

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. САМОЙЛОВ

О ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 II 1951)

Вопросу гидратации ионов в водных растворах посвящено большое число работ. Обычно определяются так называемые гидратационные числа отдельных ионов, причем имеются в виду числа молекул воды, связанных с ионами в растворах.

Ряд авторов, в том числе Улих (1) и Дармуа (2), при рассмотрении явлений гидратации ионов используют закон Стокса. В предположении применимости этого закона к случаю движения ионов в растворе получается следующее соотношение между электрохимической подвижностью иона при некоторой температуре  $U^*$ , коэффициентом вязкости среды при той же температуре  $\eta$  и радиусом иона  $r$ :

$$U\eta r = \text{const}^{**}. \quad (1)$$

Значение постоянной не зависит от температуры.

Если подставить в соотношение (1) экспериментально найденные значения подвижностей ионов, а за вязкость среды принять вязкость чистой воды, то оно определит значения радиусов ионов в водных растворах, вообще говоря, отличные от кристаллохимических и часто называемых стоксовскими ( $r_s$ ). Было обнаружено, что для гидратирующихся ионов стоксовские радиусы больше, для негидратирующихся — меньше кристаллохимических радиусов. Дармуа и Улих использовали избыток стоксовских объемов гидратирующихся ионов по сравнению с кристаллохимическими объемами для определения чисел молекул воды, связанных с ионами в растворе. Представляется, однако, что такой подход не соответствует природе явления гидратации ионов в водных растворах.

При рассмотрении экспериментальных данных по электрохимическим подвижностям ионов было обнаружено (2), что температурные коэффициенты подвижностей гидратирующихся ионов (например, при 18°) больше, негидратирующихся — меньше абсолютного значения температурного коэффициента вязкости воды при той же температуре.

Между тем, из соотношения (1) вытекает, что  $\frac{1}{U} \frac{dU}{dT} = -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$ . Дармуа для гидратирующихся ионов объясняет это различие тем, что с ростом температуры происходит их дегидратация и, соответственно, уменьшаются стоксовские радиусы. Действительно, в этом случае

\* Имеется в виду подвижность иона в бесконечно разбавленном растворе.

\*\* Хотя возможность применения закона Стокса к случаю движения ионов в растворе вызывает сомнения, тем не менее следует думать, что он позволяет оценить некоторые величины, существенные для понимания гидратации в растворах.

$\frac{1}{U} \frac{dU}{dT} = -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} - \frac{1}{r_s} \frac{dr_s}{dT}$ ,  $\frac{dr_s}{dT} < 0$ . Однако этим путем трудно объяснить различие  $\frac{1}{U} \frac{dU}{dT}$  и  $-\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$  в случае негидратирующихся ионов: пришлось бы принять, что  $\frac{dr_s}{dT} > 0$ . Явление гидратации ионов

в водных растворах следует рассматривать с иной точки зрения, без привлечения представления о связывании ионом какого-либо числа молекул воды и, тем более, без введения в соответствии с этим стоксовских радиусов ионов.

Энергия гидратации иона может быть разделена на две части: обусловленную взаимодействием иона с молекулами воды, составляющими его ближайшее окружение, и обусловленную взаимодействием с остальными молекулами. Вторая часть всегда представляет собой уменьшение энергии системы ион—вода при растворении иона. Хотя энергия взаимодействия иона с отдельной молекулой воды, не входящей в его ближайшее окружение, весьма невелика, общая энергия, получаемая суммированием по многим молекулам, достигает больших значений, и в случае однозарядных ионов с ней связана большая часть теплоты гидратации. Первая часть, как показали впервые Бернал и Фаулер (3), может представлять собой как уменьшение, так и увеличение энергии: небольшие однозарядные и многозарядные ионы увеличивают, большие однозарядные ионы уменьшают отрицательный потенциал ближайших к ним молекул воды.

