В'ЯЗКІСТЬ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ Ni(II)

В. П. Казіміров, Г. Ю. Легкобит

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра фізичної хемії, вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

(Отримано 24 вересня 1999 р.; в остаточному вигляді — 14 лютого 2000 р.)

Електропровідність і в'язкість водних розчинів сульфату, хлориду та нітрату Ni(II) досліджена в широкому концентраційному інтервалі при температурах від 273 до 305 К. Показано, що використання даних із в'язкости дає змогу значно розширити концентраційний інтервал застосування рівняння Робінсона–Стокса для опису експериментальних значень електропровідности; указано на необхідність урахування в рівнянні концентраційної залежности параметра максимального зближення йонів. Розрахунок рівноважного складу вказує на значно більший ступінь асоційованости в розчинах сульфату нікелю порівняно з хлоридними та нітратними розчинами, що зумовлює відмінності у фізико–хемічних властивостях досліджених електролітів. Аналіз йонних коефіцієнтів B_i показує, що вирішальний внесок у взаємодію розглянутих електролітів з розчинником робить йон Ni^{2+}, основний вплив якого проявляється у зміні структури води в найближчому оточенні йона. Аналогічним аналізом підтверджено, що у водних розчинах NO_3^- та Cl^- є структуроруйнівними, а SO_4^{2-} — структуровпорядкувальними йонами.

Ключові слова: хлорид, нітрат, сульфат нікелю, розчини електролітів, електропровідність, в'язкість, асоціяція, йонний коефіцієнт.

PACS number(s): 66.20.+d

I. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджено електропровідність та в'язкість водних розчинів хлориду, сульфату та нітрату Ni(II) при концентраціях від $\sim 5.5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 до ~ 3.5 моль/дм^3 для розчинів $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ і до ~ 2.3 моль/дм^3 для розчинів $NiSO_4$ в температурному інтервалі 293–305 К. Розчини готували ваговим методом з кристалогідратів солей марки "ч.д.а.", склад яких контролювали хемічним аналізом. Вимірювання електропровідности здійснювали за допомогою високоточного мосту змінного струму Р–50–30. Відносна похибка вимірювання залежала від концентрації і становила 0.34% в області низьких та 0.5% в області високих концентрацій. В'язкість досліджували з використанням капілярного віскозиметра типу Оствальда. Ці віскозиметри забезпечують вимірювання кінематичної в'язкости рідин при температурі до 373 К з точністю 0.5%. Концентраційна залежність еквівалентної електропровідности (λ) та в'язкости (η) досліджених розчинів при 298 К зображена на рис. 1, температурного коефіцієнта електропровідности ($d\lambda/dt$) — на рис. 2. При підвищенні температури спостерігається монотоне зменшення в'язкости та зростання електропровідности розчинів, однак характер кривих залишається подібним до наведених на рис. 1.

