

УДК 541.49

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И НИКЕЛЯ В МЕТАНОЛЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25-55°C

© 2005 Н. А. Отрошко, О. Н. Калугин

Выполнено исследование вязкости растворов CaCl_2 и NiCl_2 в метаноле в интервале концентраций 0.01–0.1 моль/дм³ при 25, 35, 40, 45 и 55°C. Предложена новая методика обработки экспериментальных вискозиметрических данных, основанная на использовании модифицированного уравнения Джонса-Дола с учетом ионной ассоциации по первой ступени. Впервые определены коэффициенты B_i уравнения Джонса – Дола для ионов Ni^{2+} , Ca^{2+} , NiCl^+ и CaCl^+ в метаноле. С использованием теории диэлектрического трения рассчитаны и обсуждены структурные вклады в коэффициент B_i двухзарядных катионов.

Комплексное изучение неводных растворов солей многозарядных катионов невозможно без исследования структурно - динамических характеристик ионной сольватации, поскольку они во многом определяют макроскопические свойства растворов данного типа. Вязкость, как коллективное динамическое свойство, чрезвычайно чувствительна к характеру специфических взаимодействий в электролитном растворе и поэтому с успехом может быть использована для исследования особенностей ионной сольватации в растворах. В этом отношении значительный интерес представляет коэффициент B уравнения Джонса-Дола [1, 2]

$$\eta_r = 1 + A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c, \quad (1)$$

где η_r и c – относительная вязкость электролитного раствора и молярная концентрация растворенного вещества, соответственно, A и B – параметры уравнения.

На основании изучения зависимости вязкости от концентрации, а также сравнения ее с концентрационными зависимостями других свойств растворов электролитов было показано [1], что ионный коэффициент B зависит от формы и размеров растворенного иона, ориентационного взаимодействия иона с окружающими его дипольными молекулами и изменения структуры растворителя. Другими словами, коэффициент B является интегральной характеристикой, отражающей всю сумму изменений, вызванных в растворителе при появлении в нем растворенной частицы. Следовательно, коэффициент B можно рассматривать как количественную структурно-динамическую характеристику явления сольватации в растворах электролитов.

В настоящей работе представлены результаты вискозиметрического исследования растворов CaCl_2 и NiCl_2 в метаноле в интервале концентраций 0.01–0.1 моль/дм³ при 25, 35, 40, 45 и 55 °С. Особое внимание уделено процедуре обработки экспериментальных данных и интерпретации полученных коэффициентов B двухзарядных катионов.

Экспериментальная часть

Очистка метанола и получение безводного хлорида никеля производили по ранее описанной методике [3].

Для получения безводного CaCl_2 шестикратно перекристаллизованный кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ прокаливали в кварцевой лодочке в токе сухого HCl (для предотвращения гидролиза) в течении трех часов при постепенном повышении температуры от 33°C до 220°C. Проверку полноты осушения производили титрованием водного раствора полученной соли раствором ЭДТА по стандартной методике [4].

Растворы для измерения вязкости готовили гравиметрическим методом.

Измерение вязкости растворов проводили по методике [2] с использованием вискозиметра Уббелюде специальной конструкции. Вискозиметры калибровали по трижды дистиллированной воде и тщательно очищенным и осушенным ацетонитрилу и бензолу. Термостатирование осуществляли в термостатах специальной конструкции [5] с точностью не хуже ± 0.01 °С.

Необходимые для пересчета кинематической вязкости (ν) в динамическую ($\eta = \nu \cdot d$) значения плотности растворов (d) были определены экспериментально с использованием вибраци-

онного плотномера ВИП-2. Экспериментальные значения вязкости чистого растворителя (η_0) и относительной вязкости растворов ($\eta_r = \eta/\eta_0$) представлены в таблице 1.

