

УДК 541.1:546.212

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ЧИСЛА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

О.Г. Теленкова, Н.Ф. Фаращук, Е.О. Маркова

Смоленский государственный медицинский университет, г. Смоленск

Образование аква-иона в результате ион-дипольного взаимодействия катиона или аниона растворенной соли с молекулами воды раствора количественно характеризуется числом гидратации или числом молекул воды, связанных с ионом. При оценке явления гидратации возникает проблема, поскольку числа гидратации ионов, найденные различными методами, варьируют в очень широких пределах. Установлены количественные содержания молекул воды в гидратной оболочке ионов растворов хлорида натрия разной концентрации с применением дилатометрического метода. Результаты исследования коррелируют с теми значениями чисел гидратации, которые получены другими исследователями.

Ключевые слова: *раствор, число гидратации, дилатометрический метод.*

Многочисленные исследования водно-электролитных систем показали, что их физико-химические свойства имеют целый ряд особенностей, не наблюдающихся у большинства других систем. Эти особенности связаны со структурированностью воды, которая, в свою очередь, зависит от свойств ионов, входящих в состав раствора [1].

Согласно гидратной теории Д.И. Менделеева, ион прочно связывает соседние молекулы воды и слабо воздействует на молекулы, которые располагаются в следующем слое, т.е. на вторую зону. О.Я. Самойлов [2] предположил, что ионы не жестко связывают молекулы воды, а лишь притягивают их к себе, но при этом обмен с соседними молекулами воды не прекращается. Процесс обмена он назвал трансляционным движением. В зависимости от влияния ионов на трансляционное движение молекул воды О.Я. Самойлов ввел понятие об ионной положительной и отрицательной гидратации. Такие ионы, как Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , имеющие большую плотность заряда, препятствуют трансляционному движению молекул воды. Они относятся к положительно гидратирующим. Такие ионы, как Rb^+ , Cs^+ , Br^- , относятся к ионам отрицательной гидратации. Они усиливают обмен между соседними молекулами воды, т. е. связи типа ион–вода становятся слабее связей вода–вода. При одинаковой или близкой плотности заряда

степень воздействия анионов на структурные особенности воды всегда меньше, чем у катионов.

В настоящее время представления о положительной и отрицательной гидратации нашли глубокое обоснование и подтверждаются большим числом экспериментальных работ. Предпринимаются различные попытки определить количественную характеристику положительной и отрицательной гидратации.

Гидратная оболочка иона имеет два слоя «связанной» воды: плотный, находящийся непосредственно у иона, и рыхлый. В плотном гидратном слое молекулы воды удерживаются сильным ион – дипольным взаимодействием. Молекулы воды, не участвующие в гидратации, называются «свободной» водой. Между плотным гидратным слоем и «свободной» водой находится рыхлый «деструктурированный» слой гидратной оболочки. Это совокупность случайных ассоциатов и отдельных молекул воды. Толщина плотного и рыхлого слоев и время их существования зависят от природы иона электролита, его концентрации и температуры [3].

Образование аква-иона в результате ион-дипольного взаимодействия катиона или аниона растворенной соли с молекулами воды раствора, количественно характеризуется числом гидратации, или числом молекул воды, связанных с ионом. При оценке явления гидратации возникает проблема, поскольку числа гидратации ионов, найденные различными методами, варьируют в очень широких пределах, например, для иона Na^+ от 1 до 71. Возможно, это связано с тем, что определяются различные типы гидратации (ближняя и дальняя) [4]. Согласно экспериментальным данным других авторов [5], размер сольватных оболочек в водных растворах электролитов составляет несколько десятков диаметров молекулы воды. Радиус аквакомплекса составляет не менее десяти диаметров молекул воды. По мнению авторов [6], в пределах сферы с таким радиусом будет находиться не менее 10^5 сольватных групп. Если радиус гидратной оболочки составляет 100 диаметров молекулы воды, то в объеме сферы, образованной таким радиусом, должно находиться около $9 \cdot 10^5$ сольватных групп. Есть также экспериментальные данные [6], которые свидетельствуют о том, что введение объемного электрического заряда в слабопроводящую жидкость сопровождается формированием надмолекулярных образований. Из оценок присоединенной массы воды, структурированной вокруг каждого иона, следует, что радиус такого надмолекулярного образования – «кластера» – составляют около 1 мкм. В сфере объемом, равным объему такого кластера, должно находиться более 10^{10} молекул воды. Согласно результатам исследований некоторых зарубежных ученых, числа гидратации ионов, как правило, отличаются друг от друга на несколько единиц. Например, гидратное число иона натрия равно 8.4 по Уошборну и 3.5 – по Робинсону–Стоксу