В непосредственной связи с этим находится действие ионов на вязкость воды: небольшие однозарядные и многозарядные ионы увеличивают, большие однозарядные уменьшают вязкость. Действие это заключается в изменении ионами энергии активации вязкого течения молекул воды, главным образом, составляющих ближайшее окружение иона (4) \*. Гидратирующиеся ионы увеличивают энергию активации. Соответственно увеличивается среднее время пребывания молекул воды в положениях равновесия вблизи иона. Наоборот, негидратирующиеся ионы уменьшают энергию активации ближайших молекул воды. Молекулы воды вблизи таких ионов более подвижны, чем в чистой воде. Последнее явление можно было бы назвать „отрицательной гидратацией“.

Следует отметить, что если бы время пребывания молекул воды в положениях равновесия вблизи гидратирующихся ионов было значительно (по порядку величины) больше, чем это время для молекул воды в чисто водном окружении, можно было бы в некоторых отношениях говорить о перманентной гидратации. Тогда введение стоксовских радиусов имело бы определенный смысл. Однако приводимая ниже оценка показывает, что, во всяком случае для однозарядных ионов, это не так.

Сопротивление, испытываемое ионом при его движении в растворе, определяется, главным образом, энергией активации вязкого течения молекул воды, непосредственно окружающих ион. В связи с этим в соотношении (1) следует понимать под  $\eta$  коэффициент вязкости воды из ближнего окружения иона (некоторую  $\eta_c$ , отличную от коэффициента вязкости чистой воды). Под  $r$  следует понимать кристаллохимический радиус иона ( $r_c$ ) \*\*.

\* Изменение ионами энергии активации вязкого течения ближайших молекул воды обусловлено, различием величин потенциальных барьеров, окружающих временные положения равновесия молекул воды вблизи иона и в чисто водном окружении.

\*\* Точного равенства  $r_c$  кристаллохимическому радиусу иона, впрочем, не предполагается. Однако существенно, что  $r_c$  практически не зависит от температуры.

Для приводимой оценки не обязательно предполагать применимость к движению ионов в растворе закона Стокса. Достаточно, чтобы коэффициент трения при движе-

Соотношение (1) записывается тогда:

$$U\eta_1 r_c = \text{const.} \quad (1')$$

Различие между  $\frac{1}{U} \frac{dU}{dT}$  и  $-\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$  ( $\eta$  — коэффициент вязкости чистой воды) интерпретируется теперь весьма естественно. Из соотношения (1') следует равенство:

$$\frac{1}{U} \frac{dU}{dT} = -\frac{1}{\eta_1} \frac{d\eta_1}{dT}. \quad (2)$$

Известно, что коэффициент вязкости связан с энергией активации вязкого течения  $E$  экспоненциального вида формулой:

$$\eta = Ae^{E/RT}, \quad \eta_1 = A_1 e^{(E+\Delta E)/RT},$$

где  $E + \Delta E$  — энергия активации, измененная ионом. Поэтому приближенно должно соблюдаться равенство

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} - \frac{1}{\eta_1} \frac{d\eta_1}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2},$$

или, принимая во внимание (2),

$$\frac{1}{U} \frac{dU}{dT} + \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}, \quad (3)$$

откуда следует, что если  $\Delta E > 0$  (гидратирующиеся ионы), то  $\frac{1}{U} \frac{dU}{dT} > -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$ , и если  $\Delta E < 0$  (отрицательная гидратация), то  $\frac{1}{U} \frac{dU}{dT} < -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$ .

Соотношение (3) позволяет приблизительно оценить значения  $\Delta E$ , вызываемые отдельными ионами. Приводимые в литературе температурные коэффициенты подвижностей ионов  $k$  при  $18^\circ$  вычисляются из значений подвижностей при  $18$  и  $25^\circ$ :  $k = \frac{1}{U} \frac{U_{25} - U_{18}}{7}$ , где  $\bar{U} = \frac{U_{25} + U_{18}}{2}$ .

Поэтому  $k$  ближе всего к  $\frac{1}{U} \frac{dU}{dT}$  при  $21,5^\circ$ .

