

УДК 541.452+541.124.7

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И ОСМОТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАФТОРБОРНОЙ И ГЕКСАФТОРКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТ

СУДАКОВА Т. Н., ФРОЛОВ Ю. Г., НИКОЛАЕВ В. П., КРАСНОЩЕКОВ В. В.
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Коэффициенты активности и осмотические коэффициенты ионов фторкомплексных кислот являются важной термодинамической характеристикой. В связи с этим нами была предпринята попытка оценить указанные активности для отдельных ионов электролитов HBF_4 и H_2SiF_6 с использованием ранее полученных среднеионных коэффициентов [2, 3].

В работе [4] показано, что осмотический коэффициент отдельного иона в отсутствие специфического взаимодействия при постоянной активности воды не зависит от природы других ионов, присутствующих в растворе, поскольку он позволяет характеризовать способность данных ионов связывать воду и учитывать все их индивидуальные свойства. Таким образом, осмотические коэффициенты данного иона в разных растворах будут равны в том случае, если активность растворителя в этих растворах будет одинаковой.

Равенство осмотических коэффициентов ионов в изопиестических условиях дало возможность установить, что при постоянной активности растворителя коэффициенты активности одноименных ионов относятся как среднеионные осмотические коэффициенты или как обратные изопиестические концентрации сравниваемых бинарных растворов [4] и могут быть рассчитаны из следующих соотношений:

$$\frac{\gamma_{+1}}{\gamma_{+2}} = \frac{\nu_2 m_2^*}{\nu_1 m_1^*} = \frac{\varphi_1^*}{\varphi_2^*} \quad \text{и} \quad \frac{\gamma_{-1}}{\gamma_{-2}} = \frac{\nu_2 m_2^*}{\nu_1 m_1^*} = \frac{\varphi_1^*}{\varphi_2^*}, \quad (1)$$

где γ_{+1} и γ_{+2} (γ_{-1} и γ_{-2}) — коэффициенты активности общего иона в двух бинарных изопиестических растворах с концентрациями m_1^* и m_2^* ; φ_1^* и φ_2^* осмотические коэффициенты бинарных растворов электролитов.

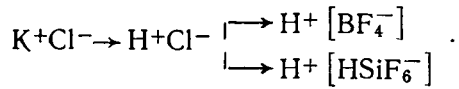
Среднеионный осмотический коэффициент связан с индивидуальными осмотическими коэффициентами следующим соотношением

$$\varphi = \frac{\nu_+ \varphi_+ + \nu_- \varphi_-}{\nu_+ + \nu_-}. \quad (2)$$

В качестве стандартного электролита был выбран хлористый калий [1] и принято

$$\varphi_{\text{K}^+} = \varphi_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{KCl}}; \quad \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{KCl}}. \quad (3)$$

Расчет φ ионов фторкомплексных кислот бора и кремния проводили с учетом равенства осмотических коэффициентов отдельных ионов в изопиестических растворах по схеме



Исходя из соотношений (2) и (3) можно записать

$$\varphi_{\text{Cl}^-(\text{HCl})} = \varphi_{\text{Cl}^-(\text{KCl})} = \varphi_{\text{KCl}}$$

Отсюда

$$\varphi_{\text{H}^+(\text{HCl})} = 2\varphi_{\text{HCl}} - \varphi_{\text{Cl}^-}$$

Так как

$$\varphi_{\text{H}^+(\text{HBF}_4)} = \varphi_{\text{H}^+(\text{HCl})},$$

то

$$\varphi_{\text{BF}_4^-} = 2\varphi_{\text{HBF}_4^-}$$

Аналогичным образом рассчитывали осмотические коэффициенты ионов для растворов H_2SiF_6 в предположении ее диссоциации, как 1 : 1 электролита, поскольку H_2SiF_6 в основном диссоциирует по первой ступени. Полученные значения приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Осмотические коэффициенты отдельных ионов в водных растворах HBF_4 и H_2SiF_6

m	HBF_4			H_2SiF_6		
	φ_{\pm}	φ_+	φ_-	φ_{\pm}	φ_+	φ_-
0,1	0,935	0,9601	0,910	1,396	0,969	1,824
0,2	0,945	0,978	0,912	1,387	0,996	1,779
0,3	0,952	0,999	0,906	1,390	1,032	1,749
0,4	0,967	1,025	0,909	1,401	1,065	1,737
0,5	0,977	1,050	0,904	1,416	1,101	1,731
0,6	0,990	1,078	0,905	1,431	1,137	1,725
0,7	1,00	1,099	0,901	1,446	1,174	1,718
0,8	1,008	1,125	0,891	1,462	1,208	1,717
0,9	1,019	1,152	0,886	1,480	1,244	1,717
1,0	1,031	1,178	0,884	1,498	1,277	1,720

