

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ИОННУЮ АССОЦИАЦИЮ В РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Агеенко В. Н., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Vera.N.Ageenko@univer.kharkov.ua

Изучение свойств неводных растворов перхлоратов двух- и трехзарядных катионов представляет несомненный интерес как с точки зрения межчастичных взаимодействий, так и благодаря их широкому практическому применению. В частности, растворы перхлоратов металлов в ацетонитриле являются модельными системами при исследовании процессов комплексообразования многозарядных катионов с фоточувствительными лигандами. Для выяснения влияния размера катиона на процессы ионной ассоциации и сольватации нами были выбраны соли щелочноземельных металлов от магния до бария, а природы – соли, содержащие катионы с одинаковыми кристаллографическими радиусами ($r_{\text{Mg}^{2+}} = r_{\text{Ni}^{2+}} = 78$ пм), но существенно разным электронным строением.

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования растворов перхлоратов двухзарядных металлов в ацетонитриле в интервале температур 5-55°C. С помощью расширенного уравнения Ли-Уитона определены предельные эквивалентные проводимости всех типов ионов, присутствующих в растворе (Kt^{2+} , ClO_4^- , KtClO_4^+), и константы ассоциации по первой ступени с образованием ионной пары KtClO_4^+ . На основании оценки короткодействующего некулоновского межионного потенциала было установлено, что вклад контактных ионных пар (CIP) в общее число ионных ассоциатов в ряду щелочноземельных катионов увеличивается с увеличением радиуса катиона. Меньшие значения констант ионной ассоциации $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ по сравнению с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ являются следствием более сильного некулоновского отталкивания в результате образования более прочной сольватной оболочки катиона никеля по сравнению с магнием.

Для количественного описания динамики ионной сольватации было оценено влияние иона на динамическую структуру ближайшего молекулярного окружения в рамках кинетической теории сольватации Самойлова:

$$\theta = (g_k \gamma_D)^{ef} / (g_k \gamma_D)^0, \quad (1)$$

где g_k и γ_D – корреляционные факторы Кирквуда и Дебая соответственно, индекс «нуль» при $(g_k \gamma_D)^0$ соответствует чистому растворителю, а эффективное значение $(g_k \gamma_D)^{ef}$ определяется по экспериментальным значениям ионного коэффициента трения. На основании оценки параметра θ установлено, что по усилению пространственно-временных корреляций в ближайшем молекулярном окружении ионы располагаются в ряд $\text{ClO}_4^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.