

Академия наук СССР  
Ордена Ленина институт общей и неорганической химии  
имени Н.С. Курнакова

---

*На правах рукописи*

ЛИЛЕЕВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

Исследование структурных изменений в растворах  
при взаимодействии ионов и полярных молекул  
с водой

(02.00.01. — неорганическая химия)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва, 1981

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ

ХИМИИ имени Н.С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

Дилев Александр Сергеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РАСТВОРАХ  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОНОВ И ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ  
С ВОДОЙ.

/02.00.01. - неорганическая химия /

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1981

Работа выполнена в лаборатории структуры водных растворов  
Ордена Ленина Института общей и неорганической химии имени  
Н.С. Курнакова АН СССР

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор О.Я. Самойлов.  
кандидат химических наук А.К. Лиценко

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор В.М. Кёсслер  
доктор химических наук Б.Ф. Джуринский

Ведущая организация:

Ивановский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_ 1981г.  
в 10 часов утра на заседании Специализированного совета К.002.87.01  
по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу:  
Москва, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химическо-  
вой литературы АН СССР.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1981г.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

*Аленичкова*

Аленичкова И.Ф.

### Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Изучение структурных изменений при образовании растворов включает два принципиальных вопроса. Это выявление характеристик первых гидратных сфер, образующихся при гидратации ионов, и исследование изменений молекулярно-кинетического состояния молекул воды, вызванных появлением ионов в растворе.

Анализ строения гидратных сфер ионов в водных растворах является одной из общих проблем координационной химии растворов и имеет определенные трудности, связанные с тем, что экспериментальные методы позволяют решить ее лишь в случае сильной гидратации, когда "время жизни" молекул воды вблизи ионов достаточно велико. Для большинства слабо гидратированных ионов этот вопрос остается дискуссионным.

Представления о молекулярно-кинетическом состоянии воды в растворах в настоящее время также развиты недостаточно. Между тем, именно общая подвижность и связанность молекул воды определяют молекулярно-кинетические свойства растворов и кинетику процессов гидратации и комплексообразования. Исследование структуры водно-неэлектролитных систем важно для изучения комплексообразования и сольватации в смешанных растворителях.

В последнее время появились данные, свидетельствующие о существенном влиянии структурного состояния растворителя на протекание гомогенных и гетерогенных процессов с участием ионов и гидратных комплексов. Поэтому возникает потребность в более детальном исследовании структурных изменений воды, происходящих при образовании структуры раствора.

Цель работы. изучение строения гидратных оболочек ионов и полярных молекул и выяснение их действия на структуру и молекулярно-кинетические свойства воды. Выявление общих закономерностей структурных изменений в растворах при гидрофильной гидратации ионов и полярных молекул.

Для решения поставленных целей были использованы диэлектрический, кондуктометрический, вискозиметрический, термодимический методы, структурно-геометрический анализ и объемные характеристики.

Научная новизна. найдены характеристики первых гидратных сфер 16 ионов для 57 водно-электролитных систем. Показана тетраэдрическая ориентация молекул воды в первой координационной сфере ионов, занимающих узлы сетки воды. Впервые экспериментально измерены и про-

анализированы высокочастотные диэлектрические характеристики 14 водно-электролитных и 2 водно-неэлектролитных систем в широком интервале концентраций и температур. Показано, что ионы и полярные молекулы изменяют вращательную подвижность молекул воды и могут оказывать как нарушающее, так и структурирующее действие на воду. Найден новый эффективный стабилизатор структуры воды - ацетальдегид. Обнаружено, что молекулы воды в первой гидратной оболочке слабо гидратированных ионов участвуют в создании эффективного дипольного момента системы. Выделены общие закономерности структурных изменений в растворах при гидрофильной гидратации ионов и полярных молекул.

Практическая значимость работы. Полученные выводы о структурных изменениях в растворах могут быть использованы для направленного влияния на гомогенные и гетерогенные равновесия. Их учет позволит с большей эффективностью проводить такие химико-технологические процессы как сокристаллизация, висаливание и др.

Полученные экспериментальные данные используются или могут быть использованы в справочных изданиях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинаре "Изменения структуры и свойства воды и водных растворов под влиянием физических воздействий" Ленинград 1977г., Киев 1980г., IV Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул Баку 1978г., V Всесоюзной Менделеевской дискуссии Ленинград 1978г., Научной конференции ИОНХ АН СССР 1978г., семинаре по изучению структуры растворов Москва 1981г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ и одна находится в печати.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и приложения, содержит страниц машинописного текста, рисунков, таблиц и список литературы, включающий наименований.

#### Основное содержание работы

В первой главе обобщены имеющиеся литературные данные о структуре и молекулярно-кинетическом состоянии гидратных оболочек ионов в водных растворах / координационные числа, ориентация и подвижность молекул воды вблизи ионов /. Рассмотрены и проанализированы модели строения воды и водных растворов. Показано, что для решения постав-

ленных задач наиболее подходящей является модель структуры растворов на основе исходной упорядоченности воды, т.к. она предлагает метод выделения гидратных сфер ионов как в случае сильной гидратации, когда в растворе образуются гидратные комплексы, так и в случае слабой гидратации, когда прямые физические методы не дают однозначного результата.

Сопоставлены экспериментальные методы, дающие информацию о структурном и молекулярно-кинетическом состоянии молекул воды в растворе /вязкость, электропроводность, термохимия, диэлектриметрия/. Показано, что диэлектрический метод может быть выделен как метод, позволяющий сделать наиболее однозначные выводы об ориентационной структуре гидратной оболочки и о молекулярно-кинетическом состоянии воды в растворе. Рассмотрена интерпретация высокочастотных диэлектрических свойств растворов в рамках современных представлений о структуре воды и водных растворов. При этом имеющиеся в литературе экспериментальные данные недостаточны для этих целей.

Во второй главе описаны методики и техника эксперимента.

