

УДК 543.3:612.014.462.4

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПО ДАННЫМ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

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

Смоленский государственный медицинский университет
г. Смоленск

В растворах электролитов за счет электростатического взаимодействия и изменения диэлектрической проницаемости среды вокруг ионов образуются оболочки из молекул воды. Количество молекул воды в гидратной оболочке зависит от напряженности электрического поля иона, величины его заряда, размера и концентрации. В зависимости от типа взаимодействия ионов с окружающими молекулами воды, выделяют ионы с отрицательной гидратацией (структуроразрушающие) и положительной гидратацией (структуроупрощающие). Применением дилатометрического метода на основе количественных показателей подтверждается способность ионов оказывать структуроупрощающее и структуроразрушающее действие на первичную структуру воды и что степень гидратации ионов зависит не только от их природы, но и от концентрации раствора.

Ключевые слова: ионы, положительная гидратация, отрицательная гидратация, дилатометрический метод.

DOI: 10.26456/vtchem19

Структура воды изменяется при растворении в ней любого вещества. Существенно различается воздействие на водную среду отрицательных и положительных ионов электролитов и нейтральных молекул неэлектролитов. Под влиянием нейтральных молекул первичная структура воды стабилизируется [1]. Отличающиеся по своему механизму процессы протекают в растворах электролитов под действием заряженных частиц. В этом случае структура воды претерпевает весьма существенные изменения, вплоть до полного ее разрушения и создания новой структуры – структуры раствора электролита. Появление ионов в воде приводит к двум различным изменениям структуры воды [2, 3].

Некоторые ионы, прочно связывающие воду, замедляют обмен между ближайшими молекулами воды, по сравнению с чистой водой. Такое явление характерно для растворов, содержащих ионы Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- и др., и называется положительной гидратацией. Однако другие ионы ускоряют обмен между ближайшими молекулами воды, и тогда обмен между соседними молекулами усиливается, по сравнению с чистой водой. Следовательно, неупорядоченность молекул воды вокруг

ионов возрастает. К числу таких ионов относятся K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , I^- и др. Эти ионы обладают так называемой отрицательной гидратацией. Вероятно, сущность отрицательной гидратации заключается в том, что в присутствии определенных ионов и в результате внешних воздействий связи ион – вода становятся слабее связей вода – вода [3, 4]. В настоящее время представления о положительной и отрицательной гидратации нашли глубокое обоснование и подтверждаются все большим числом экспериментальных работ. Предпринимаются различные попытки определить количественную характеристику положительной и отрицательной гидратации [5, 6].

Целью настоящей работы является определение с помощью дилатометрического метода на основе количественных показателей способности ионов влиять на структурное состояние воды в зависимости от их природы и концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте нами использовались 0,01М и 0,1М растворы NaF и KI приготовленные из реактивов марки х.ч. Выбор электролитов обусловлен тем, что согласно теории Самойлова ионы Na^+ и F^- относятся к ионам с положительной гидратацией, а ионы K^+ и I^- - к ионам с отрицательной гидратацией. Однако количественные характеристики положительной и отрицательной гидратации до сих пор носят дискуссионный характер.

С помощью дилатометрического метода, описанного нами в работе [7], были найдены количественные показатели содержания жидкокристаллических ассоциатов (ЖКА) в растворах фторида натрия и иодида калия разной концентрации. Затем в этих растворах рассчитано количество молекул связанной воды, приходящейся в среднем на 1 ион по следующей схеме: в 0,01 М растворе иодида калия содержится $8,74 \pm 0,27\%$ связанной воды. В 100 мл этого раствора содержится 5,55 моль воды, из них по нашим данным 0,485 моль связанной воды. Тогда число молекул связанной воды будет равно:

$$N = 0,485 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} = \\ = 2,92 \cdot 10^{23} \text{ молекул связанной воды}$$

Примем диссоциацию иодида калия полной. Тогда с учетом концентрации число ионов калия и иодид - ионов будет одинаковым и равно:

$$N(K^+) = N(I^-) = 0,01 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,02 \cdot 10^{21}$$

Общее число ионов в растворе будет равно $1,204 \cdot 10^{22}$.

