

5 Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Григорьев Ю.В. Комплексообразование N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 61-64.

6 Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Voitekhovich S.V., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-nitro-1,2,4-triazole and its complexes with copper (II) chloride and copper (II) perchlorate // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2012. – P. 950-956.

7. Ивашкевич О.А., Вадим Э. Матулис, Элькинд П.Д., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т., Суханова А.Г. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе и относительные устойчивости таутоме-

ров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола: квантово-химическое исследование // Химия гетероциклических соединений. – 2009. – №1. – С. 83-94.

8. Багал Л.И., Певзнер М.С. Гетероциклические нитросоединения IV. Кислотно-основные свойства нитропроизводных 1,2,4-триазола // Химия гетероциклических соединений. – № 4. – 1970. – С. 558 – 562.

9. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К. Региоселективное N-трет-бутилирование 4-п-пропил- и 4-изо-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолов в кислотной среде // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 64-66.

УДК 541.8, 621.371

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Романов А.Н.

На примере Na_2CO_3 и $NaCl$ исследовано в микроволновом диапазоне влияние ионной гидратации на диэлектрические свойства водных растворов минеральных солей. Развита новая методика для оценки чисел гидратации.

Растворение минеральных солей в воде приводит к существенному изменению внутренней структуры жидкости, в результате образования вокруг ионов внутренней (ближней) и внешней (дальней) гидратных оболочек, состоящих из молекул воды. Объемные доли и свойства этих оболочек, рассматриваемых как отдельные фазы, определяются строением гидратированного раствора и структурой растворителя [1, 2].

Влияние ионной гидратации на комплексную диэлектрическую проницаемость (КДП) раствора, наиболее заметное в микроволновом диапазоне, зависит от типа соли и проявляется неодинаковым образом для действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей КДП [3, 4].

При малых массовых концентрациях S соли, когда в растворе имеются достаточные для образования гидратных оболочек количества свободной воды, на зависимости $\epsilon'(S)$ наблюдается резкий спад ϵ' , связанный с диэлектрическим насыщением молекул воды в ближних гидратных оболочках катионов и анионов [5]. Дальнейшее увеличение S ведет к перераспределению молекул воды в гидратных оболочках ионов, что сопровождается уменьшением наклона зависимости $\epsilon'(S)$. Величина ϵ'' с увеличением S возрастает нелинейным образом, что связано с увеличением

ионной проводимости раствора, возникающей при появлении в воде ионов растворенных солей.

Анализ экспериментальных данных, приведенных в работе [6], показал, что с ростом S значения показателей преломления n и поглощения k, связанных с КДП соотношением $\sqrt{\epsilon} = n + i \cdot k$, возрастают нелинейным образом, причем на зависимостях n(S) и k(S) выделяются три области концентраций, в которых наблюдается изменение поведения диэлектрических свойств растворов.

В продолжение этих исследований, в данной работе для изучения влияния на диэлектрические свойства раствора структурных изменений, происходящих при гидратации ионов молекулами воды, использовали величину N_B , представляющую собой число молекул H_2O , приходящихся в растворе на единицу молекулярной массы безводной соли, и определяемую по следующей формуле:

$$N_B = \frac{1}{S \cdot q_B},$$

где $S = M_C/M_B$, $q_B = m(H_2O)/m_C$ – численный коэффициент, определяемый из отношения атомных масс молекул воды $m(H_2O)$ и соли m_C , $M_B = M_P - M_C$, — масса воды в растворе, M_P , M_C – массы раствора и безводной соли, измеренные путем взвешивания на аналити-

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

ческих весах с точностью до 0.001 грамма до и после выпаривания воды из образца в термостате при температуре 215°C.

В качестве объектов исследования выбрали различающиеся по химическим свойствам соли Na_2CO_3 ($q_B = 0.1698$) и NaCl ($q_B = 0.308$). Измерения диэлектрических параметров растворов проводили на лабораторной установке мостового типа, собранной на базе промышленного измерителя разности фаз ФК2-18 и содержащей коаксиальный контейнер, предназначенный для исследования диэлектрических свойств жидкостей.

Для расчета значений n и k измеряли модуль $|T|$ и фазу φ комплексного коэффициента прохождения электромагнитной волны частотой 1.11 ГГц в волноводе через исследуемый образец с погрешностью измерений не более 0.2 дБ и 0.2 град., соответственно [7]. Электромагнитную волну данной частоты возбуждали с помощью генератора сигналов Г4-76. Измерения диэлектрических параметров проводили при $t = 24 \pm 1^\circ\text{C}$.

В качестве образцов минеральных солей брали реактивы с химической чистотой не менее 99%, и дистиллированную воду с химической чистотой не менее 99,9%. Приготовление растворов с требуемой концентрацией производили путем растворения определенного количества минеральных солей в некотором фиксированном объеме дистиллированной воды.

