

ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

С.Н. Соловьев¹

snsol2021@yandex.ru

А.А. Гуров²

aagurov@bmstu.ru

К.И. Шаталов¹

kirill_shatalov@mail.ru

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрены полученные авторами и литературные данные по энтальпиям сольватации (растворения) неорганических электролитов двухкомпонентными растворителями. Последние представлены смесями, одним из компонентов которых является индивидуальный органический растворитель, например, формамид, этилформамид, н-пропанол, ацетонитрил, изопропанол, диметилформамид и диметилсульфоксид, а другим — вода или индивидуальный органический растворитель. Среди индивидуальных растворителей имеются протонные растворители, молекулы которых обладают способностью образовывать при диссоциации протоны — ионы H^+ , и апротонные, у молекул которых такая способность отсутствует. Неорганические электролиты представляют собой галогениды щелочных металлов, хлориды бария, цинка и неодима, йодо- и хлороводород. Для перечисленных электролитов зависимости стандартных энтальпий сольватации от вида и состава смешанного растворителя систематизированы по следующим типам: практически прямолинейные; монотонно убывающие; с экстремумом; с локальными экстремумами и точками перегиба. Проведен анализ изменения этих зависимостей в рамках современных представлений о возможных видах и типах межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий

Ключевые слова

Энтальпия сольватации (растворения), двухкомпонентные смеси, двухкомпонентные растворители, концентрационная зависимость энтальпии, состав растворителя, межмолекулярное взаимодействие

Поступила 12.01.2024

Принята 12.04.2024

© Автор(ы), 2024

Введение. Работа является продолжением серии публикаций, посвященных вопросам сольватации (растворения) электролитов различными растворителями. Данные по энтальпиям сольватации неорганических электролитов индивидуальными растворителями — водой и большой группой неводных (органических) растворителей — рассмотрены в [1] на основе представлений о возможных видах и типах межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий. Здесь к аналогичному рассмотрению добавлены термодимические данные по энтальпиям сольватации обширной группы неорганических электролитов смешанными растворителями: двухкомпонентными (вода–неводный (органический) растворитель), неводный растворитель–неводный растворитель). Следует отметить, что смешанные растворители все более активно используют в последнее время на практике и в научных исследованиях.

Экспериментально-аналитическая часть. Рассмотрены такие неорганические электролиты, как NaI, NaBr, NaCl, NaF, HCl, HI, KI, BaCl₂, ZnCl₂, NdCl₃. В качестве их двухкомпонентных растворителей взяты следующие смеси:

- вода с одним из неводных компонентов: формамид, этилформамид, изопропанол, н-пропанол, ацетонитрил, диметилформамид и диметилсульфоксид (семь двухкомпонентных водно-органических растворителей);
- формамид с этилформамидом или с диметилсульфоксидом (два двухкомпонентных органических растворителя).

Среди компонентов смешанных растворителей есть протонные и апротонные. У первых молекулы обладают способностью образовывать при диссоциации ионы H⁺, т. е. являются донорами протонов. У вторых такая способность молекул отсутствует. Некоторые физико-химические характеристики протонных и апротонных растворителей приведены в табл. 1. Указанные характеристики позволяют в дальнейшем выявить особенности и закономерности в энтальпиях сольватации неорганических электролитов смешанными растворителями.

Зависимости стандартных энтальпий растворения указанных электролитов от вида и состава двухкомпонентного растворителя приведены на рис. 1–4. Представленные зависимости подразделяют на четыре типа.

1. Практически прямолинейные зависимости энтальпий растворения, например, KI и NaI смешанными растворителями (формамид с этилформамидом и формамид с диметилсульфоксидом) от состава растворителей (см. рис. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики компонентов протонных и апротонных растворителей

Растворитель	Формула	Плотность при температуре 20 °С, г/см ³	Температура кипения, °С	Относительная диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент, D
Протонный:					
вода	H ₂ O	0,998	100,0	81,0	1,87
формамид	HCONH ₂	1,129	210,5	109,5	3,37
этилформамид	HCONHC ₂ H ₅	0,955	198,0	–	3,86
изопропанол	(CH ₃) ₂ CHOH	0,781	82,4	19,4	1,70
н-пропанол	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0,799	97,2	20,1	–
Апротонный:					
ацетонитрил	CH ₃ CN	0,777	81,6	38,0	3,20
диметилформамид	HCON(CH ₃) ₂	0,944	153,0	36,7	3,86
диметилсульфоксид	(CH ₃) ₂ SO	1,101	189,0	45,0	3,96

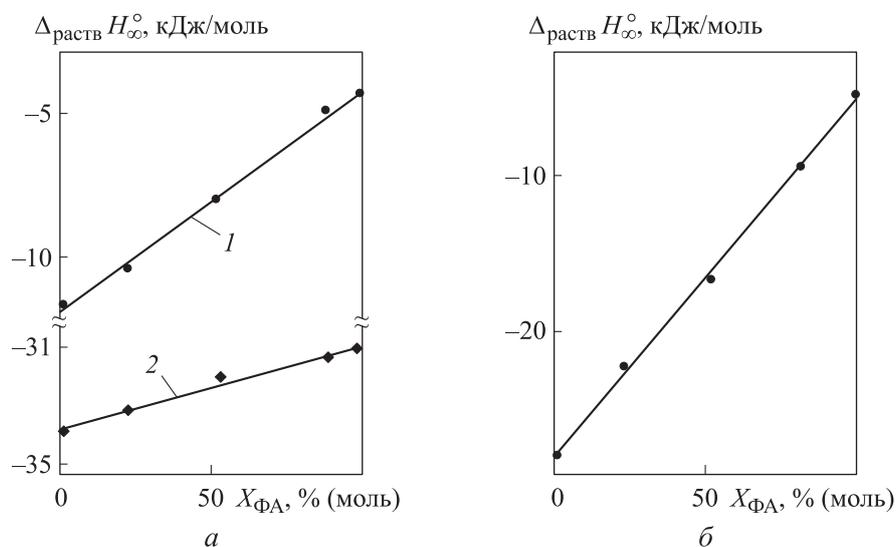


Рис. 1. Зависимости стандартных энтальпий растворения KI (1) и NaI (2) смешанным растворителем этилформамид–формамид (а) и стандартной энтальпии растворения KI смешанным растворителем диметилсульфоксид–формамид (б) от состава растворителей

2. Монотонно убывающие зависимости энтальпий растворения, например, KI и NaI смешанными растворителями (вода с формамидом [2] и вода с этилформамидом) от состава растворителей (см. рис. 2).