Обработка экспериментальных данных

Для обработки экспериментальных вискозиметрических данных была использована программа VISUN21 (авторы О. Н. Калугин). В программе реализован многомерный нелинейный метод минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{k=1}^N \left(\eta_{r,k}^{exp} - \eta_{r,k}^{theor}(\mathbf{X}) \right)^2 \Rightarrow \min \quad (2)$$

экспериментальных значений относительной динамической вязкости $\eta_{r,k}^{exp}$ от теоретически рассчитанных $\eta_{r,k}^{theor}(\mathbf{X})$ для каждой k -ой экспериментальной точки (концентрации) по заданному вектору искомых параметров \mathbf{X} . В качестве теоретической зависимости относительной динамической вязкости от концентрации использовали модифицированное уравнение Джонса-Дола с учетом ионной ассоциации по первой ступени [6]

$$\eta_r^{theor}(\mathbf{X}) = 1 + A' \cdot \sqrt{I} + B(Kt^{2+}) \cdot c(Kt^{2+}) + B(An^-) \cdot c(An^-) + B(KtAn^+) \cdot c(KtAn^+), \quad (3)$$

где $c(Kt^{2+})$, $c(An^-)$, $c(KtAn^+)$ – молярные равновесные концентрации катиона, аниона и ионной пары соответственно, $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s z_i^2 c_i$ – ионная сила раствора, s – количество заряженных частиц в растворе. Уравнение (3) предполагает, что в растворе устанавливается равновесие с образованием только ионных пар



Ионная ассоциация с образованием более сложных ионных агрегатов, как показали нейтронографические [7] и кондуктометрические исследования [8] растворов хлорида никеля в метаноле, мало вероятна. С учетом того, что ион кальция, в отличие от иона никеля, относится к s-элементам, и, следовательно, обладает меньшим сродством к галогенид-ионам, предположение об отсутствии в растворах хлорида кальция ионных ассоциатов типа $[CaCl_2]^0$ представляется еще более справедливым.

Для определения равновесного состава электролита была использована совокупность следующих уравнений в канонической форме [9]: выражение для материального баланса

$$c_j^{st} = \sum_{i=1}^m \nu_{ij} c_i, \text{ закона действующих масс } K_{Ai} = c_i y_i \prod_{j=1}^q a_j^{-\nu_{ij}} \text{ и индивидуальных коэффициентов}$$

активности ионов $\ln y_i = -\frac{1}{2} \kappa l / (1 + R \kappa)$. Здесь $\kappa^2 = 8 \pi N_A e^2 I / (1000 \cdot 4 \pi \epsilon_0 \epsilon k_B T)$,

$l = e^2 / (4 \pi \epsilon_0 \epsilon k_B T)$, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя при температуре T ,

c^{st} – стехиометрическая концентрация электролита, ν_{ij} – стехиометрические коэффициенты, m

и q – общее количество сортов частиц в растворе и количество так называемых базисных частиц, K_{Ai} – константа образования i -ой частицы, R – параметр наибольшего сближения ионов.

Таким образом, вектор \mathbf{X} в наиболее общем случае содержит шесть искомых параметров

$$\mathbf{X} = \left\{ A', B(Kt^{2+}), B(Cl^-), B(KtCl^+), R, K_{A1} \right\}. \quad (4)$$

Для уменьшения количества одновременно определяемых параметров и повышения сходимости процедуры оптимизации значения R и K_{A1} были взяты из результатов обработки собственных кондуктометрических данных [8]¹.

Следует подчеркнуть, что принципиальная возможность совместного определения ионных коэффициентов B для частиц Kt^{2+} , Cl^- и $KtCl^+$ с использованием нелинейного МНК по вискозиметрическим данным обусловлена а) отличием равновесных концентраций частиц c_i от сте-

¹ Данные по электропроводности хлорида кальция в метаноле готовятся к печати.

хиометрической концентрации c^{st} электролита, б) различным изменением равновесных концентраций каждой из частиц с изменением стехиометрической концентрации электролита благодаря существованию равновесия (I) в растворе. Рисунок 1 демонстрирует характер изменения равновесных концентраций Ca^{2+} , Cl^- и $CaCl^+$ с ростом стехиометрической концентрации $CaCl_2$ в метаноле при 25 °С.