Для измерения высокочастотной диэлектрической проницаемости растворов был применен метод стерженька в волноводе. Практика исследования диэлектрических свойств растворов показывает, что выбранный метод является одним из наиболее подходящих для этих целей, т.к. позволяет измерять диэлектрическую проницаемость жидкостей с большими потерями при достаточной точности и простоте измерения. Измерения проводились на установках, собранных в лаборатории растворов Волгоградского педагогического института на базе СВЧ-генераторов и измерительных линий, на частотах 9.4, 14.0 и 25.0 ГГц. Работа генераторов осуществлялась в режиме внутренней модуляции прямоугольными импульсами частотой 1000 Гц. Регистрация сигналов производилась с помощью низкочастотных усилителей 2ЭИМ. Измерения были проведены при температурах 5-25-50 или 15-25-35°C, термостатирование осуществлялось с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Погрешность измерений  $\epsilon'$  составляла не более 1.5+2% и  $\epsilon''$  - 2.5+3%.

Удельная электропроводность растворов электролитов  $\kappa$ , необходимая для учета ионной составляющей диэлектрических потерь, определялась с помощью низкочастотного моста Р 538 на частоте 10 кГц. U-образные ячейки с платиновыми электродами термостатировались с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ , погрешность измерений  $\kappa$  составляла 0.5%. Дипольные потери рассчитывались по формуле:

$$\epsilon''_d = \epsilon'' - \frac{4\pi \kappa}{\omega}$$

/1/

где  $\epsilon''$  - общие диэлектрические потери,  $\omega$  - частота, на которой проведены измерения диэлектрической проницаемости.

Значения статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$  и параметра распределения времен релаксации определялись из диаграмм Коула Коула, построенных по данным  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Для определения времен релаксации использовалось соотношение Коула-Коула:

$$V/U = (\omega\tau)^{1-\alpha} \quad /2/$$

где  $V = \sqrt{(\epsilon_s - \epsilon')^2 + \epsilon''^2}$  и  $U = \sqrt{(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + \epsilon''^2}$ . Частота, соответствующая максимальному поглощению  $/\omega_0/$ , находилась графически, как точка пересечения линейной зависимости  $\ln V/U = f(\ln \omega)$  с осью абсцисс, при этом  $\tau_0 = \frac{1}{\omega_0}$ .

Вязкость растворов изучалась с помощью модифицированного вискозиметра Уббелде в висязим уровне. Ошибка определения вязкости составляла менее 0.5%.

Для измерения плотности растворов был использован пикнометрический метод с погрешностью  $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$ . Точность термостатирования при измерениях вязкости и плотности составляла  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ .

Измерение теплот растворения проводили в калориметре с изотермической оболочкой при температуре  $25^\circ\text{C}$  и  $p = 1 \text{ атм}$ . Объем воды и растворов, в котором растворяли соль-метку во всех случаях составлял 50 мл, навеска соли  $\sim 0.05$  моль/1000г  $\text{H}_2\text{O}$ . Точность измерений была не хуже  $\pm 1, 5\%$ .

Растворы готовились весовым методом из реактивов марки "хч" или "чда" и бидистиллята. Концентрация растворов контролировалась химическими или физико-химическими методами.

В третьей главе представлены результаты анализа строения гидратных оболочек ионов в растворе и экспериментальные данные о влиянии их образования на молекулярно-кинетические свойства воды.

Для выделения структурных группировок, образующихся в растворах электролитов, был применен метод структурно-геометрического анализа ближайшего окружения ионов на основе развитой в работах А.К. Лищенко водоподобной модели структуры растворов, которая предполагает размещение ионов и аквакомплексов в воду, модель строения которой предложена О.Я. Самойловым. Достоверность модели внедрения проверялась путем сопоставления экспериментальных значений средних молярных объемов  $V_M$ , рассчитанных из данных по плотности, с теоретическими значениями, рассчитанными по формуле:

$$V_M = V_{\text{H}_2\text{O}}(1-N) + (a + b\gamma) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N \quad /3/$$

где  $V_{H_2O}$  - мольный объем воды,  $N$  - мольная доля электролита,  $\alpha$  - число узлов структуры воды, занятых внедряющимся ионом,  $\beta$  - число занятых им полостей,  $\gamma$  - доля заполнения полостей молекулами воды;  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ ,  $\beta = \beta_1 + \beta_2$ , индексы 1 и 2 относятся соответственно к катиону и аниону

На основании найденных моделей ближайшего окружения ионов, приведенных в табл. I, и имеющих в литературе указанным методом рассчитаны теоретические зависимости  $V_M$  для 87 водно-электролитных систем и сопоставлены с экспериментальными значениями  $V_M$ . Показано хорошее соответствие экспериментальных и теоретических значений  $V_M$ , а также кажущихся мольных объемов ионов /табл. I/. Все это свидетельствует о правильности выбранных моделей. Для ряда примеров концентрационные

Таблица I

Размещение ионов и комплексов в водных растворах

Конфигурация иона	Ион	Размещение	$V_2^{\text{теор}}$ см <sup>3</sup> /моль	$V_2^{\text{эксп}}$ см <sup>3</sup> /моль
	$ClO_3^-$	a=2 b=1	40.9	37.0
	$BrO_3^-$	a=2 b=1	40.9	35.7
	$IO_3^-$	a=1 b=2	27.6	26.0
		a=2 b=1 (a=-1 b=1) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>		
	$SO_3^{2-}$	a=1 b=2	27.6	8.9
	$SeO_3^{2-}$	a=2 b=1	40.9	
	$TeO_3^{2-}$	a=1 b=2	27.6	
	$ReO_4^-$	a=2 b=2	45.7	48.2
	$SO_3NH_2^-$	a=2 b=2	45.7	41.5
	$SrF_6^{2-}$	a=3 b=3	68.6	
	$TiF_6^{2-}$	a=3 b=3	68.6	
	$ZrF_6^{2-}$	a=3 b=3	68.6	
	$In^{3+}$	a=-3 b=3 <sup>x</sup>	-39.4	
	$N_3^-$	a=2 b=0	36.1	
	$SCN^-$	a=2 b=1	40.9	
	$(NH_2)_3C^+$	a=2 b=2	45.7	44.1
	$C_2O_4^{2-}$	a=3 b=1 (a=-1 b=1) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	45.7	

