

ПРО ХАРАКТЕР ВЗАЄМОДІЇ ЕЛЕКТРОЛІТ-РОЗЧИННИК У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СОЛЕЙ Ni(II)

Досліджено відмінності фізико-хімічних властивостей водних розчинів електролітів $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ та $NiSO_4$. Аналіз іонних коефіцієнтів B , та швидкості спин-гратової релаксації ($1/T_1$) показує, що найбільше на взаємодію розглянутих електролітів з розчинником впливає іон Ni^{2+} . Цей вплив проявляється у зміні структури води в найближчому оточенні іона. Аналогічним аналізом підтверджено, що у водних розчинах NO_3^- та SO_4^{2-} є структуроруйнівними, а SO_4^{2-} - структуро-впорядковуючими іонами.

Як відомо, дослідження взаємодії іонів з молекулами-розчинниками (сольватація) можливе в досить розведених розчинах, коли іон-іонною взаємодією можна знехтувати. Серед багатьох методів, що використовуються для вивчення гідратації іонів у водних розчинах, було вибрано вимірювання в'язкості та часу спин-гратової релаксації (T_1) ядер протонів водню молекул води. Обидва методи є досить чутливими до зміни локального оточення молекул води, дозволяють отримувати достатньо точні експериментальні результати в області низьких концентрацій, а також проводити їх надійну теоретичну інтерпретацію. В'язкість водних розчинів хлориду, сульфату і нітрату $Ni(II)$ вимірювалася при концентраціях від $\sim 5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $\sim 3,5$ моль/л для розчинів $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ і до $\sim 2,3$ моль/л для розчинів $NiSO_4$ в температурному інтервалі 293-305 К. Час релаксації протонів водню вимірювався при 298 К. Розчини готувалися ваговим методом з кристалогідратів солей марки «ч. д. а.», склад яких контролювався хімічним аналізом. Концентраційна залежність в'язкості (η) досліджених розчинів при 298 К представлена на рис. 1.

Експериментальні значення в'язкості були використані для аналізу взаємодії іонів з водою, що

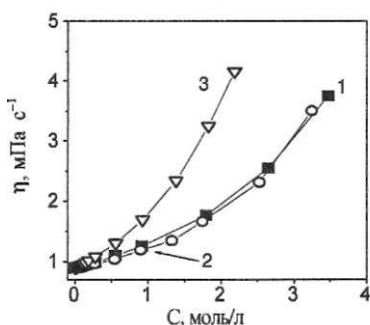


Рис 1. Залежність в'язкості розчинів $NiCl_2$ - 1; $Ni(NO_3)_2$ - 2; $NiSO_4$ - 3 при $T = 298$ К

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC.$$

можливо здійснити у достатньо розведених розчинах з використанням рівняння Джонса-Дола [1]:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC. \quad (1)$$

Тут коефіцієнт B характеризує взаємодію розчиненої речовини з розчинником і може бути, залежно від природи першого та другого, як позитивним, так і негативним; коефіцієнт A розраховується теоретично і завжди позитивний. Коефіцієнт B знаходили лінеаризацією рівняння (1). Отримані значення коефіцієнтів A і B для досліджених розчинів наведено в табл. 1.

Як відомо [1], коефіцієнт B визначається формою та розміром іонів, орієнтаційним впливом іонів на дипольні молекули розчинника, що його оточує, та зміною структури розчинника, тобто B є інтегральною характеристикою, яка відображає зміну рухливості молекул розчинника поблизу іонів у результаті їх взаємодії з найближчим молекулярним оточенням. У зв'язку з цим B можна розглядати як кількісну структурно-динамічну характеристику іонної сольватації. Виходячи з адитивності коефіцієнта B [1, 2] та з використанням літературних даних щодо B аніонів [2], розраховувалися значення коефіцієнта B_j для іонів Ni^{2+} при температурах експерименту (табл. 1). Такий підхід дає можливість оцінити роль катіонів і аніонів при розгляді взаємодії розчиненої речовини з розчинником.