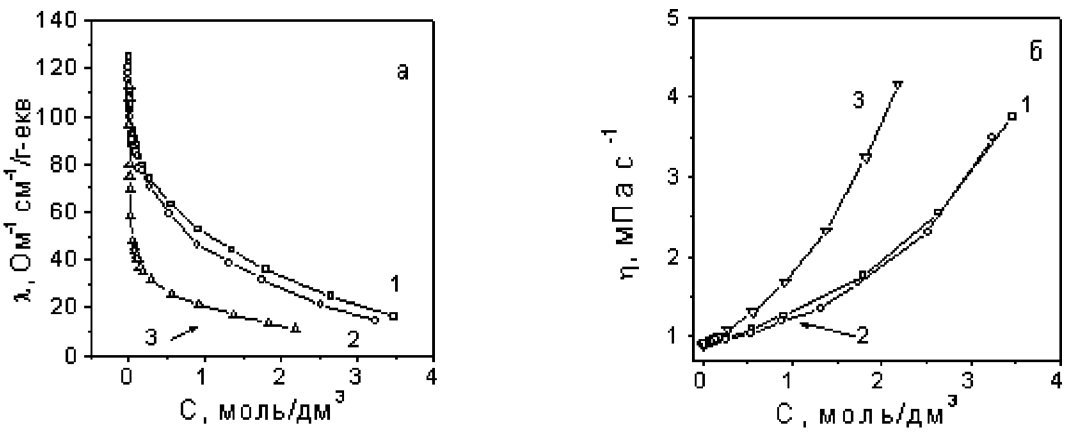

Рис. 1. Залежність еквівалентної електропровідности (а) та в'язкости (б) розчинів $NiCl_2$ — 1; $Ni(NO_3)_2$ — 2; $NiSO_4$ — 3 при 298 К.

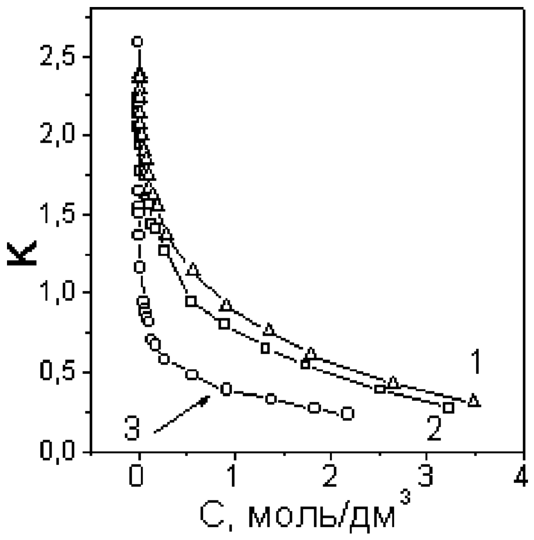

Рис. 2. Температурний коефіцієнт електропровідности розчинів $NiCl_2$ — 1; $Ni(NO_3)_2$ — 2; $NiSO_4$ — 3 при 298 K.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Отримані залежності вказують на суттєві відмінності досліджених властивостей розчинів сульфату нікелю від розчинів хлориду й нітрату нікелю, що є предметом подальшого аналізу.

Як відомо [1], на сьогодні немає достатньо строгої теорії для коректного опису електропровідности розчинів електролітів у широкій області концентрацій. Найчастіше для аналізу експериментальних даних використовують рівняння Робінсона–Стокса [1,2]:

$$\lambda = \lambda_\infty - \frac{B_1\lambda_\infty + B_2}{1+\chi a}\cdot\sqrt{c}, \qquad (1)$$

де

$$B_1 = \left[\frac{2.801\cdot 10^6\,|z_1 z_2|\cdot q\lambda_\infty}{(\varepsilon_o T)^{3/2}(1+\sqrt{q})}\right],$$

$$B_2 = \left[\frac{41.25\cdot(|z_1|+|z_2|)}{\eta_o(\varepsilon_o T)^{1/2}}\right],$$

ε_0 і η_0 — діелектрична стала та в'язкість розчинника відповідно, a — параметр максимального зближення між йонами, χ — величина, обернена до радіуса йонної атмосфери з теорії Дебая–Хюккеля, q — функція заряду й рухливості йонів при нескінченному розведенні [2], яке дає задовільні результати в області малих концентрацій.

Справді, розраховані за (1) значення (для всіх температур) збігаються з експериментальними при концентрації до ~ 0.011 моль/дм^3 для розчинів $NiCl_2$ та $Ni(NO_3)_2$. Це не дивно, оскільки початково в теорії електропровідности Онзаґера, так само, як і в теорії Дебая–Хюккеля, ігнорувалася в явному вигляді взаємодія йонів з розчинником, який розглядали як інертне середовище з певним значенням діелектричної сталої. Розширення (1) в область вищих концентрацій повинно враховувати концентраційну залежність ε_0 і η_0 розчинника, що певним чином характеризувало б взаємодію йонів з розчинником. Оскільки такі дані відсутні, то використовують скориговане на в'язкість рівняння Робінсона–Стокса шляхом помноження правої частини (1) на η_0/η, де η — в'язкість розчину. Є дані [1], що в такому вигляді (1) описує електропровідність водних розчинів деяких солей до концентрації 5–6 моль/дм^3. Інший підхід враховує в'язкість розчину (замість η_0) при розрахунку коефіцієнта B_2 (див.(1)). Проведені розрахунки показали, що, наприклад, для розчинів хлориду нікелю при 298 K останній підхід дозволяє задовільно описати експериментальні дані до ~ 0.28 моль/дм^3.

