

УДК 547.495.2:(54-145.2:544.355-128)

ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА ИОНОВ  $\text{Na}^+$  И  $\text{Cl}^-$  В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МОЧЕВИНЫ

© 2011 В.П. Королёв\*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 30 сентября 2010 г.*

Получены соотношения для расчета парциальных молярных объемов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBPh}_4$  и  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$  в водном растворе мочевины. Проведено разделение характеристик солей на ионные составляющие. Обсуждены разные способы деления. Показано, что гидратные числа ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  уменьшаются с ростом концентрации мочевины, причем относительно быстрее теряет воду ион  $\text{Cl}^-$ .

**Ключевые слова:** мочевины, электролиты, водные растворы, парциальные объемы, гидратные числа.

Парциальные молярные объемы веществ чувствительны к структурным перестройкам, происходящим при растворении в воде неэлектролитов и электролитов, изменении концентрации раствора и температуры. Они содержат информацию о состоянии воды в гидратном комплексе и позволяют рассчитывать в рамках существующих подходов такую структурную характеристику как число гидратации.

В работе [1] определены стандартные парциальные объемы  $\bar{V}^0$  солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBPh}_4$  и  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$  в воде и водном растворе, содержащем 5, 10, 20 и 30 вес.% мочевины\*\*. Установлено, что указанные величины увеличиваются с ростом концентрации мочевины. С использованием равенства объемов ионов  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  авторами [1] рассчитаны  $\Delta\bar{V}^0(\text{Na}^+)$  и  $\Delta\bar{V}^0(\text{Cl}^-)$  при переходе от воды к раствору мочевины. Оказалось, что для иона  $\text{Na}^+$  имеет место минимум, а для  $\text{Cl}^-$  — максимум при содержании мочевины 5 вес.%. При концентрации мочевины более 10 вес.% парциальный объем иона  $\text{Cl}^-$  — величина постоянная. Авторы [1] высказывают мнение, что шкала  $\text{Ph}_4\text{As}^+ - \text{BPh}_4^-$  является в лучшем случае спорной.

Цель настоящего исследования — провести анализ объемных характеристик ряда электролитов в водном растворе мочевины, получить аналитические зависимости парциальных объемов от концентрации мочевины, определить характеристики ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и найти их гидратные числа.

Внимательный анализ данных [1] привел нас к уравнению

$$\bar{V}^0(\text{NaCl}) = 16,58 + (11,73 \pm 0,07)w^{0,9}, \quad s_f = 0,03 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (1)$$

где  $w$  — весовая доля мочевины в растворе.

Соотношение (1) является более точным, чем уравнение [2] линейной зависимости  $\bar{V}^0(m_U^{0,5})$ , где  $m_U$  — моляльность мочевины. Важно, что новое соотношение включает точку для воды.

\* E-mail: korolev@isuct.ru

\*\* Температура здесь и далее стандартная 298,15 К.

Наибольшая концентрация мочевины в растворах, исследованных в [1], составляла 30 вес.%, чему соответствует примерно  $7m$  раствор\*. В работе [5] определены изменения кажущихся объемов  $\Delta\phi$  при переносе NaCl из воды в  $3m$  ( $\Delta\phi = 2,05 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) и  $13m$  ( $\Delta\phi = 5,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) растворы мочевины при моляльности соли 0,1 моль/кг растворителя. Напомним, что уравнение (1) получено для стандартных характеристик. Прежде чем сопоставить данные [1] и [5], последние нужно привести к стандартному состоянию. Эта задача была решена следующим образом.

Уравнение [6, 7] для кажущегося объема  $\phi$  электролита, записанное в шкале моляльности [1, 8], имеет вид

$$\phi = \phi^0 + A_v m^{0,5} + B_v m, \quad (2)$$

где  $A_v$  — теоретический предельный наклон;  $B_v$  — эмпирический параметр.

Авторы [1] принимали  $A_v$  не зависящим от концентрации мочевины и равным  $A_v$  в воде. Следовательно, искомая поправка определяется третьим слагаемым в (2). Мы провели подгонку данных [1] по уравнению (2) при  $A_v = 1,865$  [8] и получили набор значений  $B_v$  для концентраций мочевины 0, 5, 10, 20 и 30 вес.%. Далее было получено уравнение

$$B_v = 0,04 \pm 0,01 - (2,65 \pm 0,06)w^{0,9}, \quad s_f = 0,02. \quad (3)$$

С учетом поправок (уравнение (3)) стандартные парциальные объемы NaCl в  $3m$  и  $13m$  растворах мочевины составили из данных [1] и [5]:  $16,58 + 2,05 + 0,04 = 18,67$  и  $16,58 + 5,2 + 0,12 = 21,9 \text{ см}^3/\text{моль}$  соответственно. Далее для имеющегося набора данных получено следующее уравнение:

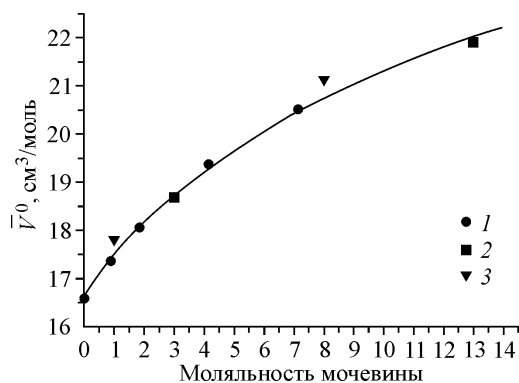
$$\bar{V}^0(\text{NaCl}) = 16,63 \pm 0,05 + (11,3 \pm 0,2)w^{0,9}, \quad s_f = 0,08 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (4)$$

Зависимость (4) показана на рисунке как функция моляльности мочевины в сопоставлении с экспериментальными данными [1, 5, 9]\*\*. Видно, что  $\bar{V}^0(\text{NaCl})$ , полученные в [9] для  $1m$  и  $8m$  растворов мочевины, согласуются с полученной нами зависимостью, хотя соответствующие им точки расположены несколько выше.

В работе [1] определены также стандартные парциальные объемы NaBPh<sub>4</sub> и Ph<sub>4</sub>AsCl. Для этих солей нами получены уравнения:

$$\bar{V}^0(\text{NaBPh}_4) = 276,27 + (17,5 \pm 0,6)w^{0,9}, \quad s_f = 0,24 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (5)$$

$$\bar{V}^0(\text{Ph}_4\text{AsCl}) = 317,1 \pm 0,3 + (6,4 \pm 1,4)w^{0,9}, \quad s_f = 0,3 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (6)$$



Найденный в [1] стандартный парциальный объем Ph<sub>4</sub>AsCl в воде  $314,9 \text{ см}^3/\text{моль}$  заметно ниже, чем принятое в литературе значение  $318,5 \text{ см}^3/\text{моль}$  [10]. Константа в уравнении (6) согласуется с ним удовлетворительно.

Второе слагаемое в уравнениях (4)—(6) равно изменению парциального объема при переносе солей

Парциальные молярные объемы NaCl в водном растворе мочевины.

1 — данные [1], 2 — наш расчет из данных [5], 3 — данные [9], линия — уравнение (4)

\* Концентрация насыщенного раствора составляет (вес.%): 54,4 (расчет по уравнению [3]), 54,8 [4]; среднее значение 54,6 ( $20m$  раствор).

\*\* В [1] измерения проведены при моляльности соли до 0,6 моль/кг растворителя, а в работе [5] только при  $m = 0,1$ . С учетом (2)—(4) и  $A_v = 1,865$  получаем:  $\phi(\text{см}^3/\text{моль}) = 16,63 + 11,3w^{0,9} + 1,865m^{0,5} + (0,04 - 2,65w^{0,9})m$ . Это уравнение позволяет рассчитать  $\phi$  для более концентрированных растворов и, зная плотность водного раствора мочевины [1], найти плотность тройной системы вода—мочевина—NaCl в зависимости от содержания мочевины ( $w$ ) и концентрации соли ( $m$ ).

из воды в водный раствор мочевины. Представляет интерес рассмотреть насыщенный раствор (saturated aqueous urea, SAU). Значение  $\bar{V}^0$  при  $w = 1$  можно отождествить с парциальным объемом соли в гипотетическом переохлажденном расплаве мочевины (melted urea, MU)\*. Для целей сравнения мы выбрали растворители, ассоциированные Н-связями (табл. 1).

Добавки мочевины к воде весьма эффективно увеличивают парциальные объемы NaCl и NaBPh<sub>4</sub>. Например, значение парциального объема NaCl в этиленгликоле достигается при  $m_U \approx 9$ , в формамиде при  $m_U \approx 10$ , в N-метилформамиде при  $m_U \approx 15$ . Определенный интерес представляют данные для MU, если иметь в виду, что мочевина имеет сравнительно небольшой размер молекул, но много реакционных центров.