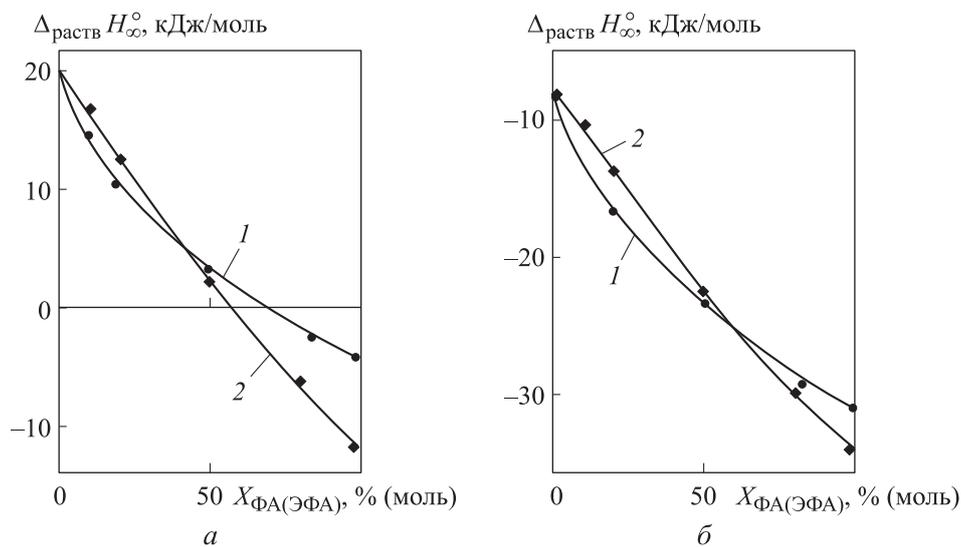


Рис. 2. Зависимости стандартных энтальпий растворения KI (а) и NaI (б) смешанными растворителями вода–формамид (1) и вода–этилформамид (2) от состава растворителей

3. Зависимости с экстремумом, например, NaI и NaCl смешанными растворителями (вода и н-пропанол) [3], иодидов щелочных металлов смешанными растворителями (вода и ацетонитрил) от состава растворителей [4] (см. рис. 3).

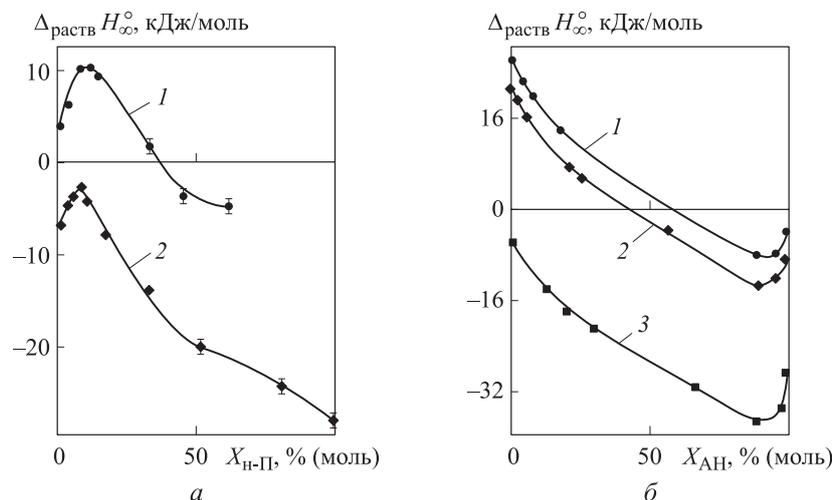


Рис. 3. Зависимости стандартных энтальпий растворения NaCl (1) и NaI (2) смешанным растворителем вода–н-пропанол (а) и стандартных энтальпий растворения йодидов: рубидия (1), калия (2), натрия (3) смешанным растворителем вода–ацетонитрил (б) от состава растворителей

4. Зависимости с локальными экстремумами и точками перегиба, например, HI и ZnCl₂ смешанными растворителями (вода и изопропанол, вода и ацетонитрил, вода и диметилформамид, вода и диметилсульфоксид [4]) от состава растворителей (см. рис. 4).

Трактовка зависимостей энтальпий растворения электролитов двухкомпонентными растворителями от вида и состава последних основывается на представлениях о возможных взаимодействиях между частицами в растворах. Основные виды и типы этих взаимодействий освещены авторами в [1]. Отклонения зависимостей от прямолинейности часто связывают с явлением предпочтительной сольватации электролита или его иона тем или иным компонентом смешанного растворителя. Так, в [2–5] использованы представления о предпочтительной сольватации электролита некоторым компонентом смешанного растворителя; при этом отмечено, что энтальпия сольватации (растворения) складывается из нескольких составляющих, имеющих разные знаки. Такое рассмотрение, а именно предпочтительная сольватация, и позволяет суммировать все возможные взаимодействия в едином блоке [1].