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты активности отдельных ионов в водных растворах HBF_4 и H_2SiF_6 при 25°

m	HBF_4			H_2SiF_6		
	γ_{\pm}	γ_+	γ_-	γ_{\pm}	γ_+	γ_-
0,1	0,785	0,811	0,760	0,302	1,181	0,316
0,2	0,760	0,797	0,724	0,392	1,159	0,287
0,3	0,750	0,802	0,702	0,461	1,155	0,273
0,4	0,752	0,806	0,701	0,523	1,187	0,259
0,5	0,755	0,819	0,696	0,582	1,220	0,251
0,6	0,762	0,841	0,690	0,637	1,269	0,241
0,7	0,768	0,860	0,686	0,699	1,312	0,238
0,8	0,775	0,886	0,678	0,748	1,368	0,228
0,9	0,785	0,914	0,674	0,804	1,423	0,223
1,0	0,796	0,941	0,674	0,863	1,483	0,220

По формуле (1) и зависимости $\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu} \gamma_-^{\nu}$, где γ_{\pm} — средненонный коэффициент активности, γ_+ и γ_- — коэффициенты активности отдельных ионов, были рассчитаны γ_+ и γ_- для растворов HBF_4 и H_2SiF_6 [4]

$$\gamma_{\text{H}^+(\text{HX})} = \frac{(m_{\text{HCl}}^*)^2 \gamma_{\pm \text{HCl}}^2}{m_{\text{HX}}^* m_{\text{KCl}}^* \gamma_{\pm \text{KCl}}}, \quad (4)$$

где $\gamma_{\pm \text{HX}}$; $\gamma_{\pm \text{HCl}}$; $\gamma_{\pm \text{KCl}}$ — среднеионные коэффициенты активности исследуемого электролита (HX), HCl, KCl в изопиестических растворах с концентрациями m_{HX}^* , m_{HCl}^* , m_{KCl}^* ; $\gamma_{\text{H}^+(\text{HX})}$ и $\gamma_{\text{X}^-(\text{HX})}$ коэффициенты активности иона водорода и аниона $\text{X} = \text{BF}_4^-$; HSiF_6^- в водных растворах HBF_4 и H_2SiF_6 .

Среднеионный коэффициент активности для H_2SiF_6 при $\nu = 2$ рассчитывали по формуле $a_{\text{H}_2\text{SiF}_6} = 4m^3\gamma_{\pm}^3 = m^2\gamma_{\pm}^1{}^2$, где γ_{\pm}^1 — среднеионный коэффициент активности при $\nu = 2$. Найденные значения коэффициентов активности ионов представлены в табл. 2.

Таким образом, на основании экспериментально определенных среднеионных коэффициентов активности и осмотических коэффициентов кремнефтористоводородной и борфтористоводородной кислот в воде предложен способ расчета осмотических коэффициентов и коэффициентов активности катионов и анионов, образующихся при диссоциации этих кислот в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963. — 2. Фролов Ю. Г., Николаев В. П., Агеев А. А., Судакова Т. Н. Свойства кремнефтористоводородной кислоты в водных растворах. «Докл. ТСХА», 1976, вып. 228, с. 172—175. — 3. Судакова Т. Н., Агеев А. А., Денисов Д. А., Краснощекоев В. В., Фролов Ю. Г. Определение некото-

рых термодинамических свойств тетрафторборной кислоты в воде. Тез. докл. конф. молодых ученых по соврем. проблемам физическ. химии растворов. Л., 1977, с. 63—67. — 4. Фролов Ю. Г., Николаев В. П. Расчет осмотических коэффициентов и коэффициентов активности ионов. «Тр. МХТИ им. Менделеева», 1968, вып. 58, с. 64—67.

Статья поступила 15 июля 1977 г.

SUMMARY

By isopiestic method the osmotic coefficients and the coefficients of the activity of ions of tetrafluorineboric and hexafluorinesilicic acids formed under their dissociation in water solutions have been determined.