Коэффициент A уравнения Джонса - Дола может быть рассчитан по теории Фалькенгагена-Вернона [10] по известным значениям предельных молярных проводимостей отдельных ионов λ_i^0 по уравнениям (5) и (6):

$$A = \frac{1.45689}{\eta_0 \sqrt{D_0 T}} \sqrt{\frac{v_1 |z_1|}{|z_1| + |z_2|}} \frac{1}{\lambda_1^0 \cdot \lambda_2^0} \cdot \varphi, \quad (5)$$

$$\varphi = \frac{\lambda_1^0 z_2^2 + \lambda_2^0 z_1^2}{4} - \frac{(|z_2| \lambda_1^0 - |z_1| \lambda_2^0)^2}{\left[\sqrt{\lambda_1^0 + \lambda_2^0} + \sqrt{|z_2| \lambda_1^0 + |z_1| \lambda_2^0} \sqrt{\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|}} \right]^2} \quad (6)$$

Таблица 1. Экспериментальные значения вязкости растворителя и относительной вязкости 2-1 электролитов в метаноле

25°С, $\eta_0 = 0.5461$ мПа·с		35°С, $\eta_0 = 0.4772$ мПа·с		40°С, $\eta_0 = 0.4466$ мПа·с		45°С, $\eta_0 = 0.4197$ мПа·с		55°С, $\eta_0 = 0.3704$ мПа·с	
$c \cdot 10^2$, моль/дм ³	η_r	$c \cdot 10^2$, моль/дм ³	η_r	$c \cdot 10^2$, моль/дм ³	η_r	$c \cdot 10^2$, моль/дм ³	η_r	$c \cdot 10^2$, моль/дм ³	η_r
CaCl ₂ в метаноле									
4.8376	1.0790	4.7801	1.0683	4.7558	1.0693	4.7244	1.0620	4.6678	1.0568
5.4433	1.0859	5.3786	1.0771	5.3512	1.0781	5.3160	1.0704	5.2523	1.0643
5.9522	1.0905	5.8815	1.0817	5.8515	1.0824	5.8129	1.0746	5.7433	1.0684
6.4375	1.0983	6.3611	1.0891	6.3286	1.0895	6.2869	1.0813	6.2117	1.0744
6.9121	1.1076	6.8300	1.0976	6.7951	1.0978	6.7504	1.0894	6.6696	1.0818
7.4758	1.1159	7.3870	1.1054	7.3493	1.1054	7.3009	1.0964	7.2135	1.0882
8.3666	1.1299	8.2672	1.1184	8.2251	1.1181	8.1709	1.1086	8.0731	1.0998
9.0051	1.1407	8.8981	1.1323	8.8528	1.1275	8.7944	1.1176	8.6892	1.1078
9.4702	1.1483	9.3577	1.1355	9.3100	1.1344	9.2487*	1.1166	9.1380	1.1140
9.8867	1.1548	9.7692	1.1415	9.7194	1.1404	9.6554	1.1301	9.5398	1.1195
10.383	1.1622	10.259	1.1485	10.207	1.1469	10.140	1.1362	10.018	1.1248
NiCl ₂ в метаноле									
1.5699	1.0282	1.5513	1.0265	1.5435	1.0258	1.5333	1.0238	1.5150	1.0250
2.1517	1.0365	2.1261	1.0347	2.1155	1.0337	2.1015	1.0313	2.0765	1.0328
2.2606	1.0383	2.2337	1.0360	2.2225	1.0349	2.2079	1.0331	2.1816	1.0335
2.6694	1.0442	2.6377	1.0415	2.6246	1.0404	2.6072	1.0378	2.5763	1.0392
3.1194	1.0546	3.0823	1.0512	3.0670	1.0498	3.0468	1.0468	3.0107	1.0470
3.8204	1.0627	3.7750	1.0586	3.7564	1.0570	3.7316	1.0537	3.6874	1.0535
4.4413	1.0777	4.3885	1.0724	4.3670	1.0709	4.3381	1.0666	4.2869	1.0652
4.7468*	1.0808	4.6903	1.0752	4.6674	1.0730	4.6365	1.0702	4.5819	1.0679
5.4879	1.0879	5.4226	1.0821	5.3962	1.0798	5.3606	1.0758	5.2975	1.0739
5.6747	1.0943	5.6071	1.0883	5.5799	1.0856	5.5430	1.0816	5.4779	1.0789
6.1196	1.1055	6.0467	1.0984	6.0175	1.0954	5.9777	1.0905	5.9075	1.0879
6.7703	1.1108	6.6896	1.1034	6.6575	1.1006	6.6134	1.0958	6.5360	1.0927
7.3696	1.1241	7.2818	1.1156	7.2469	1.1123	7.1990	1.1067	7.1148	1.1028

* Звездочками обозначены экспериментальные точки, которые не учитывали при математической обработке данных.

