

СТРУКТУРА ВОДЫ И ИОННЫХ РАСТВОРОВ

Дж. Берналь и Р. Фаулер (Кембридж)

Краткое содержание

На основании модели молекулы воды, выведенной из спектральных и рентгеновских данных, и предполагаемой нами внутренней структуры воды были выведены следующие свойства воды и ионных растворов, количественно совпадающие с данными опыта:

- 1) кристаллическая структура льда,
 - 2) кривая дифракции рентгеновских лучей для воды;
 - 3) полная энергия воды и льда;
 - 4) степень гидратации положительных и отрицательных ионов в воде;
 - 5) теплоты растворения ионов;
 - 6) подвижность водородных и гидроксильных ионов в воде.
- Кроме того, следующим свойствам были даны качественные объяснения:
- 7) плотность воды и ее изменения;
 - 8) объяснение исключительного положения воды среди других молекулярных жидкостей,
 - 9) диэлектрические свойства воды и льда;
 - 10) вязкость разбавленных ионных растворов;
 - 11) вязкость концентрированных кислот.

Часть I

1

Рассмотрение спектроскопической модели молекулы H_2O , $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ кристаллической структуры льда и плотности воды приводит к предположению о неправильной структуре воды с четверной координацией. Эта структура была подвергнута испытанию и оказалась в состоянии объяснить расположение максимумов дифракции рентгеновских лучей водой, а также изменения этого расположения с изменением температуры, заметно отличающиеся от таковых для простой жидкости, как, например, ртути. Предположены три вида расположения молекул воды при различных температурах: 1) типа льда — тридимита (с четверной координацией), при низких температурах ниже 4°C ; 2) типа кварца (с четверной координацией), приблизительно между 4 и 200°C ; 3) типа аммиака, плотно уложенное, между 200 и 340°C .

Эти формы не являются строго разграниченными и непрерывно переходят одна в другую. Эта гипотеза объясняет аномальные изменения плотности воды. Правильность ее испытывается наблюдением поведения воды под давлением, а также рамановских спектров воды при различных температурах

2

Рассматривается высокая диэлектрическая постоянная воды и льда и ее изменения с изменениями температуры и частоты и делается заключение

* The journal of Chemical Physics 1, 8, август 1933. Перевод Н. Я. Рабинович.

что объяснение последней на основании существующих теорий, основанных на вращении молекул, возможно только при предположении, что подавляющее количество молекул воды не обладает свободной ориентацией под влиянием внешнего электрического поля. При этом предлагается новая гипотеза о структуре льда, основанная на электростатических данных и дающая объяснение положения атомов водорода.

3

Физические свойства воды сравниваются со свойствами аналогичных соединений, в особенности с NH_3 , HF , H_2S и CH_3OH . При этом оказывается, что исключительное положение воды объясняется не только ее дипольным характером, но, в значительно большей степени, геометрическим строением ее молекул, которое является простейшей из структур, могущих образовывать протяженные решетки с четверной координацией.

Исходя из этой модели, оказалось возможным вычислить полную энергию льда и воды, определяемую главным образом электростатическим потенциалом соседних молекул. Совпадение результатов этих вычислений с опытными данными также является подтверждением правильности этой гипотезы.

4

Переходя к ионным растворам, мы рассматриваем природу ионной гидратации. Разработан метод определения степени гидратации по удельному весу растворов; полученные результаты сравнивались с результатами, вычисленными теоретически, исходя из модели молекулы. Мы пришли к выводу, что все сильно поляризующие ионы H^+ , Li^+ , Na^+ , а также все двухвалентные и трехвалентные положительные ионы, равно как $(\text{OH})^-$ и F^- , являются гидратированными, тогда как $(\text{NH}_4)^+$, RB^+ , Cs^+ и большинство отрицательных ионов не гидратированы. Степень гидратации зависит, главным образом, от ионного радиуса и одинакова в растворах и кристаллах, а именно: $\text{Be}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_6\text{H}_2\text{O}$.

Далее оказалось возможным вычислить полную теплоту растворения любого атомного иона. В первом приближении последняя может быть выражена в виде $a + bP$, где P есть взаимный потенциал иона и молекулы воды, зависящий от радиуса и заряда иона, тогда как a и b зависят исключительно от заряда иона. Эта формула прекрасно согласуется с экспериментальными данными.

Затем рассматривается действие ионов на воду, в которой они растворены, и из изучений различных свойств, в частности вязкости, выводится заключение, что это действие состоит в повышении или понижении сцепления между молекулами и правильности их расположения. Вводится понятие о структурной температуре, которая повышается большими и понижается малыми ионами. С точки зрения этих свойств ионы H^+ и OH^- представляются совершенно аномальными. Аномальная гидратация и подвижности этих ионов нуждаются в объяснении с точки зрения новой теории.

Часть II

5

Ион H^+ в растворе должен существовать в виде $(\text{OH}_3)^+$, что значительно усиливает трудность объяснения аномальной подвижности H^+ . Мы порываем с существующей теорией. Положительный водородный ион $(\text{OH}_3)^+$ движется в воде под влиянием градиента потенциала, равного 1 В/см , со скоростью $32,5 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$ при комнатной температуре. Соответствующая скорость для $(\text{OH})^-$ равна $17,8 \cdot 10^{-4}$, а для всех других ионов значительно ниже (например K^+ , $(\text{NH}_4)^+$, Cl^- $6,7 \cdot 10^{-4}$). Это расхождение было исследовано и мы утверждаем, что избыточные скорости этих ионов, превышающие $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$, должны быть объяснены механизмом, коренным образом отличающимся от переноса вещества через раствор.

Высказывается мысль, что таким механизмом может явиться перенос посредством перескока одного протона с одной молекулы воды на другую при благоприятных конфигурациях. Аналогичная идея была высказана Гюккелем (Huckel), но развита им совершенно иначе. Этот перенос исследуется квантово-механически на простых моделях, причем показывается, что результатом наложения ЭДС должно явиться отклонение в сторону переноса по направлению электрического поля, причем порядок величины этого отклонения при средних расстояниях и высотах потенциальных барьеров именно таков, что прекрасно объясняет исключительные (аномальные) скорости этих ионов в воде. Изотоп водорода H^2 практически не должен обладать повышенной (аномальной) скоростью, и поэтому его скорость должна быть равна приблизительно $1/4$ скорости H^1 . Это объяснение естественно не затрагивает обычной теории подвижности посторонних ионов в воде. Теория требует значительной степени организованности в структуре воды в полном соответствии с рассуждениями первой части.

Введение.

§ 1. Аномальные подвижности H^+ и $(OH)^-$ в воде

Современные теории подвижности ионов основываются на представлении о воде как об однородной жидкости, обладающей определенной вязкостью и диэлектрической постоянной, изменяющимися с температурой, и на представлении об ионах как о шарообразных заряженных частицах, подверженных действию сил сопротивления, пропорциональных их скорости. Эта теория дает удовлетворительное объяснение скорости больших ионов K^+ , Cl^- и т. д., а также меньших подвижностей малых ионов, исходя из гипотезы о более или менее неопределенной степени гидратации. Более точное совпадение может быть получено для концентрированных растворов, если принять во внимание электростатическое взаимодействие ионов, как в теории Дебая-Гюккеля-Онзагера.

Однако все эти теории не могут объяснить подвижности ионов H^+ и $(OH)^-$ в воде. Эквивалентные радиусы для H^+ и $(OH)^-$, вычисленные по закону Стокса (Stokes) из их подвижностей*, равны $2,6 \cdot 10^{-9}$ и $4,8 \cdot 10^{-9}$ см, т. е. чересчур малы и совершенно не совместимы с физическими представлениями (причем гидратация и взаимодействие ионов могут только уменьшить подвижность). Эти аномальные подвижности ионов H^+ и $(OH)^-$ ограничиваются только водой и ближайшими к ней по свойствам растворителями, как, например, метиловый спирт. Для того чтобы их объяснить, надо, очевидно, подвергнуть детальному исследованию молекулярную структуру воды с тем, чтобы выяснить, где именно гипотеза простой вязкой диэлектрической жидкости оказывается недостаточной для объяснения экспериментальных фактов. Таким образом наша основная тема об аномальной подвижности иона H^+ переходит в более общую тему о природе воды, которой и посвящается первая часть нашей работы. Мы возвращаемся к основной теме во второй части.