[7; 8]. Ни один из известных методов не обладает универсальностью и не дает полного представления этого сложного процесса. Для одного и того же иона данные, полученные разными методами, имеют значительный разброс. Это можно объяснить тем, что некоторые авторы рассматривают модель гидратации ионов с участием всех молекул воды в образовании гидратной оболочки (например, Реми), а другие – только молекулы непосредственно связанные с ионом (например, Бринтцмигер) [8; 9].

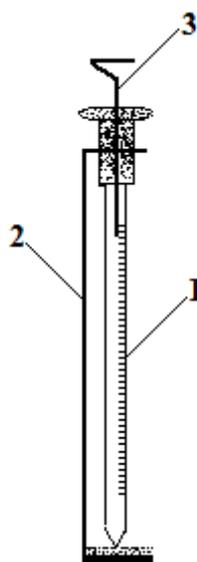
Целью настоящей работы является определение количественного содержания молекул воды в гидратной оболочке ионов с применением дилатометрического метода [10] и сравнение полученных результатов с данными других авторов.

Экспериментальная часть

Для определения содержания структурированной фракции в растворе соли нами впервые использовался капиллярный дилатометрический метод Н.Ф. Фаращука, основные конструктивные компоненты которого и дополнительные устройства составили предмет трех изобретений (патент № 2195651 от 2002 г, авторское свидетельство № 1710000 от 08.10.1991, авторское свидетельство № 1442186 от 08.08.1988). Дилатометрический метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами [10]. Он не предусматривает какого-либо физического воздействия на воду. Точно измеренный в обычных условиях начальный объем образца уже является основной отправной точкой для последующего расчета соотношения связанной (гидратированной) и свободной фракций воды. Последующее замораживание приводит всю воду в кристаллическое состояние. Метод не требует сложной аппаратуры, показывает стабильные результаты и может быть освоен в любой научной или клинической лаборатории. Он основан на свойстве воды увеличиваться в объеме при переходе в кристаллическое состояние. Свободная и связанная вода сильно различаются по своим свойствам. Связанная вода имеет более низкую температуру замерзания, меньшую теплоемкость, повышенную плотность. Свободная вода вымерзает при температуре немного ниже 0 °С. Связанная вода вымерзает при температуре ниже –20 °С. Из теории растворов следует, что понижение температуры замерзания раствора по отношению к температуре замерзания чистого растворителя пропорционально числу растворенных частиц, независимо от их природы. Отсюда следует, что чем ниже температура замерзания, тем больше частиц растворенного вещества, тем больше связанной воды.

Метод осуществляется с помощью комплекта оборудования: морозильная камера, микроскоп отсчетный МПБ-2, дилатометрическое устройство для измерения объема раствора до вымораживания и после него. Конструктивный узел дилатометрического устройства с

капилляром Панченко представлен на рисунке. Мы определяли объем набираемой жидкости по высоте ее столба в миллиметрах и соответственно вели отсчет снизу вверх. Капилляр Панченко взят нами потому, что его деления нанесены через 1 мм. Они совпадают с делениями отсчетного микроскопа, что позволяет регистрировать высоту столба в точности до 0.05 мм. Таким образом, мы учитываем изменения объема жидкости не в абсолютных величинах (мл), а по изменению высоты столба жидкости, что не меняет количественных расчетов.



