

УДК 612.014.461.3

## ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ХАРАКТЕРА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

О.Г. Теленкова, Н.Ф. Фаращук

Смоленский государственный медицинский университет, г. Смоленск

Заряд иона и его электростатическое взаимодействие с молекулами воды является важным, но не единственным фактором в сложном процессе ионной гидратации. Структурное состояние разбавленных водных растворов электролитов в значительной степени определяется природой и размером иона. Применение дилатометрического метода позволяет устанавливать взаимосвязь структурного состояния воды и характера гидратации ионов в разбавленных водных растворах электролитов.

**Ключевые слова:** структура воды, ионы, положительная гидратация, отрицательная гидратация, дилатометрический метод.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.20

Вода, несмотря на простоту ее формулы, является уникальной жидкостью и причину следует искать в особенностях ее строения и высокой организованности этого вещества. Современная квантовая химия может с высокой точностью рассчитать свойства единичной молекулы воды. Для понятия ассоциативных свойств воды создаются ее структурные модели. Существует большое количество различных теорий и моделей, объясняющих структуру и свойства воды. Общим у них является представление о водородных связях как основном факторе, определяющем образование структурированных ассоциатов.

Исследования физико-химических свойств водно-электролитных растворов показали целый ряд характеристик, отличающих их от большинства других систем. Это связано в первую очередь со степенью структурированности воды, которая формируется под действием ионов, входящих в состав раствора [1].

Важная роль ионов в формировании структуры и характера поведения водных растворов в значительной степени определяется их природой, зарядом и размером. Все это обуславливает их способность взаимодействовать с молекулами воды [2]. Электрическое поле ионов изменяет ориентацию дипольных молекул воды, искажая тем самым первоначальную ее структуру, поскольку взаимодействие ион – вода резко отличается от взаимодействия вода – вода. Появление ионов в

воде приводит к двум взаимно противоположным изменениям структуры воды. Влияние поля иона нарушает упорядоченность молекул, характерную для чистой воды. Этот разупорядочивающий эффект связан с увеличением энтропии. С другой стороны, действие поля иона ориентирует молекулы воды в этом поле и приводит к упорядоченному размещению их вокруг иона, что сопровождается уменьшением энтропии.

Электростатическое взаимодействие является важным, но не единственным фактором в сложной проблеме ионной гидратации. Несмотря на проведенные многочисленные исследования структуры водных растворов электролитов [3], вопрос о характере упорядочения молекул воды в ближайшем окружении ионов и во всем растворе окончательно не решен и требует дальнейших исследований.

Целью настоящей работы является установление зависимости структурного состояния разбавленных водных растворов электролитов от характера гидратации ионов по данным дилатометрического метода.

В эксперименте нами использовались 0,1% водные растворы NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KI приготовленные из реактивов марки х.ч. Выбор электролитов обусловлен тем, что согласно теории Самойлова ионы Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и F<sup>-</sup> относятся к ионам с положительной гидратацией, а ионы K<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> - 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 [4], были найдены количественные показатели содержания жидкокристаллических ассоциатов (ЖКА) в растворах фторида натрия, сульфата натрия и иодида калия. Затем в этих растворах рассчитано количество молекул связанной воды, приходящейся в среднем на 1 ион. Пример расчета указан в работе [5].

Т а б л и ц а

Показатели содержания ЖКА в % , количество связанных молекул воды, приходящихся в среднем на 1 ион, и суммарное число молекул воды, приходящихся на единицу площади поверхности ионов, в растворах электролитов

0,1% раствор электролита	Содержание ЖКА, %	Количество связанных молекул H <sub>2</sub> O / ион	Суммарное число молекул воды / единица площади ионов
NaF	9,48	110	767
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,38	222	707
KI	7,5	324	592

Для определения способности ионов воздействовать на структуру воды было рассчитано число молекул воды, приходящихся на единицу площади иона. 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, радиус сульфат - иона 0,242 нм. Следовательно, площадь иона натрия будет равна 0,1207 нм<sup>2</sup>, площадь фторид – иона - 0,1662 нм<sup>2</sup>, площадь иона калия – 0,2393 нм<sup>2</sup>, площадь иодид – иона – 0,7726 нм<sup>2</sup>, площадь сульфат – иона – 0,7356 нм<sup>2</sup>. Количество молекул воды, приходящихся на ионы в каждой соли, мы разделили на суммарную площадь всех ионов. Результаты экспериментальных данных и расчеты представлены в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных в таблице 1 результатов видно, что в растворах, содержащих ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  с положительной гидратацией, показатель жидкокристаллических ассоциатов выше, чем в растворе, содержащем ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{I}^-$  с отрицательной гидратацией. Суммарное число молекул воды, приходящихся на единицу площади ионов в 0,1%-ном растворе фторида натрия, составляет 767. Содержание жидкокристаллических ассоциатов в нём составляет 9,48%, что является достоверно самым высоким результатом среди исследованных нами растворов электролитов.

