ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 11

К ТЕОРИИ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(по поводу экспериментальных результатов работы Конника и Поулсона)

О. Я. Самойлов

В связи с исследованием гидратации ионов в водных растворах большой интерес представляет работа Конника и Поулсона [1], посвященная определению методом ядерного магнитного резонанса скоростей обмена молекул воды, составляющих непосредственное окружение ряда катионов в водных растворах. В этой работе впервые в литературе приводятся оценки средних времен пребывания молекул воды в первой координационной сфере ионов (величин τ_i). Установлено, в частности, что при комнатной температуре для катиона Fe^{3+} $\tau_i \leqslant 9 \cdot 10^{-7}$ сек., [а для катиона Mn^{2+} $\tau_i \leqslant 1 \cdot 10^{-7}$ сек.

Ранее нами [2, 3] в качестве количественных характеристик ближней гидратации ионов в водных растворах были предложены величины τ_i / τ и ΔE_i. Величина τ представляет собою среднее время, проводимое молекулой воды в воде в одном положении равновесия, а ΔE_i — различие энергии активации обмена молекул воды из первой координационной сферы ионов на другие молекулы воды раствора $(E + \Delta E_i)$ и энергии активации обмена ближайших молекул в воде (E). Отношение τ_i / τ и величины ΔE_i связаны соотношением

$$\frac{\tau_i}{\tau} \approx e^{\Delta E_i / RT}. \qquad (1)$$

Запишем это приближенное соотношение более точно

$$\frac{\tau_i}{\tau} = \frac{\tau_{0i}}{\tau_0} e^{\Delta E_i / RT},$$

где τ_0 и τ_{0i} — предэкспоненциальные множители в выражениях, соответственно, для τ и τ_i. Множитель τ_0 приближенно равен половине периода колебаний молекул воды вблизи положений равновесия в воде, множитель τ_{0i} — половине периода колебаний молекул в первой координационной сфере ионов. Для ионов вблизи границы между положительной и отрицательной гидратацией можно принять, что $\tau_{0i} = \tau_0$. Для ионов, которым свойственна положительная гидратация, $\tau_{0i} < \tau_0$, и поэтому для таких ионов соотношение (1) (так же как и результаты работы Конника и Поулсона) дает верхний предел величины τ_i.

Величина τ была определена из данных по спектрам комбинационного рассеяния света водой и по самодиффузии в воде. Было установлено, что при 25° $\tau = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ сек. [4]. Был разработан способ оценки значений ΔE_i для отдельных ионов из данных по самодиффузии в воде и по температурным коэффициентам подвижностей ионов в растворах [3, 4]. Из полученных значений ΔE_i для отдельных ионов следовало, что обмен ближайших к ионам молекул воды раствора на другие молекулы воды протекает весьма быстро. Из рассмотренных ионов наибольшее значение τ_i свойственно катиону Mg^{2+}, но было найдено, что и для этого катиона верхний предел τ_i составляет всего лишь $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ сек. ($\tau_i / \tau \leqslant 86{,}3$, $\Delta E_i \leqslant 2{,}61$ *ккал / моль*). Казалось бы, что столь большие скорости обмена ближайших к ионам молекул воды раствора противоречат весьма большим значениям энергий гидратации ионов. Было показано, что в действительности это не так [3, 4]. Однако литературных данных, с которыми можно было бы сопоставить полученные результаты (хотя бы по порядку величины), до настоящего времени не было. Первые такие данные приведены в работе Конника и Поулсона [1]. По результатам этой работы для катиона Mn^{2+} $\tau_i \leqslant 1 \cdot 10^{-7}$ сек., т. е. $\tau_i / \tau \leqslant 59$ и $\Delta E_i \leqslant 2{,}4$ *ккал / моль*.

Значения τ_i / τ зависят от радиуса иона (увеличиваются с уменьшением радиуса). Поскольку радиус иона Mg^{2+} составляет 0,74 Å, а Mn^{2+} — 0,91 Å [5], полученное в работе Конника и Поулсона значение верхнего предела величины τ_i для катиона Mn^{2+} можно рассматривать как экспериментальное подтверждение приводимых ранее количественных характеристик ближней гидратации ионов.

Оценки значений ΔE_i по имеющимся экспериментальным данным носят весьма приближенный характер. Вряд ли можно получить значения ΔE_i непосредственно и из данных по самодиффузии воды в водных растворах электролитов (здесь имеется ряд осложняющих обстоятельств, на которые обращено внимание в работе Ван [6]). Поэтому представляет интерес полученное в последнее время [7] уравнение, связывающее величины ΔE_i с координационными числами ионов в водных растворах (средними числами постоянно сменяющихся молекул воды, составляющих непосредственное окружение ионов)

$$\frac{n_i}{4\pi R_i^2} = \frac{n}{4\pi R_0^2} \cdot \frac{j_0}{j_{0i}} e^{\Delta E_i / RT}, \qquad (2)$$

где n_i и R_i — координационное число и радиус первой координационной сферы иона в растворе, n и R_0 — соответствующие величины для молекул воды в воде, а j_0 и j_{0i} — предэкспоненциальные множители в выражениях для средних (за 1 сек.) чисел активированных скачков молекул воды в воде (j_0) и молекул воды из первой координационной сферы ионов (j_{0i}). Величины j_0 и j_{0i} связаны с частотами колебаний молекул во временных положениях равновесия (приближенно равны удвоенным частотам). Поскольку величины n, R_0 и j_0 известны [4], уравнение (2) позволяет рассчитывать величины ΔE_i из значений n_i и R_i, определяемых, например, рентгенографически, если известны частоты колебаний молекул воды в первой координационной сфере иона. В ряде случаев (для ионов вблизи границы между положительной и отрицательной гидратацией) можно принять, что $j_0 / j_{0i} \approx 1$. Вместе с тем уравнение (2) может быть использовано и для оценки величин j_{0i}.

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

Поступила
25.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Connick, R. E. Poulson, J. Chem. Phys., 30, 759, 1959.
2. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 242, 1953.
3. O. Ya. Samoilov, Disc. Faraday Soc., № 24, 141, 1957.
4. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
5. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, 1954.
6. J. H. Wang, J. Phys. Chem., 58, 686, 1954.
7. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, 126, 330, 1959.