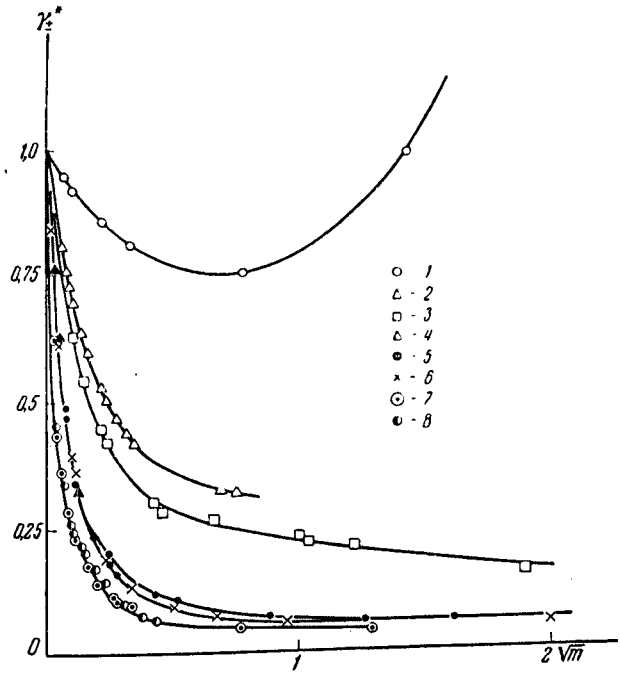


Рис. 9. Зависимость величины γ* HCl от $\sqrt{m}$ в различных растворителях. *1* — вода, *2* — метанол, *3* — этанол, *4* — пропанол, *5* — н-бутанол, *6* — бутанол, *7* — н-пентанол, *8* — бензиловый спирт

В водных растворах главную роль играет дебаевское межионное взаимодействие и гидратация ионов. Наложение этих двух явлений приводит к тому, что экспериментальные коэффициенты активности во многих случаях проходят через минимум, а затем возрастают и становятся больше единицы. Явление ассоциации играет подчиненную роль. Ассоциация ионов особенно сильно влияет на ход коэффициентов активности в неводных растворах.

В настоящее время известно большое число данных о коэффициентах активности сильных кислот в неводных растворах [41]. Из них значительная часть получена В. В. Александровым [42]. Коэффициенты активности HCl известны в метаноле, этаноле, пропаноле, бутаноле, изоамиловом спирте, в бензиловом спирте, в смесях спиртов с водой, в ацетоне и его смесях с водой, в смесях диоксана с водой (рис. 9). Эти данные говорят о том, что во всех неводных растворителях и в большинстве смесей с водой коэффициенты активности не проходят через минимум. При этом получается ложное впечатление, что коэффициенты активности в неводных рас-

творах лучше описываются уравнением Дебая, чем в водных растворах. Это является результатом значительной ассоциации ионов, возникающей в неводных растворах кислот.

В работе с Е. Ф. Ивановой [38] мы определили на основании измерения э. д. с. цепей без переноса коэффициенты активности γ^* и γ_0 ряда щелочно-галоидных солей KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле, KBr, NaJ и NaBr в

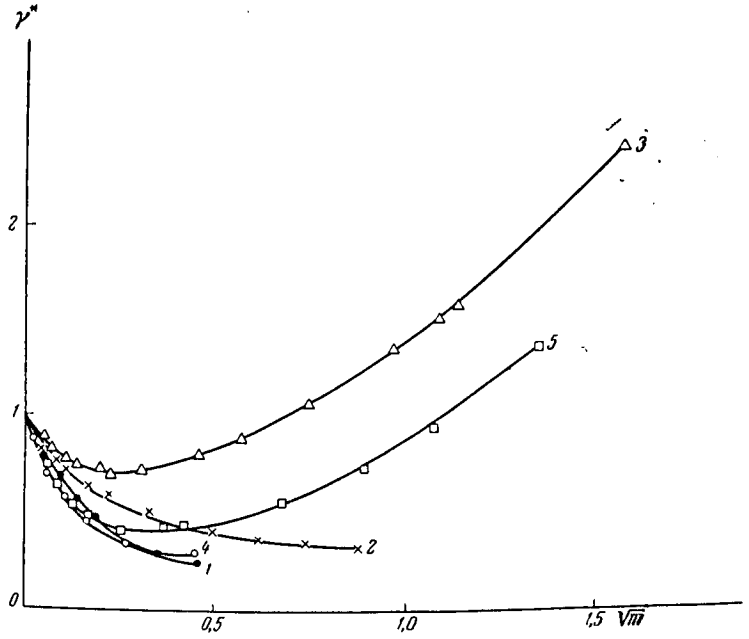


Рис. 10. Зависимость величины γ^* щелочно-галоидных солей от $\sqrt{m}$. *1*, *2*, *3* —NaCl, NaBr, NaJ в метаноле, *4*, *5* — NaBr, NaJ в этаноле

этаноле и NaJ в бутаноле в широком интервале концентрации вплоть до насыщенных растворов. При этом оказалось, что только для NaJ в метаноле и этаноле наблюдается минимум на кривой коэффициента активности—концентрация. Для остальных случаев зависимость коэффициент активности от концентрации подобна зависимости для кислот. Это показывает, что и в случае соли снижение коэффициента активности за счет ассоциации ионов компенсирует возрастание их в связи с сольватацией (рис. 10).