* Непосредственным вычислением из $6\pi\eta r v = F$ (a — радиус, η — вязкость), где $v = 32,5$; $17,8 \cdot 10^{-4}$ см/сек для поля F , равного $1V/\text{см}$.

ЧАСТЬ 1. СТРУКТУРА ВОДЫ И ИОННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

§ 2. Природа молекулы воды

Чистая вода, если не считать небольшой естественной ионизации, состоит из молекул H_2O . Нет никаких оснований предполагать, что эти молекулы, за исключением незначительных взаимных деформаций, отличаются от молекул H_2O в паре. Это подтверждается рамановскими спектрами и инфракрасными абсорбционными спектрами воды. Молекула H_2O в паре по последним данным Мекке¹, основанным на изучении полосатых спектров, состоит из трех ядер, расположенных в виде буквы V, причем расстояния O—H равны $0,96 \text{ \AA}$, а угол $\text{H\ddot{O}H}$ равен $103\text{—}106^\circ$, т. е. очень близок к углу тетраэдра — 109° *.

Труднее представить себе распределение электронов. Если бы оно было просто сферическим с центром в ядре O, то дипольный момент молекулы был бы равен $5,6 \cdot 10^{-18}$ электростатических единиц, а не $1,87 \cdot 10^{-18}$, как показывает опыт. Следовательно, мы имеем значительный эффект экранирования, благодаря концентрации отрицательного заряда вокруг протонов (см. ниже, стр. 607).

Волново-механическая теория молекулы воды дает нам некоторые качественные данные по этому вопросу. Согласно Мулликену² 10 электронных волновых функций молекулы воды могут быть определены как

$$(1s)^2[2s_1]^2[2p_z]^2[2p_y]^2[2p_x]^2,$$

где x , y и z ориентированы, как показано на рис. 1. Из них $[2s_1]^2[2p_z]^2[2p_y]^2$ связывают протоны и совместно создают некоторую плотность электронов, окружающих положения протонов, тогда как $[2p_x]^2$ не является волновой функцией связи и дает концентрацию отрицательного электричества в двух областях, расположенных под

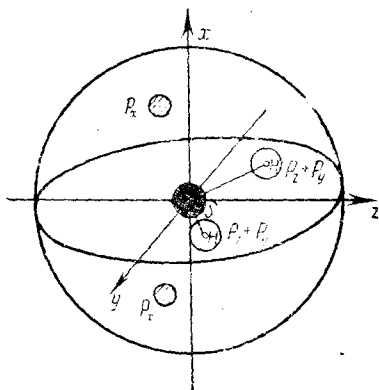


Рис. 1. Распределение электронов в молекуле воды.

прямым углом к плоскости $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$. Поэтому чистое распре-

* Эти результаты не могут быть признаны вполне точными, так как до настоящего времени не было произведено анализа тонкой структуры ротационного спектра асимметричной верхушки. Однако большинство спектроскопистов согласается с тем, что молекула образует равнобедренный треугольник, что угол у вершины лежит между 90 и 120° и что расстояние O—H лежит между $0,9$ и $1,1 \text{ \AA}$.

ление плотности электронов будет напоминать тетраэдр с двумя углами положительного и двумя отрицательного заряда. „Радиус“ молекул воды определяется более легко. Наименьшее расстояние между молекулами воды во льду равно $2,76 \text{ \AA}$, очень близкие величины дают также наиболее надежные измерения кристаллизации воды³. Это дает нам радиус молекулы воды, равный $1,38 \text{ \AA}$, т. е. несколько больше радиуса изoeлектронных с нею ионов O^- ($1,35$), F^- ($1,33$) и (OH^-) ($1,33$), но значительно меньше радиуса A ($1,9$), CH_4 ($2,08$) или NH_3 ($1,80$), измеренных также в твердом состоянии.

§ 3. Расположение молекул в воде

Если мы сделаем попытку дать объяснение структуры воды, исходя из такой молекулы и наших сведений относительно структуры простой одиатомной жидкости, как, например, ртуть, то мы с самого начала встретимся с затруднениями при объяснении ее плотности. Простое беспорядочное плотно уложенное собрание молекул воды с радиусом $1,4 \text{ \AA}$ должно обладать плотностью $1,84$ или обратно — для плотности $1,00$ эквивалентный радиус был бы $1,72 \text{ \AA}$. Следовательно, мы должны предположить, что, либо вода является простой плотно уложенной жидкостью, в которой эффективный радиус изменяется от $1,4 \text{ \AA}$ в твердом состоянии до $1,72 \text{ \AA}$ в жидком, либо, что радиус продолжает оставаться равным приблизительно $1,4 \text{ \AA}$, но что взаимное расположение молекул значительно отличается от такового в простой жидкости. Уже хорошо известные аномальные свойства воды и чрезвычайно несимметричные и электрополярные свойства молекулы H_2O говорят в пользу второй альтернативы, но, к счастью, существуют независимые данные относительно внутренней структуры воды, получаемые при помощи дифракции рентгеновских лучей. Наиболее полные и почти совпадающие результаты исследования дифракции рентгеновских лучей с поправками на абсорбцию, эффект Комптона, некогерентное рассеяние и т. д. мы находим в работах Мейера⁴, Стюарта⁵ и Амальди⁶. Полученная ими кривая дифракции воды дана на рис. 2, экспериментальная кривая 2. Сравнивая эту кривую с кривой для ртути, которая соответствует кривой 1 на рис. 2, т. е. теоретической кривой для плотного расположения по закону случая, мы видим, что ассоциация молекул в воде отличается от таковой в простой жидкости, так как вместо чередования максимумов в теоретической последовательности с эквивалентными расстояниями $2,6$; $1,65$ и $1,1 \text{ \AA}$ мы имеем очень значительный максимум при $3,27 \text{ \AA}$, за которым следуют гораздо более слабые максимумы при $2,3$ и $1,4 \text{ \AA}$. Труднее определить, в чем заключается отклонение от распределения в простой жидкости. Наилучшим методом является построение модели функций распределения молекул [т. е. функции $g(r)$, дающей веро

ятность нахождения центра любой молекулы между расстояниями r и $r + dr$ от центра данной молекулы] согласно различным гипотезам,

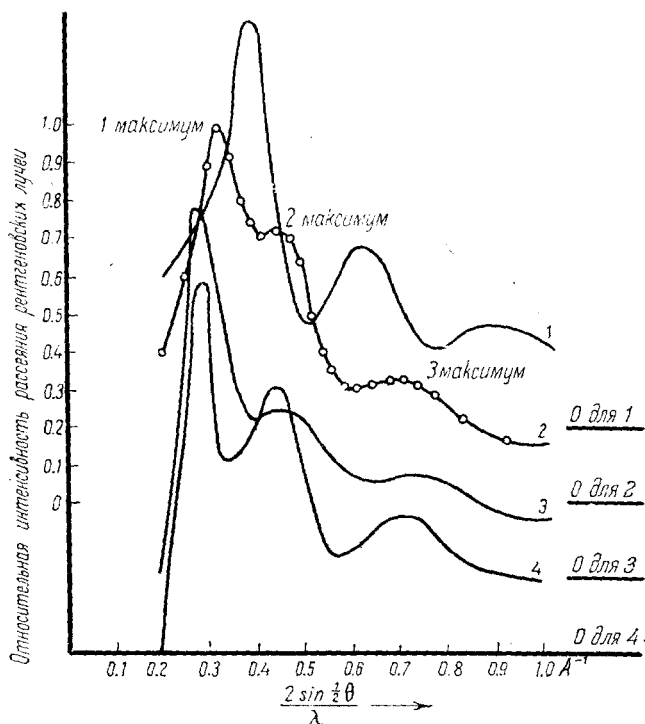


Рис. 2. Кривые рассеяния рентгеновских лучей для воды. Кривая 1—теоретическая кривая для неупорядоченной плотной упаковки; кривая 2—экспериментальная кривая; кривая 3—теоретическая кривая для распределения типа кварца; кривая 4—теоретическая кривая для распределения типа льда—тридимита.