Наклон в уравнениях (4)—(6) характеризует изменение парциального объема соли  $\Delta\bar{V}^0$  при изменении концентрации мочевины. Считают [8, 16, 17], что взаимодействие двух гидрофильных частиц должно сопровождаться увеличением объема  $\Delta\bar{V}^0 > 0$  за счет вытеснения воды из гидратных оболочек в более структурированную зону. Взаимодействие двух гидрофобных частиц или гидрофобной и гидрофильной приводит к одинаковому эффекту — уменьшению объема  $\Delta\bar{V}^0 < 0$  за счет сокращения области гидрофобной гидратации, где вода более структурирована. С этой точки зрения понятно, почему наклон для Ph<sub>4</sub>AsCl (уравнение (6)) меньше, чем в случае NaCl (уравнение (4)). Однако соль с гидрофобным (?) анионом NaBPh<sub>4</sub> имеет наклон намного больший (уравнение (5)), чем соль с гидрофильным анионом NaCl. Более того, по правилу аддитивности можно рассчитать наклон для Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub>. Он равен  $17,5 + 6,4 - 11,3 = 12,6 > 11,3(\text{NaCl})$ . Напрашивается вывод, что ион BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> ведет себя как очень гидрофильный. Нельзя сказать, что такое заключение сделано впервые. Еще в работе [18] на основе энтальпийных характеристик ионов в ассоциированных Н-связями растворителях нами был сделан вывод о "довольно сильном специфическом взаимодействии" BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> с растворителями Н-донорами. Ниже будет показано, что шкала Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup>—BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> приводит к сомнительным величинам гидратного числа Cl<sup>-</sup>.

Для парциального объема иона в водном растворе  $\bar{V}_W^0$  можно записать [19—21]

$$\bar{V}_W^0 = V_i + n_h(V_h - V_b), \quad (7)$$

где  $V_i$  — объем (эффективный) иона в растворе;  $n_h$  — гидратное число;  $V_h$  — молярный объем воды в гидратной оболочке иона;  $V_b$  — молярный объем воды вне гидратной оболочки (in bulk). Мы воспользовались в расчетах данными [19]:  $V_i(\text{Na}^+) = 5$  и  $V_i(\text{Cl}^-) = 25,3$  см<sup>3</sup>/моль. Отметим, что соответствующие этим объемам радиусы ионов больше кристаллографических.

\* Данные [11] для кажущегося объема  $\phi$  мочевины в водном растворе ( $w = 0,02 - 0,5$ ) с очень высокой точностью воспроизводятся уравнением, аналогичным (1):  $\phi = 44,195 \pm 0,002 + (2,074 \pm 0,007)w^{0,9}$ ,  $s_f = 0,008$  см<sup>3</sup>/моль. Уравнение, предложенное ранее [12], имеет более высокую погрешность. Для насыщенного раствора ( $w = 0,546$ ) получаем  $\phi = 45,4$  см<sup>3</sup>/моль, что совпадает с молярным объемом кристаллической мочевины  $45,5$  см<sup>3</sup>/моль [3, 12]. Для  $w = 1$  получаем  $\phi = 46,3$  см<sup>3</sup>/моль, что можно приписать объему расплава. Увеличение объема при плавлении  $46,3 - 45,5 = 0,8$  см<sup>3</sup>/моль ( $\approx 2\%$ ).

Т а б л и ц а 1

Изменения парциального объема (см<sup>3</sup>/моль) при переносе солей из воды в этиленгликоль, формамид, N-метилформамид, насыщенный водный раствор мочевины, расплав мочевины и N-метилпропионамид (по данным [10, 13, 14] и настоящего исследования)

Соль	EG	F	NMF	SAU	MU	NMP
NaCl	4,3	4,7	5,8	6,6	11,3	14,1
NaBPh <sub>4</sub>	3,9	12,7	4,6	10,2	17,5	—
Ph <sub>4</sub> AsCl	-3,1	7,5	—	3,7	6,4	—
Ph <sub>4</sub> As BPh <sub>4</sub>	-3,5	15,5	—	7,3	12,6	—

Примечание. Молярные объемы (см<sup>3</sup>/моль, данные [15]): 55,9 (EG), 39,9 (F), 59,1 (NMF), 93,6 (NMP); кажущиеся объемы (см<sup>3</sup>/моль): 45,4 (SAU), 46,3 (MU).

