

УДК 577.322.2

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЛОИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Шульгин

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

Использованы корреляции растворимости галондов щелочноземельных металлов, энергии связей и разность масс элементов, образующих соль. Как и в случае галондов щелочных металлов, растворение происходит в два этапа: 1) взаимодействие протона воды с атомом галогена, 2) взаимодействие атома металла с молекулой воды. Различия в растворении состоят в преимущественном значении первого этапа для галондов щелочных металлов и второго – для галондов щелочноземельных металлов. Сделан вывод о целесообразности использования разности масс элементов соли для анализа растворимости.

Ранее [1] при анализе растворимости галогенидов щелочных металлов (ГЦМ) были установлены корреляции между величинами энергии образования солей ΔH^0_{298} , их растворимостью и разностью масс элементов солей ΔM_{A-K} . На их основе были определены два этапа в растворении солей: 1) реакция галондного аниона с протоном воды; 2) взаимодействие катиона металла с дипольной молекулой воды. Напомним, что по разности масс элементов соли можно судить о степени ионности связи соединения. Представляется естественным использовать этот метод и для анализа растворимости галогенидов щелочноземельных металлов (ГЦЗМ): Mg, Ca, Sr и Ba. Ниже излагаются результаты такого анализа.

Значения теплоты образования соединений ΔH^0_{298} , растворимости солей и величины разности масс элементов ΔM_{A-K} приведены в табл. 1 - 3. В последней приведены разности масс (1Г - 0,5 Me). Естественны некоторые различия в растворимости солей и энергии их образования в различных источниках. Растворимость галогенидов бериллия известна для фторида и хлорида лишь при 19°. Поэтому соли бериллия из анализа растворимости исключены. Использована лишь теплота образования его галогенидов. Фториды остальных щелочноземельных металлов практически нерастворимы и также не могут служить объектом анализа. Взаимозависимости теплот образования солей, их растворимости и разности масс

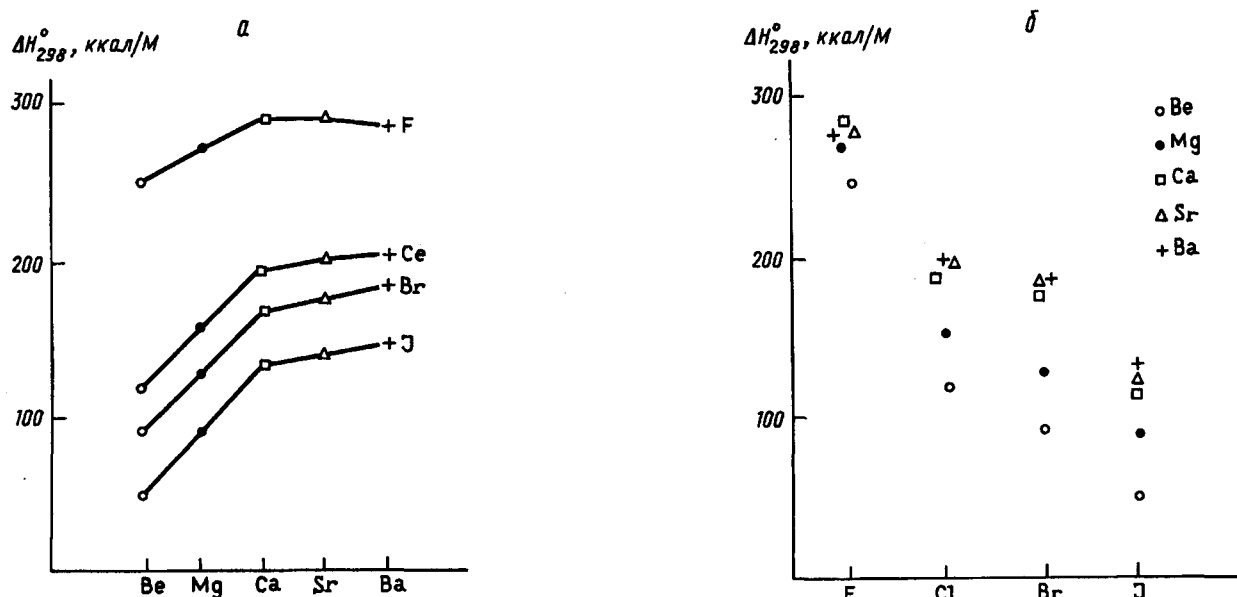


Рис. 1. Зависимость теплоты образования солей от природы: а – галогена, б – металла

элементов даны даны на рис. 1 – 3. Как у ГЦМ, так и у ГЦЗМ теплота образования солей определяется природой галоидного атома. Атомы металлов менее разнятся по своему вкладу в энергию образования соли (рис. 1). Аналогична и корреляция ΔH_{298}° и ΔM_{A-K} : чем меньше разность масс, тем выше энергия образования соли и, соответственно, степень ковалентности связи (рис. 2).