построение по ним теоретической кривой дифракции рентгеновских лучей по формуле⁷:

$$I_{\theta} = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \{g(r) - \rho\} \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (1)$$

где

$$s = \frac{4\pi \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}, \quad (2)$$

и сравнение кривой с данными опыта. Различные функции $g(r)$ даны на рис. 3, а теоретически выведенные кривые рассеяния рентгеновских лучей на рис. 2 и 5.

Кривая a на рис. 3 показывает $g(r)$ для расположения плотно уложенных молекул простой жидкости, кривая b —для расположе-

ния типа льда, а c — для расположения несколько похожего на кварц. Мы видим, что только b и c дают кривые дифракции, скольконибудь похожие на наблюдаемую кривую, причем большее сходство замечается в случае кривой c .

Распределение a построено для молекул, имеющих радиус $1,4 \text{ \AA}$. Распределения b и c построены на основе молекулы H_2O с радиусом $1,4 \text{ \AA}$, причем каждая молекула окружена четырьмя другими, образующими более или менее правильный тетраэдр (рис. 4). Это распределение встречается во льду и с необходимостью вытекает из квази-тетраэдрического угла молекулы H_2O . Протон вблизи поверхности одной молекулы расположен против пустого места в соседней молекуле, т. е. того места, в котором находился бы протон в молекуле подобной CH_4 . Это и есть положения концентрации отрицательной упругости, вызванные волновой функцией $[2\rho_x]^2$, на рис. 1.

Однако такая четверная координация молекул не является достаточной для определения всего расположения. В случае кремнезема, для которого является справедливой подобная же четверная координация, мы имеем три основные кристаллические формы — кристобалит, тридимит и кварц, не считая аморфного кварцевого стекла. Структура тридимита соответствует структуре обыкновенного льда, и казалось бы естественным представить себе воду просто в виде неправильного варианта такой структуры (распределение b). Однако в этом случае трудно объяснить значительное уменьшение объема при переходе от льда к воде. Можно ожидать, что правильное кристаллическое расположение при переходе в неправильное должно увеличиться в объеме. Это приводит нас к мысли, что расположение молекул в воде соответствует не типу льда, а типу ~~тридимита~~ ^{кристобалита}. При таком типе решетки расстояние между наиболее близко расположенными друг к другу молекулами остается равным $2,8 \text{ \AA}$, тогда как расстояние до молекулы следующей за ближайшей, которое в расположении типа льда — тридимита, равно $4,5 \text{ \AA}$, падает до $4,2 \text{ \AA}$, что дает уменьшение объема на 17%. Принимая во внимание, что плотность льда, а следовательно, и структуры типа льда — тридимита — равна 0,91, получаем для распределения типа кварца плотность, равную 1,08. Есть основания предполагать, что вода может обладать более низкой плотностью благодаря некоторым неправильностям. Более детальное рассмотрение теоретической кривой позволяет нам пойти еще дальше. Главное различие между кривой 3 на рис. 2 для случая распределения типа кварца и наблюдаемой кривой заключается в том, что главные максимумы первой приходятся на расстояния 3,5 и 2,2, в то время как для второй они приходятся на расстояния 3,3 и 2,3, и что промежуточный минимум при 2,5 относительно гораздо глубже: он составляет не 72% а 42% главного максимума. Очевидно, что это может быть вы

звано тенденцией к плотно уложенной структуре воды (кривая 1), максимум которой находится именно в этой области. Из кривых распределения для $g(r)$ видно, что выше $r = 2,7 \text{ \AA}$ плотность кварцевой и плотно уложенной структуры расходится для одних и тех же радиусов и что поэтому эффект сложения распределений a и b сводится к сглаживанию отличия от однородной жидкости, т. е., говоря физически, уменьшению правильности упаковки, в особенности на расстояниях, превосходящих $4 \text{ \AA}$ от любой молекулы. Кривая рассеяния, построенная на основании такой измененной функ-

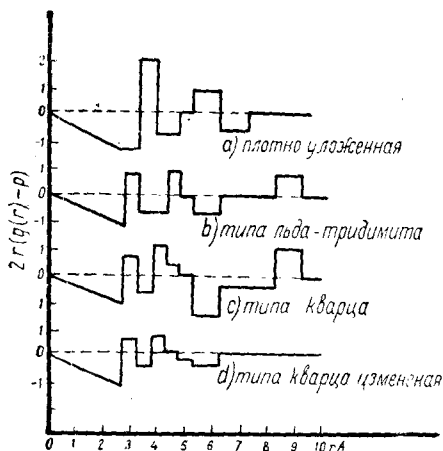


Рис. 3. Функция распределения $g(r)$ для молекул, расположенных вокруг молекулы воды (наиболее близкое расстояние $2,76 \text{ \AA}$), для различных типов расположения.

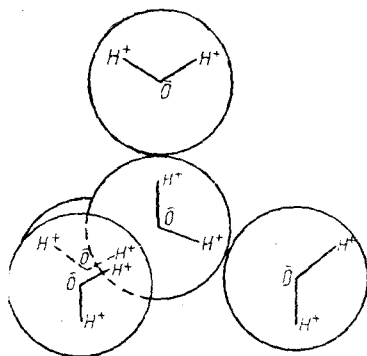


Рис. 4. Тетраэдрическая координация молекул воды. Показаны четыре молекулы, окружающие молекулу воды. Из них две находятся в плоскости бумаги, одна над и одна под ней.

ции распределения (d на рис. 3), показана на кривой 5 рис. 5. Она почти полностью совпадает с экспериментальной кривой в смысле положений максимумов и минимумов, но продолжает отличаться от нее по интенсивности, так как второй максимум несомненно ниже первого. Физическим основанием различия между идеальной структурой типа кварца и действительной структурой воды является тепловое движение молекул. При более высоких температурах это приводит к разрушению кварцевой структуры, приближается все более и более к плотно уложенной структуре и проявляется на рентгенограммах в сближении первого и второго максимумов, причем оба они перемещаются к среднему положению ($2,7 \text{ \AA}$) и заполнению находящегося между ними минимума. Так, между 2 и 98° главный максимум переходит от $3,27$ к $3,1$, в то время как второй перемещается от $2,2$ к $2,4$ при 40° и затем совсем исчезает.

Перемещение главного максимума к середине вызывает появление видимого сжатия при нагревании воды, которое, как мы теперь видим, является кажущимся. При наиболее низких температурах, 2°C , углубление первого минимума вызывает мысль о появлении решетки типа льда — тридимита. Можно предположить, что такая структура является обычной для переохлажденной воды и что ее исчезновение является причиной аномального сжатия воды при нагревании выше 0°C . Однако эти изменения объема очень малы сравнительно с изменением при переходе от льда к воде. Поэтому мы можем только сказать, что холодная вода имеет в общем структуру типа кварца с заметной тенденцией в сторону типа льда — тридимита.

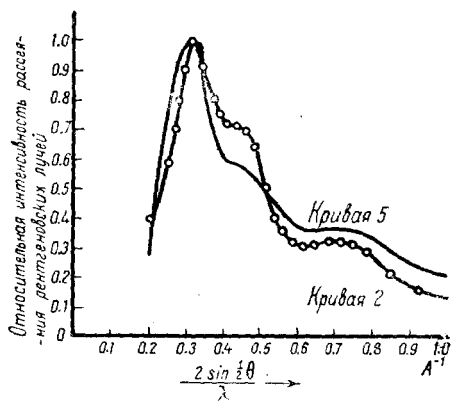


Рис. 5. Кривые рассеяния рентгеновских лучей для воды. Кривая 2 — экспериментальная кривая; кривая 5 — теоретическая кривая для воды типа кварца, модифицированной в сторону плотной упаковки.

	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.
Наблюд.	3,27	2,37	2,27	1,60	1,45	1,1
Вычисл.	3,33	2,4	2,2 (перегиб)	1,55	1,40	1,1

изменением температуры эти формы непрерывно переходят одна в другую.