Для количественного учета влияния ассоциации ионов на величину коэффициента активности мы совместно с В. В. Александровым [42] рассчитали ионные коэффициенты активности хлористого водорода в метаноле, этаноле и в уксусной кислоте и совместно с Е. Ф. Ивановой ионные коэффициенты активности солей KBr в метаноле и NaCl в этаноле, воспользовавшись для этого данными о их константах ассоциации. Подсчет проводился по уравнению

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_{\text{эксп}}^*}{\alpha}.$$

Рассчитанные ионные коэффициенты активности, в отличие от экспериментальных, проходят через минимумы. Следовательно, отсутствие минимумов связано с ассоциацией ионов (рис. 11).

Расчеты показали, что одного только учета ассоциации ионов недостаточно для описания зависимости коэффициента растворимости γ^* от концентрации. Описать зависимость γ^* от концентрации можно только при одновременном учете дебаевского эффекта, ассоциации и сольватации

ионов [38]. Таким образом, как изменение сильных электролитов с концентрацией, так и изменение их свойств с заменой растворителей могут быть описаны при помощи тех же зависимостей, как и для слабых электролитов, и прежде всего при помощи закона действующих масс.

Все это говорит о том, что не следует выделять класс сильных электролитов, что они являются только предельным случаем электролитов вообще.

Свойства любых электролитов в неводных и даже в водных растворах следует описывать на основании представлений об образовании недиссоциированных молекул — процесса, подчиняющегося закону действующих масс, учитывая при этом те осложнения, которые вызываются изменением электростатического взаимодействия между ионами, изменением их степени сольватации, т. е. учитывая изменение ионных коэффициентов активности с концентрацией растворов.

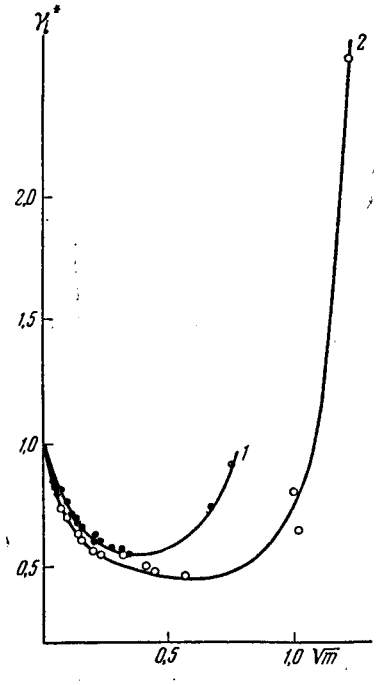


Рис. 11. Зависимость ионных коэффициентов активности HCl от $\sqrt{\mu}$. *1* — метанол, *2* — этанол

ПРИРОДА СИЛ, ОБРАЗУЮЩИХ ИОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В свете высказанных предположений представляет большой интерес вопрос о том, действительно ли ассоциация ионов сильных электролитов является результатом только электростатического взаимодействия между ними? Насколько это взаимодействие приближается к обычному комплексообразованию в растворах?

Ответ на этот вопрос не может быть дан только на основе исследования термодинамических и электрохимических свойств растворов электролитов. Вероятно, единственным путем является исследование оптических свойств растворов. На это еще в 1932 г. обращено внимание в обзорной статье А. И. Бродского [43]. Однако применение оптических методов осложняется, во-первых, тем обстоятельством, что различия в энергетическом состоянии свободных ионов и ионов, входящих в ионные двойники, не велики и, следовательно, не велики и различия в свойствах, в том числе и оптических, этих ионов; во-вторых, тем обстоятельством, что оптические свойства ассоциатов нельзя сравнивать с оптическими свойствами вещества в свободном состоянии, так как в растворах могут образовываться ионные молекулы, отличные от тех молекул или агрегатов ионов, которые имеют место в свободном состоянии. Наконец, третье осложнение состоит в том, что большинство сильных электролитов не поглощает в видимой области и в близком ультрафиолете.