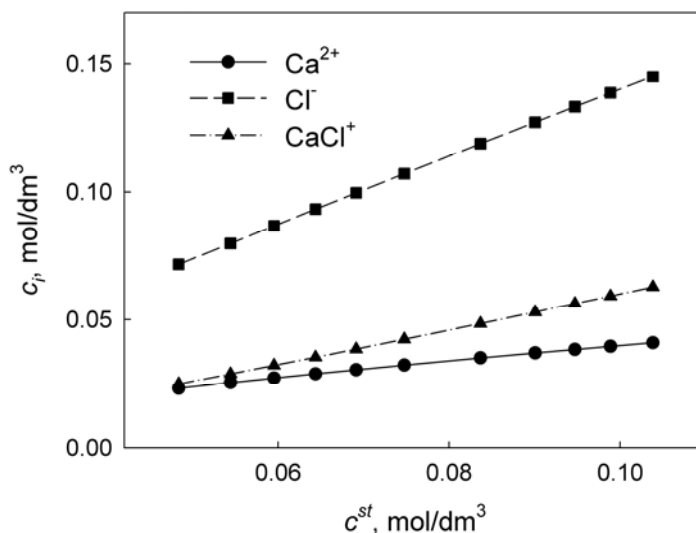


Рис. 1. Зависимость равновесных концентраций частиц электролита от стехиометрической концентрации CaCl₂ в метаноле при 25 °С.

Теоретическое значение коэффициента A для хлорида никеля в метаноле при 25 °С, рассчитанное по уравнениям (5) и (6), составляет $0.0236 \text{ дм}^{3/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$. Значение коэффициента A^{exp} , определенное с использованием МНК по классическому уравнению Джонса - Дола

$$\left(\eta_r^{exp} - 1\right) / c^{1/2} = A^{exp} + B \cdot c^{1/2} \quad (7)$$

в предположении полной диссоциации электролита ($c(\text{NiCl}^+) = 0$), составляет $0.0367 \pm 0.023 \text{ дм}^{3/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$. Для определения A^{exp} по ур. (7) были использованы только первые 6 точек в разбавленной области концентраций электролита ($0.015\text{-}0.044 \text{ моль/дм}^3$, табл. 1). Сопоставление теоретического и экспериментального значений коэффициента A показывает, что это величины одного порядка и, таким образом, свидетельствует о принципиальной применимости уравнения Джонса-Дола для описания концентрационной зависимости вязкости исследуемых систем. В то же время, попытка использовать теоретические значения коэффициента A привела к неразумным значениям определяемых коэффициентов B_i . Последнее связано, по-видимому, с наличием в растворе, помимо простых ионов Kt^{2+} и Cl^- , третьей заряженной частицы KtCl^+ , наличие которой не может быть учтено в рамках оригинального уравнения Джонса-Дола [9]. По этой причине для окончательных вычислений нами были использованы коэффициенты A' , определенные по ур. (3) с учетом всего набора экспериментальных данных.

Предварительные расчеты с использованием различных приближений для вектора искомых параметров \mathbf{X} выявили следующие закономерности.

(1). Оптимальное значение коэффициента $B(\text{Kt}^{2+})$ сильно зависит от начального приближения для вектора искомых параметров и оказывает значительное влияние на величину $B(\text{Cl}^-)$, хотя вклад слагаемого $B(\text{Kt}^{2+}) \cdot c(\text{Kt}^{2+})$ в величину $\eta_{r,k}^{theor}(\mathbf{X})$ (ур.(3)) невелик из-за низкой концентрации катионов металла по сравнению с концентрацией хлорид-ионов и ионных пар KtCl^+ .

(2). Суммарная величина $B_{sum} = B(\text{Kt}^{2+}) + 2B(\text{Cl}^-)$ практически не зависит от начальных приближений искомых параметров.

(3). Значения $B(\text{KtCl}^+)$ и дисперсии аппроксимации $\sigma_{\eta_r} = \sqrt{Q/(N-L)}$, (где L – число искомых параметров) малочувствительны к начальным приближениям исходных параметров.

С учетом вышеизложенного была выработана следующая процедура обработки экспериментальных вискозиметрических данных.

В начале по всем экспериментальным точкам в предположении полной диссоциации ($c(\text{KtCl}^+) = 0$) были определены значения коэффициента A' , которые при последующей оптимизации не менялись.

Далее по результатам расчетов с различных начальных приближений определены значения B_{sum} при всех исследуемых температурах.