Однако, как указывает Стюарт, здесь не происходит смешения объемов различной структуры; при всех температурах жидкость остается гомогенной, и только средние взаимные расположения молекул в большей или меньшей степени напоминают воду I, II или III. Переход от воды I к II и III сопровождается повышением вращательного и поступательного движения молекул и соответствующим понижением дипольных сил сцепления жидкости и относительным возрастанием компонента ван-дер-Ваальса. Это есть следствие повышения текучести, но не увеличения объема. Непосредственным результатом разрушения относительно рыхлой структуры типа льда — воды I является уменьшение объема при переходе к воде II, сопровождаемое более нормальным увеличением при переходе к воде III, где возрастание среднего расстояния между соседними молекулами,

Таким образом можно считать, что существует три основных формы расположения молекул H_2O в воде: *вода I*, типа льда — тридимита, встречающаяся сравнительно редко и присутствующая в некотором количестве при низких температурах ниже 4°C ; *вода II*, типа кварца, преобладающая при обыкновенных температурах; *вода III*, плотно уложенная, идеальная жидкость, типа аммиака, преобладающая при высоких температурах в некотором интервале ниже критической точки (374°C). С

вызванное тепловым движением, более чем компенсирует геометрическое сжатие при переходе от структуры типа кварца к плотно уложенным структурам. Химики знакомы с теорией полиморфных форм воды главным образом благодаря работам Армстронга (Armstrong). Если стать на точку зрения, изложенную выше, то станет очевидно, что эти теории тесно увязаны с фактами, но слишком выдержаны в духе молекулярной химии.

Тригидрол (H_2O)₃, дигидрол (H_2O)₂ и гидрол (H_2O) не имеют непосредственной прямой структурной аналогии с водой I, водой II и водой III, но путем геометрической внутренней структуры жидкости последние представления дают объяснение физических свойств, которые первые пытались объяснить при помощи допущения гипотетических молекул.

§ 4. Эффекты высоких давлений

Эти рассуждения могут быть подкреплены рассмотрением поведения воды под давлением.

ТАБЛИЦА 1

Эквивалентные объемы воды и различных типов льда (Бриджмэн)

Давление в атмосферах	Форма льда	Объем льда (наблюдаемый)	Эквивалентный объем воды (наблюд.)	Геометрический эквивалентный объем льда	Относит. объем молекулы воды	Геометрический эквивалентный объем воды	
1	2	3	4	5	6	7	
1	I	1,09000	1,0000	}	1,000	1,000	
2 000	I	1,0571	}		}	}	}
2 000	III	0,8774					
3 500	II	0,8636	}		}	}	}
3 500	V	0,8085					
6 000	V	0,7929	}		}	}	}
6 000	VI	0,7636					
10 000	VI	0,7385	0,8055	0,816	0,906	0,890	
				Наблюдаемые объемы с поправкой на величину молекулы воды столбец 3 столбец 6	Из изменения объема предыдущего льда	столбец 4 столбец 6	

Диаграмма равновесия воды была дана Бриджмэном⁸. Было найдено, что при различных температурах в равновесии с водой находятся четыре вида льда: I, III, V, VI. Их относительные объемы

(нормальная холодная вода 1,000) и объемы воды, находящейся в равновесии с ними, даны в табл. 1. Модификации льда III, V и VI имеют плотности выше плотности воды, что указывает на то, что последняя не обладает плотно уложенной структурой.

При рассмотрении этих эквивалентных объемов необходимо привлечь во внимание эффект сжимаемости самих молекул воды. Это может быть приблизительно достигнуто, если предположить, что изменение объема каждой модификации льда при различных температурах в пределах его области стабильности вызвано сжатием самих атомов (это абсолютно верно только для кристаллической структуры без переменных параметров). Таким образом под объемным отношением каждой модификации льда в области максимального давления на табл. 1 мы понимаем объемное отношение молекул воды в той же области давлений. Таким образом становится возможным определить, какая часть уменьшения объема воды при высоких давлениях вызвана сжатием молекул (столбец 6, относительный объем молекулы воды) и какая часть вызвана разрушением организованной структуры жидкости (столбец 7, геометрический эквивалентный объем жидкости). Мы дальше увидим, что при наиболее высоких давлениях (10 000 ат) это геометрическое раздавливание достигает 11%, хотя объем попрежнему составляет 44% объема плотно уложенной структуры молекул воды с радиусом, равным 1,4 Å. Геометрический фактор сжатия гораздо значительнее для модификаций льда III, V и VI, чем для воды. Значение этого выяснилось бы в полной мере только в том случае, если бы кристаллические структуры этих форм могли быть определены при помощи рентгеновских лучей. Изоморфизм, наблюдаемый между тридимитом и льдом I, заставляет предположить, что, по крайней мере, одна из модификаций льда III, V и VI должна иметь структуру кварца. Как бы то ни было, значительное уменьшение объема (5, 9 и 11%) при переходе от воды к льду III, V и VI подтверждает данные рентгеновского анализа о том, что структура воды не является плотно уложенной структурой.

§ 5. Данные, полученные из рамановских спектров

Природа этого различия выступает еще яснее при изучении взаимодействия с водой электромагнитных волн большей длины. Рамановский спектр воды был многократно изучен. Он состоит из трех полос при $\Delta\nu = 3216, 3435$ и 3582 , которые, очевидно, соответствуют основной частоте $\nu = 3700$ молекулы H_2O , найденной из инфракрасной абсорбции водяного пара. Полосы воды отличаются от полос других жидкостей своей шириной, благодаря чему они почти полностью перекрываются. Это указывает на эффект нарушения энергетических уровней местными диполями и само по себе является доказательством внутренней структуры, отличной от структуры нормальных жидкостей. Полосам воды в рамановском спектре льда соответствуют линии $\Delta\nu = 3193, 3391$ и 3549 . Это показы-

вает, что в первом приближении влияние соседних молекул на любую молекулу одинаково в обеих фазах и что, по всей вероятности, вода подобно льду имеет тетраэдрическую структуру, с четверной координацией. Относительные интенсивности линий показывают, что эта координация не точна и имеет тенденцию к разрушению при более высоких температурах. Преобладающей линией для льда является линия 3200, для холодной воды — линия 3400 и для горячей воды — линия 3600. Поэтому ослабление линии 3200 в рамановском спектре является указанием, параллельным максимуму $2,2 \text{ \AA}$ в дифракции рентгеновских лучей, и знаменует начало перехода к плотно уложенной структуре. Было бы очень заманчиво рассматривать полосы 3200, 3400 и 3600 как соответствующие вышеупомянутым структурам воды I, II и III, однако это невозможно, пока природа переходов, соответствующих этим полосам, не будет детально изучена.

Наблюдается также отклонение в направлении высших частот, указывающее на ослабление взаимных сил поляризации, действующих между молекулами в воде, по сравнению со льдом.

§ 6а. Структура льда

Прежде чем перейти к обсуждению диэлектрических постоянных воды и льда, необходимо детально рассмотреть структуру льда. В нормальной структуре льда положение ядер H, а следовательно, и ориентация молекул зафиксированы. Это следует из определения положений атомов O при помощи рентгеновских лучей, а также из наших сведений относительно структуры молекулы, полученных из изучения полосатых спектров. Каждая молекула окружена четырьмя другими, образующими тетраэдр, и это расположение обладает наименьшей энергией в том случае, когда ядра H, расположенные под углом приблизительно в 109° с вершиной в центре молекулы*, лежат против двух соседних молекул, тогда как одно ядро H каждой из двух других соседних молекул лежит против отрицательного угла первоначальной молекулы (рис. 4). Такое расположение, конечно, лишено тригональной симметрии и с первого взгляда не может быть согласовано с структурой льда, известной нам из данных рентгеновского анализа⁹. Но при выводе последней могут быть учтены только влияния атомов O, и, таким образом, ни одна структура, оставляющая неизменными положения последних, не может быть отброшена на основании рентгеноскопических данных. Простейшая из физически возможных структур приведена на рис. 6. Она требует ячейки, вдвое превышающей ячейку, предложенную Барнесом (Barnes), но обладает тригональ-

* Угол $103-106^\circ$, указанный выше на стр. 589, относится к углу между ядрами H и O. В данном случае центр молекулы не есть ее центр массы вблизи ядра O, но ее электронный центр, который отклоняется к паре ядер H (см. ниже стр. 607).

ной симметрией. Кроме того, она принадлежит к полярному классу, тогда как структура Барнеса принадлежит к голоэдрическому классу.

