

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. САМОЙЛОВ

ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 19 III 1955)

В ряде работ (¹⁻³) уже отмечалось, что гидратацию ионов в водных растворах следует рассматривать не как связывание ионами того или иного числа молекул воды раствора, а как действие ионов на тепловое и прежде всего на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды. Это действие характеризовалось изменением величины соответствующих потенциальных барьеров ΔE , а также отношением средних времен пребывания молекул воды во временных положениях равновесия вблизи ионов и в окружении только молекул воды (τ_i/τ). Предложенный подход к изучению гидратации ионов в растворах связан с характером теплового движения ионов и молекул воды в растворах: это движение в основном состоит из колебаний и вращательных качаний частиц около временных положений равновесия и активированных скачков из одного положения равновесия в соседнее — трансляционного движения, которое характеризуется величинами потенциальных барьеров, разделяющих положения равновесия, и средним временем, проводимым частицей около одного положения равновесия. Было кроме того показано (⁴), что при рассмотрении теплового движения частиц жидкостей следует учитывать и скачкообразные перемещения ячеек как целого, чему в водных растворах электролитов соответствуют скачки ионов вместе с гидратной оболочкой. Преимущества предложенного подхода к изучению гидратации в растворах и его общность обнаруживаются, главным образом, в связи с тем, что для ряда ионов $\Delta E < 0$ и $\tau_i/\tau < 1$, т. е. имеет место отрицательная гидратация (^{1,2}). Из одноатомных катионов отрицательную гидратацию обнаруживают K^+ , Rb^+ , Cs^+ (^{2,3}). Существование отрицательной гидратации связано с неизбежным нарушением ионами собственной структуры воды и с тем, что в ряде случаев энергетический эффект этого нарушения не компенсируется энергией взаимодействия иона с ближайшими к нему молекулами воды раствора (взаимодействующими также с другими молекулами воды, образующими раствор)*. Следует отметить, что даже оценка этой энергии по формуле ион-дипольного взаимодействия невозможна. Такая оценка может привести только к весьма завышенным значениям, так как во взаимодействии иона с ближайшими молекулами воды большую роль играют силы отталкивания.

В тех случаях, когда имеет место отрицательная гидратация, ближайшие к ионам молекулы воды раствора более подвижны, чем в

* Уже не раз отмечалось, что это не противоречит большим положительным (экзотермичным) значениям теплот гидратации ионов, которые связаны со взаимодействием ионов как с ближайшими, так и с остальными молекулами воды раствора (^{1,2}).

чистой воде ($\tau_i/\tau < 1$). Следовательно, коэффициент самодиффузии воды в соответствующих растворах должен быть больше, чем в чистой воде. Это и было найдено экспериментально Ваном⁽⁵⁾, исследовавшим самодиффузию воды в водных растворах KCl и KJ при 10 и 25° с применением в качестве индикатора H_2O^{18} .

В связи с вопросом об отрицательной гидратации большой интерес представляют экспериментальные результаты Таубе и Федерера, изложенные в статье Таубе⁽⁶⁾. Было показано, что в водных растворах электролитов равновесный изотопный состав гидратных оболочек (совокупность молекул воды, составляющих ближайшее окружение ионов) для различных ионов различен. Оказалось, что около ряда ионов концентрируются молекулы H_2O^{18} , в то время как в ближайшем окружении некоторых ионов содержание молекул H_2O^{18} меньше, чем в растворителе. Следуя Таубе, обозначим W_h^{18} , W_l^{18} и W_h^{16} , W_l^{16} числа молекул H_2O^{18} и H_2O^{16} , входящих в ближайшее окружение ионов — составляющих в исследуемом растворе гидратные оболочки (индекс h) и не входящих в ближайшее окружение ионов (индекс l). Величина $W_h^{18} W_l^{16} / W_h^{16} W_l^{18} = K$ является константой равновесия изотопного обмена молекул воды около ионов $\text{H}_2\text{O}_h^{16} + \text{H}_2\text{O}_l^{18} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_h^{18} + \text{H}_2\text{O}_l^{16}$ (величина K , во всяком случае, близка к этой константе). Масс-спектрометрическим методом было установлено, во-первых, что величина K для электролита зависит, главным образом, от катиона и мало зависит от аниона, во-вторых, что величина K зависит почти исключительно от взаимодействия иона с ближайшими к нему молекулами воды раствора. В то время как для ряда солей (соли Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ag^+) $K > 1$ и для солей Na^+ $K \approx 1$, для солей K^+ , NH_4^+ и Cs^+ $K < 1$. Можно показать, что результаты, опубликованные Таубе, являются экспериментальным доказательством существования в случае катионов K^+ , NH_4^+ и Cs^+ отрицательной гидратации, т. е. того, что для этих катионов $\Delta E < 0$.