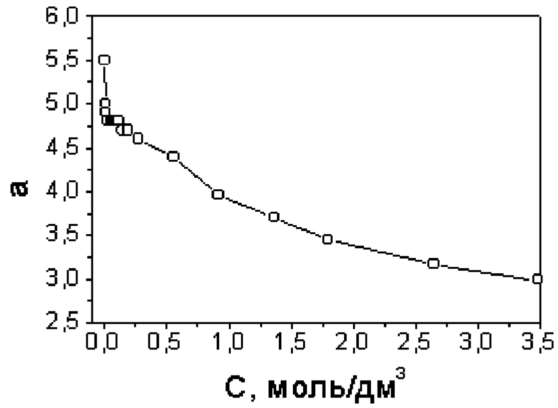

Рис. 3. Залежність параметра "a" від концентрації для розчину $NiCl_2$ при 298 K.

Суттєвий успіх у використанні (1) був пов'язаний з урахуванням розмірів йонів у розчині шляхом уведення параметра a, значення якого більше від суми їхніх кристалографічних радіусів, що зумовлене гідратацією йонів. У наших розрахунках параметр a обчислено з рівняння Стокса за методикою, яка запропонована в [2], і він дорівнював 4.3 Å. Виходячи з визначення параметра a, як відстані максимального зближення йонів у розчині, зрозуміло, що останній повинен залежати від концентрації і зменшуватися з її зростанням. Справді, при великих розведеннях йони знаходяться на значній відстані один від одного, однак із ростом концентрації вони поступово зближаються, утворюючи йонні пари й асоціяти різного типу [3]. Отже, характер концентраційної залежности цього параметра визначається сукупністю процесів міжчасткової взаємодії, які відбуваються у розчині. Аналіз (1) показує, що з урахуванням цих обставин електропровідність розчину буде зменшуватися. Для оцінки залежности $a(C)$ розраховані з (1) значення

λ підганялися до експериментальних. На рис. 3 показана концентраційна залежність параметра a для розчину хлориду нікелю.

Як і передбачалось, із ростом концентрації параметр a прямує до суми кристалографічних радіусів йонів, а в концентраційному інтервалі $\sim 0.01 - -0.22$ моль/дм^3 він зберігає постійне значення, яке дорівнює $\sim$ 4.7–4.8 Å і близьке до величини, розрахованої з рівняння Стокса що, очевидно, є межею застосування (1) при постійному значенні a. Наступне зменшення параметра при $C >$ 0.22 моль/дм^3 зумовлене входженням аніона в гідратну оболонку йонів Ni^{2+} з утворенням йонних пар типу $[Ni(H_2O)_{6-x}]L_x^{(2-x)}$ ($L = Cl^-$, NO_3^-), на що вказують і результати прямих дифракційних досліджень [3]. При 305 К залежність $a(C)$ для розчинів $NiCl_2$ та $Ni(NO_3)_2$ має аналогічний характер. Однак слід зазначити, що в усій області концентрацій величина параметра a дещо вища, ніж при 298 К, постійна, значення його дорівнює 4.9 Å і зберігається до концентрації $\sim$ 0.85 моль/дм^3. Отриманий результат свідчить про деяке розрихлення структури розчинів та уповільнення процесів асоціяції зі збільшенням температури. Проведений аналіз, незважаючи на якісний характер, указує на необхідність урахування концентраційної залежности параметра a при розрахунку електропровідности за рівнянням Робінсона–Стокса, що дозволить розширити сферу його застосування на більш концентровані розчини. На наш погляд, дослідження в цьому напрямку мають перспективу, оскільки, як було зазначено вище, зміна міжйонної відстані з ростом концентрації зумовлена сукупністю всіх процесів міжчасткової взаємодії, які відбуваються у розчині.