<sup>x</sup> с учетом образования гидратного комплекса

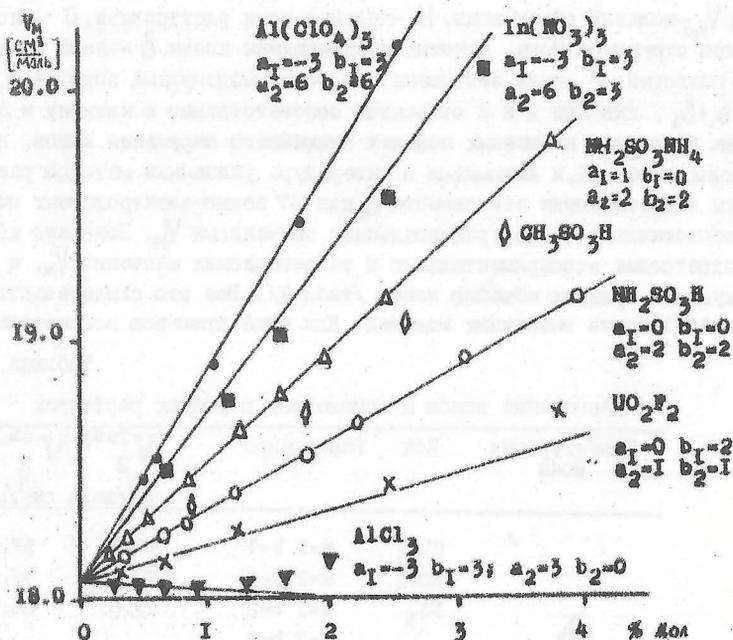


Рис. I Средние молярные объемы растворов некоторых электролитов при 25 С. Прямые линии - теоретические зависимости, рассчитанные по формуле 3.

зависимости  $V_M$  приведены на рис. I. Такого соответствия  $V_M$  не наблюдается, когда ионы имеют неполярные группы. Повидимому, в этом случае проявляются добавочные изменения свободной воды, найденные по ряду других данных при гидрофобной гидратации.

На основании анализа моделей ближайшего окружения ионов были выделены координационные сферы 40 ионов для водно-электролитных систем указанных в табл. 2, т.е. найдены координационные числа ионов, форма идеализированного полиэдра и ориентация молекул воды в первой гидратной сфере ионов, благоприятная остальной структуре.

Оказалось, что координационные сферы простых ионов могут быть представлены набором небольшого числа идеализированных полиэдров. Для сильно гидратирующихся многозарядных катионов их форма определяется принципом максимально возможного экранирования иона молекулами воды или насыщением координационных возможностей центрального атома. в этом случае можно говорить об образовании новых стабильных структурных единиц - аквакомплексов, появление которых приводит к сильно-

## Координационные числа ионов в растворах ж

Ион	к.ч.	Электролит, для которого реализуется к.ч.
$H_2O^+$	4	$HClO_3$ $HIO_3$ $H_2SeO_3$ $HSO_3NH_2$ $H_2C_2O_4$ $HReO_4$
$K^+$	6	$KClO_3$ $KBrO_3$ $KIO_3$ $K_2SO_3$ $K_2SeO_3$ $K_2TeO_3$ $KReO_4$ $KNH_4$ $K_2C_2O_4$ $KSCN$ $K_2ZrF_6$
$NH_4^+$	4	$NH_4IO_3$ $NH_4SO_3NH_2$ $NH_4ClO_3$ $(NH_4)_2SeO_3$ $NH_4SCN$ $NH_4N_3$ $(NH_4)_2SiF_6$ $(NH_4)_2TiF_6$ $(NH_4)_2ZrF_6$
$Rb^+$	6	$RbIO_3$ $RbClO_3$ $RbBrO_3$ $RbH_2PO_4$
$Cs^+$	4	$CsOH$ $CsF$ $CsClO_4$ $CsClO_3$ $CsBrO_3$ $CsIO_3$
$Tl^+$	4	$TlClO_3$ $TlIO_3$ $TlClO_4$
$OH^-$	6	$CsOH$ $Sr(OH)_2$
$Cl^-$	4	$AlCl_3$ $UO_2Cl_2$ $(NH_2)_2CCl$
$F^-$	6	$CsF$ $TlF$ $UO_2F_2$
$UO_2^{2+}$	6	$UO_2F_2$ $UO_2Cl_2$
$ClO_3^-$	6+1	$HClO_3$ $KClO_3$ $NH_4ClO_3$ $RbClO_3$ $CsClO_3$ $TlClO_3$ $AgClO_3$ $Ca(ClO_3)_2$ $Sr(ClO_3)_2$ $Cu(ClO_3)_2$ $Ni(ClO_3)_2$ $Zn(ClO_3)_2$ $Co(ClO_3)_2$ $Cd(ClO_3)_2$
$BrO_3^-$	6+1	$KBrO_3$ $CsBrO_3$ $RbBrO_3$ $Sr(BrO_3)_2$ $Zn(BrO_3)_2$ $Mg(BrO_3)_2$
$IO_3^-$	7+1	$HIO_3$ $KIO_3$ $NH_4IO_3$ $RbIO_3$ $CsIO_3$ $TlIO_3$ $Be(IO_3)_2$
$SO_3^{2-}$	4+1	$K_2SO_3$ $(NH_4)_2SO_3$
$SeO_3^{2-}$	6+1	$H_2SeO_3$ $K_2SeO_3$ $(NH_4)_2SeO_3$
$TeO_3^{2-}$	4+1	$H_2TeO_3$ $K_2TeO_3$
$NO_3^-$	6+1	$In(NO_3)_3$
$ClO_4^-$	6-2	$CsClO_4$ $TlClO_4$ $AgClO_4$ $Ca(ClO_4)_2$ $Ni(ClO_4)_2$ $Co(ClO_4)_2$ $Mn(ClO_4)_2$ $Cd(ClO_4)_2$ $Al(ClO_4)_3$ $Y(ClO_4)_3$ $Tl(ClO_4)_3$
$ReO_4^-$	6+2	$HReO_4$ $KReO_4$
$MoO_4^{2-}$	6+2	$(NH_4)_2MoO_4$
$H_2PO_4^-$	6+2	$RbH_2PO_4$
$SO_3NH_2^-$	6+2	$HSO_3NH_2$ $NH_4SO_3NH_2$ $Cu(SO_3NH_2)_2$ $Ca(SO_3NH_2)_2$
$Be^{2+}$	4	$Be(IO_3)_2$
$Mg^{2+}$	6	$Mg(ClO_3)_2$ $Mg(BrO_3)_2$
$Zn^{2+}$	6	$Zn(ClO_3)_2$ $Zn(BrO_3)_2$ $ZnI_2$
$Ca^{2+}$	6	$Ca(ClO_3)_2$
$Co^{2+}$	6	$Co(ClO_4)_2$ $Co(ClO_3)_2$ $Co(SCN)_2$