Рассмотрим механизм обмена молекул H_2O^{16} и H_2O^{18} вблизи ионов. При этом движение молекул будем рассматривать на основе теории активированных скачков частиц жидкостей⁽⁷⁾. Для выхода молекулы воды из ближайшего к иону положения равновесия в структуре раствора молекула должна обладать энергией $E + \Delta E$, для выхода из положения равновесия, не являющегося ближайшим к иону, — энергией E . Пусть j_0^{16} и j_0^{18} — предэкспоненциальные множители в выражении для частоты активированных скачков, соответственно, молекул H_2O^{16} и H_2O^{18} . Примем приближенно, что j_0^{16} и j_0^{18} не зависят от того, колеблется ли молекула около ближайшего к иону положения равновесия или около положения равновесия, не являющегося ближайшим к иону (это сводится к допущению, что действие ионов на трансляционное движение молекул воды заключается в изменении величин соответствующих энергий активации)*. Пусть $\bar{J}^{16}$ — число молекул H_2O^{16} , совершающих в течение 1 сек. скачки в ближайшие к иону положения равновесия (приходящих в гидратные оболочки ионов); $\bar{J}^{16}$ — число молекул H_2O^{16} , совершающих скачки из этих положений равновесия (уходящих из гидратных оболочек ионов); $\bar{J}^{18}$ и $\bar{J}^{18}$ — соответствующие числа для молекул H_2O^{18} . Тогда, в соответствии с теорией активированных скачков частиц жидкостей⁽⁷⁾:

* В данном случае такое допущение вполне возможно, так как представляет интерес область вблизи границы между гидратирующимися и негидратирующимися ионами, а в этой области действие ионов на тепловое движение молекул воды незначительно.

$$\overleftarrow{j}^{16} = k_n \frac{W_l^{16}}{W_l^{16} + W_l^{18}} j_0^{16} e^{-E/RT}, \quad \overrightarrow{j}^{16} = k_n \frac{W_h^{18}}{W_h^{16} + W_h^{18}} j_0^{16} e^{-(E+\Delta E)/RT},$$

где k_n — коэффициент, связанный с числом положений равновесия, через которые происходит обмен (с координационными числами ионов в растворах)*. $W^{16} \gg W^{18}$ (Таубе и Федер работали с водой обыкновенного изотопного состава), и можно принять, что $\frac{W_l^{16}}{W_l^{16} + W_l^{18}} \approx 1$

$$\text{и } \frac{W_h^{16}}{W_h^{16} + W_h^{18}} \approx 1.$$

$$\Delta J^{16} = \overleftarrow{j}^{16} - \overrightarrow{j}^{16} = k_n j_0^{16} e^{-E/RT} (1 - e^{-\Delta E/RT}). \quad (1)$$

Для молекул H_2O^{18} имеем:

$$\overleftarrow{j}^{18} = k_n \frac{W_l^{18}}{W_l^{16} + W_l^{18}} j_0^{18} e^{-E/RT}, \quad \overrightarrow{j}^{18} = k_n \frac{W_h^{18}}{W_h^{16} + W_h^{18}} j_0^{18} e^{-(E+\Delta E)/RT}.$$

Так как $W^{16} \gg W^{18}$, то $\frac{W_l^{18}}{W_l^{16} + W_l^{18}} \approx \frac{W_l^{18}}{W_l^{16}}$ и $\frac{W_h^{18}}{W_h^{16} + W_h^{18}} \approx \frac{W_h^{18}}{W_h^{16}}$. Обозначим эти отношения, соответственно, K_l и K_h (очевидно, что $K_h/K_l = K$).

$$\Delta J^{18} = \overleftarrow{j}^{18} - \overrightarrow{j}^{18} = k_n j_0^{18} e^{-E/RT} (K_l - K_h e^{-\Delta E/RT}). \quad (2)$$