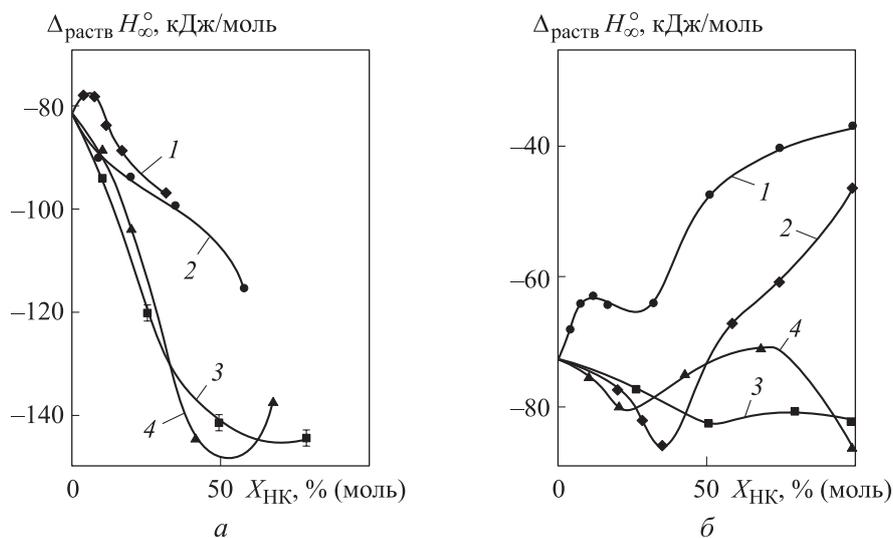


Рис. 4. Зависимости стандартных энтальпий растворения HI (а) и $ZnCl_2$ (б) смешанными растворителями вода–изопропанол (1), вода–ацетонитрил (2), вода–диметилформамид (3), вода–диметилсульфоксид (4) от состава растворителей (НК — неводный компонент)

При изучении зависимостей стандартной энтальпии растворения от вида и состава смешанного растворителя исследователи зачастую уделяют внимание, особенно при переходе от протонных растворителей к апротонным, энергетическому вкладу, связанному с разрывом межмолекулярных связей в растворителе [6, 7]. Подробно рассмотрим этот аспект.

Невозможность объективного деления энтальпийных характеристик на ионные составляющие в некоторой степени «обедняет» выводы, касающиеся предпочтительной сольватации. Более информативными являются разности энтальпий переноса катионов или анионов, а не энтальпии растворения (сольватации) электролита. Например, в [8–10] предприняты попытки определения состава сольватных оболочек ионов без деления их на ионные составляющие, т. е. нахождение усредненного состава для всех ионов, образующих этот электролит. Определение характеристик отдельного иона, например, состава его сольватной оболочки, требует введения определенных допущений. Так, в [8–10] приведены результаты изучения особенностей сольватации ионов растворителями ацетонитрил–метанол, диметилформамид–метанол и диметилформамид–ацетонитрил, основанные на допущениях:

- изодиэлектрического характера изучаемых смешанных растворителей, позволяющего не учитывать изменения, которые вызывает поляризация молекул растворителя сольватированными ионами;
- оценки размеров сольватных комплексов по результатам квантово-химических расчетов, основанных на литературных данных;
- принятия координационных чисел сольватации ионов Na^+ и I^- , равными 4 и 8, в случае индивидуальных растворителей;
- реализации для ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и ClO_4^- слабых взаимодействий с ближайшими молекулами в метаноле и ацетонитриле и пренебрежения координацией молекул растворителя этими ионами в смесях ацетонитрила с метанолом.

Обсуждать спорность принятых допущений, особенно двух последних, нет необходимости. Центром обсуждаемого способа определения состава сольватных оболочек ионов является допущение об отсутствии координации молекул растворителя ионами $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и ClO_4^- . Именно это допущение и позволило авторам определить состав сольватных оболочек ионов Na^+ и I^- ; было отмечено, что оба независимых допущения приводят к одному и тому же результату. В свете сделанных авторами работ [8–10] допущений это представляется весьма удивительным.

Другой подход использован в [11, 12]. Так, в [11] предложен способ определения состава сольватных оболочек ионов электролита путем моделирования раствора определенного состава раствором другого состава. Для последнего, во-первых, должна выполняться линейная зависимость стандартных энтальпий растворения (сольватации) от состава смесей, т. е. соблюдаться соответствие между составом растворителя и составом сольватных оболочек. Во-вторых, для этого раствора должно выполняться равенство значения энтальпии растворения (сольватации) значению энтальпии растворения (сольватации) исследуемого раствора, т. е. раствора данного состава. Диаграмма, иллюстрирующая предложенный способ, приведена на рис. 5.

Точка *A* на кривой 1 — кривой энтальпии растворения $\Delta_{\text{раств}}H$ –состав растворителя X_{Sol} — моделируется точкой *B* на прямой 2, соответствующей линейной зависимости. Такой способ нельзя использовать для систем, у которых на зависимости энтальпии сольватации электролита от состава растворителя есть экстремум.

В большинстве случаев рассматриваемый способ позволяет сделать следующий вывод: должно наблюдаться существенное обогащение сольватных оболочек ионов одним из компонентов смешанного растворителя.

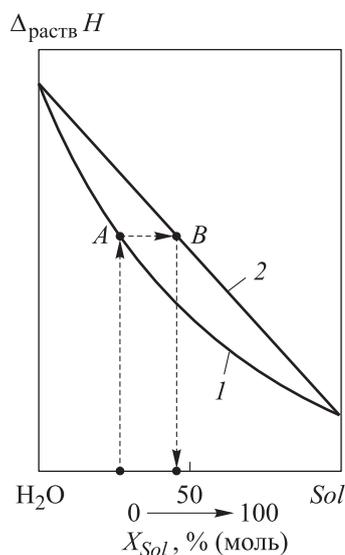


Рис. 5. Диаграмма, иллюстрирующая способ определения состава сольватных оболочек согласно [11]

Теоретические расчеты энергии ион-молекулярного взаимодействия свидетельствуют о том, что обогащение сольватных оболочек ионов одним из компонентов, например, на несколько процентов, не говоря о больших значениях обогащения [11, 12], должно приводить к существенным отклонениям от прямолинейности, что и наблюдается на практике.

Возникает вопрос: какие факты и закономерности в энтальпиях растворения (сольватации) электролитов двухкомпонентными растворителями можно полагать достаточно твердо установленными и достоверными?