При аналізі відмінностей у концентраційній залежності електропровідности і в'язкости (рис. 1) розчинів сульфату, з одного боку, і хлориду та нітрату нікелю, з іншого, було висловлено припущення про вищий ступінь асоціяції в першому випадку. Для цього проведено розрахунки рівноважного складу розчинів за допомогою програмного комплексу FITEQL 3.2, у якому використано експериментальні значення констант рівноваг (закон діючих мас), баланс мас для кожного компонента розчину, а розрахунок коефіцієнтів активностей йонів (γ_i) здійснено за рівнянням Девіса [4]:

$$\log \gamma_i = -Z_i^2 \cdot A \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - C \cdot I \right), \tag{2}$$

де Z_i — заряд йона, A і C — параметри, які залежать від температури та діелектричної проникливости розчинника. Для води при 298 К A = 0.509, C = 0.3; I — йонна сила розчину (моль/дм^3).

Результати розрахунку (рис. 4) справді вказують на вищий ступінь асоційованости в розчинах сульфату нікелю порівняно з хлоридами та нітратами, що пояснює вищу в'язкість перших.

Експериментальні значення в'язкости були використані для аналізу взаємодії йонів з водою, що можливо в достатньо розведених розчинах з використанням рівняння Джонса–Дола [5]:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC. \tag{3}$$

Тут коефіцієнт B характеризує взаємодію розчиненої речовини з розчинником і може бути, залежно від природи першого та другого, як позитивним, так і негативним; коефіцієнт A розраховується теоретично і завжди позитивний. Коефіцієнт B знаходять шляхом лінеаризації (3). Отримані значення коефіцієнтів A і B для досліджених розчинів наведені в таблиці 1.

Як відомо [5], коефіцієнт B визначається формою та розміром йонів, орієнтаційним впливом йонів на дипольні молекули розчинника з найближчого оточення та зміною структури розчинника, тобто B є інтеґральною характеристикою, яка відображає зміни рухливости молекул розчинника поблизу йонів у результаті їх взаємодії з найближчим молекулярним оточенням. У зв'язку з цим B можна розглядати як кількісну структурно–динамічну характеристику йонної сольватації. Виходячи з адитивности коефіцієнта B [5,6] та використовуючи літературні дані для B_i аніонів [6], розраховували значення коефіцієнта B_i для йонів Ni^{2+} при температурах експерименту (таблиця 1). Такий підхід дає змогу оцінити роль катіонів й аніонів при розгляді взаємодії розчиненої речовини з розчинником.

T, K	$NiSO_4$, $A \approx 0.0229$		$Ni(NO_3)_2$, $A \approx 0.0169$		$NiCl_2$, $A \approx 0.0167$	
	B	$B_i(Ni^{2+})$	B	$B_i(Ni^{2+})$	B	$B_i(Ni^{2+})$
293	0.643	0.447	0.328	0.440	0.407	0.437
298	0.606	0.400	0.310	0.396	0.379	0.389
303	0.576	0.359	0.301	0.365	0.356	0.354
305	0.534	0.323	0.279	0.334	0.336	0.333

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів A і B в рівнянні (4), B_i (Ni^{2+}) (дм^3/моль) для досліджених розчинів.