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів A і B , B_j (Ni^{2+}) для досліджених розчинів

Температура Т, К	$NiSO_4$, $A = 0,0229$		$M(NO_2)$, $A = 0,0169$		$NiCl_2$, $A = 0,0167$	
	B	$B_j(Ni^{2+})$	B	$B_j(Ni^{2+})$	B	$B_j(Ni^{2+})$
293	0,643	0,447	0,328	0,440	0,407	0,437
298	0,606	0,400	0,310	0,396	0,379	0,389
303	0,576	0,359	0,301	0,365	0,356	0,354
305	0,534	0,323	0,279	0,334	0,336	0,333

Для більш детального аналізу характеру взаємодії іонів з розчинником, іонний коефіцієнт B_i розкладають на окремі складові, використовуючи теорію діелектричного тертя Хаббарда-Онзагера, яка згодом була розвинена в праці [3]:

$$B_i = B_i^{Ein} + B_i^{or} + B_i^{str},$$

де B_i^{Ein} - ейнштейнівський внесок, що залежить від розміру та форми іона, B_i^{or} та B_i^{str} - орієнтувальний вплив та зміна в структурі молекул розчинника в найближчому оточенні іона відповідно.

Складові коефіцієнта B_i розраховували за рівняннями:

$$B_i^{Ein} = 10 / 3\pi R_i^3 N_A, \quad (3)$$

$$B_i^{or} = R_{HO}^3 N_A \exp(2,631 + \sum_{j=1}^4 a_j [\frac{R_i}{R_{HO}}]^j), \quad (4)$$

де R_{HO} розраховується за формулою:

$$R_{HO} = \left[\frac{(Ze)^2 (\epsilon - \epsilon_\infty) \tau_{DE}}{16\pi\eta_0 \epsilon^2} \right]^{1/4}. \quad (5)$$

У рівняннях (3)-(5): e - заряд електрона, N_A - число Авогадро, τ_{DE} - час діелектричної релаксації. Для радіусів гідратної оболонки іонів (R_i) згідно з працею [3] застосовані такі значення: 0,67 Å для Ni^{2+} , 2,3 Å для SO_4^{2-} , 1,77 Å для іонів NO_3^- і 1,81 Å для Cl^- . Отримані розрахунки наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Значення внесків в іонний коефіцієнт B_i , л/моль

B_i	Температура, К			
	293	298	303	305
Ni^{2+}				
B_i^{Ein}	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019
B_i^{or}	0,0744	0,0749	0,0760	0,0766
B_i^{str}	0,3699	0,3231	0,2551	0,2320
SO_4^{2-}				
B_i^{Ein}	0,089	0,089	0,089	0,089
B_i^{or}	0,0482	0,0487	0,0495	0,0500
B_i^{str}	0,0435	0,0547	0,0655	0,071
NO_3^-				
B_i^{Ein}	0,035	0,035	0,035	0,035
B_i^{or}	0,0166	0,0168	0,0171	0,0172
B_i^{str}	-0,1080	-0,0947	-0,0840	-0,0792
Cl^-				
B_i^{Ein}	0,037	0,037	0,037	0,037
B_i^{or}	0,0164	0,0165	0,0168	0,0170
B_i^{str}	-0,0680	-0,0580	-0,0540	-0,0520

Як свідчать отримані результати (див. табл. 1,2), вирішальний вплив на взаємодію розглянутих електролітів з розчинником має іон Ni^{2+} , що проявляється у зміні структури води в найближчому оточенні іона. На наш погляд, це, в першу чергу, зумовлено малим радіусом і порівняно високим зарядом іона Ni^{2+} , завдяки чому він формує стійку гідратну оболонку з шести молекул води в першій координаційній сфері [4]. Збільшення температури призводить до послаблення цього впливу, що визначає в цілому температурну залежність взаємодії розглянутих солей Ni^{2+} з водою в розчиненому стані (див. табл. 1).

Роль аніонів менш суттєва в загальній схемі взаємодії розчиненої речовини з розчинником, яка значною мірою визначається їх структурою, зарядом, розподілом електронної густини. З розглянутих тут аніонів найбільш суттєво впливає на структуру води іон NO_3^- , здатний до утворення з молекулами H_2O водневих зв'язків [5], виступаючи при цьому як структуроруйнівний компонент розчину. Іон Cl^- значно слабше впливає на структуру води порівняно з NO_3^- , однак негативне значення внеску B_i^{str} (табл. 2) дозволяє віднести його також до структуроруйнівних іонів, що в цілому узгоджується з літературними оцінками [6]. Разом з тим слабка взаємодія з водою створює труднощі при визначенні гідратної структури іона Cl^- , що призводить до неоднозначності в оцінці координаційного числа іона: шість у дифракційних експериментах, від одного до чотирнадцяти - в машинних експериментах [6]. Логічною є роль іона SO_4^{2-} , тетраедрична конфігурація якого, а також прийнятний розмір дозволяють йому досить легко «входити» у тривимірну структуру води. Як видно з табл. 2, значення внеску B_i^{str} з підвищенням температури дещо збільшується, що можна пояснити упорядковуючим впливом іона SO_4^{2-} на структуру розчинника. Цей висновок підтверджується також помітним орієнтувальним впливом іона на сусідні молекули води завдяки високому заряду, чого не можна сказати про нітрат- і хлоридіони (табл. 2). В багатьох працях [6, 7] вказується на високий ступінь, як для аніону, організації молекул води навколо іона SO_4^{2-} .