Таблица 2  
/продолжение/

Ион	к.ч.	Электролит, для которого реализуется к.ч.
$Ni^{2+}$	6	$Ni(ClO_3)_2$ $Ni(ClO_4)_2$
$Mn^{2+}$	6	$Mn(ClO_4)_2$
$Al^{3+}$	6	$AlCl_3$ $Al(ClO_4)_3$ $Al(SCN)_3$
$In^{3+}$	6	$In(NO_3)_3$
$Tl^{3+}$	6	$Tl(ClO_4)_3$
$31F_6^{2-}$	8	$Na_231F_6$ $(NH_4)_231F_6$
$31F_6^{2-}$	8	$(NH_4)_231F_6$
$ZrF_6^{2-}$	8	$K_2ZrF_6$ $(NH_4)_231F_6$
$Ca^{2+}$	8	$Ca(ClO_3)_2$ $Ca(ClO_4)_2$ $Ca(SO_3NH_2)_2$ $CaCr_2O_7$
$Sr^{2+}$	8	$Sr(ClO_3)_2$ $Sr(ClO_4)_2$ $Sr(OH)_2$
$N_3^-$	6	$NH_4N_3$ $KN_3$
$SCN^-$	6+3	$KSCN$ $NH_4SCN$ $Co(SCN)_2$ $Ba(SCN)_2$ $Al(SCN)_3$
$C_2O_4^{2-}$	8+1	$H_2C_2O_4$ $K_2C_2O_4$ $(NH_4)_2C_2O_4$

к Приведенные к.ч. относятся к определенным концентрационным интервалам, различным в каждом конкретном случае.

му сжатия за счет перевода молекул воды в полости при их образовании. Это наблюдается для ионов  $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др. Для анионов и слабо гидратированных катионов координационная сфера строится по тетраэдрическому закону воды и ее форма определяется теми полиэдрами, которые выделяются на основе сетки воды.

Найденные координационные числа /к.ч./ ионов и растворы электролитов, в которых они реализуются, представлены в табл.2. Для сильно гидратированных ионов их значения совпадают с к.ч., определенными прямыми физическими методами.

Отсутствие дальнейшей электрострикции, следующее из соответствия теоретической и экспериментальной  $V_M$ , позволяет применить схему поляризации сложного водного диэлектрика, которая разработана Хастедом для описания диэлектрических свойств растворов. В случае, когда основные структурные изменения воды происходят за счет первой гидратной оболочки, падение статической диэлектрической проницаемости в растворе будет связано с "вытеснением" ближайших к иону молекул воды и задписывается уравнением:

$$\epsilon_s = \epsilon_{H_2O} - \frac{3}{2} v_2 (\epsilon_{H_2O} - \epsilon_2)$$

/4/

где  $\epsilon_{H_2O}$  — статическая диэлектрическая проницаемость воды,  $\epsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость низкополяризуемого объема диэлектрика, составленного ионами и молекулами воды первой гидратной оболочки,  $V_2$  — его объемная доля.

Результаты экспериментального определения  $\epsilon_s$  исследуемых систем для 25°C показаны на рис.2 и 3. Из графиков видно монотонное уменьшение  $\epsilon_s$  с ростом концентрации электролита, наибольший спад наблюдается для растворов  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $[(NH_2)_3C]_2CO_3$ , HCl и  $HNO_3$ .

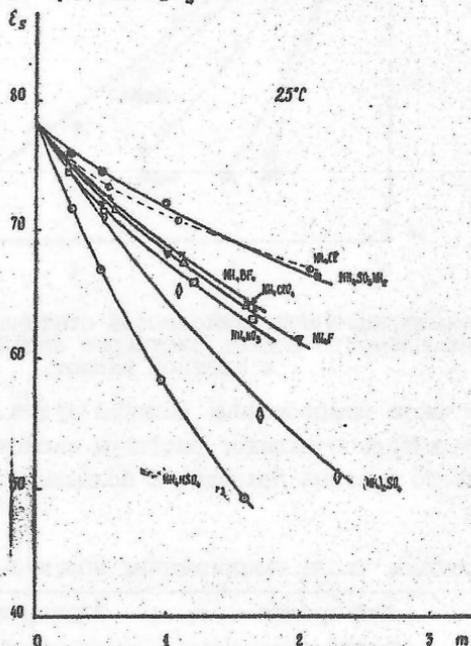


Рис.2 Концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости растворов солей аммония.

С учетом объемов ионов и гидратных сфер, полученных из моделей, из экспериментальных значений  $\epsilon_s$  по формуле /4/, где  $\epsilon_2 = 2$ , рассчитано эффективное число вымороженных молекул воды вблизи ионов /табл.3/. Из таблицы видно, что эти числа невелики и меньше координационных чисел. Это означает, что молекулы первой гидратной оболочки участвуют в создании эффективного липольного момента системы. Если предположить изменения в дальней воде и соответствующие этому изменения  $\epsilon_s$ ,

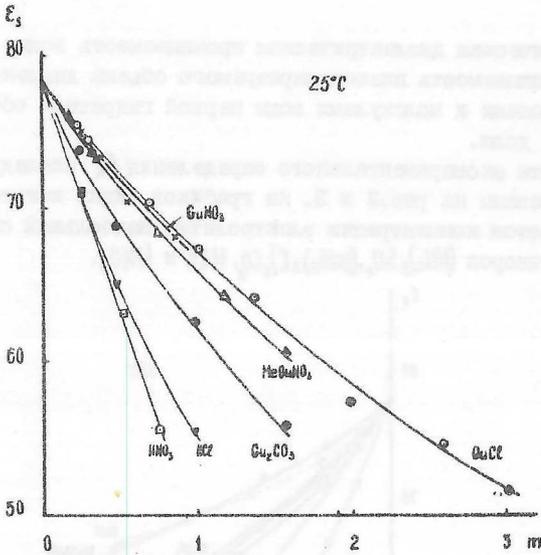


Рис.3 Концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости водных растворов солей гуанидиния, соляной и азотной кислот.