Затем с использованием литературного значения $B(\text{Cl}^-) = 0.22 \text{ дм}^3/\text{моль}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [11] и значения B_{sum} , по аналогии с условным числом переноса для несимметричных электролитов [7], рассчитан относительный вклад катиона в суммарный коэффициент B_{sum} как $t_B = B(\text{Kt}^{2+})/B_{sum}$. Для ионов Ca^{2+} и Ni^{2+} при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ эти величины равнялись соответственно 0.78 и 0.70.

Далее по величинам B_{sum} при температурах, отличных от $25 \text{ }^\circ\text{C}$, в предположении постоянства t_B рассчитаны величины $B(\text{Kt}^{2+})$ и $B(\text{Cl}^-)$. Полученные значения использовали затем в качестве начальных приближений для окончательной процедуры оптимизации. Во время оптимизации на первом этапе фиксировали $B(\text{Cl}^-)$ и оптимизировали только $B(\text{Kt}^{2+})$ и $B(\text{KtCl}^+)$. На втором этапе последние две величины фиксировали и оптимизировали $B(\text{Cl}^-)$. Поочередную оптимизацию повторяли до тех пор, пока разница между двумя последними значениями B_i не становилась меньше их стандартных отклонений. Окончательные результаты оптимизации представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных вискозиметрических данных по растворам CaCl_2 и NiCl_2 в метаноле. Величины коэффициентов B_i со стандартными отклонениями получены поочередной оптимизацией искомых параметров, без них – одновременной оптимизацией трех параметров, $B(\text{Kt}^{2+})$, $B(\text{Cl}^-)$ и $B(\text{KtCl}^+)$

CaCl ₂ в метаноле						
t, °C	B _i , дм ³ /моль			A', (дм ³ /моль) ^{1/2}	lgK _{A1}	R, пм
	Ca ²⁺	Cl ⁻	CaCl ⁺			
25	1.52±0.25	0.22±0.07	1.27±0.13	-0.028±0.01	2.22	793
	1.54	0.21	1.28			
35	1.15±0.38	0.17±0.1	1.40±0.18	-0.022±0.015	2.39	795
	1.16	0.16	1.40			
40	1.26±0.23	0.18±0.06	1.25±0.12	-0.011±0.009	2.44	796
	1.26	0.18	1.25			
45	1.04±0.24	0.15±0.05	1.31±0.12	-0.0210±0.0006	2.552	797
	1.04	0.14	1.32			
55	1.43±0.23	0.20±0.05	1.09±0.12	-0.044±0.008	2.69	799
	1.45	0.19	1.10			
NiCl ₂ в метаноле						
t, °C	B _i , дм ³ /моль			A', (дм ³ /моль) ^{1/2}	lgK _{A1}	R, пм
	Ni ²⁺	Cl ⁻	NiCl ⁺			
25	0.99±0.59	0.21±0.13	1.43±0.30	0.017±0.015	2.64	765
	0.61	0.40	1.24			
35	0.90±0.60	0.19±0.1	1.33±0.30	0.020±0.014	2.83	766.5
	0.89	0.20	1.33			
40	0.86±0.48	0.19±0.1	1.29±0.1	0.021±0.014	2.95	767.6
	0.87	0.18	1.30			
45	0.91±0.72	0.20±0.09	1.24±0.36	0.011±0.013	3.07	768.5
	0.88	0.22	1.22			
55	0.61±0.70	0.10±0.08	1.20±0.08	0.043±0.012	3.26	770.6
	0.60	0.10	1.19			

Для проверки полученных значений в самом конце проводили одновременную оптимизацию по всем трем величинам, $B(\text{Kt}^{2+})$, $B(\text{Cl}^-)$ и $B(\text{KtCl}^+)$. Эти величины также представлены в табл. 2 без стандартных отклонений. Как видно из данных табл. 2, результаты, полученные при одновременной оптимизации неизвестных параметров, находятся в хорошем согласии с результатами попеременной оптимизации.

Таблица 2 свидетельствует, что коэффициент B_i для хлорид-иона практически не изменяется с увеличением температуры и незначительно отличается от значения $0.22 \text{ дм}^3/\text{моль}$, полученного из данных по 1-1 электролитам [11]. Также, из табл. 2 видно, что в результате частичной компенсации заряда в ионных парах, интенсивность ион-молекулярных взаимодействий ионов с молекулярным окружением выравнивается, о чем свидетельствуют близкие значения коэффициентов $B(\text{CaCl}^+)$ и $B(\text{NiCl}^+)$ (табл. 2).