Концентраційна залежність швидкості спінгратової релаксації (I/T_i) для протонів води в досліджуваних розчинах показана на рис. 2. Відмінності у швидкості релаксації в розведених розчинах (вставки на рис. 2) зумовлені відмінностями в характері взаємодії аніонів з молекулами води, які по-різному впливають на рухливість молекул розчинника із найближчого оточення іонів. За ступенем зменшення рухливості молекул води досліджені аніони можна

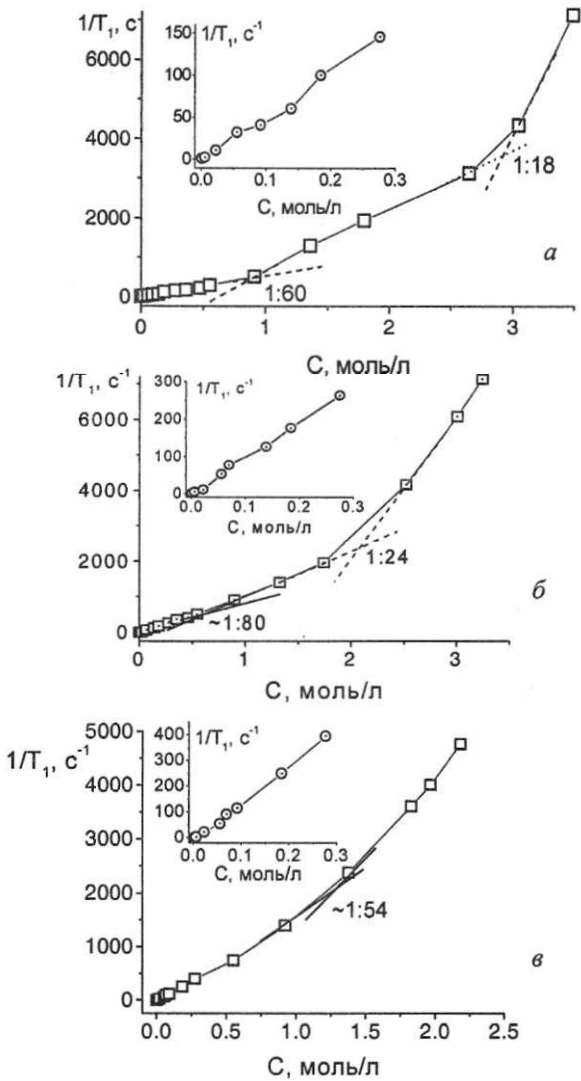


Рис. 2. Залежність швидкості релаксації протонів водню в розчинах NiCl_2 - а; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - б; NiSO_4 - в при 298 К

розташувати в такій послідовності: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. Отриманий результат дає можливість говорити про те, що гідратувальна здатність у іона SO_4^{2-} найбільша, а у іона Cl^- - найменша, що узгоджується з даними аналізу в'язкості розчинів та з літературними даними [10], згідно з якими іон SO_4^{2-} координує до 14, іон NO_3^- - до 9, а іон Cl^- - до 6 молекул води. Цікаво, що при концентраціях $> 1,5$ моль/л значення $1/T_1$ для розчинів хлориду та нітрату практично збігаються, а криві концентраційної залежності мають схожий характер. Це свідчить про те, що процеси утворення зовнішньосферних та соль-

ваторозділених іонних пар у цих розчинах відбуваються за однаковим механізмом.

