

# 研究工作報導

## 无机盐溶解度的理論公式

忻新泉

(南京大学)

化合物的溶解度不論在理論上或实用上都具有重要的意义, 非电解质理論的研究較臻完整, 已有专著出版<sup>[1]</sup>。电解质由于离子在水溶液中的复杂性, 到目前为止尚未得到滿意的解决。很多难溶盐的溶度积常数, 存在着实际測定的困难<sup>[2]</sup>, 因此理論公式的发展极为重要。近年由于热化学数据的大量积累, 因而从热力学函数关系計算溶解度常数得到了迅速的发展。

作者曾經从动力学推导了稀溶液依数性的理論公式<sup>[3]</sup>。在此試图对溶解度公式作动力学的推論。

以 AgCl 晶格的溶解为例, 晶体 AgCl 的溶解速率与 AgCl 离子对从晶格进入液相所需克服的最低能量  $E_1$  (活化能) 有关, 只有能量大于  $E_1$  的离子对才能溶解。

$$\text{溶解速率} = K_1 \exp(-E_1/RT) \quad (1)$$

$K_1$  为比例常数与单位表面上的离子对数有关,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。

結晶速率与溶液中离子对浓度有关(离子对正比于正负离子浓度), 与单位時間內撞击到单位表面上的离子对数  $\sqrt{RT/2\pi M}$ <sup>[4]</sup> 成正比。AgCl 离子对处于水化状态, 只有具有一定能量  $E_2$  的离子对才能冲破水化层而結晶, 因此

$$\text{結晶速率} = K_2 n_{\text{Ag}^+ n_{\text{Cl}^-}} \sqrt{RT/2\pi M} \times \exp(-E_2/RT) \quad (2)$$

$K_2$  为比例常数,  $n$  为溶液中正或负离子浓度,  $M$  为 AgCl 的分子量。

达到平衡后, 溶解速率 = 結晶速率。

$$K_1 \exp(-E_1/RT) = K_2 n_{\text{Ag}^+ n_{\text{Cl}^-}} \sqrt{RT/2\pi M} \times \exp(-E_2/RT) \quad (3)$$

$$n_{\text{Ag}^+ n_{\text{Cl}^-}} = K_{\text{s.p}} = K' \sqrt{2\pi M/RT} \exp \times [- (E_1 - E_2)/RT] \quad (4)$$

$E_1 - E_2 = \Delta H^0$  即为溶解热, 等于晶格能和正负离子水化能之差值。因为物质始态和終态肯定后, 不論經怎样的变化步骤, 其能量总是恒定不变的。

利用公式(4)我們对某些經驗公式提出理論上的解释。

金松寿等<sup>[5,6]</sup>曾經提出二相似盐类(包括支配离子、价型、晶格结构以及結晶水数等均相同的盐)它們具有下列关系:

(1) 水化能力很强的盐, 如  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  型盐,  $M$  可以是  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  等。它們的溶解度符合  $C_x = C_y + K$  关系。

$C_x$ ,  $C_y$  分别为在各个温度时相似盐类  $x$  和  $y$  的溶解度,  $K$  是常数。

(2) 难溶盐或水化能力較小的盐, 如  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  等則符合  $C_x/C_y = K$ 。

我們从(4)式証明:

当沒有外加离子存在时  $n_{\text{正}} = n_{\text{负}} = c$

$$n_{\text{正}} n_{\text{负}} = c^2 = K' \sqrt{2\pi M/RT} \exp(-\Delta H^0/RT)$$

$$c = K(2\pi M/RT)^{1/4} \exp(-\Delta H^0/2RT)$$

$$c = A \left(\frac{1}{T}\right)^{1/4} \exp(-\Delta H^0/2RT) \quad (5)$$

$$A = K(2\pi M/R)^{1/4} \quad (6)$$

以(5)对  $T$  微分:

$$\begin{aligned}
 dC/dT &= -\frac{1}{4} A(1/T)^{5/4} \exp(-\Delta H^0/2RT) + \\
 &+ A(1/T)^{1/4} \frac{\Delta H^0}{2RT^2} \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{2RT}\right) \\
 &= A(1/T)^{1/4} \exp(-\Delta H^0/2RT) \times \\
 &\times [\Delta H^0/2RT^2 - 1/4T] \quad (7)
 \end{aligned}$$