для воды, то числа вымороженных молекул будут еще меньше, что маловероятно. Исключения оставляют растворы кислот, где наличие сильно гидратированного протона приводит к большим  $n$ .

Таблица 3

Эффективные числа вымороженных молекул воды вблизи ионов

Электролит	: $n$	Электролит	: $n$
$NH_4Cl$	2	$(NH_4)_2SO_4$	4
$NH_4ClO_4$	2	$H_2C_2O_4$	3
$NH_4BF_4$	2	$(NH_4)_2C_2O_4$	3
$NH_4SO_3NH_2$	I	$HNO_3$	II
$NH_4NO_3$	3	$HCl$	II
$NH_4F$	4		

Таким образом, из анализа  $\epsilon_s$  следует: неизменность дальней воды и тетраэдрическая ориентация молекул воды в первой гидратной обо-

точке ионов большинства рассматриваемых систем, что подтверждает выводы структурно-геометрического анализа.

Однако метод структурно-геометрического анализа является лишь приближенной схемой, которая позволяет установить основные структурные группировки, существующие в растворе, и общий тип структурной упорядоченности, но не учитывает тонких ориентационных нарушений при образовании раствора. Поэтому изменения молекулярно-кинетического состояния молекул воды в растворе были проанализированы с использованием характеристик процесса диэлектрической релаксации, найденных из экспериментальных данных по  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\epsilon_S$ .

Время диэлектрической релаксации отражает общую вращательную подвижность молекул воды в растворе и имеет два вклада: свободной воды и молекул первой гидратной оболочки.

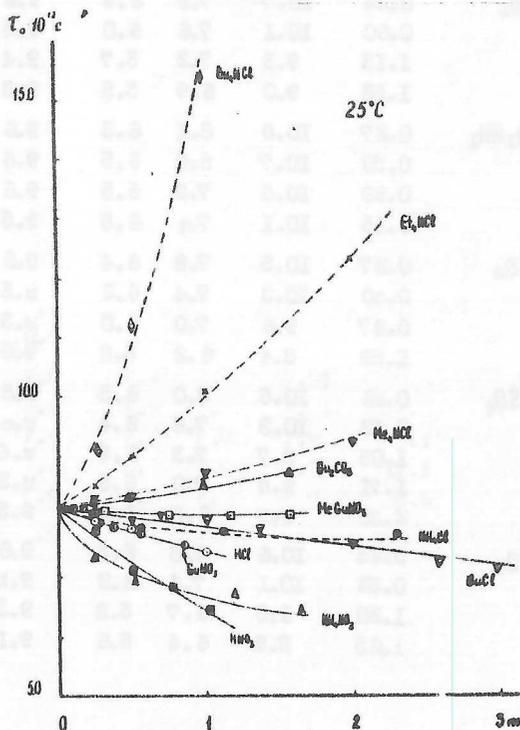


рис.4. Зависимость времени диэлектрической релаксации в растворах электролитов при 25°C.

Таблица 4

Время диэлектрической релаксации и активационные характеристики процесса релаксации для водных растворов солей аммония.

Электролит :	$m$ :	$T_0 \cdot 10^{12} \text{ } ^\circ\text{C}$ :				$\Delta G_E^{++}$ :	$\Delta H_E^{++}$ :	$\Delta S_E^{++}$ :
	МОЛЬ 1000Г Н <sub>2</sub> O :	15 <sup>0</sup> С :	25 <sup>0</sup> С :	35 <sup>0</sup> С :	КДЖ МОЛЬ :	КДЖ МОЛЬ :	ДЖ МОЛЬ ГРАД :	
	0	11.0	8.2	6.6	9.6	16.4	22.8	
NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	0.24	10.7	8.0	6.4	9.6	16.5	22.8	
	0.56	10.4	7.8	6.3	9.6	16.0	21.5	
	1.12	9.9	7.4	6.1	9.5	16.0	21.9	
	1.78	9.3	7.0	6.0	9.3	15.0	21.0	
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	0.24	10.7	7.9	6.3	9.6	16.5	22.8	
	0.60	10.1	7.6	6.0	9.5	16.1	22.2	
	1.13	9.3	7.2	5.7	9.4	16.0	22.2	
	1.58	9.0	6.9	5.5	9.3	15.5	20.1	
NH <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.27	10.8	8.1	6.5	9.6	16.3	22.5	
	0.50	10.7	8.0	6.5	9.6	15.9	21.1	
	0.99	10.5	7.9	6.5	9.6	15.8	20.8	
	2.15	10.1	7.6	6.5	9.5	15.0	18.4	
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	0.27	10.5	7.8	6.4	9.6	16.1	21.8	
	0.50	10.3	7.4	6.2	9.5	15.9	21.5	
	0.97	9.6	7.0	6.0	9.3	14.7	18.1	
	1.59	8.4	6.2	5.8	9.0	13.7	15.4	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.26	10.5	8.0	6.5	9.6	15.6	20.1	
	0.52	10.3	7.8	6.4	9.6	15.1	18.4	
	1.08	9.7	7.3	6.4	9.4	14.9	18.4	
	1.71	9.5	7.0	6.3	9.3	13.9	15.4	
	2.30	9.3	6.8	6.2	9.3	14.4	17.2	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.25	10.6	7.8	6.4	9.6	16.1	21.8	
	0.52	10.1	7.4	6.2	9.5	15.5	20.1	
	1.20	9.5	6.7	5.8	9.3	15.0	19.1	
	1.65	8.8	6.4	5.6	9.1	14.2	17.1	