Отличаются ГЦЗМ от ГЦМ зависимостью их растворимости от ΔH_{298}° и ΔM_{A-K} (рис 3, 4): на обоих графиках растворимость в значительной степени зависит от природы металла и меньше от галогена. Ни ΔH_{298}° , ни ΔM_{A-K} не определяют растворимость ГЦЗМ так, как в случае ГЦМ. О способности ЦЗМ взаимодействовать с водой можно судить по энергии образования их гидроокисей (ккал/моль). Для $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ она составляет 223,4 (или 131,7); 235,5; 230 и 224,9 соответственно.

После реакции одного галоидного аниона с протоном воды и перехода его в раствор в форме НГ оставшийся катион металла одной валентностью остается связанным с другим атомом галогена и через него с массой кристалла соли, а освободившийся второй взаимодействует с молекулами воды с энергией, прямо пропорциональной половине энергии связи $MeOH$. В этой ситуации решающее значение приобретает разница в энергиях связей иона металла с галогеном и OH^- . Значения этих разностей приведены в табл. 4. Корреляция между величинами разностей и растворимостью солей очевидна. У фторидов присоединение OH^- к металлу не приводит к распаду кристаллической решетки, у остальных солей вероятность распада кристалла прямо пропорциональна энергии взаимодействия металла с OH^- в рядах с одним галоидным атомом. Растворимости

солей противоречит плохая растворимость $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ (они практически нерастворимы при отрицательной зависимости от увеличения температуры) и хорошая $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ с положительным температурным коэффициентом.

Единственно разумным, на наш взгляд, объяснением этого противоречия может служить переход в раствор негидроокисей металлов, а соединений типа $G - Me - OH$, диссоциирующих впоследствии на НГ и ион металла.

Растворимость ГЦЗМ в спиртах должна определяться в основном взаимодействием протона с кристаллом соли, его галоидным анионом. Значения растворимости ГЦЗМ в метаноле и этаноле, приведенные в табл. 5, коррелируют с положительными значениями ΔM_{A-K} солей в рядах с одним катионом. В рядах с одним анионом такой корреляции не наблюдается, что может служить доказательством протонной атаки кристалла соли.

Итак, механизм распада кристаллов ГЦЗМ при взаимодействии с водой в целом аналогичен растворению ГЦМ,

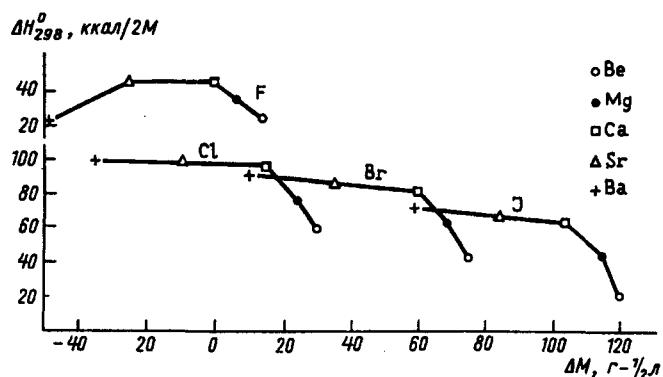


Рис. 2. Зависимость теплоты образования солей от разности масс элементов (в расчете на 1 связь)

Таблица 1

Теплота образования солей (ккал/М) [4, 5]

Me	F	Cl	Br	J
Be	245.34	118.54	85.52	45.63
Mg	263.8– 268.56	153.2 – 153.9	124.0– 125.66	86.74 – 87.7
Ca	286.26– 29.26	190.11 – 190.7	162.2– 163.64	128.6
Sr	288.39– 29.36	197.85 – 199.04	171.28	130.2–34.25
Ba	245.34– 287.7	201.62 – 205.33	180.4 – 181.1	144.8–45.01

Таблица 2

Растворимость солей (М/1000 г Н₂О) [2, 4, 6]