Co, Ni, Fe, Mn, Zn 等二价离子的七水合硫酸盐, 由表 1 可见它们的分子量、晶格结构、水化离子半径、水化能以及晶格能等大致相等。

表 1<sup>[7]</sup>

水合离子	$\overset{+}{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$	$\overset{+}{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$	$\overset{+}{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$	$\overset{+}{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$	$\overset{+}{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$
半径 Å	2.39	2.34	2.35	2.35	2.35
水化热 (千卡)	232	222	228	223	227

故这些盐类的常数  $A$  和  $\Delta H^0$  值皆近似相等。

(7)式考虑它们相同,

$$dC_x/dT = dC_y/dT,$$

积分后,  $C_x = C_y + K_0$

对于难溶盐或水化能力很弱的盐, 它们的晶格结构不带有结晶水, 故常数  $A$  中的  $M$  和  $K$  相差较大, 如  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  等, 由于  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{ClO}_3^-$  不同, 故水化热不等。  $\text{NO}_3^-$  (1.89 Å) 71 千卡 >  $\text{ClO}_3^-$  (2.00 Å) 64 千卡, 但是从晶格能项考虑,  $\text{KNO}_3$  159.3 千卡 <  $\text{KClO}_3$  154.5 千卡。

$$\Delta H^0_{\text{KNO}_3} = 159.3 - 71 - 80 = 8.3 \text{ 千卡}$$

$$\Delta H_{\text{KClO}_3} = 154.5 - 64 - 80 = 10.5 \text{ 千卡}$$

由上观之晶格能大的盐, 其水化能也必然较大, 因而它们的溶解热数值近似相等。略去  $(\Delta H^0/2RT^2 - 1/4T)$  项

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_x}{dT} \Big/ \frac{dC_y}{dT} &= \frac{A_x(1/T)^{1/4} \exp(-\Delta H_x/2RT)}{A_y(1/T)^{1/4} \exp(-\Delta H_y/2RT)} = \\
 &= C_x/C_y \quad dC_x/C_x = dC_y/C_y
 \end{aligned}$$

$$\ln C_x = \ln C_y + K, \quad C_x/C_y = K$$

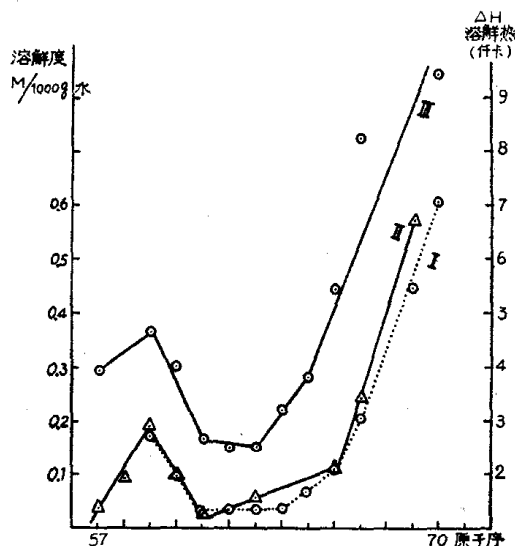
(7)式中  $A$  和  $\exp(-\Delta H^0/RT)$  恒为正值,  $\Delta H^0/2RT^2 > 1/4T$ , 故  $dC/dT$  的符号将决定于  $\Delta H^0$  项的正负值。  $\Delta H^0$  项为正值, 即晶格能大于水化能, 溶解将是吸热反应, 盐的溶解度随温度升高而增

长, 反之降低。推论的结果与范特-荷甫方程式  $(\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2})$  的推论一致。

(4) 式取负对数移项后得:

$$\begin{aligned}
 -RT \ln K_{S,R} &= \Delta H^0 - T [R \ln K' \times \\
 &\times (2\pi M/RT)^{1/2}] \quad (8)
 \end{aligned}$$

我们不能直接用 (8) 式计算无机盐的溶解度, 因为其中常数  $K'$  无法知道, 但可以假定相似盐类具有相同的  $K'$  值, 该式即可用以比较这些盐的溶解度大小。今以稀土元素硫酸盐的溶解度为例。稀土元素硫酸盐的溶解度具有较突出的性质, 随着原子量的增长并非作单向有规律的变化<sup>[8,9]</sup>, 而是如附图所示为  $N$  形曲线, 因此一直很难找出它们之间



- I 为八水盐在 1000 克水中溶解度<sup>[9]</sup>
- II 为无水盐在 1000 克水中溶解度<sup>[8]</sup>
- III 为溶解热数据<sup>[10]</sup>