Количество молекул воды, попадающих в ближнюю и дальнюю гидратные оболочки, выражали через числа ближней и дальней гидратации катиона $N_{БК}$, $N_{ДК}$ и аниона $N_{БА}$, $N_{ДА}$, представляющие собой число молекул, взаимодействующих с катионом и анионом электростатическими силами.

Как видно из приведенных на рис. 1 зависимостей $n(N_B)$ и $k(N_B)$ для Na_2CO_3 , влияние структурных изменений на диэлектрические параметры раствора становится заметным при $N_B < 200$.

Величина N_1 соответствует насыщенному раствору, а в точках N_2 и N_3 на зависимостях $n(N_B)$ и $k(N_B)$ наблюдаются изломы, в которых происходит изменение поведения диэлектрических свойств раствора. Наличие таких точек было связано автором с существованием границ дальней, полной и неполной гидратации (ГДГ, ГПГ, ГНГ), представляющих собой значения массовые концентраций, соответствующих заполнению гидратных оболочек [2].

Граница неполной гидратации соответствует случаю, когда катионы в растворе имеют ближние гидратные оболочки, а анио-

ны их не имеют. Насыщение молекулами воды ближних гидратных сфер катионов и анионов соответствует границе полной гидратации, при которой все молекулы растворителя оказываются вовлеченными в ближние гидратные оболочки ионов [2].

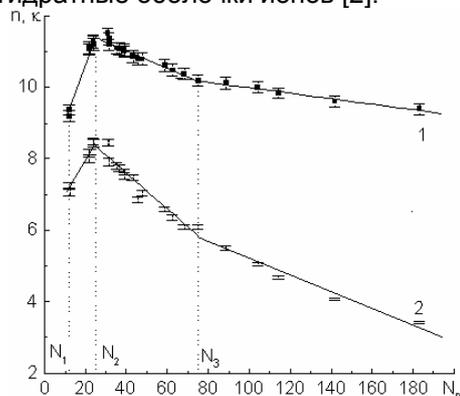


Рисунок 1 – Зависимости показателей преломления n (1) и поглощения k (2) водных растворов солей Na_2CO_3 от числа молекул N_B , приходящихся на единицу массы безводной соли.

По оценкам, приведенным в работах [8, 9] для раствора Na_2CO_3 , в состав ближней гидратной оболочки катиона Na^+ входит 6 молекул воды, а в состав ближней гидратной оболочки аниона CO_3^- – от 7 до 9 молекул воды. Соответственно, число молекул воды, входящих только в ближайшее окружение катиона, равно $N_{ГНГ} = 2N_{БК} = 12$, а число молекул, входящих в ближайшее окружение катионов и аниона $N_{ГПГ} = 2N_{БК} + N_{БА} \approx 26 \dots 30$.

Для насыщенного раствора Na_2CO_3 , число взаимодействующих с ионами молекул воды $N_1 = 12$, что совпадает с $N_{ГНГ}$, а величина $N_2 \approx 24$ близка к значению $N_{ГПГ}$. При этом в точке N_2 наблюдается максимум значений n и k , соответствующий видимо переходу структуры раствора от кристаллогидрата к жидкости.

С разбавлением раствора происходит формирование дальней гидратной оболочки, которая образуется за счет молекул воды, не входящих во внутреннюю оболочку, но, тем не менее, взаимодействующих с центральным ионом электростатическими силами.

Полное заполнение координационных сфер ближней и дальней гидратации катионов соответствует границе дальней гидратации и отвечает той концентрации соли в растворе, при которой все молекулы растворителя входят в состав гидратированного иона, образуя его ближнюю и дальнюю гидратные оболочки [2].

Согласно экспериментальным данным, приведенным в работе [9], в состав дальней

гидратной оболочки Na^+ входит 12 молекул воды и такое же количество молекул воды составляет дальнюю гидратную оболочку аниона $(\text{CO}_3)^-$. Соответственно, сумма молекул в ближних и дальних гидратных оболочках катионов и анионов будет равна $N_{\text{ГДГ}} = 66$. Рассчитанное значение близко к наблюдаемому на графиках (1) и (2) значению $N_3 \approx 69$.

Экспериментальные значения N_1 , N_2 и N_3 оказываются близкими по величине к оценочным значениям чисел гидратации $N_{\text{ГНГ}} = N_{\text{БК}}$, $N_{\text{ГПГ}} = N_{\text{ГНГ}} + N_{\text{БА}}$, $N_{\text{ГДГ}} = N_{\text{ГПГ}} + N_{\text{ДК}} + N_{\text{ДА}}$ [8, 9], относящихся к ближнему и дальнему окружению ионов и соответствуют $N_{\text{ГНГ}}$, $N_{\text{ГПГ}}$ и $N_{\text{ГДГ}}$.

