Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

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 Федера, 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 $H_2O_h^{16} + H_2O_l^{18} \rightleftarrows H_2O_h^{18} + H_2O_l^{16}$ (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 $\overleftarrow{J^{16}}$ — число молекул H_2O^{16}, совершающих в течение 1 сек. скачки в ближайшие к иону положения равновесия (приходящих в гидратные оболочки ионов); $\overrightarrow{J^{16}}$ — число молекул H_2O^{16}, совершающих скачки из этих положений равновесия (уходящих из гидратных оболочек ионов); $\overleftarrow{J^{18}}$ и $\overrightarrow{J^{18}}$ — 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.

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

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

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

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 $K_h / K_l = K$).

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

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

$$\frac{\Delta J^{16}}{W_l^{16}} = \frac{\Delta J^{18}}{W_l^{18}}. \tag{3}$$

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

$$\Delta J^{18} = K_l \Delta J^{16}. \tag{4}$$

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

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

---

* 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 $H^1H^2O^{16}$, $H^1H^3O^{16}$ и $H_2^1O^{18}$ имеют одинаковый наклон, но прямая для $H_2^1O^{18}$ расположена несколько выше, чем прямая, общая для $H^1H^2O^{16}$ и $H^1H^3O^{16}$. Следовательно, энергии активации диффузии всех трех форм одинаковы, но предэкспоненциальный множитель для $H^1H^2O^{16}$ и $H^1H^3O^{16}$ меньше, чем для $H_2^1O^{18}$. 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 $H^1H^2O^{16}$ и $H^1H^3O^{16}$; в обоих случаях зависимость $\lg D$ от $1/T$ выражается одной прямой). Поэтому можно принять, что j_0 для $H_2^1O^{16}$ близко к значению j_0 для $H^1H^2O^{16}$ и $H^1H^3O^{16}$. 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 $e^{\Delta E/RT}-1$:

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

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] H. Taube, 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).