На зависимостях энтальпии растворения электролита от состава двухкомпонентного растворителя для смесей воды с неводным компонентом в области малого содержания последнего наблюдается максимум (для растворителя вода–спирт) или локальный экстремум (для растворителей вода–диметилформамид, вода–ацетонитрил, вода–диметилсульфоксид). При этом локальный экстремум четко отражается в отклонениях от прямолинейности. Наиболее часто принимаемое объяснение и того, и другого фактов — отражение в термодимических свойствах исследуемой трехкомпонентной системы особенностей межмолекулярного взаимодействия в двухкомпонентном растворителе. Речь идет о так называемом явлении стабилизации структуры воды молекулами неэлектролитов [6, 11, 12]. Согласно этому явлению, вводимые в воду молекулы приводят к упрочнению в ней межмолекулярных связей и в результате к большим энтальпийным затратам по сравнению с затратами, характерными для индивидуальных растворителей (воды и неводного компонента).

Этому явлению можно дать и другое объяснение, основывающееся на предпочтительной сольватации электролита молекулами воды в указанной области составов двухкомпонентного растворителя. Более прочные межмолекулярные связи позволяют образовывать более прочные водородные связи с анионами, в связи с чем оба варианта объяснения в некоторой степени одинаковы.

Определенным подтверждением обоих вариантов объяснения является тот факт, что положение максимума на зависимостях энтальпии растворения от состава двухкомпонентного растворителя для водно-спиртовых сме-

сей практически не зависит от вида катиона, но более чувствительно к виду аниона. Зависимости энтальпий растворения NaCl, BaCl₂, NdCl₃, NaF, NaBr, NaI растворителями воды с н-пропанолом [3], HCl, KCl и ZnCl₂ растворителями воды с изопропанолом [3, 4] приведены на рис. 6, 7.

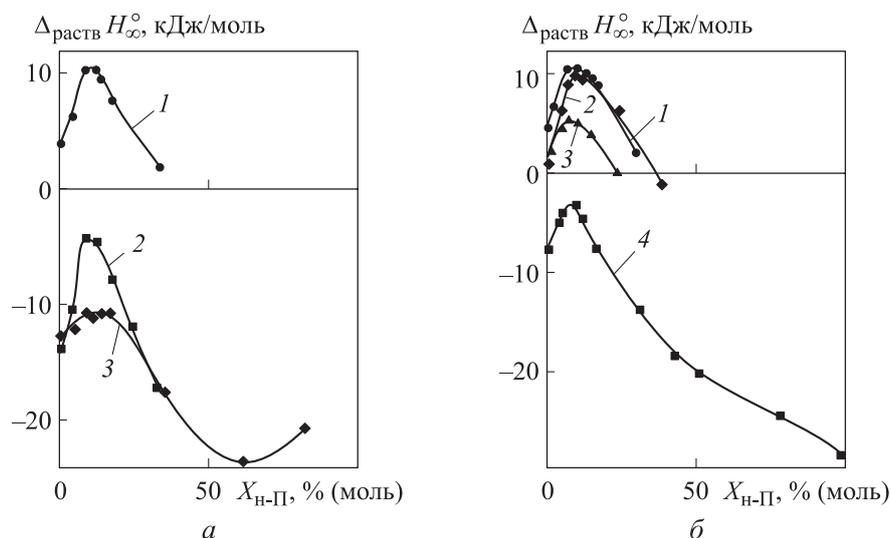
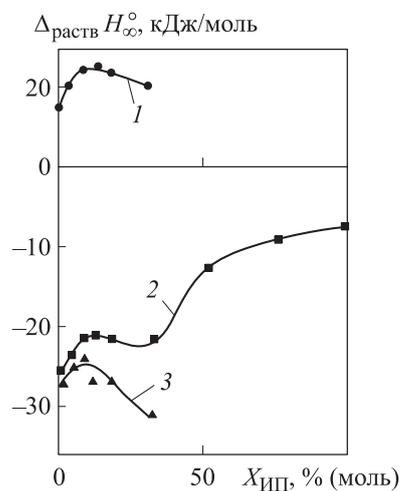


Рис. 6. Зависимости стандартных энтальпий растворения хлоридов натрия (1), бария (2) и неодима (3) (а) и хлорида (1), фторида (2), бромиды (3) и йодида (4) натрия (б) смешанным растворителем вода–н-пропанол от его состава

Рис. 7. Зависимости стандартных энтальпий растворения хлоридов калия (1), цинка (2) и хлороводорода (3) смешанным растворителем вода–изопропанол от его состава



Положение максимумов на кривых приходится на концентрацию обоих спиртов, равную 8...10 % (моль) для рассматриваемых катионов. В указанном интервале концентрации спиртов этот максимум находится и для анионов, при этом наблюдается тенденция к его смещению в область меньшего содержания спиртов в ряду F⁻ – Cl⁻ – Br⁻ – I⁻.

Значения разностей стандартных энтальпий переноса протона и катионов щелочных металлов (K⁺, Rb⁺), а также катионов цинка и калия

из воды в смешанные растворители вода–ацетонитрил, вода–изопропанол, вода–диметилформамид, вода–диметилсульфоксид [4, 13] приведены в табл. 2–4.

Таблица 2

Значения разностей стандартных энтальпий переноса протона и катиона калия¹, кДж/моль, из воды в смешанные растворители при мольной доле неводного компонента*, % (моль), и температуре 298,15 К

<i>Вода–диметилформамид</i>			
10,0*	25,0*	50,0*	80,0*
-5,6 ± 0,4	-24,4 ± 1,1	-29,8 ± 1,0	-16,7 ± 1,5
<i>Вода–диметилсульфоксид</i>			
9,0*	18,7*	40,9*	67,5*
0,0 ± 0,3	-16,6 ± 1,2	-39,2 ± 1,8	-16,7 ± 1,9
<i>Вода–ацетонитрил</i>			
8,0*	19,0*	34,0*	58,0*
-2,5 ± 0,8	0,2 ± 0,5	0,2 ± 0,7	-8,8 ± 1,2
<i>Вода–изопропанол</i>			
3,2*	7,2*	16,7*	31,0*
1,2 ± 0,4	-1,1 ± 0,3	-7,8 ± 0,6	-10,4 ± 0,5
¹ $\Delta_{\text{п}}H_{298(\text{H}^+-\text{K}^+)}^{\circ} = \Delta_{\text{п}}H_{298,\text{H}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{п}}H_{298,\text{K}^+}^{\circ}$.			