Рассчитаем число молекул связанной воды, приходящейся на 1 ион:
$$\frac{N(\text{связанной воды})}{N(\text{ионов})} = \frac{2,92 \cdot 10^{23}}{1,204 \cdot 10^{22}} = 242$$
 Т.е. в среднем на 1 ион соли иодида калия приходится примерно 242 молекулы связанной воды.

Таким же образом мы произвели расчеты количества молекул связанной воды, приходящейся на 1 ион для 0,1 М раствора иодида калия и для 0,01 М и 0,1 М растворов фторида натрия. Результаты представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, количество связанных молекул воды, приходящихся на один ион, при одинаковой концентрации разных солей достоверно не отличается. При концентрации 0,01 моль/л этот показатель в растворе фторида натрия составляет 243, иодида калия – 242, а при концентрации 0,1 моль/л в растворе фторида натрия - 35, иодида калия – 39. Что соответственно не может быть показателем способности ионов по-разному влиять на степень структурированности воды.

Таблица 1

Показатели содержания ЖКА в % и количества молекул связанной воды, приходящейся в среднем на 1 ион, в растворах фторида натрия и иодида калия разной концентрации

Концентрация раствора	Содержание ЖКА, %		Количество связанных молекул H ₂ O / ион	
	NaF	KI	NaF	KI
0,01 моль/л	8,75	8,74	243	242
0,1 моль/л	12,84	14,38	35	39

Кристаллографические радиусы ионов увеличиваются с ростом молекулярной массы. Понятно, что радиус иона калия больше, чем радиус иона натрия. Радиусы ионов в водной среде значительно больше и уменьшаются с ростом кристаллографического радиуса ионов, что объясняется гидратацией ионов. За счет электростатического взаимодействия и изменения диэлектрической проницаемости среды вокруг ионов образуются оболочки из молекул воды. Количество молекул воды в гидратной оболочке зависит от напряженности электрического поля иона, величины его заряда и размера.

Так как заряды ионов натрия и калия, иода и фтора одинаковые и количество молекул воды приходящихся на оба эти иона статистически не отличается, то мы сочли необходимым рассчитать число молекул воды приходящихся на единицу площади иона для понимания их способности воздействовать на структуру воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от типа взаимодействия ионов с окружающими молекулами воды, авторы работ [8, 9] предложили делить их на структуроупрочняющие (или положительной гидратации) и структуроразрушающие (или отрицательной гидратации). У структуроупрочняющих ионов молекулы воды в гидратных оболочках расположены так, что они соответствуют структуре окружающей воды и образуют с ней обычные (для лития) или слегка искаженные (для натрия) водородные связи. Эти ионы с их гидратными оболочками встраиваются в тетраэдрическую структуру воды. У структуроразрушающих ионов подобные связи не образуются и трансляционное движение ближайших молекул воды (подвижность молекул) увеличивается. Таким образом, по Самойлову ионы K^+ относятся к структуроразрушающим, а Na^+ – к структуроупрочняющим.

Согласно теории Стокса ионы рассматриваются как твердые шарики. Значит можно рассчитать площадь такой сферы по формуле: $S = 4\pi r^2$. Радиус иона натрия равен 0,098 нм, радиус фторид - иона 0,115 нм, радиус иона калия 0,138 нм, радиус иодид - иона 0,206 нм. Следовательно, площадь иона натрия будет равна 0,1207 нм², площадь фторид – иона - 0,1662 нм², площадь иона калия – 0,2393 нм², площадь иодид – иона – 0,7726 нм².

Количество молекул воды, приходящихся на 2 иона в каждой соли, мы разделили на суммарную площадь обоих ионов. Результаты теоретических расчетов определения суммарного числа молекул воды приходящихся на единицу площади поверхности ионов представлены в таблице.

Таблица 2

Количественный показатель гидратации ионов

Концентрация раствора	Раствор соли	Количество связанных молекул H_2O / ион	Суммарное число молекул воды / единица площади 2-х ионов
0,01 моль/л	NaF	243	1694
0,01 моль/л	KI	242	626
0,1 моль/л	NaF	35	244
0,1 моль/л	KI	39	101

Как видно из таблицы 2, найденные с помощью dilatометрического метода значения чисел молекул воды, приходящихся на единицу площади поверхности ионов, находятся, во-первых, в зависимости от концентрации раствора соли. Полученная закономерность подтверждается и в работе [10]. С уменьшением

концентрации водных растворов солей натрия и калия суммарное число молекул воды приходящихся на единицу площади поверхности ионов Na^+ и F^- , а также K^+ и I^- увеличивается. В растворе фторида натрия с уменьшением концентрации с 0,1М до 0,01М суммарное число молекул воды, приходящихся к единице площади двух ионов, увеличивается в 6,94 раза. В растворе иодида калия с уменьшением концентрации с 0,1М до 0,01М суммарное число молекул воды, приходящихся к единице площади двух ионов, увеличивается в 6,2 раза.