Дилатометрическое устройство

Определение фракций воды производится следующим образом. В капилляр Панченко (1) набирают исследуемый раствор до высоты столба 90–92 мм, чтобы при кристаллизации воды объем раствора не выходил за пределы шкалы. Капилляр закрепляют в дилатометрическом устройстве (2), совмещают его с микроскопом МПБ-2 и регистрируют начальный объем (V_1) раствора с точностью 0.05 мм. В верхний конец капилляра вводится металлический зонд (3), нижний конец которого располагается примерно на высоте 1 см от верхнего мениска жидкости. Устройство с капилляром помещают в морозильную камеру в охлаждающую жидкость, в которой поддерживается постоянная температура -10 °С. Через 30 мин его извлекают из морозильной камеры и металлический зонд продвигают до упора в замерзший раствор. Нижний срез зонда фиксирует уровень максимального расширения раствора при кристаллизации свободной воды, который фиксируют под микроскопом. Регистрируют объем замерзшего раствора (V_2). Используя величины начального и конечного объемов

замерзающего раствора соли, рассчитывают процентное содержание жидкой воды по формуле:

$$C(\%) = \frac{V_1 \cdot K + (V_2 - V_1)}{V_1} \cdot 100$$

где V_1 – исходный объём воды; V_2 – объём воды после кристаллизации; K – коэффициент сжатия жидкости при охлаждении от комнатной температуры до температуры кристаллизации.

Эта величина рассчитывалась нами экспериментально, чтобы она соответствовала условиям лаборатории. Содержание структурированной воды рассчитывалось по формуле: % структурированной воды = 100% – % жидкой воды. Дилатометрический метод позволяет определять количество жидкокристаллических ассоциатов ЖКА (количество связанной воды). На гидратные комплексы оказывают влияние внешние условия, например, температура. Поэтому при проведении гидратации нами поддерживалась постоянная температура в лаборатории, чтобы исключить процесс разрушения гидратных систем за счет увеличения энергии теплового движения [7]. В эксперименте нами использовались 0.033 %, 0.1 %, 0.3 %, 0.5 %, 0.9%-ные растворы NaCl, приготовленные из реактивов марки х.ч.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что 0.9%-ный раствор хлорида натрия содержит $15,88 \pm 0,77\%$ связанной воды. В 100 г этого раствора содержится 5.51 моль воды, из них, по нашим данным, 0.875 моль связанной воды. Тогда число молекул связанной воды будет равно:

$$N = 0,875 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} = 5,27 \cdot 10^{23} \text{ молекул связанной воды}$$

Хлорид натрия – сильный электролит и с учетом его диссоциации и концентрации число ионов натрия и ионов хлора будет одинаковым и равно:

$$N(\text{Na}^+) = N(\text{Cl}^-) = 0,015 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 9,03 \cdot 10^{21}$$

Общее число ионов в растворе будет равно $1,806 \cdot 10^{22}$.

Путем несложного расчета можно найти число молекул связанной воды, приходящейся на 1 ион:

$$\frac{N(\text{связанной воды})}{N(\text{ионов})} = \frac{5,27 \cdot 10^{23}}{1,806 \cdot 10^{22}} = 29$$

То есть в среднем на 1 ион соли хлорида натрия приходится примерно 29 молекул связанной воды. Таким же образом мы произвели расчеты количества молекул связанной воды, приходящейся на 1 ион, для 0.5%, 0.3%, 0.1% и 0.033% - ных растворов хлорида натрия. Данные представлены в табл. 1. Видно, что в растворе хлорида натрия значение содержания ЖКА с увеличением концентрации соли увеличивается.