Таблица 3

Значения разностей стандартных энтальпий переноса протона и катиона рубидия¹, кДж/моль, из воды в смешанные растворители при мольной доле неводного компонента*, % (моль), и температуре 298,15 К

<i>Вода–диметилформамид</i>			
10,0*	25,0*	50,0*	80,0*
-5,2 ± 0,4	-23,6 ± 1,1	-30,5 ± 1,0	-17,0 ± 1,5
<i>Вода–ацетонитрил</i>			
8,0*	19,0*	34,0*	58,0*
-2,5 ± 0,8	1,1 ± 0,5	0,9 ± 0,7	-8,2 ± 1,2
¹ $\Delta_{\text{п}}H_{298(\text{H}^+-\text{Rb}^+)}^{\circ} = \Delta_{\text{п}}H_{298,\text{H}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{п}}H_{298,\text{Rb}^+}^{\circ}$.			

Значения разностей стандартных энтальпий переноса катионов цинка и калия¹, кДж/моль, из воды в смешанные растворители при мольной доле неводного компонента*, % (моль), и температуре 298,15 К

<i>Вода–диметилформамид</i>				
25,0*	50,0*	65,0*	80,0*	100,0*
-4,6 ± 0,9	-1,1 ± 2,0	-	-	-24,9 ± 1,2
<i>Вода–диметилсульфоксид</i>				
9,0*	18,7*	40,9*	67,5*	100,0*
0,8 ± 1,0	-5,3 ± 0,9	-12,4 ± 1,6	-29,1 ± 0,9	21,7 ± 1,9
<i>Вода–ацетонитрил</i>				
8,0*	19,0*	34,0*	58,0*	100,0*
-5,8 ± 1,0	8,4 ± 0,9	8,7 ± 1,5	38,3 ± 1,0	31,7 ± 1,2
<i>Вода–изопропанол</i>				
3,2*	7,2*	11,3*	16,7*	31,0*
1,1 ± 0,6	-4,7 ± 0,6	-5,4 ± 0,7	-5,8 ± 0,8	-2,9 ± 0,8
${}^1 \Delta_{\text{п}} H_{298}^{\circ}(\text{Zn}^{2+} - 2\text{K}^{+}) = \Delta_{\text{п}} H_{298, \text{Zn}^{2+}}^{\circ} - 2\Delta_{\text{п}} H_{298, \text{K}^{+}}^{\circ}$				

Согласно данным табл. 2, значения разностей стандартных энтальпий переноса протона и катиона калия отрицательны для растворителей вода–диметилформамид, вода–диметилсульфоксид и вода–изопропанол. Для растворителя вода–ацетонитрил эти значения близки к нулю, кроме состава с 58,0 % (моль) ацетонитрила. Другими словами, сольватация протона смешанными растворителями носит более экзотермический характер, чем сольватация катиона калия этими же растворителями. Для растворителя вода–ацетонитрил отсутствуют различия энтальпий переноса протона и катиона калия из воды в указанный смешанный растворитель. Следует отметить, что разности значений стандартных энтальпий переноса протона и катионов калия и рубидия в растворителях вода–диметилсульфоксид и вода–диметилформамид изменяются немонотонно: сначала убывают при переходе от воды к растворителям, содержащим около 50 % (моль) неводного компонента, а затем возрастают (см. табл. 2, 3).

Как уже было отмечено, межмолекулярное взаимодействие наиболее сильно проявляется и в воде, и в двухкомпонентных растворителях с ее участием, причем в области составов ею богатых [6, 11, 14, 15]. Следует ожидать относительно сильное межмолекулярное взаимодействие в спиртах и в их

смесях с водой. Это объясняется тем, что молекулы спиртов так же, как и молекулы воды образуют многочисленные водородные связи. Чем прочнее межмолекулярные связи в растворителе, тем больший эндотермический вклад должен проявляться в энтальпиях растворения (сольватации). Этим, вероятно, и объясняются меньшие по абсолютной величине значения разностей энтальпий переноса протона и катиона калия для растворителей вода–изопропанол по сравнению с растворителями вода–диметилсульфоксид и вода–диметилформамид.

Определенный энергетический вклад во взаимодействия катионов с молекулами растворителя вносит и донорно-акцепторное взаимодействие. Молекулы диметилсульфоксида и диметилформамида характеризуются большей электронодонорной способностью, чем молекулы воды; молекулы изопропанола и ацетонитрила обладают близкой к молекулам воды или даже несколько меньшей электронодонорной способностью [16]. Это должно приводить к увеличению экзотермического вклада в энтальпию сольватации катиона в растворителях вода–диметилсульфоксид и вода–диметилформамид по мере перехода к смесям с большим содержанием неводного компонента, а также к уменьшению разности энтальпий переноса протона и катиона калия. Отсутствие надежных значений энтальпий растворения кислот в неводных растворителях не позволяет довести до логического конца начатый анализ и таким образом подтвердить изложенное.

Разности стандартных энтальпий переноса иона цинка и двух катионов калия (см. табл. 4) представляют собой небольшие отрицательные значения при составах двухкомпонентного растворителя, богатых водой, которые переходят в положительные значения у составов с большим содержанием неводного компонента. В случае растворителя вода–ацетонитрил разности положительны во всем изученном интервале концентраций неводного компонента. Таким образом, разности значений энтальпии переноса ионов цинка и калия для всех неводных и большей части смешанных растворителей положительны. Однако с учетом изложенного можно было бы ожидать отрицательных значений указанных величин. Действительно, катион цинка значительно меньше по размеру одного катиона калия, тем более двух, а вот энергия различных видов взаимодействий у него больше. Необходим анализ изменения каждого энергетического вклада.