Равновесие изотопного обмена характеризуется, очевидно, тем, что вероятность пребывания в потоке (среди молекул ΔJ) для молекул H_2O^{16} и H_2O^{18} одинакова (при равновесии различия молекул H_2O^{16} и H_2O^{18} компенсируются соответствующими значениями K_l и K_h). Равенство этих вероятностей для разбавленных растворов запишется в виде

$$\frac{\Delta J^{16}}{W_l^{16}} = \frac{\Delta J^{18}}{W_l^{18}}. \quad (3)$$

Вообще говоря, в знаменателе следовало бы брать $W_l^{16} + W_h^{16}$ и $W_l^{18} + W_h^{18}$, но интерес представляют главным образом разбавленные растворы, так как именно к таким растворам относятся величины ΔE , а для разбавленных растворов $W_l^{16} + W_h^{16} \approx W_l^{16}$ и $W_l^{18} + W_h^{18} \approx W_l^{18}$. Из (3) следует, что

$$\Delta J^{18} = K_l \Delta J^{16}. \quad (4)$$

Подставляя в (4) выражения (1) и (2) и сокращая на $k_n e^{-E/RT}$, имеем

$$K_l - K_h e^{-\Delta E/RT} = K_l \frac{j_0^{16}}{j_0^{18}} (1 - e^{-\Delta E/RT}).$$

Умножая обе части этого равенства на $e^{\Delta E/RT}/K_l$, найдем, что

$$K - 1 = (e^{\Delta E/RT} - 1) (1 - j_0^{16}/j_0^{18}). \quad (5)$$

* Как обычно, рассматриваются состояния, мало отличающиеся от равновесных. Поэтому и используются равновесные значения W_h^{16} , W_h^{18} , W_l^{16} и W_l^{18} .

Для суждения о величине отношения j_0^{16}/j_0^{18} можно использовать экспериментальные данные Вана, Робинсона и Эдельмана по самодиффузии в воде (8). По этим данным логарифм коэффициента самодиффузии воды $\lg D$ в области от 1 до 55° линейно зависит от обратной величины температуры. При этом прямые $\lg D$, $1/T$ для коэффициентов диффузии $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{16}$, $\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{16}$ и $\text{H}_2^{16}\text{O}^{18}$ имеют одинаковый наклон, но прямая для $\text{H}_2^{16}\text{O}^{18}$ расположена несколько выше, чем прямая, общая для $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{16}$ и $\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{16}$. Следовательно, энергии активации диффузии всех трех форм одинаковы, но предэкспоненциальный множитель для $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{16}$ и $\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{16}$ меньше, чем для $\text{H}_2^{16}\text{O}^{18}$. Таким образом согласно результатам Вана, Робинсона и Эдельмана, j_0 зависит главным образом от массы, сосредоточенной вблизи центра молекулы H_2O и практически не зависит от масс H (близость коэффициентов диффузии $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{16}$ и $\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{16}$; в обоих случаях зависимость $\lg D$ от $1/T$ выражается одной прямой). Поэтому можно принять, что j_0 для $\text{H}_2^{16}\text{O}^{18}$ близко к значению j_0 для $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{16}$ и $\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{16}$. Следовательно, $j_0^{16} < j_0^{18}$, отношение $j_0^{16}/j_0^{18} < 1$, и второй множитель в правой части выражения (5) больше нуля. Поэтому знак $K-1$ совпадает со знаком $e^{\Delta E/RT} - 1$:

$$\begin{aligned} K-1 &> 0, & \text{если } e^{\Delta E/RT} - 1 > 0, \\ K-1 &< 0, & \text{если } e^{\Delta E/RT} - 1 < 0. \end{aligned}$$

Для тех ионов, для которых $K < 1$, $\Delta E < 0$, т. е. имеет место отрицательная гидратация. Таким образом, экспериментальные результаты, изложенные в статье Таубе, подтверждают наличие у ряда ионов (в частности, у иона K^+) отрицательной гидратации.

В заключение выражаю благодарность проф. Н. К. Воскресенской, сделавшей ценное замечание по этой работе.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
11 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Я. Самойлов, ДАН, 77, 633 (1951). ² О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 242 (1953). ³ О. Я. Самойлов, ДАН, 91, 319 (1953). ⁴ О. Я. Самойлов, ДАН, 101, 125 (1955). ⁵ J. H. Wang, J. Phys. Chem., 58, 686 (1954). ⁶ Н. Таубе, J. Phys. Chem., 58, 523 (1954). ⁷ K. Wirtz, Zs. Naturforsch., 3a, 672 (1948). ⁸ J. H. Wang, C. V. Robinson, J. S. Edelman, J. Am. Chem. Soc., 75, 466 (1953).