Оптические исследования во многих случаях показывают отсутствие полос, характеризующих молекулы в свободном состоянии даже в случае, когда электрохимические данные свидетельствуют о их значительной ассоциации. Так, для HCl мы не нашли полос в спектрах КРС ни в метаноле, ни в этаноле, ни в ацетоне, хотя HCl в них сильно ассоциирована ($K \approx 10^{-3}$). Только Г. С. Каретникову [44] удалось найти некоторые указания на полосу HCl в насыщенном растворе LiCl. Это не удивительно, так как образованные ионные молекулы могут значительно отличаться по составу и оптическим свойствам от молекул HCl в свободном состоянии.

Гальбану [45] удалось установить смещение спектров поглощения пикратов с концентрацией, являющееся, по его мнению, результатом ассоциации ионов, вычислить кривую поглощения ассоциированных ионов и показать, что их образование подчиняется закону действующих масс.

Нам кажется, что в связи с малой энергией образования ионных молекул (300 — 600 *кал/моль*) образование ионных двойников будет проявляться, главным образом, в колебательных и вращательных спектрах.

К сожалению, почти нет работ по исследованию ассоциации ионов в инфракрасной области. Лишь в последнее время появились работы по исследованию этого явления в CCl_4 и $CHCl_3$. В этих работах [46] появление ионных ассоциатов связывается с появлением новых полос; на основании их интенсивности авторы сделали попытку вычислить константы их образования. Нужно, однако, заметить, что эти работы сделаны на примере взаимодействия аминов с карбоновыми кислотами (триэтиламин и уксусная кислота), которые могут взаимодействовать между собой не только с образованием ионных ассоциатов.

В свое время Фаянс и Гефкен [47] и другие на основании изменения поляризации ионов с концентрацией предполагали неполную диссоциацию в водных растворах сильных электролитов. Однако это предположение было тогда поставлено под сомнение А. И. Бродским [48]; последовала оживленная дискуссия, в которой Фаянс и Гефкен не согласились с критикой их взглядов А. И. Бродским [49].

Нам кажется, что установление природы ионных ассоциатов должно производиться в неводных растворах при помощи оптических методов, способных регистрировать малые изменения энергии.

ВЫВОДЫ

1. Диссоциация большинства сильных в воде электролитов — кислот оснований и солей в неводных растворах — подчиняется закону действующих масс.

2. Влияние неводных растворителей на силу pK истинных электролитов (сильных в воде) подчиняется тем же закономерностям, которые установлены для слабых электролитов.

3. Установленная ранее схема диссоциации кислот распространена на диссоциацию солей. На основании этой схемы выведено уравнение зависимости силы солей с растворителем. Показано, что эти уравнения являются частными случаями ранее выведенных уравнений для кислот и оснований.

Выведенные уравнения объясняют, почему влияние растворителей на силу солей, кислот и оснований подчиняется одним и тем же закономерностям.

Так же как и для кислот, изменение силы солей с растворителем количественно определяется уравнением

$$\Delta pK = 2\lg \gamma_{0\,\text{ион}} - \lg \gamma_{0\,\text{мол}}.$$

4. Показано, что особенности в зависимости концентрационных коэффициентов активности γ^* от концентрации в неводных растворах обязаны возникающей ассоциации ионов.

5. В связи с изложенным поставлен вопрос о целесообразности выделения отдельного класса сильных электролитов и о необходимости нахождения общих закономерностей, описывающих как сильные, так и слабые электролиты.