Энтальпия переноса иона из одного растворителя, например, неводного (*Sol*) в другой, например, воду (H_2O) $\Delta_p H_{Sol \rightarrow H_2O}$ включает в себя разность энтальпий взаимодействия этого иона с молекулами первого

($\Delta_{\text{вз}}H_{\text{Sol}}$) и второго ($\Delta_{\text{вз}}H_{\text{H}_2\text{O}}$) растворителей и разность энтальпий разрыва межмолекулярных связей в первом ($\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol}}$) и втором ($\Delta_{\text{разр}}H_{\text{H}_2\text{O}}$) растворителях:

$$\Delta_{\text{п}}H_{\text{Sol} \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = (\Delta_{\text{вз}}H_{\text{Sol}} - \Delta_{\text{вз}}H_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol}} - \Delta_{\text{разр}}H_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Поскольку энергия межмолекулярного взаимодействия в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле значительно меньше, чем в воде, можно полагать, что энтальпия разрыва межмолекулярных связей разными ионами в этих растворителях примерно одинакова: $\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol Zn}^{2+}} \approx 2\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol K}^+}$.

Введение двух катионов калия в воду требует больших энергетических затрат, чем введение одного катиона цинка. Следовательно, в рассматриваемых значениях разности энтальпий переноса катионов цинка и калия

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{п}}H_{\text{Zn}^{2+} - \text{K}^+} = & \\ = & \left[(\Delta_{\text{вз}}H_{\text{Sol Zn}^{2+}} - \Delta_{\text{вз}}H_{\text{H}_2\text{O Zn}^{2+}}) - (\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol Zn}^{2+}} - \Delta_{\text{разр}}H_{\text{H}_2\text{O Zn}^{2+}}) \right] - \\ & - \left[(2\Delta_{\text{вз}}H_{\text{Sol K}^+} - 2\Delta_{\text{вз}}H_{\text{H}_2\text{O K}^+}) - (2\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol K}^+} - 2\Delta_{\text{разр}}H_{\text{H}_2\text{O K}^+}) \right] \end{aligned}$$

будет четко наблюдаться экзотермический вклад, связанный с разрывом межмолекулярных связей, т. е. $(\Delta_{\text{разр}}H_{\text{H}_2\text{O Zn}^{2+}} - 2\Delta_{\text{разр}}H_{\text{H}_2\text{O K}^+}) < 0$, так как $\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol Zn}^{2+}} \approx 2\Delta_{\text{разр}}H_{\text{Sol K}^+}$.

Основными вкладами в энтальпию взаимодействия катиона с молекулами смешанного растворителя [1, 6] являются энтальпии ион-дипольного ($\Delta_{\text{и-д}}H$) и донорно-акцепторного ($\Delta_{\text{д-а}}H$) взаимодействий: $\Delta_{\text{вз}}H_{\text{Sol}} - \Delta_{\text{вз}}H_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta_{\text{и-д}}H + \Delta_{\text{д-а}}H$.

Существенным отличием катионов цинка и калия является способность первых образовывать донорно-акцепторные связи, а вторых их не образовывать.

Вклад в энтальпию сольватации катионов цинка в том или ином растворителе за счет указанного взаимодействия выше, чем для катионов калия [17, 18]. В связи с этим следует ожидать, что значения разности энтальпий донорно-акцепторного взаимодействия катионов цинка в неводном растворителе и в воде будут больше по абсолютной величине, чем аналогичная разность для двух или одного катионов калия [19, 20]. Эта разность должна нарастать с увеличением донорного числа растворителя.

В результате будет наблюдаться экзотермический вклад в значения разности энтальпий переноса катионов цинка и калия:

$$\left| \Delta_{\text{д-а}} H_{\text{Sol Zn}^{2+}} - \Delta_{\text{д-а}} H_{\text{H}_2\text{O Zn}^{2+}} \right| > 2 \left| \Delta_{\text{д-а}} H_{\text{Sol K}^+} - \Delta_{\text{д-а}} H_{\text{H}_2\text{O K}^+} \right|.$$

Более сложной является ситуация с ион-дипольным взаимодействием. В общем случае энергия этого взаимодействия возрастает прямо пропорционально заряду иона, его координационному числу, дипольному моменту молекулы растворителя и обратно пропорционально квадрату расстояния ион–молекула растворителя, т. е. радиусу сольватного комплекса.

Рассматривается перенос сразу двух катионов калия, поэтому зарядовый фактор отпадает. Единственными аспектами, требующими анализа, являются размер сольватного комплекса и координационное число сольватации. Значение последнего, вероятно, больше у катиона калия, хотя уверенно заявлять об этом не приходится, поскольку литературные данные не позволяют сделать однозначный вывод о соотношении координационных чисел катионов цинка и калия в неводных растворителях. Размеры сольватных комплексов указанных катионов в одном и том же растворителе при одинаковом значении координационного числа сольватации вряд ли существенно отличаются. По мнению авторов, размер сольватного комплекса данного иона при переходе от водного раствора к неводным, например, в ацетонитриле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, возрастает не настолько, что отношение квадратов их радиусов превышает отношение дипольных моментов молекул неводных компонентов к дипольному моменту молекулы воды, составляющему в рассматриваемом случае более двух. В результате авторы приходят к выводу, что разность энтальпий ион-дипольного взаимодействия данного катиона с молекулами ацетонитрила, диметилсульфоксида, диметилформамида, с одной стороны, и молекулами воды, с другой стороны, отрицательна. Вероятно, удвоенное значение этой разности для катионов калия превышает соответствующее значение для катионов цинка, что и дает эндотермический вклад в значение разности энтальпий переносов катионов цинка и калия, который превышает по модулю экзотермические вклады:

$$\left(\Delta_{\text{и-д}} H_{\text{Sol Zn}^{2+}} - \Delta_{\text{и-д}} H_{\text{H}_2\text{O Zn}^{2+}} \right) - 2 \left(\Delta_{\text{и-д}} H_{\text{Sol K}^+} - \Delta_{\text{и-д}} H_{\text{H}_2\text{O K}^+} \right) > 0.$$

Положительное значение разности энтальпий переноса катионов цинка и калия возможно и при других соотношениях обсуждаемых величин. Во-первых, может оказаться, что разность энтальпий ион-дипольного вза-

имодействия катиона с молекулами неводного компонента и воды положительна и эта разность для катионов цинка больше удвоенного значения соответствующей разности для катионов калия. Она настолько больше, что компенсирует экзотермические вклады в значение разности энтальпий переноса. Выше были изложены соображения, ставящие под сомнение подобную ситуацию. Во-вторых, ранее по умолчанию предполагалось, что значение энтальпий донорно-акцепторного взаимодействия катиона с молекулами растворителя отрицательно. В случае допущения об обратном знаке этой величины также можно будет объяснить положительные значения разности энтальпий переноса катионов цинка и калия. Следует отметить, что указанное допущение требует предположения о положительном значении энтропии донорно-акцепторного взаимодействия. Однако такое предположение представляется крайне сомнительным, поскольку при образовании сольватного комплекса происходит «связывание» свободных молекул растворителя.