的关系。稀土元素的原子量较接近, 假定它们的  $K'$  近似相等, 因此 (8) 式后项近似地为一常数,  $\Delta H^0$  正比于它们的溶解度。故用  $\Delta H^0$ <sup>[10]</sup> 于相应的位置上作图得曲线 3, 发现基本上与溶解度曲线相平行, 其中只有 Yb 例外。(8) 式用于观察其他的相似盐类的溶解度变化趋势同样是令人满意的。

上面我们介绍了溶度积的一些理论公式, 但是由理论公式所求得的溶度积常数与实际测定的溶解度往往不符, 特别对于溶解度较大的盐偏差更大。其原因有下列五点:

1. 理論公式考慮的是活度積, 實際測定的是濃度積, 兩者有一定的偏差, 如果濃度愈稀則結果愈好。

2. 陽離子在水溶液中發生水解, 形成多碱離子<sup>[11]</sup>。

3. 陰離子在水溶液中發生水解<sup>[12]</sup>。

4. 絡合物的形成增加了溶解度<sup>[12]</sup>。

5. 水化能隨着溶液的濃度而改變, 因而  $\Delta H^0$  與溶液的濃度有關。

志謝: 秦關林同志為本文提供了許多寶貴意見, 作者在此致謝。

[1] Hildebrand and Scott, 1955 *The solubility of*

*nonelectrolytes* 5, 315.

[2] 李廷元, 1962 化學通報, 5, 315。

[3] 忻新泉, 1962 南京大學學報(化學版), 69。

[4] Moelwyn-Hughes, E. A. 1947 *The kinetics of reactions in solution* (Oxford. Second. edition).

[5] 金松壽, 1952 Ж. Ф. Х., 26, 960, 1225。

[6] 陳宗俊, 1958 化學通報, 3, 134。

[7] Яцимирский К. Б., 劉為濤等譯, 1959 絡合物熱化學, 科學出版社。

[8] Spedding F. H., Jaffe S., 1954 *J. Am. Chem. Soc.*, 76 3, 882.

[9] Jackson K. S., Rienacker G., 1930 *J. Chem. Soc.*, 1687.

[10] Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., 1949 Термические константы неорганических веществ.

[11] Адамович Л. П., 1961 Укр. Хим. Ж., 27 6, 713.

[12] Butler J. N., 1961 *J. Chem. Edu.*, 38 9, 460.

## 六硝酸銀合乙炔銀( $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6\text{AgNO}_3$ )的晶體結構

周公度

(北京大學化學系)

將乙炔氣體通入硝酸銀溶液中, 隨着溶液濃度和溶劑成分的改變, 可獲得幾種乙炔銀和硝酸銀的複合物晶體, 已知的有  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6\text{AgNO}_3$  等<sup>[1]</sup>。

六硝酸銀合乙炔銀是首先由 Shaw<sup>[2]</sup> 通過化學分析和 X 射綫粉末圖鑑定提出的。Osterlöf<sup>[3]</sup> 曾給出這個三方晶體的晶胞常數:  $a = 7.91 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106^\circ 12'$ , 並認為晶體所屬的空間羣為  $R\bar{3}$ 。

本工作所用的晶體系將定量的乙炔通入 30% 的硝酸銀水溶液中, 然後讓溶液慢慢蒸發結晶而得, 晶體無色透明, 呈完整的菱面體形狀, 含銀量為 68.6%, 與理論計算值相接近。由排量法測得晶體的密度為 4.805 克/厘米<sup>3</sup>。晶體在水中能釋放出部分硝酸銀並轉變為白色  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$  沉澱。

我們沿晶體三重軸方向拍攝了等傾斜 Weissenberg 圖  $hki0$  和  $hki1$  各一套, 經指標化後得六方晶胞的晶胞常數:

$$a_H = 12.82 \text{ \AA}$$

$$c_H = 9.22 \text{ \AA}$$

晶胞中含有  $3\{\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6\text{AgNO}_3\}$ 。另外尚拍攝了晶體菱面體外形的晶稜方向的等傾斜 Weissenberg 圖  $hko$  一套, 三方晶胞的晶胞常數與由上述六方晶胞換算的結果一致:

$$a = 7.99 \text{ \AA}, \quad \alpha = 106^\circ 12'$$

在三方晶胞中含有  $1\{\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6\text{AgNO}_3\}$ , 晶體的密度的計算值與上述實驗值相接近。

由三方晶胞所得的衍射數據, 並不出現系統消光, 而沿三重軸方向拍攝的  $hki0$  和  $hki1$  經指標化