Из рис.4 и табл.4, где представлены концентрационные зависимости  $\zeta_0$  для исследованных растворов и литературные данные /пунктир/, видно, что электролиты могут оказывать различное действие на подвижность молекул воды. Замена полярных групп на неполярные у ионов сложного строения приводит к замедлению подвижности молекул воды /например, при переходе гуанидиний - метилгуанидиний или аммоний - тетрабутил-аммоний/. В случае гидрофильных ионов  $\zeta_0$  может как уменьшаться, так и увеличиваться. В частности, для растворов  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_2)_3\text{C}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $5^\circ\text{C}$  подвижность молекул воды уменьшается, хотя и не так значительно, как при гидрофобной гидратации. Для остальных растворов наблюдается увеличение вращательной подвижности молекул воды. Протон вызывает наиболее сильное нарушение сетки воды в растворе. Из сопоставления зависимостей  $\zeta_0$  для нитратов и хлоридов аммония и гуанидиния, а также соляной и азотной кислот следует, что  $\text{NO}_3^-$  ион во всех случаях оказывает более сильное действие на воду, чем хлор-ион. В свою очередь ион  $(\text{NH}_2)_3\text{C}^+$  изменяет подвижность молекул воды слабее, чем  $\text{NH}_4^+$ . Для слабо гидратированных анионов, близких по строению, изменения  $\zeta_0$  невелики и для одно-мольальных растворов эквивалентны нагреванию воды приблизительно на  $5^\circ\text{C}$ . при этом порядок действия ионов на воду с температурой в основном не меняется.

Т.к. зависимости  $\ln \zeta_0$  от  $1/T$  в первом приближении оказались линейными, для оценки изменения связанности и структурированности растворов были использованы активационные характеристики процесса релаксации. расчет производился на основании соотношений теории абсолютных скоростей реакций:

$$\Delta G_E^{++} = RT \ln \frac{\zeta_0 k T}{h} \quad /5/$$

$$\Delta H_E^{++} = R \frac{d \ln \zeta_0}{d(1/T)} - RT \quad /6/$$

$$\Delta S_E^{++} = \frac{\Delta H_E^{++} - \Delta G_E^{++}}{T} \quad /7/$$

где  $\Delta G_E^{++}$ ,  $\Delta H_E^{++}$ ,  $\Delta S_E^{++}$  соответственно свободная энергия, энтальпия и энтропия активации процесса диэлектрической релаксации,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $h$  - постоянная Планка,  $T$  - абсолютная температура.

Результаты расчета энтальпии активации представлены на рис.5 и в таблице 4. Видно, что ионы с гидрофобной гидратацией отличаются

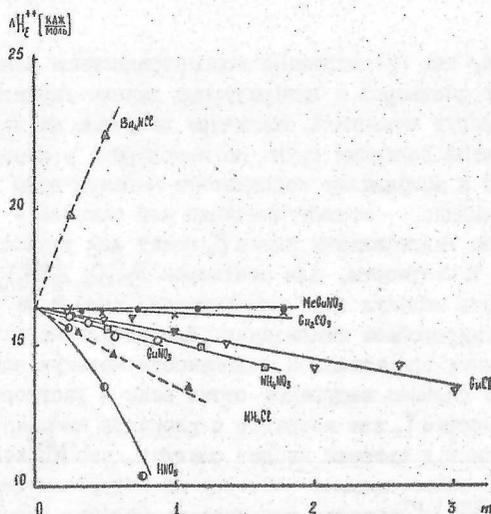


Рис. 5. Энтальпия активации диэлектрической релаксации в растворах электролитов.

от ионов с гидрофильной гидратацией по изменению  $\Delta H_E^{++}$  подгруппе ионы в основном ослабляют связанность водной сетки, хотя в случае  $NH_4F$ ,  $H_2C_2O_4$  и  $(NH_4)_2C_2O_4$ , когда конфигурация ионов хорошо соответствует структуре воды, наблюдается увеличение связанности. Аналогичные изменения структурированности в растворах можно видеть при анализе  $\Delta S_E^{++}$ .

Проведено сопоставление молекулярно-кинетических характеристик молекул воды /  $\tau_0$  и  $\Delta H_E^{++}$  / с энергиями активации удельной электропроводности  $E_{22}$ , рассчитанными по результатам наших измерений. Из этого сравнения видно, что состояние водно-электролитной сетки связей определяет знак и последовательность изменений  $E_{22}$  в ряду рассмотренных систем.

Таким образом, на основании проведенного анализа структур иондериния и молекулярно-кинетических изменений воды структурные изменения в растворах электролитов, вызванные взаимодействием ионов с водой можно представить так. Ионы образуют с молекулами воды единую водно-электролитную сетку связей на основе исходного тетраэдрического мотива структуры воды при этом изменяя ее подвижность и связанность, которые могут как увеличиваться, так и уменьшаться. Такое действие гидрофильных ионов принципиально отличается от случая гидрофобной гидратации, где, помимо того, возникает изменение в распределении конфигураций воды.

В четвертой главе представлены результаты анализа структурных изменений в растворах полярных неэлектролитов.

Для выяснения действия полярных добавок на структуру воды были выбраны разнообразные по форме и типу полярных групп молекулы, гидрофильное взаимодействие которых с водой не осложнено /или мало осложнено/ гидрофобной гидратацией. Кроме того, выбор проводился таким образом, чтобы наблюдалось сходство строения и способов внедрения некоторых ионов и молекул. Всем этим требованиям отвечают молекулы формамида, мочевины, тиомочевины, цианамида, формальдегида и ацетальдегида. Для них на основании тех же принципов, что и в случае ионов, построены модели внедрения в структуру воды. Гесметрические характеристики молекул и способы их внедрения в структуру воды представлены в табл.5. Из сопоставления данных табл.1 и 5 видно сходство конфигураций и способов внедрения  $N_3^-$  и цианамида,  $(NH_2)_3C^+$  и мочевины, ионов  $SO_3^{H-}$  с молекулами формамида и ацетальдегида. Результаты проверки правильности выбранных моделей представлены на рис.6, где видно хорошее соответствие экспериментальных и теоретических значений  $V_m$ .

Таблица 5  
Структурные параметры растворов полярных неэлектролитов.