Рассматриваемый показатель зависит, во-вторых, от природы самих ионов. Суммарное число молекул воды, приходящееся к единице площади поверхности, при одинаковой концентрации солей в растворе находится в зависимости от способности их ионов влиять на структуру воды. При концентрации раствора 0,01 моль/л это число в соли фторид натрия (1694) достоверно больше в 2,7 раз, чем в иодиде калия (626); при концентрации раствора 0,1 моль/л в соли фторид натрия (244) достоверно больше в 2,4 раза, чем в иодиде калия (101). Полученные с помощью дилатометрического метода результаты убедительно доказывают, что ионы натрия и фтора относятся к ионам с положительной гидратацией (или структуроупрощающие), а ионы калия и иода – с отрицательной гидратацией (или структуроразрушающие).

В заключении можно сказать, что применением дилатометрического метода на основе количественных показателей подтверждается способность ионов оказывать структуроупрощающее и структуроразрушающее действие на первичную структуру воды и что степень гидратации ионов зависит не только от их природы, но и от концентрации раствора.

Список литературы

1. Рахманин Ю.А., Кондратов В.К. Вода – космическое явление. – М.: РАЕН, 2002. – 427 с.
2. Фаращук Н.Ф., Рахманин Ю.А. Вода – структурная основа адаптации / Смоленск – Москва. – 2004. – 180 с.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. – М.: Изд. иностр. лит., 1963. – 113 с.
4. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. – 1933. – 1. – P. 515 – 548.
5. Чуев Г.Н., Ерофеева С.Е., Соколова В.Ф. Усовершенствованные модели расчета гидратации ионов на основе теории интегральных уравнений жидкости // Биофизика. - 2007. - Т. 52, № 5. - С. 773-779.
6. Танганов Б.Б. Характеристики сольватированных наночастиц в спиртах (сольватные числа, массы и размеры) // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 4. – С. 29-33.

7. Фаращук Н.Ф. Метод количественного определения структурных фракций воды // Сборник докладов конгресса Экватор – 2004. – Москва, 2004. – С. 988.
8. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. Взаимосвязь структурного состояния воды и характера гидратации ионов в концентрированных водных растворах 1:1 электролитов в экстремальных условиях // Журнал структурной химии – 2002. Т. 43, № 3 - С. 504 – 510.
9. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я.Самойлов – М.: Изд-во АН СССР. – 1957. – 182 с.
10. Müller K.J., Hertz H.G. Evidence from F-19 relaxation measurements that cations and anions in strong electrolyte-solutions at high dilution are associated // *Chemica Scripta* 1989. V. 29. № 3. P. 277-290.

THE ABILITY OF IONS TO INFLUENCE ON THE STRUCTURAL CO-CONDITION OF WATER DEPENDING ON THEIR NATURE AND CONCENTRATION ON THE DILATOMETRIC METHOD DATA

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

Smolensk State Medical University, Smolensk

In solutions of electrolytes due to electrostatic interaction and changes in the dielectric constant of the medium around ions, shells are formed from water molecules. The number of water molecules in the hydrated shell depends on the strength of the electric field of the ion, the magnitude of its charge, size and concentration. Depending on the type of interaction of ions with surrounding water molecules, ions with negative hydration (structure-destroying) and positive hydration (structure-depleting) are isolated. Using the dilatometric method on the basis of quantitative indicators, the ability of ions to exert a structure-depleting and destructive effect on the primary structure of water is confirmed, and that the degree of hydration of ions depends not only on their nature but also on the concentration of the solution.

Key words: *ions, positive hydration, negative hydration, dilatometric method.*

Об авторах:

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

ТЕЛЕНКОВА Олеся Геннадьевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и медицинской химии ФГБОУ ВО СГМУ Минздрава России, e-mail: olesyatelenkova@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 18 мая 2018 года