В каждой из трех наблюдаемых областей зависимости $n(N_B)$ и $\kappa(N_B)$ были интерполированы прямыми линиями

$$n = \begin{cases} (7,1 \pm 0,22) + (0,176 \pm 0,01)N_B, 12 < N_B \leq 24, \delta = 0,9, \\ (12,04 \pm 0,08) - (0,025 \pm 0,002)N_B, 24 < N_B < 75, \delta = 0,6, \\ (10,7 \pm 0,08) - (0,0077 \pm 0,0006)N_B, 75 < N_B, \delta = 0,4, \end{cases}$$

$$\kappa = \begin{cases} (5,9 \pm 0,2) + (0,1 \pm 0,01)N_B, 12 < N_B \leq 24, \delta = 1,2, \\ (9,6 \pm 0,16) - (0,051 \pm 0,003)N_B, 24 < N_B < 75, \delta = 2,2, \\ (7,6 \pm 0,25) - (0,024 \pm 0,002)N_B, 75 < N_B, \delta = 4,0, \end{cases}$$

где δ – среднеквадратическая погрешность.

В отличие Na_2CO_3 соль NaCl растворяется в воде без образования кристаллогидратов. Это приводит к количественным и качественным изменениям зависимостей $n(N_B)$ и $\kappa(N_B)$, изображенных на рисунке 2а-б.

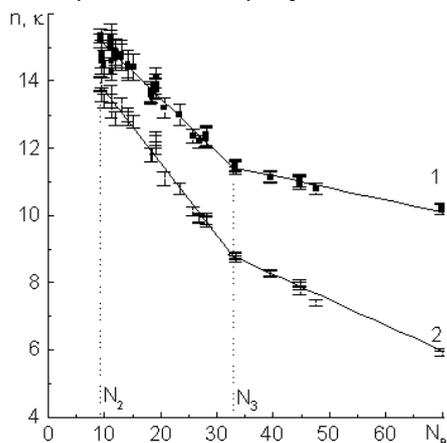


Рисунок 2 – Зависимости показателей преломления n (1) и поглощения κ (2) водных растворов солей NaCl от числа молекул N_B , приходящихся на единицу массы безводной соли

Из сравнения рисунков 1б и 2б видно, что на зависимостях $n(N_B)$ и $\kappa(N_B)$ для водного раствора NaCl наблюдается один излом в точке N_3 , соответствующий ГДГ. Отсутствие перегиба в точке N_2 связано с тем, что увеличение массовой концентрации соли ведет к

ее выпадению в осадок, но не к изменению структуры насыщенного раствора.

Приведенные на рисунке 2б зависимости $n(N_B)$ и $\kappa(N_B)$ были интерполированы в интервале $N_B = 9 \dots 170$ прямыми линиями, имеющими следующий вид:

$$n = \begin{cases} (16,6 \pm 0,1) - (0,158 \pm 0,005)N_B, 9 < N_B \leq 33, \delta = 0,8, \\ (12,6 \pm 0,08) - (0,036 \pm 0,002)N_B, 33 < N_B < 70, \delta = 0,4, \end{cases}$$

$$\kappa = \begin{cases} (15,8 \pm 0,1) - (0,213 \pm 0,005)N_B, 9 < N_B \leq 33, \delta = 1,2, \\ (11,3 \pm 0,1) - (0,075 \pm 0,002)N_B, 33 < N_B < 70, \delta = 1,21. \end{cases}$$

Установленные соотношения могут быть использованы для оценки структурных изменений, происходящих в растворе, а также для определения значений $N_{\text{ГНГ}}$, $N_{\text{ГПГ}}$, $N_{\text{ГДГ}}$, соответствующих границам неполной, полной и дальней гидратации.

Экспериментальные исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ_р_Сибирь № 13-05-98041 «Исследование сезонных вариаций микроволнового излучения соленых и горько-соленых озер на юге Западной Сибири», Интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН №69 «Интегрированные исследования климатических, гидрологических и экосистемных процессов на территории болот Западной Сибири». Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ на 2014-2016 гг. (№ проекта 773).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 179 с.
2. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272с.
3. Лилеев А.С., Лященко А.К., Харьков В.С. //Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37, Вып. 10, №6. С. 2287-2291.
4. Засецкий А.Ю., Лилеев А.С., Лященко А.К. //Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, №. С. 1035-1040.
5. Лященко А.К., Новскова Т.А., Лилеев А.С. и др. //Журнал физической химии. 1993. Т.67, №8. С. 1615-1622
6. Романов А. Н. Экспериментальные исследования диэлектрических свойств почвообразующих минералов и минеральных солей в микроволновом диапазоне. Барнаул: Изд-во АлтГУ. 2002. 52 с.
7. Романов А. Н. Диэлектрические и радиоизлучательные свойства засоленных почв в микроволновом диапазоне. Барнаул: Изд-во АлтГУ. 2002. 120 с.
8. Дракин С.И., Шпакова С.Г., Дель-Пино Х. /В сб. «Физика молекул», вып. 2. Киев: Наукова Думка. 1976, -С.15-20.
9. Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структура концентрированных водных растворов электролитов с кислород содержащими анионами. – Иваново. ИХНР РАН. –1994. –260 с.