Неэлектролит	Строение молекулы	Способ размещения	Молекулярно-кинетические характеристики растворов по сравнению с водой	
			$\zeta$	$\Delta H_c$
Формамид	$H-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$	a=2, b=1	+	-
Мочевина	$H_2N-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$	a=2, b=2	+	-
Тиомочевина	$H_2N-C \begin{matrix} =S \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$	a=3, b=1	+	-
Цианамид	$H_2N-C \equiv N$	a=2, b=0	-	-
Формальдегид	$H_2C=O$	a=1, b=1	+	-
Ацетальдегид	$H_3C-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$	a=2, b=1	+	+
Ацетамид	$H_3C-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$	a=3, b=1	+	-
Перекись водорода	$HO-OH$	a=1, b=1	-	+
Борная кислота	$HO-B \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$	a=2, b=1	-	-

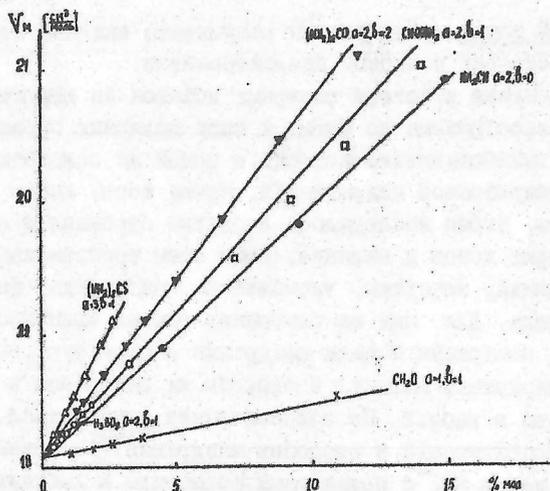


Рис.6 Средние молярные объемы растворов полярных неэлектролитов при 25°C. Прямыми линиями показаны теоретические зависимости, рассчитанные по формуле 3.

Изменения молекулярно-кинетического состояния водно-неэлектролитной сетки связей проанализировано на основании данных по вращательной подвижности молекул. Была измерена высокочастотная диэлектрическая проницаемость растворов формальдегида и ацетальдегида в интервале температур 5-60°C и определены значения  $\epsilon_s$ ,  $\tau_0$  и активационных характеристик процесса релаксации. Диэлектрические характеристики растворов других рассмотренных нами полярных добавок известны из литературных данных. Изменения  $\tau_0$  и  $\Delta H_c^{++}$  растворов по сравнению с водой представлены в табл.5. Знак "+" означает увеличение характеристики по сравнению с водой, знак "-" - ее понижение.

Как видно из таблицы молекулы неэлектролита могут приводить как к нарушению сетки связей, так и к ее упорядочению. В случае ацетальдегида, где структурирующий эффект преобладает над действием полярных групп внедряющейся молекулы, наблюдается сильный рост  $\tau_0$  и  $\Delta H_c^{++}$  / табл.6 /. На примере экспериментально изученных систем  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  хорошо видно различие влияния  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп, находящихся в полостях, на воду. Группа  $\text{CH}_3$  вызывает сильный эффект стабилизации за счет большего добавочного взаимодействия с обрамлением полости. Этот эффект значительно больше, чем в случае структурирования воды молекулами перекиси водорода.

Таблица 6 .

Диэлектрические характеристики водных растворов  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

C, %мол.	$\tau_0 \cdot 10^{12} \text{ c}$				$\Delta G_{\text{E}}^{++}$	$\Delta H_{\text{E}}^{++}$	$\Delta S_{\text{E}}^{++}$
	5°C	25°C	50°C		кДж/МОЛЬ	кДж/МОЛЬ	Дж/МОЛЬ град
	0	15.0	8.2	4.8	9.6	16.8	23,9
$\text{CH}_2\text{O}$	0.56	15.2	8.3	4.9	9.6	16.8	23.9
	1.19	15.4	8.4	5.0	9.6	16.3	21.0
	2.75	16.2	8.8	5.2	10.1	16.3	19.7
	5.16	17.2	9.3	5.6	10.1	15.9	19.7
	10.92	19.5	10.4	6.3	10.5	15.5	16.8
$\text{CH}_3\text{CHO}$	0.65	15.5	8.3	4.8	9.6	17.2	25.4
	0.82	16.0	8.5	4.9	9.6	17.2	25.4
	2.02	18.0	9.2	5.3	10.1	18.0	26.8
	4.00	21.0	10.8	5.7	10.5	19.3	29.3
	7.75	27.0	12.9	6.4	10.9	21.4	35.2

да при гидрофильной гидратации. Таким образом, сопоставление молекулярно-кинетических характеристик приведенных в табл.5 показывает, что структурные изменения, происходящие под действием полярных добавок, осуществляются вне прямой зависимости от силы единичных образующихся связей. Т.е. эти изменения есть следствие не только единичного взаимодействия вода-неэлектролит, а совокупная реакция всей сетки связей воды с внедряющейся молекулой.

Реакция системы на внедрение молекулы неэлектролита проанализирована также с помощью еще одного структурно-чувствительного кинетического свойства - вязкости. Были измерены вязкости в интервале температур 15-35°C и рассчитаны энтальпии активации вязкого течения для растворов формальдегида, ацетальдегида, ацетамида и борной кислоты. Эти и литературные данные приведены на рис.7. Как видно из рисунка, реакция системы на действие добавок формальдегида и ацетамида по данным двух методов отличается, что, по-видимому, отражает разные особенности структурных изменений, которые проявляются в этих свойствах. Для этих систем был применен термодинамический метод, который позволяет сделать вывод о структурном состоянии растворителя. Метод основан на определении энтальпии  $\Delta H_p$  растворения соли метки в исследуемом растворе. При отсутствии пересольватации структурирование воды молекулами неэлектролита ведет к росту  $\Delta H_p$ , в то время как нарушение структуры воды вызывает уменьшение  $\Delta H_p$ . Как видно из табл.7, где приведены