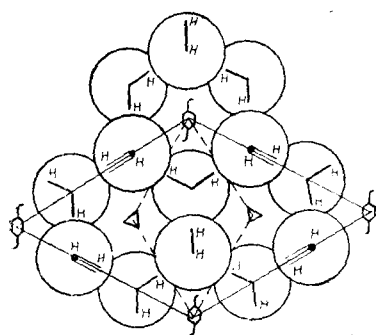
Кристаллографические данные противоречивы, но тщательные исследования Адамса указывают на то, что полярный класс является правильным, хотя часто маскируется образованием двойников по базисной плоскости. Однако попытка Устера (W. A. Wooster) доказать полярный характер льда при помощи его пирозлектрических свойств по методу Мартина¹⁰ дала отрицательный результат. Это может быть объяснено образованием двойников.

Без сомнения, вполне возможно построить модели правильной структуры льда, лишенной полярных свойств. Однако по причинам геометрического порядка эти структуры должны быть чрезвычайно сложны и обладать очень большой ячейкой. Простейшая из них с симметрией $C_3^2 - C_3$ геометрически, но не физически полярная, содержит 96 молекул в единичной ячейке. Образование такого сложного расположения при обычных условиях в высшей степени мало вероятно. На рис. 6 приведена простейшая *правильная* структура льда. Поэтому вполне возможно и даже вероятно, что при температурах ниже точки плавления распределение молекул остается частично (и даже большей частью) неправильным, хотя и сохраняет в каждой точке тетраэдрическую координацию и уравновешенные диполи. В таком случае лед был бы кристаллическим только по положению своих молекул, но стеклоподобным по их ориентации. Такая гипотеза, может быть, все еще необходима для объяснения диэлектрической постоянной и отсутствия пирозлектричества.

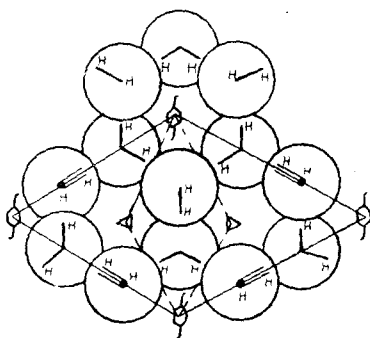
§ 6b. Теоретическое обсуждение диэлектрической постоянной воды и льда

Одним из наиболее характерных свойств воды является ее высокая диэлектрическая постоянная, равная 88 при 0° С, для частот до 10⁸ циклов в секунду. Диэлектрическая постоянная льда иногда считается низкой. Однако различие между ними зависит в большой степени от частот, при которых производится измерение диэлектрической постоянной. Изменения диэлектрической постоянной воды и льда при различных температурах в зависимости от изменения частот показаны на рис. 7.

Природа диэлектрической постоянной как функции частоты приблизительно одинакова при всех температурах, повидимому, как для воды, так и для льда; важные отличия замечаются только в масштабе частот для различных кривых. При достаточно низких частотах диэлектрическая постоянная даже совсем холодного льда может достичь больших значений, возможно даже превосходящих обычные значения для воды. При достаточно высоких частотах диэлектрическая постоянная воды падает ниже ее постоянного значения для низких частот, но только при более высоких частотах для более высоких температур. Значение диэлектрической постоянной пр

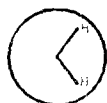


Верхний слой.



Нижний слой.

Рис. 6. Структура льда, рассматриваемая по гексагональным осям. Объяснение: структура * показана в двух слоях; — обозначает границы истинной ячейки, $a = 7,81 \text{ \AA}$; — обозначает границы ячейки Барнеса, $a = 4,51 \text{ \AA}$.



Указывает в молекулах верхнего слоя (5/8) $c = 4,61 \text{ \AA}$ над базисом ячейки.

Указывает в молекулах нижнего слоя — (1/8) $c = 0,92 \text{ \AA}$ над базисом ячейки. Оба H лежат над O, и направления OH наклонены под углом в $10^\circ 16'$ к оси c .



Указывает в молекулах верхнего слоя (7/8) $c = 6,45 \text{ \AA}$ над базисом ячейки.

Указывает в молекулах нижнего слоя — (1/8) $c = 0,92 \text{ \AA}$ над базисом ячейки. Одно H лежит над O по оси c , другое под O под углом в $70^\circ 16'$ к оси c ; в обоих случаях ось диполя направлена положительным концом вверх под углом 54° к оси c .

$6O_I$ при	1	0	1	2	2	1	0	1	1
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
	2	0	9	1	1	9	0	2	9
	2	0	16	3	3	16	0	3	16
$6O_{II}$ при	2	0	15	1	1	15	0	2	15
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
	1	0	7	2	2	7	0	1	7
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
$6H_I$ при	1	0	1	2	2	1	0	1	1
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
	2	0	9	1	1	9	0	2	9
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
$6H_{II}$ при	1	0	1	2	2	1	0	1	1
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
	2	0	9	1	1	9	0	2	9
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
$12H_{II}$	2	0	15	1	1	15	0	2	15
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
	1	0	7	2	2	7	0	1	7
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
	2	0	9	1	1	9	0	2	9
	3	0	16	3	3	16	0	3	16
	1	0	7	2	2	7	0	1	7
	3	0	16	3	3	16	0	3	16

$$y = 0,105 \quad z = 0,037$$

* Полное описание структуры: гексагональная с $a = 7,82$, $c = 7,36$, по 2 молекул H_2O в ячейке; пространственная группа $C_{6v}^3 - C6/mc$; атомные положения несколько идеализированы.

низких частотах падает для воды с повышением температуры, а для льда, вероятно, с понижением температуры. Наибольшие значения достигаются для холодной воды (или, может быть, для теплого льда).

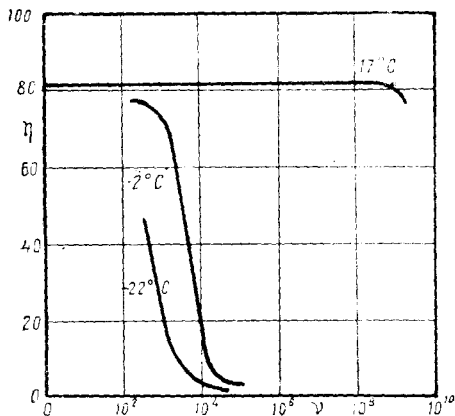


Рис. 7. Изменение диэлектрической постоянной воды и льда с изменением частоты (по International Critical Tables).

обобщенном смысле. Дебай показывает, что форма кривых как функций частоты удивительно точно совпадает с этой весьма грубой теорией. Внутреннее трение, время релаксации, а следовательно, и длина волны колебаний, при которой происходит большое изменение диэлектрической постоянной, видимому, возрастает (в 10^5 раз) при замерзании резким скачком (что вполне естественно), но в остальном переход от свойств воды к свойствам льда совершается гладко и непрерывно.

К этой части рассуждений Дебая мы не будем ничего прибавлять, да в этом нет никакой необходимости. Но Дебай не анализирует абсолютных значений диэлектрических постоянных

при низких частотах как функций температуры; мы же думаем что многое может быть достигнуто при помощи такого анализа произведенного на той же модели¹². При этом важно помни-

те, что для теплого льда). На рис. 7 приведены наиболее современные значения, а также и некоторые из прежних более старых значений при низких температурах.

Диэлектрические свойства воды и льда были тщательно исследованы Дебаем¹¹. Для молекулы воды H_2O он пользуется моделью, состоящей из сферических носителей диполей, которые могут свободно вращаться под комбинированным действием эффективного электрического поля и внутреннего трения воды или льда. Для льда это внутреннее трение должно быть понимаемо в

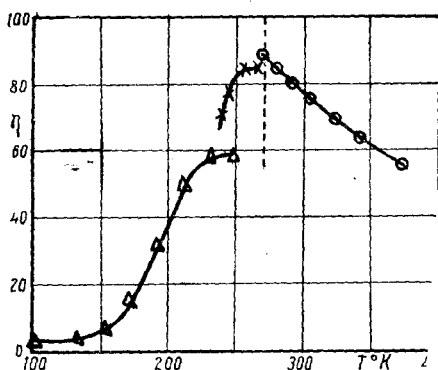


Рис. 7а. Диэлектрическая постоянная воды и льда при низких частотах. Кружки: Lattey, 1931; треугольники: Fleming и Dewar, 1897; крестики: Wintsch, 1932 (Helv. Phys. Acta V, 126, 1932).