Обсуждение результатов

С точки зрения теоретического описания ионного коэффициента B_i , самой успешной на сегодняшний день является теория Ибуки-Накахара [12, 13]. Данными авторами было предложено использовать теорию диэлектрического трения Хаббарда-Онзагера для количественного расчета относительного изменения микровязкости вблизи иона. Согласно Ибуки и Накахара, ионный коэффициент B_i представляет собой сумму двух вкладов

$$B_i = B_i^{Ein} + B_i^{or}, \quad (8)$$

где B_i^{Ein} – так называемый "эйнштейновский" вклад, учитывающий эффект "исключенного объема", B_i^{or} – ориентационный вклад, соответствующий изменению микровязкости за счет ориентации диполей молекул растворителя вблизи иона в его электростатическом поле.

Эйнштейновский вклад может быть рассчитан по уравнению Эйнштейна с учетом граничных условий прилипания или скольжения

$$B_i^{Ein} = yR_i^3 \frac{N_A}{1000}, \quad y = \begin{cases} 10\pi/3, & \text{прилипание} \\ 4\pi/3, & \text{скольжение} \end{cases} \quad (9)$$

где R_i – радиус иона, N_A - число Авогадро. Первое условие соответствует процессу, при котором молекулы растворителя достаточно прочно связаны с ионом, за счет чего увеличивается эффективный ионный размер последнего. Второе граничное условие соответствует процессу свободного движения молекул растворителя вблизи поверхности иона, представляемого в виде твердого шарика. Самими авторами данной теории [12, 13] было отмечено, что в рамках континуального подхода, в котором, собственно, и рассматривается уравнение Эйнштейна, последнее условие более адекватно отражает картину явлений, происходящих в растворе в процессе вязкого течения растворителя вблизи иона.

Для ориентационного вклада в ионный коэффициент B_i^{or} Ибуки и Накахара было получено следующее выражение [12, 13]

$$B_i^{or} = R_{HO}^3 \frac{N_A}{1000} \exp \left(2.631 + \sum_{j=1}^4 a_j \left[\frac{R_i}{R_{HO}} \right]^j \right) \quad (10)$$

где R_{HO} представляет собой характеристический параметр модели - так называемый радиус Хаббарда-Онзагера

$$R_{HO} = \left[\frac{(ze)^2 (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \tau_D}{16\pi\eta_0 \varepsilon^2} \right]^{1/4}. \quad (11)$$

Здесь ε_∞ - диэлектрическая проницаемость растворителя на бесконечной частоте; z – заряд иона; e - заряд электрона; τ_D - время диэлектрической релаксации. Коэффициенты a_j полинома (10) определены Ибуки и Накахара по 50 точкам с помощью метода наименьших квадратов и приведены в таблице 3. Погрешность величин, рассчитываемых по уравнениям (9, 10) составляет 4%.

Таблица 3. Значения коэффициентов a_j для расчета коэффициент B_i^{or} по ур. (10)

j	Прилипание	Скольжение
1	$-7.206 \cdot 10^{-3}$	0.07468
2	-0.5227	-0.5910
3	0.1615	0.1819
4	-0.01736	-0.01745

Анализ применимости теории диэлектрического трения, выполненный авторами теории, показал, что теория диэлектрического трения не в состоянии адекватно описать зависимость коэффициента B_i от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры, особенно для растворителей с водородными связями. Ибуки и Накакура высказали предположение [12], что расхождение между теорией диэлектрического трения и экспериментальными данными объясняется тем, что теория диэлектрического трения не учитывает в явном виде динамику короткодействующих ион-молекулярных взаимодействий, которые оказывают значительное влияние на структуру растворителя вблизи иона, и, как следствие, на микровязкость и общую величину коэффициента B .