Заключение. Результаты анализа значений разностей энтальпий переноса катионов цинка и калия из воды в ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид и в смеси каждого из этих растворителей с водой показывает близость этих значений для всех трех растворителей и практическое совпадение для диметилсульфоксида и диметилформамида. Это свидетельствует о сходном механизме сольватации указанных катионов тремя неводными растворителями. Следует отметить практически нулевое значение ($-2,8 \pm 3,0$ кДж/моль) разности энтальпий переноса этих катионов не только в диметилсульфоксиде, но и в других апротонных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Соловьев С.Н., Гуров А.А., Шаталов К.И. Термодинамические закономерности сольватации неорганических электролитов индивидуальными растворителями. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 6 (111), с. 97–110. EDN: VMBSLZ
- [2] Соловьев С.Н. Термодинамическое исследование растворов иодидов калия и натрия в некоторых двойных смесях на основе формамида и его производных. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ им М.В. Ломоносова, 1977.
- [3] Соломатина Н.А. Термохимия растворов иодида натрия и хлоридов натрия, бария и неодима в смесях n-пропанола с изопропанолом, диметилформамидом и водой. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983.
- [4] Хезвани Ф. Термодинамические характеристики растворения и ассоциации неорганических кислот и галогенидов цинка в смешанных растворителях. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1991.

- [5] Доан Вьет Нга. Термохимия растворов сульфатов щелочных металлов в смесях формамида, диметилформида, диметилсульфоксида и ацетонитрила с водой. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987.
- [6] Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., Химия, 1976.
- [7] Buckingham A.D. A theory of ion-solvent interaction. *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, vol. 24, pp. 151–157. DOI: <https://doi.org/10.1039/DF9572400151>
- [8] Казанский А.Н., Кобенин В.А. Сольватация NaI в смешанном растворителе ацетонитрил–метанол при 298,15 К. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1966, т. 29, № 3, с. 112–115.
- [9] Казанский А.Н., Кобенин В.А., Иванов А.И. Количественный состав сольватной оболочки электролита в смешанном растворителе. *Тез. докл. XVI Всес. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений*. Т. 1. Красноярск, СибТИ, 1987, с. 97.
- [10] Казанский А.Н. Термохимическая характеристика селективной сольватации в бинарных смесях CH₃CN–CH₃OH, ДМФА–CH₃OH и ДМФА–CH₃CN. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, ИХТИ, 1987.
- [11] Воробьев А.Ф. Определение состава сольватных оболочек ионов в растворах в смешанных растворителях из данных по энтальпиям растворения. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1985, № 136, с. 3–6.
- [12] Фролова В.А. Термохимия сольватации и составы сольватных оболочек ионов галогенидов щелочных металлов в смесях формамид–вода и диметилсульфоксид–вода. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1989.
- [13] Падунова И.Д. Термохимия растворов щелочных галогенидов в смешанном растворителе диметилсульфоксид–вода. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ им М.В. Ломоносова, 1975.
- [14] Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., АН СССР, 1957.
- [15] Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М., Наука, 1976.
- [16] Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., Химия, 1973.
- [17] Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М., Мир, 1984.
- [18] Кругляк Ю.А. Изучение сольватации протона и ионов металлов первой и второй групп периодической системы на основе квантовой механики. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков, ХГУ, 1963.
- [19] Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура воды. Л., Гидрометеиздат, 1975.
- [20] Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворителях. М., Мир, 1971.

Соловьев Сергей Николаевич — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Гуров Александр Алексеевич — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Шаталов Кирилл Ильич — канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Соловьев С.Н., Гуров А.А., Шаталов К.И. Особенности и термодимические закономерности сольватации неорганических электролитов двухкомпонентными растворителями. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 5 (116), с. 127–146. EDN: FRGBCF

**FEATURES AND THERMOCHEMICAL PATTERNS
OF SOLUTION OF INORGANIC ELECTROLYTES
IN TWO-COMPONENT SOLVENT SYSTEMS**

S.N. Solov'ev¹

snsol2021@yandex.ru

A.A. Gurov²

aagurov@bmstu.ru

K.I. Shatalov¹

kirill_shatalov@mail.ru

¹ **Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation**

² **Bauman Moscow State Technical University,
Moscow, Russian Federation**

Abstract

The article discusses the data obtained by the authors and literature on the enthalpies of solution (dissolution) for inorganic electrolytes in two-component solvents. These solvents are mixtures, with one component being an individual organic solvent such as formamide, ethylformamide, n-propanol, acetonitrile, isopropanol, dimethylformamide, or dimethyl sulfoxide, and the other being water or another individual organic solvent. Some of these solvents are protonic, meaning their molecules can form protons (H⁺ ions) during dissociation. Others are aprotic, meaning they do not have this

Keywords

Enthalpy of solvation (dissolution), two-component mixtures, two-component solvents, concentration dependence of enthalpy, solvent composition, intermolecular interaction

ability. The inorganic electrolytes include alkali metal chlorides, barium chloride, zinc chloride, neodymium chloride, iodine, and hydrogen chloride. The standard enthalpies of solution for these electrolytes are systematized based on their dependence on the type and composition of mixed solvent. These dependencies include almost linear, monotonically decreasing, and those with an extremum. With local extremes and inflection points, the analysis of changes in these dependencies is carried out within the framework of modern ideas about possible types and forms of intermolecular and ion-molecular interaction