что этот анализ основывается на гипотезе Мосотти, согласно которой эффективная внутренняя сила поля в каждой точке, действующая на каждый из наших носителей диполей, равна $E + \frac{4}{3} \pi P$, где E есть электрическая сила (или интенсивность), а P — поляризация среды. Приложимость гипотезы Мосотти может быть подвержена сомнению, как на это осторожно указывает Дебай. Собственно говоря, ее применимость строго гарантируется леммой Лоренца¹³ только для совершенно беспорядочного распределения диполей вокруг любого избранного диполя, или распределений с кубической симметрией. Последние включают распределения, в которых все соседи могут быть сгруппированы по четыре по углам правильных тетраэдров, центры которых лежат в избранной молекуле. К этой модели вращающихся диполей приложима ферромагнитная теория Вейса-Ланжевена в ее простейшей форме, так что

$$P = N \mu L \left(\frac{\mu \left[E + \frac{4}{3} \pi P \right]}{kT} \right), \quad (3)$$

где N есть число ориентирующихся диполей, обладающих моментом μ , на единицу объема, а $L(x)$ — функция Ланжевена:

$$L(x) = \operatorname{ctg} x - \frac{1}{x}. \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует для малых полей:

$$P \left(1 - \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \right) = \frac{N \mu^2}{3kT} E$$

или

$$P = \frac{N \mu^2}{3k(T - T_c)} E \quad \left(T_c = \frac{4\pi N \mu^2}{9k} \right). \quad (5)$$

Диэлектрическая постоянная ϵ_1 дается уравнением:

$$\epsilon_1 - 1 = \frac{4\pi P}{E},$$

так что

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi N \mu^2}{3k(T - T_c)} = 1 + \frac{3T_c}{T - T_c}. \quad (6)$$

Если все диполи воды свободно ориентируемы, то

$$N = \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{18}, \quad \mu = 1,87 \cdot 10^{-18}, \quad T_c = 1200.$$

Это, конечно, невозможно, так как это соответствовало бы состоянию перманентной поляризации ферромагнитного типа. Если мы хотим объяснить наблюдаемые значения $\epsilon_1(T)$ при помощи теории ориентирующихся диполей, то мы должны определять T_c из уравнения (6), наблюдаемое $\epsilon_1(T)$ и N из уравнения (5). Это значит, что мы должны пользоваться переменным числом эффективных свободно вращающихся диполей, что а priori является вполне допустимым

заключением. Фактические эффективные количества свободно вращающихся диполей, выраженные в долях N , необходимые для получения значений (рис. 7а), приведены на табл. 2. В этих приблизительных вычислениях часть диэлектрической постоянной, объясняемая ориентацией, принята равной $\eta(T) - 2$.

ТАБЛИЦА 2

Доля f способных к ориентации молекул, требуемая для объяснения $\eta(T)$

В о д а		Л е д	
Температура в °К	f	Температура в °К	f
273	0,220	270	0,216
293	0,235	250	0,200
325	0,26	225	0,178
350	0,28	200	0,154
—	—	175	0,118

Эти отклонения сами по себе вполне вероятны, даже если мы не можем подвести под них специальной теории. Они заставляют нас признать, что от $1/5$ до $1/4$ молекул воды или от $1/10$ до $1/5$ молекул льда должны рассматриваться как свободные ротаторы. В то же время большая часть молекул льда или воды должна быть окончательно признана неспособной к свободному вращению. Это не противоречит развиваемой нами теории структуры воды, но количество не вращающихся молекул, пожалуй, может значительно отличаться от единицы, особенно для кристаллического льда. Обычно на основании вычислений Дебая¹⁴ считается, что в полях обычной интенсивности должно вращаться настолько незначительное количество молекул льда (1 на 5 000 000 при силе поля, равной 1 В/см), что это не может нарушить решетку льда. Мы же утверждаем несколько другое — наши вычисления дают не количество вращающихся диполей, но количество их, обладающих свободой вращения, и возможно, что это последнее число имеет в вопросе об устойчивости решетки большее значение, чем число Дебая.

Подводя итоги вышесказанному, мы можем положить: 1) теорию вращающихся диполей можно принять для объяснения диэлектрической постоянной воды и льда, не вступая в противоречие с предлагаемой нами теорией структуры воды, но что 2) теория вращающихся диполей присущи затруднения, которые заставляют принять ее лишь с известными оговорками. Эти затруднения становятся более очевидными после того, как мы в дальнейшем изложении (стр. 6) покажем, что полная энергия льда или воды складывается, по всей

роятности, главным образом из взаимодействия диполей, неспособных к свободному вращению (за исключением несущественной формы вращения вокруг оси диполя). Но если теория свободных диполей должна быть оставлена или модифицирована, то представляется вполне вероятным, что диэлектрическая постоянная может быть выведена из изменения ориентации (reorientation) групп (blocks) полярных кристаллов наложенным полем. В воде эти группы будут представлять собой весьма неопределенные жидкие кристаллы, очень легко переходящие друг в друга; для льда время перехода, конечно, будет длиннее и будет возрастать с падением температуры. Пока мы не видим необходимости в детальной разработке этой теории, но таким путем можно было бы устранить то, что мы считаем важнейшим возражением против теории свободных диполей, а именно, представление о том, что очень незначительные изменения f соответствуют громадным изменениям диэлектрической постоянной, так что факторы, определяющие f , должны в том или ином виде явно входить в теорию.

§ 7. Сравнение воды с другими жидкостями

Физические свойства воды и льда кажутся еще более аномальными при сравнении с другими соединениями с аналогичной электронной структурой. Молекула H_2O , подобно молекулам CH_4 и NH_3 , HF, принадлежит к типу неона, обладающему десятью электронами. Важнейшие свойства этих веществ приведены на табл. 3. Для сравнения приведены те же свойства для соединений с водородом элементов второго ряда PH_3 , SH_2 и HCl , а также для некоторых водородных соединений двухатомных комплексов, как, например, CS , CN , CO , CF , NN , NO , OO . С первого взгляда очевидно, что эти вещества могут быть разбиты на три класса. Большинство представляет собой типично молекулярные вещества с низкой критической температурой и температурой кипения и узкой областью жидкого состояния. Другие, как, например, азотноватистая кислота HNO , формальдегид H_2CO и ацетилен $HCCH$, имеют склонность к полимеризации. Остальные H_2O , HF, H_3COH , H_2NNH_2 , H_2NOH , H_2O_2 и HCN образуют группу типичных ассоциированных жидкостей с относительно высокими критическими температурами и температурой кипения и широкой областью жидкого состояния. Все эти молекулы, за исключением H_2NNH_2 , обладают одной высокополярной группой OH (или FH, C—H), и совершенно очевидно, что притяжение между положительным концом этих диполей и отрицательно заряженной остальной частью молекулы определяет наблюдаемые в этих случаях исключительные силы когезии. В случае HF будет более правильным считать, что когезия вызывается не диполями, а „водородной связью“. Но даже в этой группе вода занимает особое положение. Она имеет наиболее высокую константу ван-дер-Ваальса a , соответствующую наибольшему притяжению между молекулами, и наиболее низкое b , соответствующее наименьшему расстоя-