Однако важнейшим достижением обсуждаемой теории, по нашему мнению, является то, что она позволяет в “чистом” виде получить количественную структурно-динамическую характеристику ионной сольватации. Для этого достаточно из экспериментального значения коэффициента B_i вычесть эйнштейновский и дальнедействующий кулоновский (ориентационный ион-дипольный) вклады. Полученная величина и будет тем вкладом в коэффициент B_i , который описывает влияние иона на динамику и структуру ближайшего молекулярного окружения - B_i^{str}

$$B_i = B_i^{Ein} + B_i^{or} + B_i^{str} . \quad (12)$$

Структурный вклад обычно связывают со специфическим короткодействующим взаимодействием иона с окружающим растворителем в результате чего существенно меняется его структура, а следовательно, и микровязкость [1,2,14-17]. При этом ионы с положительным значением B_i^{str} называют структуро-укрепляющими, а с отрицательным – структуро-разрушающими.

По уравнениям (9-11) нами были рассчитаны эйнштейновский и ориентационный, а по уравнению (12) с использованием сглаженных (по уравнению прямой) экспериментальных значений B_i^{exp} - структурный вклады. Необходимые для расчетов радиусы ионов (по Гольдшмидту) были взяты из [18], свойства растворителя (ϵ , τ_D) – из работ [19, 20]. Диэлектрическую проницаемость на бесконечной частоте ϵ_∞ рассчитывали по уравнению Клаузиуса – Моссооти $P = (\epsilon_\infty - 1)M / (\epsilon_\infty + 2)d_0$, где M и d_0 – молярная масса и плотность чистого растворителя. Деформационную поляризацию P молекулы метанола рассчитывали как сумму вкладов отдельных связей $P(C-H)=1.7 \text{ см}^3$, $P(C-O-H)=4.76 \text{ см}^3$ [21, 22]. При этом принимали, что деформационная поляризация P не зависит от температуры. Зависимость параметра B_i^{str} от температуры приведена на рисунке 2.

Как видно из рис. 2, для иона Ca^{2+} параметр B_i^{str} имеет только положительные значения, а для иона Ni^{2+} - в основном положительные (за исключением $55^\circ C$). Положительные значения вклада B_i^{str} свидетельствуют об структуро-укрепляющем действии ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} на окружающий растворитель.

Для катиона Ca^{2+} параметр более положителен, чем для катиона Ni^{2+} . Таким образом, структуроукрепляющее действие Ca^{2+} выше. По-видимому, это связано с тем, что перенос электронной плотности на центральный атом в сольватокомплексе $[Ni(MeOH)_6]^{2+}$ больше, чем в сольватокомплексе $[Ca(MeOH)_6]^{2+}$, из-за особенностей электронной структуры Ni^{2+} . Вследствие этого, влияние катиона Ca^{2+} распространяется на большее количество молекул растворителя, в то время как ион Ni^{2+} , прочно связывая молекулы из первой сольватной оболочки, практически не взаимодействует с молекулами растворителя в объеме.

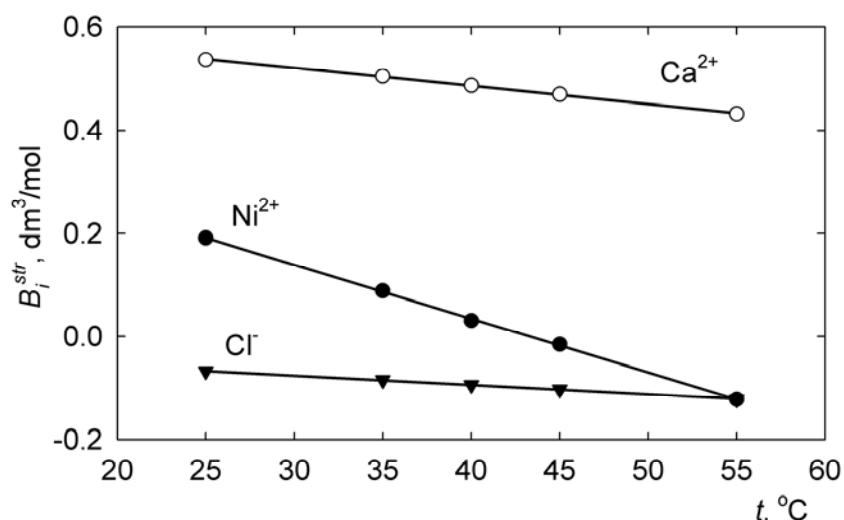


Рис. 2. Зависимость B_i^{str} от температуры для ионов Ca^{2+} , Ni^{2+} и Cl^- в метаноле.