Содержание жидкокристаллических ассоциатов в 0,1%-ном водном растворе сульфата натрия составляет 8,38%, а суммарное число молекул воды, приходящихся на единицу площади ионов, равно 707.

В 0,1%-ном растворе иодида калия содержание жидкокристаллических ассоциатов составляет 7,5%, а суммарное число молекул воды, приходящихся на единицу площади ионов, равно 592.

Можно сделать вывод, что ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , обладают структуроупрочняющим действием на воду (или положительной гидратацией). У структуроупрочняющих ионов молекулы воды в гидратных оболочках расположены так, что они соответствуют структуре окружающей воды и образуют с ней обычные водородные связи. Эти ионы с их гидратными оболочками встраиваются в тетраэдрическую структуру воды [6].

Содержание сульфат – ионов в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  по сравнению с содержанием фторид – ионов в растворе  $\text{NaF}$  при одинаковой концентрации электролитов будет меньше в связи со значительно большей массой иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тем не менее, суммарное число молекул воды, приходящихся на единицу площади ионов в растворах этих солей, отличается незначительно, что свидетельствует о том, что по

способности удерживать молекулы воды ион  $\text{SO}_4^{2-}$  является аналогом меньшего по размерам однозарядного иона  $\text{F}^-$ . Это объясняется тем, что, во-первых, проявляется роль большего заряда, а, во-вторых, имеет значение тетраэдрическая структура иона и характер распределения электронной плотности. Автор [7] показывает, что формируется комплекс  $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$  таким образом, что два атома кислорода взаимодействуют с двумя атомами водорода молекулы воды. Геометрическая структура сульфат - иона, наравне с его размерами, наиболее четко проявляется на особенностях вхождения иона в матричную структуру воды. Если размеры иона соизмеримы с пустотами или молекулой воды, то ион может размещаться в структуре воды без особых нарушений, тем самым ее упорядочивая [8].

По уровню ЖКА ионы  $\text{K}^+$  и  $\Gamma$  по результатам наших опытов [5, 9] относятся к структуроразрушающим ионам. Они 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.

Таким образом, применение дилатометрического метода позволяет изучать зависимость структурного состояния водных растворов электролитов от характера гидратации ионов. Установлено, что растворы содержащие ионы с положительной гидратацией ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) образуют статистически достоверное большее количество ЖКА, чем растворы, содержащие ионы с отрицательной гидратацией ( $\text{K}^+$  и  $\Gamma$ ). Такая же достоверная разница в характере гидратации этих ионов прослеживается и при расчете суммарного числа молекул воды, приходящихся на единицу площади ионов.

Электротранспортные характеристики ионов в воде находятся в сложной зависимости от радиуса иона, геометрической структуры, его гидратного числа и характера влияния на тетраэдрическую структуру воды. Все это будет определять, как характер их взаимодействия с молекулами растворителя, так и свойства растворов в целом.

#### Список литературы

1. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1976. 328 с.
2. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб., 2004. 388 с.
3. Magini M., Licheri 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. 297 p.
4. Фаращук Н.Ф. Метод количественного определения структурных фракций воды // Сборник докладов конгресса Экватек 2004. Москва, С. 988.

5. Теленкова О.Г., Фаращук Н.Ф., Маркова Е.О. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. ТвГУ, 2017. №4 С. 113–120.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 182 с.
7. Cannon W.R., Pettitt V.M., McCammon J.A. // The Journal of Physical Chemistry. 1998. №24. P. 6225–6230.
8. Бинги В.Н. // Биомедицинская радиоэлектроника. 1998. №2. С. 7–12.
9. Фаращук Н.Ф., Теленкова О.Г., Маркова Е.О. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. ТвГУ, 2018. №2 С. 165–171.

## **THE DEPENDENCE OF THE STRUCTURAL CONDITION OF DILUTED AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS ON THE CHARACTER OF HYDRATION OF IONS**

**O.G. Telenkova, N.F. Farashchuk**

Smolensk State Medical University, Smolensk

The charge of an ion and its electrostatic interaction with water molecules is an important, but not the only factor in the complex process of ionic hydration. The structural state of dilute aqueous electrolyte solutions is largely determined by the nature and size of the ion. The use of the dilatometric method allows to establish the relationship between the structural state of water and the nature of hydration of ions in dilute aqueous solutions of electrolytes.

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

*Об авторах:*

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

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

Поступила в редакцию 23 ноября 2018 года