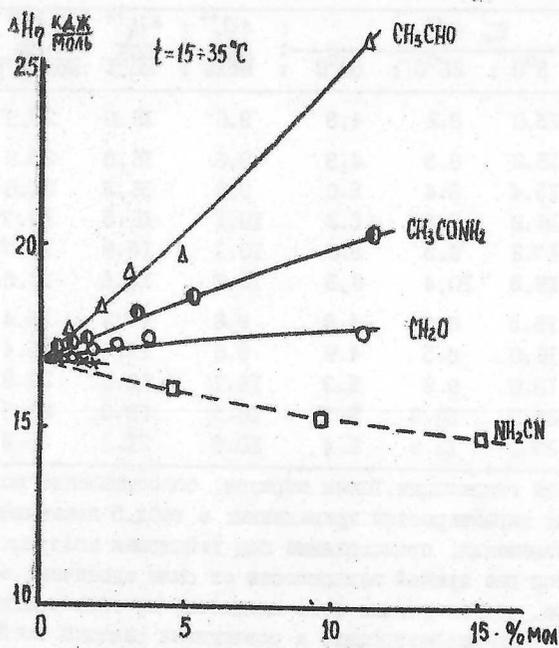


Рис. 7. Энтальпии активации вязкого течения для растворов неэлектролитов.

экспериментальные значения  $\Delta H_p$  в растворах формальдегида и ацетамида, в обоих случаях наблюдается нарушение структуры воды добавками неэлектролита. Т.е. результаты этого метода согласуются с данными диэлектрического метода.

Энтальпии растворения KCl в растворах CH<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub> при 25°C. Таблица 7

C мол %	ΔH <sub>p</sub> кДж/моль		C мол %	ΔH <sub>p</sub> кДж/моль
0	17.8	CH <sub>2</sub> O	0.49	18.0
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> 0.63	17.6		0.94	17.7
3.29	17.6		1.46	17.6
5.93	17.3		2.77	17.5
8.51	17.1		5.84	16.5
11.87	16.9		9.65	16.0

Таким образом, проанализировав действие полярных добавок на воду, можно заключить, что в этом случае, как и в случае электролитов, образуется единая сетка связей на основе исходной упорядоченности воды. При этом специфика молекулярно-кинетических изменений в растворах полярных неэлектролитов по знаку и по силе изменений в случае гидрофильной гидратации и по влиянию неполярных групп не имеет принципиальных отличий от растворов электролитов.

#### Выводы:

1. Построены модели структуры водных растворов для 87 водно-электролитных и 6 неэлектролитных систем. Для 16 ионов в этих растворах найдены характеристики ближайшего окружения: координационные числа, формы координационных полиэдров, ориентация молекул воды в первой гидратной сфере.

2. Измерена комплексная диэлектрическая проницаемость на частотах 9,4; 14,0 и 25,0 Гц и определена статическая диэлектрическая проницаемость растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}(\text{NH}_2)_2\text{CNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $[(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$  в интервале температур 15-35°C, а для растворов  $(\text{NH}_2)_3\text{CCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в интервале 5-50°C.

3. Определены значения времен диэлектрической релаксации и активационных характеристик процесса релаксации. Показано, что вращательная подвижность и связанность молекул воды в растворах электролитов могут как увеличиваться, так и уменьшаться.

4. Изучена удельная электропроводность 16 вышеуказанных водно-электролитных систем в интервале температур 5-50°C. Показана корреляция энергии активации электропроводности и степени нарушения структуры воды в растворах.

5. Измерены высокочастотная диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов формальдегида и ацетальдегида на частотах 9,4; 14,0 и 25,0 Гц в интервале температур 5-50°C и определены значения времен релаксации, энтальпии и энтропии активации процесса диэлектрической релаксации. Показано, что разное действие молекул на воду обусловлено гидрофобной гидратацией в случае ацетальдегида. Обнаружен новый эффективный стабилизатор структуры воды - ацетальдегид.

6. Измерены вязкости растворов  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в интервале температур 15-35°C и рассчитаны энтальпии активации вязкого течения. Определены энтальпии растворения  $\text{KCl}$  в растворах  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  и

$\text{CH}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Показано, что оценки структурных изменений по данным разных структурно-чувствительных свойств могут не совпадать.

7. Выделен единый характер действия ионов и полярных молекул на структуру воды в растворе.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Лященко А.К., Ястремский П.С., Гончаров В.С., Лилеев А.С. "Влияние полярных неэлектролитов на воду по данным диэлектрических измерений и структурным данным" Научно-технический бюллетень по агрономической физике 1977г., №30, стр. 7-8.
2. Лященко А.К., Ястремский П.С., Лилеев А.С., Гончаров В.С. "Структурные особенности водных растворов полярных неэлектролитов" Тезисы докладов IУ Всесоюзного симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Баку 1978, с.154.
3. Лященко А.К., Тарасова Г.Н., Лилеев А.С., Виноградов Е.Е. "О структурированности водных растворов иодатов и некоторых структурных особенностях высаливания" Ж. неорг. химии 1978, т.23, вып.7, с.1757-1763.
4. Лилеев А.С., Лященко А.К. "Макроскопические объемные следствия микроскопических изменений плотности вблизи ионов" Тезисы докладов У Всесоюзной менделеевской дискуссии, Ленинград 1978, с. 147-148.
5. Тарасова Г.Н., Лилеев А.С., Лященко А.К., Виноградов Е.Е. "Высаливание солей из растворов разной структурированности" Тезисы докладов У Всесоюзной Менделеевской дискуссии, Ленинград, 1978, с.33.
6. Лященко А.К., Ястремский П.С., Гончаров В.С., Лилеев А.С. "Действие полярных добавок на воду" В сб. "Физико-химические аспекты реакции водных систем на физические воздействия." Ленинград 1978, с.35-44
7. Лилеев А.С., Лященко А.К., Ястремский П.С. "Диэлектрические и структурные свойства водных растворов пивелевой кислоты". Ж. неорг. химии 1980, т.25, вып.6, с. 1544-1548.
8. Лилеев А.С., Лященко А.К., Ястремский П.С. "Структура и диэлектрические свойства водных растворов формальдегида и ацетальдегида". Ж. структур. химии 1980, т.21, вып4, с.137-143.
9. Лященко А.К., Лилеев А.С., Ястремский П.С. "О структуре и свойствах водных растворов иодатов, броматов и хлоратов" Ж. неорг. химии 1981 вып. 12 / в печати /.