Напротив, с ростом концентрации растворенного вещества количество ионов связанной воды, приходящихся на 1 ион, уменьшается.

Результаты наших экспериментов и данные других исследователей [4; 7; 9] представлены в табл. 2. При сравнении наших и литературных данных мы также учитывали концентрации используемых растворов, так как она влияет на числа гидратации.

Физико-химические методы определения чисел гидратации дают значения, сильно отличающиеся друг от друга. Например, для иона натрия найденное число гидратации колеблется от 1 до 71. Лучшая сходимость наблюдается для ионов с большой атомной массой. Различие в значениях чисел гидратации является следствием влияния вторичной гидратации на конечные результаты. Несмотря на корректность исходных предпосылок, эти данные могут рассматриваться в качестве первого приближения и не более.

Таблица 1

Показатели содержания ЖКА в и количества молекул связанной воды, приходящейся в среднем на 1 ион, в растворах хлорида натрия разной концентрации

Концентрация NaCl	Содержание ЖКА, % (M ± m)	Количество связанных молекул H ₂ O / ион
0.033 %	7.91±0.39*	357*
0.1 %	8.42±0.49*	137*
0.3 %	11.32±0.70*	61*
0.5 %	12.46±0.51*	40*
0.9 %	15.88±0.77	29

* - достоверность различий по сравнению с предыдущей концентрацией.

Таблица 2

Числа гидратации иона Na⁺ по данным некоторых авторов

Метод	Автор	Число гидратации Na ⁺
Коэффициент диффузии	Уошборн	8.4
Коэффициент диффузии	Смит	16.9
Скорость диффузии через мембрану	Бринтцигер	3
Зависимость коэффициента активности от концентрации	Робинсон и Стокс	3.5
Дилатометрический		29

Список литературы

1. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 504–510.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
3. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2000. 768 с.

4. Соловкин А.С. Неорганическая химия: Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: ВИНТИ, 1972. Т. 3. 98 с.
5. Стишков Ю.К. // Журн. техн. физики. 1997. Т. 67, № 10. С. 105–111.
6. Бойко В.И. // Изв. Томского политехнического университета. 2006. Т. 209, №. 4. С. 81–85.
7. Танганов Б.Б. // Фундаментальные исследования. 2009. № 4. С. 29–33.
8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во. иностр. лит., 1963. 113 с.
9. Bottcher C.J.F., Bordewijk P. Theory of Electric Polarization. Amsterdam: Elsevier, 1992.
10. Фаращук Н.Ф. Метод количественного определения структурных фракций воды // Сб. докл. конгресса Экватек–2004. М., 2004. С. 988.

USE OF THE DILATOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE STRUCTURAL STATE OF WATER AND THE NUMBER OF ION HYDRATION

O.G. Telenkova, N.F. Farashchuk, E.O. Markova

Smolensk State Medical University, Smolensk

The formation of an aqua ion as a result of ion-dipole interaction of a cation or anion of a dissolved salt with water molecules of a solution is quantitatively characterized by the number of hydration or the number of water molecules bound to the ion. When assessing the phenomenon of hydration, a problem arises, since the numbers of hydration of ions, found by various methods, vary within very wide limits. The quantitative contents of water molecules in the hydrated shell of ions of solutions of sodium chloride of different concentrations were determined using the dilatometric method. The results of the study correlate with those values of the hydration numbers obtained by other researchers.

Keywords: *solution, number of hydration, dilatometric method.*

Об авторах:

ТЕЛЕНКОВА Олеся Геннадьевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и медицинской химии, Смоленский государственный медицинский университет, e-mail: olesyatelenkova@yandex.ru.

ФАРАЩУК Николай Федорович – доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой общей и медицинской химии СГМУ, e-mail: omh@smolgm.ru.

МАРКОВА Екатерина Олеговна – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры общей и медицинской химии СГМУ, e-mail: smeshik-kate@mail.ru.

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.