Received 12.01.2024

Accepted 12.04.2024

© Author(s), 2024

REFERENCES

- [1] Solovev S.N., Gurov A.A., Shatalov K.I. Thermodynamic regularities in solvation of anorganic electrolytes in the individual solvent. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 6 (111), pp. 97–110 (in Russ.). EDN: VMBSLZ
- [2] Solovev S.N. Termokhimicheskoe issledovanie rastvorov iodidov kaliya i natriya v nekotorykh dvojnykh smesyakh na osnove formamida i ego proizvodnykh. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemical study of potassium and sodium iodide solutions in some double mixtures based on formamide and its derivatives. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Lomonosov MSU, 1977 (in Russ.).
- [3] Solomatina N.A. Termokhimiya rastvorov iodida natriya i khloridov natriya, bariya i neodima v smesyakh n-propanola s izopropanolom, dimetilformamidom i vodoj. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of sodium iodide and sodium, barium and neodymium chlorides in mixtures of n-propanol with isopropanol, dimethylformamide and water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1983 (in Russ.).
- [4] Khezvani F. Termokhimicheskie kharakteristiki rastvoreniya i associacii neorganicheskikh kislot i galogenidov cinka v smeshannykh rastvoritelyakh. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemical characteristics of dissolution and association of inorganic acids and zinc halides in mixed solvents. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1991 (in Russ.).
- [5] Doan V'et Nga. Termokhimiya rastvorov sulfatov shchelochnykh metallov v smesyakh formamida, dimetilformamida, dimetilsulfoksida i acetonitrila s vodoj. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of alkali metal sulfate solutions in mixtures of formamide, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide and acetonitrile with water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1987 (in Russ.).
- [6] Mishchenko K.P., Poltorackiy G.M. Termodinamika i stroenie vodnykh i nevodnykh rastvorov ehlektrolitov [Thermodynamics and structure of aqueous and non-aqueous electrolyte solutions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1976.

- [7] Buckingham A.D. A theory of ion-solvent interaction. *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, vol. 24, pp. 151–157. DOI: <https://doi.org/10.1039/DF9572400151>
- [8] Kazanskiy A.N., Kobenin V.A. Solvation of NaI in mixed solvent acetonitrile-methanol at 298.15 K. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 1966, vol. 29, no. 3, pp. 112–115 (in Russ.).
- [9] Kazanskiy A.N., Kobenin V.A., Ivanov A.I. Kolichestvenniy sostav solvatnoy obolochki ehlektrolita v smeshannom rastvoritele [Quantitative composition of the solvate shell of an electrolyte in a mixed solvent]. *Tez. dokl. XVI Vses. Chugaevskogo soveshchaniya po khimii kompleksnykh soedineniy. T. 1* [Proc. XVI All-Union Chugaev Meeting on Chemistry of Complex Compounds. Vol. 1]. Krasnoyarsk, SibTI Publ., 1987, p. 97 (in Russ.).
- [10] Kazanskiy A.N. Termokhimicheskaya kharakteristika selektivnoy solvatatsii v binarnykh smesyakh $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{DMFA}-\text{CH}_3\text{OH}$ i $\text{DMFA}-\text{CH}_3\text{CN}$. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [Thermochemical characterization of selective solvation in binary mixtures $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{DMFA}-\text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{DMFA}-\text{CH}_3\text{CN}$. Abs. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Ivanovo, ICTI Publ., 1987 (in Russ.).
- [11] Vorobev A.F. Determination of the composition of solvate shells of ions in solutions in mixed solvents from data on enthalpies of dissolution. *Trudy MKHTI im. D.I. Mendeleeva*, 1985, no. 136, pp. 3–6 (in Russ.).
- [12] Frolova V.A. Termokhimiya solvatatsii i sostavy solvatnykh obolochek ionov galogenidov shchelochnykh metallov v smesyakh formamid–voda i dimetilsulfoksid–voda. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [Solvation thermochemistry and compositions of solvate shells of alkali metal halide ions in formamide-water and dimethyl sulfoxide-water mixtures. Abs. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1989 (in Russ.).
- [13] Padunova I.D. Termokhimiya rastvorov shchelochnykh galogenidov v smeshannom rastvoritele dimetilsulfoksid–voda. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of alkali halide solutions in mixed solvent dimethyl sulfoxide-water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Lomonosov MSU, 1975 (in Russ.).
- [14] Samoylov O.Ya. Struktura vodnykh rastvorov ehlektrolitov i gidratatsiya ionov [Structure of aqueous solutions of electrolytes and hydration of ions]. Moscow, AS SSSR Publ., 1957.
- [15] Sinyukov V.V. Struktura odnoatomnykh zhidkostey, vody i vodnykh rastvorov ehlektrolitov [Structure of one-atom liquids, water and aqueous solutions of electrolytes]. Moscow, Nauka Publ., 1976.
- [16] Krestov G.A. Termodinamika ionnykh processov v rastvorakh [Thermodynamics of ionic processes in solutions.]. Leningrad, Khimiya Publ., 1973.
- [17] Burger K. Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents. Elsevier, 1983.
- [18] Kruglyak Yu.A. Izuchenie solvatatsii protona i ionov metallov pervoy i vtoroy grupp periodicheskoy sistemy na osnove kvantovoy mekhaniki. Avtoref. dis. kand.

khim. nauk [Study of solvation of proton and metal ions of the first and second groups of the periodic system on the basis of quantum mechanics. Abs. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Kharkov, KHSU, 1963 (in Russ.).

[19] Eisenberg D.S., Kauzmann W. The structure and properties of water. NY, Oxford Univ. Press, 1969.

[20] Gutmann V. Coordination chemistry in non-aqueous solutions. Vienna, Springer, 1968. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8194-2>

Solovev S.N. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Gurov A.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Shatalov K.I. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Solovev S.N., Gurov A.A., Shatalov K.I. Features and thermochemical patterns of solution of inorganic electrolytes in two-component solvent systems. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 5 (116), pp. 127–146 (in Russ.). EDN: FRGBCF