B_i, дм^3/моль	293 K	298 K	303 K	305 K
Ni^{2+}				
B_i^{Ein}	0.068	0.068	0.068	0.068
B_i^{or}	0.0148	0.0135	0.0129	0.0123
B^{str}	0.3642	0.3185	0.2601	0.2307
SO_4^{2-}				
B_i^{Ein}	0.138	0.138	0.138	0.138
B_i^{or}	0.0145	0.0133	0.0125	0.0120
B_i^{str}	0.0435	0.0547	0.0655	0.071
NO_3^-				
B_i^{Ein}	0.108	0.108	0.108	0.108
B_i^{or}	$7.12{\cdot}10^{-4}$	$7.149{\cdot}10^{-4}$	$7.36{\cdot}10^{-4}$	$7.5{\cdot}10^{-4}$
B_i^{str}	−0.1654	−0.1522	−0.1405	−0.1363
Cl^-				
B_i^{Ein}	0.0826	0.0826	0.0826	0.0826
B_i^{or}	$8.28{\cdot}10^{-4}$	$8.3{\cdot}10^{-4}$	$8.53{\cdot}10^{-4}$	$8.67{\cdot}10^{-4}$
B_i^{str}	−0.0974	−0.0884	−0.0844	−0.0834

Таблиця 2. Значення внесків у йонний коефіцієнт $B_{\rm i}$.

	293 K	298 K	303 K	305 K
B_i	0.642	0.606	0.574	0.531
B_i^1	0.741	0.695	0.601	0.586

Таблиця 3. Значення коефіцієнтів B_i і B_i^1 (дм^3/моль), розрахованих з рівняння (8).

Для докладнішого аналізу характеру взаємодії йонів з розчинником йонний коефіцієнт B_i розкладають на окремі складові, використовуючи теорію діелектричного тертя Габбарда–Онзаґера, яка згодом була розвинута в [7]:

$$B_i = B_i^{Ein} + B_i^{or} + B_i^{str}(4) \qquad (4)$$

В (4) B_i^{Ein} — айнштайнівський внесок, який залежить від розміру та форми йона, B_i^{or} та B_i^{str} — визначають відповідно орієнтуючий вплив та зміну в структурі молекул розчинника в найближчому оточенні йону.

Розрахунок складових коефіцієнта B_i проведено за рівняннями:

$$B_i^{Ein} = 4/3\pi R_i^3 N_A , \qquad (5)$$

$$B_i^{or} = R_{\rm HO}^3 N_A \exp\left(2.631 + \sum_{j=1}^{4} a_j \left[\frac{R_i}{R_{\rm HO}}\right]^j\right), \qquad (6)$$

де $R_{\rm HO}$ розраховано за формулою:

$$R_{\rm HO} = \left[\frac{(Ze)^2(\varepsilon-\varepsilon_\infty)\tau_{DE}}{16\pi\eta_0\varepsilon^2}\right]^{1/4}. \qquad (7)$$

У (5)–(7) e — заряд електрона, N_A — число Авогадро, τ_{DE} — час діелектричної релаксації. Для радіусів гідратної оболонки йонів (R_i) згідно з працею [3] були взяті такі значення: 3.0 Å для Ni^{2+}, 3.8 Å для SO_4^{2-}, 3.5 Å для йонів NO_3^- і 3.2 Å для Cl^-. Розраховані значення окремих внесків наведені в таблиці 2.

Рівняння Джонса–Дола у формі (3) використовується в тому випадку, коли припускається повна дисоціяція електроліту. Однак, як видно з рис. 4, склад розчинів характеризується, особливо для сульфату нікелю, наявністю недисоційованих часток і асоціятів різного типу. У зв'язку з цим дані з в'язкости для розчинів $NiSO_4$ оброблялися з використанням модифікованого рівняння Джонса–Дола, яке запропоновано в праці [8] для симетричних електролітів з урахуванням неповної дисоціяції:

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{\alpha C} + B_i \alpha C + B_i^1 (1-\alpha) C, \qquad (8)$$

де B_{i} і B_i^1 — коефіцієнти, які характеризують відповідно взаємодію продисоційованої та непродисоційованої частини електроліту з розчинником. Ступінь дисоціяції (α) розраховували з даних з електропровідности. Результати розрахунків наведені в таблиці 3.