Далее нужно было определиться с характеристиками интересующих нас ионов в водном растворе. После некоторых колебаний была выбрана шкала  $\bar{V}_W^0(\text{K}^+) = \bar{V}_W^0(\text{F}^-)$ , предложенная в работе [ 22 ]. Эта шкала приводит к  $\bar{V}_W^0(\text{H}^+) = -5,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Указанная величина представляется разумным компромиссом между  $\bar{V}_W^0(\text{H}^+) = -4,7 \text{ см}^3/\text{моль}$  (на основе этого значения получены "абсолютные", "отобранные", "лучшие" значения парциальных объемов отдельных ионов в водном растворе [ 23 ]) и  $\bar{V}_W^0(\text{H}^+) = -5,5 \text{ см}^3/\text{моль}$  (этому значению соответствуют характеристики ионов, приведенные в [ 10 ]). Таким образом, для водного раствора  $\bar{V}_W^0(\text{H}^+) = -5,1$ ,  $\bar{V}_W^0(\text{Na}^+) = -6,3$ ,  $\bar{V}_W^0(\text{Cl}^-) = 22,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Следующий шаг — нахождение характеристики переноса отдельного иона. В шкале  $\text{Ph}_4\text{As}^+ - \text{BPh}_4^-$  получено значение наклона для этих ионов  $(17,5 + 6,4 - 11,3)/2 = 6,3$ . Тогда для  $\bar{V}^0(\text{Cl}^-)$  в водном растворе мочевины получаем (см. уравнение (6))

$$\bar{V}^0(\text{Cl}^-) = 22,9 + 0,1w^{0,9}. \quad (8)$$

Перепишем уравнение (7) применительно к состоянию иона в водном растворе мочевины

$$\bar{V}^0 = V_i + n_h(V_h - \bar{V}_W), \quad (9)$$

где  $\bar{V}_W$  можно принять равным парциальному объему воды в системе вода—мочевина [ 5 ] и рассчитать по соотношению [ 12 ]

$$\bar{V}_W = 18,07 - 2,786m_U^{1,5}/1000. \quad (10)$$

С учетом (8) и (9) для иона  $\text{Cl}^-$  можно записать

$$22,9 + 0,1w^{0,9} = 25,3 + n_h(V_h - \bar{V}_W). \quad (11)$$

Левая часть соотношения (11) практически не зависит от концентрации мочевины;  $V_h$  — величина постоянная, она определяется по уравнению (7) для конкретного гидратного числа иона. Несложно убедиться, что гидратное число иона  $\text{Cl}^-$  в соответствии с (11) будет увеличиваться с ростом концентрации мочевины, что трудно объяснить. Шкала  $\text{Ph}_4\text{As}^+ - \text{BPh}_4^-$  приводит в этом случае к сомнительному результату.

В другом варианте на основе данных [ 5 ] для характеристики переноса ионов была использована шкала  $\text{K}^+ - \text{F}^-$ . В результате получены уравнения

$$\bar{V}^0(\text{Cl}^-) = 22,9 + 5,2w^{0,9}, \quad (12)$$

$$22,9 + 5,2w^{0,9} = 25,3 + n_h(V_h - \bar{V}_W). \quad (13)$$

Гидратное число иона  $\text{Cl}^-$  в воде равно 2,0 [ 20 ], 1,7 [ 21 ] и 2 (среднее по данным разных методов [ 24 ]). Мы приняли  $n_h(\text{Cl}^-) = 2$  и провели расчет по (13). Оказалось, что с увеличением концентрации мочевины гидратное число иона  $\text{Cl}^-$  быстро уменьшается, становится равным нулю при  $w = 0,424$  (12,3*m*) и далее принимает отрицательные значения. Результат сомнительный.

Таким образом, мы имеем дело с двумя в известном смысле предельными (нереалистичными) сценариями. В одном гидратное число иона  $\text{Cl}^-$  увеличивается с ростом концентрации мочевины, в другом оно (аномально) быстро уменьшается. Истина находится где-то посередине, что и было учтено в уравнениях\*

$$\bar{V}^0(\text{Na}^+) = -6,3 + 8,7w^{0,9} = 5 + n_h(V_h - \bar{V}_W), \quad (14)$$

$$\bar{V}^0(\text{Cl}^-) = 22,9 + 2,6w^{0,9} = 25,3 + n_h(V_h - \bar{V}_W). \quad (15)$$

\* Интересно отметить, что из уравнения (15) при  $w = 1$  получаем  $\bar{V}^0(\text{Cl}^-) = 22,9 + 2,6 = 25,5 \approx 25,3 = V_i$ . Следует также сказать, что наши зависимости парциальных объемов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  от концентрации мочевины в отличие от [ 1 ] являются монотонными.