ТАБЛИЦА 3
Свойства веществ с простыми молекулами

Вещество	Кристаллическая структура	Молекулярный объем в жидком состоянии в Å ³	Температура плавления T° абс	Температура кипения T° абс	Критическая температура T° абс	Константы <i>a</i>	ван-дер-Ваальса <i>b</i>	Скрытые теплоты Кал г-моль		Вязкость при температуре T° абс	Диэлектрическая константа	Дипольный момент
								плавления	испарения			
CH ₄	CP	63	89	109	191	0,0036	0,00162	0 023	—	0,0025 при 34	—	0
NH ₃	CP	45	196	234	405	0,0080	0,00161	1,84	5 6	0 0179 при 0	25,4	1,5
OH	T	30	273	373	647	0,0118	0,00150	1,41	9,72	Подвижна	80	1 87
FH	Pol	33	190	293	—	—	—	1,09	6,02	—	83,5	—
PH	CP	76	140	188	327	0,0094	0,00233	—	—	—	—	0 05
SH	CP	63	187	211	373	0,0089	0,00193	—	4,23	0,00435 63	5,03	1,10
SiH	CP	65	160	190	325	—	—	0 050	3 54	0,00455—45	8,85	1 03
H ₂ CCH ₃	HCP	110	102	184	305	0,0119	0,00312	—	—	—	—	0
H ₂ CNH ₂	—	80	—	267	430	0,0144	0,00272	—	—	0 00236 0	10 5	1 31
H ₂ COH	—	65	175	338	513	0,0199	0,00318	0,052	11,0	0,0055, 25	34	1 73
H ₂ CF	—	—	—	195	316	0,0092	0,00235	—	—	—	—	—
H ₂ NNH ₂	—	52,5	274	386	653	—	—	—	—	Вязк1	—	—
H ₂ NOH	—	44,5	306	340	—	—	—	—	—	—	—	—
HOON	—	38	271	357**	—	—	—	0 25	12,3	Вязка	92,8	—
H ₂ CCH ₂	—	76	103	170	282	0,0089	0 00255	—	—	—	—	0
H ₂ CO	—	61	181	252	—	—	—	—	—	—	—	—
HNO	Pol	—	Твердо при 290	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HCCN	Pol	69	—	191	308	0,0087	0,00239	—	—	—	—	—
HCN	Pol	64	259	300	457	—	—	—	5,6	0,0020—7	—	—

CP — кубическая плотная упаковка
CP — полярная модифицированная кубическая плотная упаковка

HCP — гексагональная плотная упаковка
1 структура тридимина
Pol — полимеризуется

При 60 и 120°
температурах
При 68 и 120°
температурах
Неустойчиво при более высоких температурах
Неустойчиво при более высоких температурах

ною между центрами молекул. Это подтверждает то, что мы пытались показать выше, а именно, что своеобразная когезия воды объясняется не только присутствием диполей, но и геометрической возможностью сближения молекул. Тетраэдрическое расположение молекул возможно только в воде. Присутствие в каждой молекуле двух и только двух атомов водорода дает возможность присоединить две молекулы таким образом, а две другие при помощи их собственных атомов водорода, подражая ионной структуре кварца, причем вместо одного атома кислорода между двумя атомами кремнезема мы имеем в воде один атом водорода между двумя атомами кислорода (рис. 8).

Такая трехмерная бесконечно повторяющаяся структура невозможна для аммония, имеющего три атома водорода и место еще только для одного атома, равно как и для фтористоводородной кислоты, имеющей только один атом водорода. Естественно предположить, что в случае HF мы имеем дело лишь с линейным диполем, что тетраэдрический скелет не развит и что единственная возможная точка присоединения для другого атома водорода лежит приблизительно против первого H. В этом случае мы будем иметь только линейную координацию, HF должно образовывать кольца цепи:

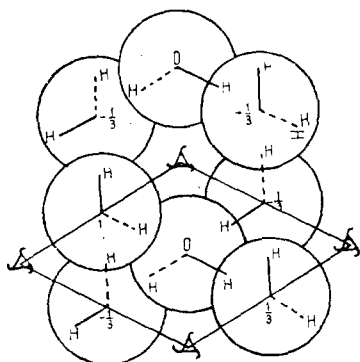
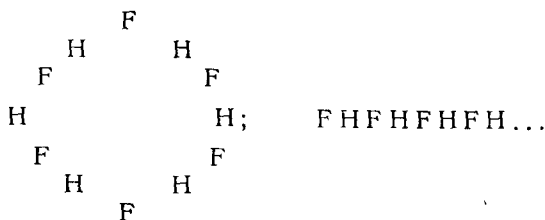


Рис. 8. „Кварцевая“ структура воды.



Молекулы расположены в три слоя: (1/3), 2, 0, (1/3) с от базиса ячейки. Направления ОН вверх показаны — Н. Направления ОН вниз показаны --- Н. Центральный атом показывает искаженную тетраэдрическую координацию.

Если мы даже примем в случае NH_3 или HF существование латентных тетраэдров, мы все же получим только отдельные кольца или цепи. Например, для NH_3 мы можем получить структуру, изображенную на рис. 9, где знак $+$ указывает место нахождения водородных ядер, а знак $\bigcirc$ — пустые места. Если мы захотим прибавить лишние молекулы, то это может быть достигнуто путем, указанным на рисунке при помощи пунктирных кругов; однако эти цепи

никогда не смогут снова сойтись и должны стремиться к ослаблению взаимных связей. Если заменить знаки $+$ знаками $\ominus$ и наоборот, то этот же рисунок может явиться иллюстрацией структуры HF. Внутренняя структура H_2S сходна со структурой воды, но ее водородные атомы расположены слишком глубоко и не могут играть роль диполей при тепловом вращении. Из всех жидкостей наиболее близко к воде подходит метиловый спирт, но неполярная метиловая группа придает ему определенно более молекулярный характер. Однако когерентная природа жидкого гидразина (H_2NNH_2) не может быть объяснена ни одним из перечисленных выше способов. Ее свойства заслуживают более тщательного изучения. Представляются две возможности: между соседними молекулами могут быть образованы водородные связи, хотя это и никогда не наблюдалось

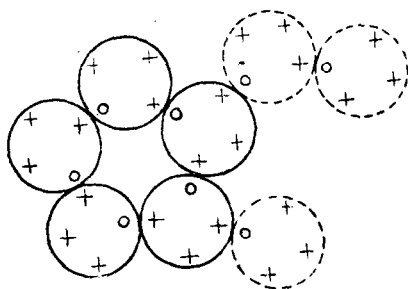


Рис. 9. Кольца или цепи в NH_3 .

в соединениях $\text{N}-\text{H}$, либо молекулы в жидкости могут превратиться в амфотерные ионы $(\text{H}_2\text{N})^+ (\text{NH})^-$, сдерживаемые электростатическим притяжением.

На основании вышеизложенного, мы приходим к выводу, что исключительные свойства воды объясняются структурой ее молекулы, позволяющей образовывать в твердой и жидкой фазах протяженный эле-

ктрополярный комплекс, характеризующийся тетраэдрической (четверной) координацией.

§ 8. Полная внутренняя энергия воды

Это представление о структуре воды может быть подвергнуто приблизительной количественной проверке. В этой модели полная энергия воды определяется, главным образом, взаимным потенциалом между соседними молекулами, вызванным их электрополярным характером. Если бы мы знали распределение зарядов в молекуле H_2O , то полная энергия могла бы быть вычислена точно, теперь же мы можем получить приблизительные значения, комбинируя спектральные данные относительно взаимных положений центров масс в молекуле с значением дипольного момента молекулы и расстоянием между молекулами, полученными из рентгеновских данных.

Если на спектрографической модели (рис. 10) поместить заряд e в положениях H , а заряд $-2e$ в ядре O , то мы получим молекулу с дипольным моментом $5,6 \cdot 10^{-18}$ вместо наблюдаемого дипольного момента $1,87 \cdot 10^{-18}$. Очевидно, что это несоответствие возникает вследствие того, что мы не учитываем влияния двух H^+ на ион O^{--} . Этот эффект может быть двойным. Центр отрицательного

электронного заряда передвинется от кислородного ядра в положение среднее между последним и водородным ядром, и некоторая концентрация отрицательного заряда будет экранировать заряды водорода. Наиболее простым является предположение, что эффективные заряды e' (меньшие чем e) находятся в положениях водорода и заряд $-2e'$ расположен на расстоянии x Å от ядра O на биссектрисе угла НОН. При наличии электрического момента, равного $2 \cdot 10^{-18}$, последние связаны отношением:

$$(0,58 - x) e' = 0,21e.$$

Это оставляет свободным выбор x только между 0 и 0,37 Å. Очевидно, что x будет ближе к первому значению потому, что для шести из десяти электронов системы отрицательный центр должен быть расположен очень близко от кислородного ядра. Вполне приемлемой для x является величина 0,15, дающая $e' = 0,49e = 2,33 \cdot 10^{-10}$, обладающая тем преимуществом, что при вычислении мы получаем тетраэдрическое расположение положительных и отрицательных зарядов*. К счастью, мы имеем независимый способ проверки этого значения при помощи результатов измерения дипольного момента гидрохинона. В этом дигидроксисоединении $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ гидроксильные группы вращаются совершенно независимо, а так как они расположены симметрично, то эффективными являются только поперечные электрические моменты μ_t (рис. 11). Согласно теории Фукса¹⁵ наблюдаемые моменты μ представляют собой средние во времени значения моментов конечных групп, нейтрализующих друг друга в положениях транс- и аддитивных в положениях цис-, т. е. $\mu = \sqrt{2} \mu_t$.