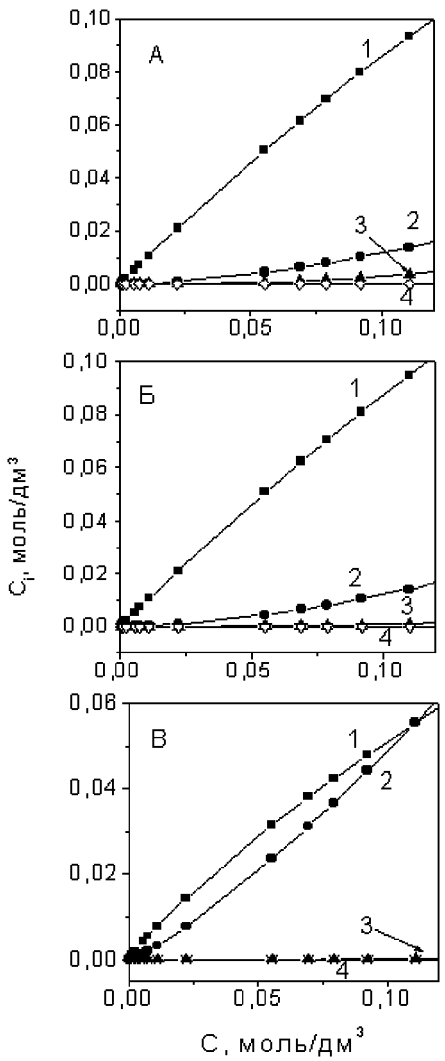

Рис. 4. Рівноважний розподіл аквакомплексів залежно від концентрації для водних розчинів (А) — $NiCl_2$: 1 — Ni^{2+}, 2 — $NiCl^+$, 3 — $NiCl_2$, 4 — $Ni(OH)_2$; (Б) — $Ni(NO_3)_2$: 1 — Ni^{2+}, 2 — $NiNO_3^+$, 3 — $Ni(NO_3)_2$, 4 — $Ni(OH)_2$; (В) — $NiSO_4$: 1 — Ni^{2+}, 2 — $NiSO_4$, 3 — $Ni(SO_4)_2^{2-}$, 4 — $NiHSO_4^+$.

Коректність отриманих результатів підтверджується узгодженістю отриманих значень для B_i з відповідними значеннями для коефіцієнта B, розрахованими за (3) (див. таблиця 1 для $NiSO_4$). Водночас, наявність значень коефіцієнта B_i^1 створює можливість для аналізу взаємодії недисоційованих часток (у формі $NiSO_4$) електроліту з розчинником, розклавши його, припустимо, на окремі складові, що виглядає досить цікавим, на відміну від (3), яке традиційно використовується в більшості досліджень.

III. ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

Як випливає з отриманих результатів (таблиці 1, 2), вирішальний внесок у взаємодію розглянутих електролітів з розчинником робить йон Ni^{2+}, головний вплив якого проявляється у зміні структури води в найближчому оточенні йона. На наш погляд, це передусім зумовлено малим радіусом і порівняно високим зарядом йона Ni^{2+}, завдяки чому він формує стійку гідратну оболонку з шести молекул води в першій координаційній сфері [3]. Збільшення температури приводить до послаблення цього впливу, що визначає в цілому температурну залежність взаємодії розглянутих солей Ni^{2+} з водою в розчиненому стані (таблиця 1).