Т а б л и ц а 2

Гидратные числа ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в водном растворе мочевины

$m_{\text{U}}$	0	1	2	3	5	10	15	20
$n_{\text{h}}(\text{Na}^+)$	4	3,76	3,60	3,44	3,21	2,81	2,57	2,42
$n_{\text{h}}(\text{Cl}^-)$	2	1,83	1,72	1,62	1,45	1,19	1,03	0,94
$n_{\text{h}}(\text{Na}^+)/n_{\text{h}}(\text{Cl}^-)$	2	2,05	2,09	2,12	2,21	2,36	2,49	2,57

Согласно литературным данным гидратное число  $\text{Na}^+$  в воде равно 3,7 [20], 3,2 [21], 4 (из диэлектрических данных [24]). Мы приняли  $n_{\text{h}}(\text{Na}^+) = 4$ , для иона  $\text{Cl}^-$   $n_{\text{h}} = 2$ . Результаты расчета приведены в табл. 2 для разных моляльностей мочевины. В таблице дано также отношение гидратных чисел ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Хотя "обезвоживание" оболочек (абсолютное) с ростом концентрации мочевины более выражено в случае  $\text{Na}^+$ , относительное "обезвоживание", которое отражает отношение  $n_{\text{h}}(\text{Na}^+)/n_{\text{h}}(\text{Cl}^-)$ , более выражено в случае  $\text{Cl}^-$ , т.е. ион  $\text{Na}^+$  относительно прочнее удерживает воду.

В работе [20] найдено, что при повышении температуры от 298 до 318 К гидратное число  $\text{Na}^+$  в водном растворе уменьшается от 3,7 до 3,2, а иона  $\text{Cl}^-$  от 2 до 1,7. Какая концентрация мочевины способна вызвать аналогичные изменения? Мы провели соответствующие расчеты по уравнениям (14) и (15). Оказалось, что для иона  $\text{Na}^+$  концентрация равна  $3m$ , а для иона  $\text{Cl}^-$   $2m$ . Таким образом, одинаковому повышению температуры соответствует разная (для катиона и аниона) концентрация мочевины. Понятно, что одинаковой концентрации мочевины будет соответствовать разное повышение температуры (меньшее в случае  $\text{Na}^+$ ).

Во многих работах исследователи приходят к заключению, что мочевина действует на структуру воды в том же направлении, что и повышение температуры. Изменения гидратных чисел ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в водном растворе мочевины поддерживают эту точку зрения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hakin A.W., Beswick C.L., Duke M.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1996. – **92**. – P. 207 – 214.
2. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 101 – 109.
3. Jakly Gy., Van Hook W.A. // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**. – P. 3480 – 3493.
4. Egan E.P., Luff B.B. // J. Chem. Eng. Data. – 1966. – **11**. – P. 192 – 194.
5. Desrosiers N., Perron G., Mathieson J.G. et al. // J. Sol. Chem. – 1974. – **3**. – P. 789 – 806.
6. Redlich O., Rosenfeld P. // Z. Electrochem. – 1931. – **37**. – S. 705 – 711.
7. Redlich O., Rosenfeld P. // Z. Phys. Chem. A. – 1931. – **155**. – S. 65 – 74.
8. Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E. // Canad. J. Chem. – 1976. – **54**. – P. 2164 – 2183.
9. Welles H.L., Lindstrom R.E. // J. Sol. Chem. – 1976. – **5**. – P. 155 – 162.
10. Marcus Y., Hefter G., Pang T.-S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – **90**. – P. 1899 – 1903.
11. Gucker F.T. Jr., Gage F.W., Moser C.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – **60**. – P. 2582 – 2588.
12. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 696 – 706.
13. Chen T., Hefter G., Buchner R., Senanyake G. // J. Sol. Chem. – 1998. – **27**. – P. 1067 – 1096.
14. Millero F.J. // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**. – P. 3209 – 3214.
15. Marcus Y. Ion Solvation. – N. Y.: Wiley, 1985.
16. Desnoyers J.E., Arel M., Perron G., Jolicoeur C. // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**. – P. 3346 – 3351.
17. Mishra A.K., Prasad K.P., Ahluwalia J.C. // Biopolymers. – 1983. – **22**. – P. 2397 – 2409.
18. Королев В.П. // Журн. общей химии. – 1995. – **65**. – С. 12 – 17.
19. Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E. // Z. Phys. Chem. – Leipzig. – 1965. – **230**. – S. 157 – 178.
20. Millero F.J., Ward G.K., Lepple F.K., Hoff E.V. // J. Phys. Chem. – 1974. – **78**. – P. 1636 – 1643.
21. Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 18541 – 18549.
22. Wirth H.E. // J. Mar. Res. – 1940. – **3**. – P. 230 – 247.
23. Conway B.E. // J. Sol. Chem. – 1978. – **7**. – P. 721 – 770.
24. Hindman J.C. // J. Chem. Phys. – 1962. – **16**. – P. 1000 – 1015.