Me	T, °C	F	Cl	Br	J
Mg	20	0.0012	5.65	5.42	4.97
	100	–	7.87 – 7,92	6.63 – 6.81	6.18
Ca	20	0.001	6.52	7.5	7.23
	100	–	13.5	15.62	14.5 – 15.5
Sr	20	0.01	3.39	4.1	4.99
	100	–	6,3 – 6,36	8,99 – 9,42	11,22 – 11,5
Ba	20	0.096	1.87	2.86	4.75
	100	–	2.82	4.46 – 5.02	7.06

Таблица 3

Разность масс элементов солей · ΔM_{A-X} (1Г– 0,5Me)

Me	F	Cl	Br	J
Be	14,5	30	75.5	122.5
Mg	7	23	68	115
Ca	–1	15.4	60	104
Sr	–24.8	–9	36	83
Ba	–49.7	–34	11	58

Таблица 4

Разница в энергиях связи MeOH и MeГ (одна связь) [5]

MeOH	Me F	Me Cl	Me Br	Me J
MgOH	–24.5(–67)	34(–11)	47.7(3,5)	66.6(22,1)
CaOH	–29	22.71	35.94	53,5
SrOH	–31.41	15.74	29.62	48.14
BaOH	–30.15	11.61	21.65	39.96

Таблица 5

Растворимость солей в спиртах (М/55,55 М спирта, 20°) [3, 6]

Me	Спирт	Cl	Br	J
Mg	метанол	1.96	3.43	3.71
	этанол	0.98	2.65	2.33
Ca	метанол	5.95	6.36	9.7
	этанол	7.5	8.66	–
Sr	метанол	–	10,9	–
	этанол	0.19	8.38	–
Ba	метанол	0,24	3,19	–
	этанол	0.002	0.45	6.38

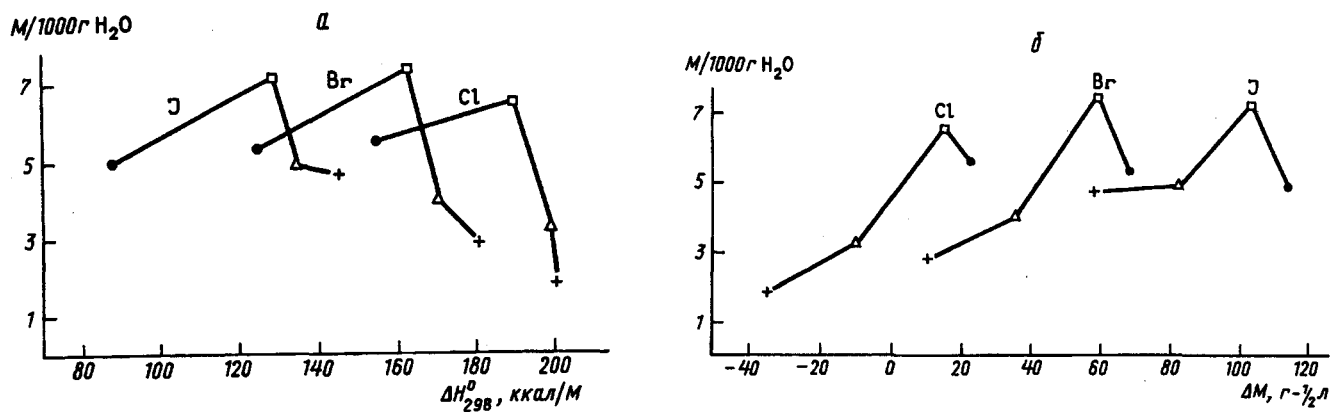


Рис.3. Зависимость растворимости солей при 20° : а - от теплоты их образования, б - от разности масс элементов

его особенностью является реакция иона металла с водой: если у ГЦМ ион металла после удаления галоидного аниона остается слабо связанным с остальной массой кристалла и его реакции с водой практически ничто не мешает, то у ГЦЗМ металл остается связанным с кристаллической массой через второй атом галогена и величина этой связи определяет возможность его появления в растворе. О величине этой связи можно судить по разности масс атомов галогена и металла: она уменьшается в ряду F – Cl – Br – J. Соответственно возрастает и растворимость солей. Таким образом, разница масс важна для характеристики обеих стадий растворения ГЦЗМ и может быть использована в расчетах растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульдин А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1997. 38. С. 178.
2. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. М., 1972.
3. Langes Handbook of Chemistry. N.Y., 1949.
4. Handbook of Chemistry and Physics. N.Y., 1951.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М., 1981.
6. Справочник по растворимости солевых систем. М., 1963.

Поступила в редакцию 28. 05. 96