Хотя в силу погрешностей в определении ионных коэффициентов B_i (табл. 2) (а следовательно и величин B_i^{str}) для ионов Ca^{2+} и Ni^{2+} трудно говорить о тонкостях температурной зависимости этих параметров, однако можно отметить тенденцию к уменьшению величины B_i^{str} для катионов с увеличением температуры. Последнее связано, по-видимому, с ослаблением ион-молекулярных взаимодействий в растворе вследствие возрастания трансляционной подвижности частиц при приближении к температуре кипения растворителя ($t_{кип}(MeOH)=64.6^\circ C$ [20]).

Для иона Cl^- коэффициент B_i^{str} ниже нуля во всем интервале температур и практически не меняется по величине. Отрицательные значения свидетельствуют о том, что несмотря на возможность существования водородной связи между анионом и молекулами растворителя, хлорид-ион понижает микровязкость в своем ближайшем окружении.

Литература

1. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. - М.: Мир, 1976. - 594с.
2. Kalugin O. N., Gorobetz M. A., Rebie M. N. Jalah, Vjunnik I. N., Zavgorodnij Y. N. Z. Phys. Chem. 1997. Bd.199. No. P.145-164.
3. Отрошко Н. А., Калугин О. Н., Вьюнник И.Н. Вест. Харьк. ун-та. Химия. 1997. Вып.6 (29). № 495. С.77-80.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М. Химия. 1970. 360 с.
5. Калугин О. Н., Похилько С. Н., Вьюнник И. Н. Вест. Харьк. ун-та. 1987. № 300. С.29-32.
6. Горобец М. А., Калугин О. Н., Отрошко Н. А. КУАК 2000 (Всеукраинская (с международным участием) конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения профессора Н. П. Комаря) Харьков. 2000. С.66.
7. Kalugin O. N., Aduya A. K. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. No. 1. P. 11.
8. Калугин О. Н., Отрошко Н. А., Вьюнник. Электрохимия. 2004. Т.40. № 7. С.852-859.
9. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общей химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1633-1637.
10. Falkenhagen H., Vernon E. L. Phil. Mag. 1932. V. 14. S. 7. P. 537-565.
11. Jenkins H. D. B., Marcus Y. Chem. Rev. 1995. V. 95. No. P. 2695-2794.
12. Ibuki K., Nakahara M. J. Chem. Phys. 1987. V.86. No.10. P.5734.
13. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1990. V.94. No.21. P.8370.
14. Gorski N. Z. phys. Chem. 1983. Bd.264. H. 4. S.640.
15. Prasad B.N., Singh N.P., Singh M.M. Indian. J. Chem. 1976. V.14A. No 5. P.322.
16. Domenech J., Costa J.M. An. quim. Real soc. esp. quim. 1982. V.78A. No 1. P.59.
17. Tikoo P.K., Singh R.D. Electrochim. Acta. 1981. V.26. No 8. P.1057.
18. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. - 272с.
19. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Modern Aspects of Electrochemistry. N.Y.- L.: Plenum Press. 1979. No.13. Ch.I. P.1-79.

20. Marcus Y. The properties of solvents. Wiley series in solution chemistry; V.4. Chechester, John Wiley & Sons Ltd. 1998. 239 p.
21. Левин В.В. *В сборник: Физика и физико-химия жидкостей (индивидуальные полярные жидкости)*. М.: Изд-во МГУ, 1972. С.176-190.
22. Любимов Ю.А., Набоков Д.А. *В сборнике: Исследование структуры, теплового движения и свойств жидкостей*. М.: Изд-во МГУ, 1986. С.99-120.

Поступила в редакцию 5 сентября 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. № 696. Chemical series. Issue 13(36). N. A. Otroshko, O.N. Kalugin. Viscosity of nickel chloride and calcium chloride solutions in methanol in the temperature range 25 – 55 °C.

An investigation of viscosity of CaCl_2 and NiCl_2 solutions in methanol in the concentration range 0.01–0.1 mol/dm³ at 25, 35, 40, 45 и 55°C have been performed. A new technique of viscosimetric experimental data processing was proposed. This technique is based on using modified Jones-Dole equation taking into account the ion association on the first step. For the first time the coefficients B_i of Jones-Dole equation for the ions Ni^{2+} , Ca^{2+} , NiCl^+ and CaCl^+ are determined. The structural contributions into the B_i coefficients of the double charged cations are calculated and discussed by using dielectric friction theory.