6. Рассмотрен вопрос о природе сил, образующих ионные молекулы. Показано, что в настоящее время нет достаточных данных, которые позволяли бы однозначно решить этот вопрос. Вместе с тем установлено, что во многих случаях ассоциация обязана не только кулоновскому взаимодействию.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 17.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Мищенко, Сборник работ ГИПХ, вып. 37, 1946, стр. 105.
2. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 1, Госиздат, 1927, стр. 249—251.
3. S. Arrenius, Zs. phys. Chem., 1, 631, 1887.
4. W. Bjerrum, Det. Kgl Danske Yidensk. Selsk. Skritter (7), 4, 1, 1906. W. Sutherland, Phil. Mag., 3, 161, 1902; 9, 781, 1906; 12, 1, 1906; 14, 1, 1907; 16, 497, 1908.
5. Н. А. Измайлов, А. М. Шкодин и В. В. Александров, Укр. хим. журн., 19, 572, 1953; 20, 100, 1954.
6. P. Debye u. E. Huckel, Phys. Zs., 24, 185, 305, 1923.
7. L. Onsager, Phys. Zs., 28, 277, 1927.
8. T. K. Gronwall, Y. K. La Meru. K. Sandyed, Phys. Zs., 29, 358, 1928.
9. А. Н. Саханов, Исследования по электропроводности неводных растворов, Москва, 1913; Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916.
10. Н. А. Каблуков, статья в «Основах химии» Менделеева, т. 1, 459, 1927.
11. В. К. Семенченко, ЖРФ-ХО, часть физич., 56, 541, 1925. Физическая теория растворов, Гостехиздат, 260, 1941.
12. N. Bjerrum, Det. Kgl Danske Yidensk. Selsk. Mat. Fys. Med., 7, 9, 3, 1926.
13. R. M. Fuossa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 2387, 1933; C. Kraus, Journ. Frankl. Inst., 225, 692, 1938.
14. П. Вальден, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. 1, 513, 1937, Изд-во АН СССР.
15. А. И. Бродский, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. II, стр. 405, Изд-во АН СССР, 1937.
16. А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916, стр. 192.
17. Н. А. Измайлов, Труды Ин-та химии ХГУ, 10, 5, 1953; Журн. физ. химии, 28, 2047, 1954.
18. Н. А. Измайлов, Труды Ин-та химии ХГУ, 10, 49, 1953.
19. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 24, 321, 1950; Труды Ин-та химии, 9, 139, 1951.
20. А. И. Шатенштейн, Усп. химии, 24, 377, 1955.
21. D. Berga. A. Patterson, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5731, 1953.
22. T. L. Smitha. J. H. Elliot, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 3566, 1953.
23. E. J. Correy, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1172, 1953.
24. H. Sadeka. K. M. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 5897, 1954; 76, 5902, 1954; 76, 5905, 1954.
25. K. H. Sterna. A. E. Mortell, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 1983, 1955.
26. R. M. Fuossu. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933. R. M. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 488, 1935.
27. C. Evers a. A. C. Knox, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1739, 1951.
28. M. R. Reynolds a. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1709, 1946; A. B. Olson a. I. Konecny, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5801, 1953.
29. E. G. Taylora. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 1731, 1947; Ch. R. Wischoukea. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2472, 1947; H. E. Weavera. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1707, 1948; H. L. Pickeringa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3288, 1949.
30. W. F. Ludesa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2481, 1947; D. S. Brgessa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 706, 1948; E. I. Baira. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 2459, 1951.
31. I. B. Ramseya. E. L. Colichman, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 3041, 1947; D. I. Mead, I. B. Ramsey. D. A. Kothreeh a. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 528, 1947; W. E. Thompsona. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 1016, 1947.
32. L. F. Gleysteena. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 451, 1947; L. M. Tuckera. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 454, 1947; E. R. Keinea. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 814, 1947.
33. M. Borack a. H. Hortley, Zs. phys. Chem., 165, 272, 1933; J. Frazer a. H. Hartley, Proc. Roy. Soc., A 109, 351, 1925.

34. Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль, Н. П. Белова и Н. Я. Нахманович, Труды Ин-та химии ХГУ, 9, 169, 1951; Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль и Н. Н. Салатников, Труды Ин-та химии ХГУ, 14, 29, 1956.
35. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 24, 321, 1951; E. G. Guswald, M. M. Jonesa. R. R. Birdwhistell, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5701, 1953; M. M. Jonesa. E. G. Griswald, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 3247, 1954.
36. Н. А. Измайлов, Труды Ин-та химии ХГУ, 14, 5, 1956.
37. Д. Бернал и Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586, 1934; П. К. Мищенко и А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
38. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, 29, 1422, 1614, 1955; Е. Ф. Иванова, Автореферат диссертации, Харьков, Изд-во ХГУ, 1954.
39. А. И. Бродский, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. II, 415, Изд-во АН СССР, 1937.
40. R. H. Stokes a. R. A. Robinson, ourn. Amer. Chem. Soc., 70, 1870, 1948.
41. Г. Харнед и Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, Москва, 1953, стр. 311—337; Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Журн. физ. химии, 20, 165, 1946; Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 23, 639, 647, 1949.
42. Н. А. Измайлов и В. В. Александров, Журн. физ. химии, 24, 1004, 1950; В. В. Александров, Автореферат диссертации, Харьков, Изд-во ХГУ, 1954.
43. А. М. Бродский, Усп. химии, 1, 712, 1932.
44. Г. С. Каретников, Журн. физ. химии, 28, 1331, 1954.
45. H. Halban u. Eisenbrandt, Zs. phys. Chem., 132, 402, 431, 1928; H. Halban, Zs. Elektrochem., 34, 489, 1928.
46. G. M. Barroua. E. A. Jerger, Journ. Amer. Chem. Soc., 76 5211, 1954.
47. А. И. Бродский, Вісті Інституту фіз. хем. АН УРСР, 7, 138, 1937; A. E. Brodskiĭ, Trans. Farad. Soc., 33, 256, 1937.
48. A. E. Brodskiĭ, Phys. Zs. d. Sowietun., 5, 153, 1934.