Подставляя в соотношение (3) значение  $\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$  для воды при  $21,5^\circ$  ( $-0,0240$ ) и значения  $k$  ионов, например,  $\text{Li}^+$  ( $0,0265$ ) и  $\text{Cl}^-$  ( $0,0216$ ), получим, что для  $\text{Li}^+$   $\Delta E \approx 0,4$  ккал/моль воды и для  $\text{Cl}^-$   $\Delta E \approx -0,4$  ккал/моль воды.

Эйкен<sup>(5)</sup> приводит для теплоты перевода молекул воды из координационных сфер ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в водном растворе в воду величины, соответственно,  $>8$  и  $4$  ккал/моль воды. Эти величины являются безусловно слишком завышенными, что обнаруживается хотя бы при их сопоставлении с вязкостью водных растворов  $\text{LiCl}$ .

Приводимое нами значение  $\Delta E$  для  $\text{Li}^+$  говорит о том, что молекулы воды, окружающие в растворе даже сравнительно сильно гидратирующиеся однозарядные ионы, нельзя считать сколько-нибудь прочно с ними связанными. В самом деле, оказывается, что среднее

ниона  $f$  выражался формулой  $f = \eta\varphi(r)$ , где  $\varphi(r)$  — любая функция  $r$ , не зависящая от температуры. При этом только в выражении (1') вместо  $r_c$  появится  $\varphi(r_c)$ .

\* Часто ошибочно указывается, что  $k = \frac{1}{U_{18}} \frac{dU}{dT}$ .

время пребывания молекул воды в положениях равновесия около иона  $\text{Li}^+$  ( $\tau_{\text{Li}^+}$ ) примерно только в два раза больше этого времени для чисто водного окружения ( $\tau_0$ ), так как вообще (в случае любого иона)  $\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}$  (6). Говорить при этом о перманентной гидратации, конечно, нельзя. Не имеет смысла определение гидратационных чисел ионов как чисел молекул воды, связанных с ионами в растворе.

Следует говорить только о координационных числах ионов в растворах, понимая под ними средние числа постоянно сменяющихся молекул воды, которые составляют в растворе непосредственно окружение иона. Эти числа должны обладать особенностями, свойственными координационным числам частиц в жидкостях, рассмотренными на примере одноатомных жидкостей (7). В частности, они должны зависеть от трансляционного движения частиц, в данном случае молекул воды. Ослабление трансляционного движения молекул воды вблизи гидратирующихся ионов ( $\tau > \tau_0$ ) ведет к увеличению координационных чисел этих ионов. Усиление трансляционного движения вблизи негидратирующихся ионов ( $\tau < \tau_0$ ) ведет к уменьшению координационных чисел (7).

Отказ от представления о перманентной гидратации в растворах не противоречит результатам опытов по переносу ионами воды при электролизе. Действительно, вокруг ионов изменяется среднее расположение молекул воды и, что не менее существенно, энергия активации их вязкого течения. Поэтому внутри некоторой сферы, окружающей ион, средняя плотность воды (среднее число молекул воды, скажем, в  $30 \text{ \AA}^3$ ) отлична от плотности чистой воды: около гидратирующихся ионов плотность больше, около негидратирующихся меньше, чем в чистой воде. Перенос воды ионами при электролизе сводится, главным образом, к переносу объемов большей или меньшей плотности. Движение гидратирующихся катионов к катоду сопровождается эффективным переносом воды в том же направлении. Движение негидратирующихся анионов к аноду сопровождается эффективным переносом воды в обратном направлении.

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

Поступило  
27 XI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Ulich, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., 6, II, §§ 17—19, 1933. <sup>2</sup> E. Dar-mois, Journ. de Phys., II, 2 (1941); Journ. chim. phys., 43, 1 (1946). <sup>3</sup> Д. Бернал и Р. Фаулер, Усп. физ. наук; 14, 586 (1934). <sup>4</sup> О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, 30 (1945). <sup>5</sup> A. Eucken, Zs. Elektrochem., 52, 6 (1948). <sup>6</sup> Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945. <sup>7</sup> О. Я. Самойлов, ЖФХ, 20, 1411 (1946); Координационное число и трансляционное движение атомов в одноатомных жидкостях, Диссертация, 1948.