Як видно з рисунків, на кривих $I/\chi = f(c)$ проявляються перегини, зумовлені перерозподілом молекул води між іонами або зникненням структур із слабкими міжіонними зв'язками [8], що призводить до зміни мікроструктури розчинів. Наприклад, перегин для розчинів хлориду нікелю при концентрації $= 0,85$ моль/л, що відповідає співвідношенню 1 молекула солі на 60 молекул води (рис. 2, а), та при $C \sim 0,65$ моль/л для розчинів нітрату нікелю (співвідношення $= 1 : 80$, рис. 2, б) можна пояснити утворенням зовнішньосферних іонних пар. Для розчинів сульфату нікелю спостерігається лише один перегин (рис. 2, в) при концентрації $= 1,5$ моль/л (співвідношення $1 : 54$). Така інтерпретація перегинів дає можливість розрахувати загальну кількість (N) молекул розчинника сольватованих іонами в n-й сольватній сфері [9]:

$$N = K \cdot 3^{n-1} \quad (7)$$

де K - координаційне число іона, 3 - число основних та водневих зв'язків між киснем та протонами в сусідніх молекулах води. Розрахунки за рівнянням (7) показують, що для розчину MCl_2 співвідношення $1 : 60$ можна отримати, покладаючи $K(\text{Ni}^{2+}) = 6$, $K(\text{Cl}^-) = 7$, для розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ співвідношення $1 : 78$ відповідає $K(\text{M}^{2+}) = 6$ і $K(\text{NO}_3^-) = 10$ і для розчину NiSO_4 співвідношення $1 : 54$ відповідає $K(\text{Ni}^{2+}) = 6$, $K(\text{SO}_4^{2-}) = 12$. Таким чином, перегини на кривих при вказаних концентраціях дійсно зумовлені формуванням зовнішньосферних іонних пар, в яких іони мають дві гідратні оболонки, тобто відбувається перебудова структури розчину в напрямку більш щільної упаковки. Перегини при більш високих концентраціях ($= 2,87$ моль/л для розчину NiCl_2 і $= 2,35$ моль/л для розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при співвідношеннях відповідно $1 : 18$ та $1 : 24$) відповідають області формування сольваторозділених іонних пар, в яких іони мають одну гідратну оболонку. Розрахунок за формулою (7) дає наступні співвідношення: для NiCl_2 - $1 : 18$ при $K(\text{Ni}^{2+}) = 6$, $K(\text{Cl}^-) = 6$, для розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - $K(\text{Ni}^{2+}) = 6$ і $K(\text{NO}_3^-) = 9$. Ці результати дозволяють зробити висновок, що зі зростанням концентрації відбувається подальше ущільнення структури розчину, зумовлене переходом від зовнішньосферних до сольваторозділених іонних пар. Основна причина такої трансформації - дефіцит води та посилення іон-іонної взаємодії.

1. Эрдеу-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. - М.: Мир, 1976. - 278 с.

2. Jenkins H. D. B., Marcus Y. II Chem. Rev. - 1995. - V. 95. - P. 2695.

3. Ibuski K., Nakahara M. III. Chem. Phys. - 1987. - V. 85. - P. 5734.

4. Magini M., Lichen G., Paschina G., Piccaluga G., Pinna G. X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation. - Boca Raton, Florida: CRC Press, 1988.

5. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. - К: Наук, думка, 1991.-536 с.
6. Ohtaki H., Radnai T. II Chem. Rev.- 1993.- V. 93 - P. 1157.
7. Cannon W. R., Pettitt B. M., McCammon J. A. II J. Phys. Chem.- 1994.- V. 98.- P. 6225.
8. Кобаль К., Чижик В. И. II Теоретическая и экспериментальная химия - 1981.-Т. 48 -С. 418.
9. Загорец П. А., Ермаков В. И., Грунау А. П. II Журнал физической химии - 1965.- Т. 39.- С. 9.

H. Yu. Grechishkina, V. P. Kazimirov, D. O. Tretyakov

ON CHARACTER INTERACTION ELECTROLYTE-SOLVENT IN WATER SOLUTIONS OF Ni(II) SALTS

Were studied to cause distinctions of physic-chemical properties of water solution sulfate, chloride, and nitrate of Ni(II). Analysis of ionic B_f -coefficient and spin-lattice relaxation ($1/T_1$) has shown that the main act in interaction of these electrolytes with solvent is determined with Ni^{2+} ion, which determined the change of water structure in neighborhood. The same analysis confirms that in aqueous solutions NO_3 and Cl^- are structure breaking, and SO_4^{2-} is structure making ions.