Роль аніонів менш суттєва в загальній схемі взаємодії розчиненої речовини з розчинником, яка значною мірою визначається їхньою структурою, зарядом, розподілом електронної густини. З розглянутих тут аніонів найбільш суттєво впливає на структуру води йон NO_3^-, який здатний до утворення з молекулами H_2O водневих зв'язків [9], виступаючи при цьому як структуроруйнівний компонент розчину. Йон Cl^- значно слабше впливає на структуру води порівняно з NO_3^-, однак негативне значення внеску B_i^{str} (таблиця 2) дозволяє зарахувати його також до структуроруйнівних йонів, що в цілому узгоджується з літературними оцінками [10]. Водночас слабка взаємодія з водою створює труднощі при визначенні гідратної структури йона Cl^-, що зумовлює неоднозначність в оцінці координаційного числа йона — нуль у ЯМР–дослідженнях, шість у дифракційних експериментах та від одного до чотирнадцяти в машинних експериментах [10]. Логічною виглядає роль йона SO_4^{2-}, тетраедрична конфіґурація якого, а також прийнятний розмір дозволяють йому досить легко "входити" у тривимірну структуру води. Як видно (таблиця 2), значення внеску B_i^{str} з ростом температури дещо збільшується, що слід трактувати як упорядковуючий вплив йона SO_4^{2-} на структуру розчинника. Цей висновок підтверджується також помітним орієнтуючим впливом йона на сусідні молекули води завдяки високому заряду, чого не можна сказати про нітрат– і хлорид йони (таблиця 2). У багатьох працях [10, 11] вказано на високий ступінь, як для аніона, організації молекул води навколо йона SO_4^{2-}.

Таким чином, процеси асоціяції, які ефективно відбуваються у розчинах сульфату нікелю і помітно впливають на концентраційну залежність фізико–хемічних властивостей, значною мірою визначаються природою аніона. Близький рівень асоційованости в розчинах нітрату та хлориду нікелю (див. рис. 4) визначає близький характер кривих концентраційної залежности електропровідности та в'язкости (рис. 1).

[1] Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, Усп. химии **61**, 1748 (1992).
[2] Р. А. Робинсон, Р. Г. Стокс, *Растворы электролитов* (Иностранная л–ра, Москва, 1963).
[3] M. Magini G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, G. Pinna, *X–Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation* (Boca Raton, Florida: CRC Press, 1988)
[4] А. А. Бугаевский, *Расчет химических равновесий в растворе* (Вища школа, Харків, 1980).
[5] Т. Эрдеи–Груз, *Явления переноса в водных растворах* (Мир, Москва, 1976).
[6] H. D. B. Jenkins, Y. Marcus, Chem. Rev. **95**, 2695 (1995).
[7] K. Ibuki M. Nakahara, J. Chem. Phys. **85**, 5734 (1987).
[8] B. Adam, Acta UL. Folia chem. **80**, 33 (1991); **80**, 45 (1991).
[9] В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин, *Основы физики воды* (Наукова думка, Київ, 1991).
[10] H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev. **93**, 1157 (1993).
[11] W. R. Cannon, B. M. Pettitt, J. A. McCammon, J. Phys. Chem. **98**, 6225 (1994).

VISCOSITY AND CONDUCTIVITY OF Ni(II) SALTS OF WATER SOLUTIONS

V. P. Kazimirov, A. Yu. Legkobyt
Kyiv Taras Shevchenko National University, Physical Chemistry department,
60 Volodymyrs'ka Str., Kyiv, UA–01033, Ukraine

Electroconductivity and viscosity of sulfate, chloride, and nitrate of Ni(II) were studied in the wide concentration range at temperatures from 273 to 305 K. It was shown that the using of viscosity data may broaden the concentration interval of the application of Robincon–Stokes equation to describe experimental values of conductivity. The necessity of concentration dependence from the parameter of distance between ions is shown. The calculation of equilibrium composition has shown a higher dergee of association in nickel sulfate solutions comparing with the chloride and nitrate solutions causing distinctions of physical–chemical properties of the studied electrolytes. A study of the ionic B_i–coefficient has shown that the main act in the interaction of these electrolytes with solvent is determined by Ni^{2+} ion which stipulates a change in water the structure in the neighborhood. The same analysis confirms that in aqueous solutions NO_3^- and Cl^- are structure breaking, and SO_4^{2-} is structure making ions.