Но $\mu = 2,34 \cdot 10^{-18}$ и, следовательно, $\mu_t = 1,66 \cdot 10^{-18}$. В нашей модели молекулы воды $\mu_t = 0,75e' = 1,75 \cdot 10^{-18}$. Таким образом поперечный момент, вычисленный для модели воды, на 5% больше полученного из молекулы гидрохинона. Эта разница в 5% не является для нас неожиданной, так как выше мы предположили уве-

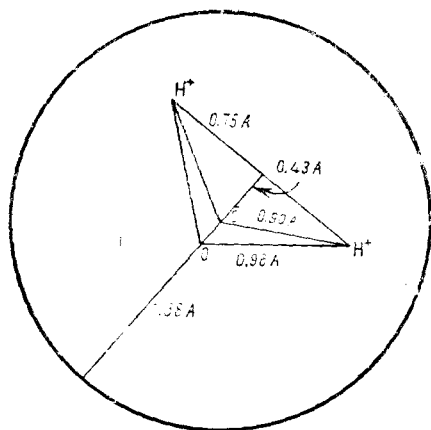


Рис. 10. Модель молекулы воды. H^+H^+ указывают на водородные ядра; O — кислородное ядро; $\bullet$ — центр молекулы и отрицательного заряда.

* В некоторых последующих вычислениях это значение для простоты берется равным 0,5.

личение прямого момента на 5% — от $1,8$ до $2,0 \cdot 10^{-18}$ для учета поляризующего действия соседних молекул воды.

Таким образом мы можем предположить, что модель молекулы воды является в первом приближении правильной. Она могла бы быть выведена независимо от спектроскопических данных исключительно из измерений дипольного момента.

Взаимная потенциальная энергия двух таких молекул, находящихся между собой в отношениях, которые мы наблюдаем для льда (рис. 6), т. е. когда их центры находятся на расстоянии $2,72 \cdot 10^{-8}$ *, а их эффективные направления ОН образуют друг с другом углы тетраэдра, может быть вычислена электростатически.

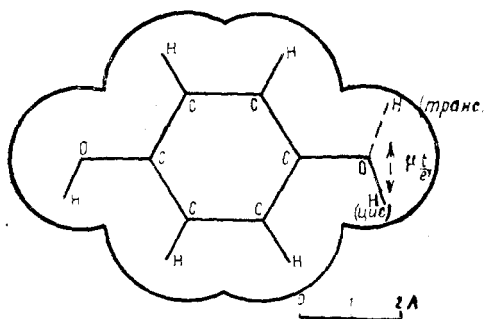


Рис. 11. Гидрохинон.

(В большинстве случаев эти вычисления производились графическим способом.)

Для вышеупомянутой модели она достигает в среднем $0,533 \cdot 10^{-12}$ эргов. Фактически у льда мы находим три положения, удовлетворяющие этим условиям: они могут быть названы цис-, транс- и винтовым расположением, которые отли-

чаются друг от друга только азимутальным угловым положением двух тетраэдров воды относительно соединяющей их линии. Соответствующие взаимные потенциальные энергии равны $0,504$, $0,527$, $0,551 \cdot 10^{-12}$ эргов для каждой пары молекул. В любой структуре льда эти типы должны встречаться в отношении $1:1:2$ и среднее значение, взвешенное таким образом, равно $0,533 \cdot 10^{-12}$ эргов для каждой пары молекул. Каждая молекула имеет четырех соседей, таким образом потенциальная энергия на каждую молекулу равна $1,066 \cdot 10^{-12}$ эргов, причем каждая молекула считается только один раз, что эквивалентно — $15,3$ Кал/г-молекула.

В этом вычислении были опущены три фактора.

1. Взаимная потенциальная энергия не соприкасающихся молекул. Последняя очень незначительна. Взаимная потенциальная энергия двух диполей уменьшается пропорционально кубу расстояния и благодаря взаимной ориентации включает приблизительно одинаковые количества положительных и отрицательных членов. Для нас представляют интерес только молекулы, следующие за ближайшими. По приблизительному подсчету потенциальная энергия, вызванная тринадцатью молекулами, следующими за

* Значение $2,76$ Å при 0° С в результате термического сжатия опускается до $2,72$ Å при абсолютном 0° .

ближайшими к молекуле льда, равна $0,154 \cdot 10^{-12}$ эргов, что соответствует $1,1 \text{ Кал/г}$.

2. Притяжение ван-дер-Ваальса. Согласно теории Лондона¹⁶ притяжение ван-дер-Ваальса между двумя одинаковыми молекулами, находящимися друг от друга на расстоянии r , дается выражением $\left(\frac{3}{4}\right) I \alpha^2 r^{-6}$, где I есть потенциал ионизации, а α — поляризуемость. Борн¹⁷ считает эту величину слишком малой и умножает ее на множитель $3/2$. Принимая эту поправку и подставляя вместо I значение 13 V , а для α $1,5 \cdot 10^{-24}$, находим для энергии ван-дер-Ваальса пары молекул воды — $0,143 \cdot 10^{-12}$ эргов или — $4,1 \text{ Кал}$ на грамм молекулу льда. Эта величина почти наверное слишком мала, так как приложение теории Лондона к такой асимметричной молекуле, какой является молекула воды, очень искусственно, но должна быть правильной в смысле порядка величины.

3. Отталкивательные силы вычислить гораздо труднее, но так как они должны составлять большую долю общей энергии, мы попытаемся получить приближенные значения этой величины. Для нашей цели достаточно ограничиться рассмотрением только соседних молекул. Если полный потенциал равен

$$V = -F(r) - \frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^n},$$

мы можем получить B , если нам известно n , из условия равновесия:

$$-F'(r_0) + \frac{6}{r_0} \frac{C}{r_0^6} = \frac{n}{r_0} \frac{B}{r_0^n}.$$

$F'(r)$ — электростатическая сила, действующая между молекулами, может быть получена графическим путем из модели. Она оказывается равной $0,731 \cdot 10^{-4}$ дин для каждой пары молекул. $0,316 \cdot 10^{-4}$ дин приходится на долю силы ван-дер-Ваальса, так что

$$\frac{n}{r_0} \frac{B}{r_0^n} = 1,047 \cdot 10^{-4} \text{ дин.}$$

А так как n не может очень заметно отличаться от его значения для редких газов¹⁸ ≈ 12 , то мы имеем:

$$\frac{B}{r_0^n} = \frac{1,047 \cdot 2,72 \cdot 10^{-12}}{12} = 0,238 \cdot 10^{-12} \text{ эргов}$$

на каждую пару молекул. Следовательно, на долю отталкивательных сил приходится $0,475 \cdot 10^{-12}$ эргов на молекулу, или $6,8 \text{ Кал/г-мол}$.

Введя эти поправки, мы получаем а priori теоретическое значение для энергии сублимации льда при $^\circ K$ равное $15,3 - 1,1 + 4,1 - 6,8 = 11,5 \text{ Кал/г-мол}$. Для сравнения мы имеем экспериментальное значение $10,70 \text{ Кал/г-мол}$ для теплоты испарения воды при $273^\circ K$. К этому должны быть прибавлены: 1) скрытая теплота плав-

ления льда 1, 44 Кал/г-мол , 2) $\int_0^{273} C_p (\text{лед}) dT = 1,28 \text{ Кал/г-мол}$,

3) $-\int_0^{273} C_v (\text{водяной пар}) dT = 1,61 \text{ Кал/г-мол}$. При этом мы не

принимаем во внимание энергии нулевой точки или вращения в твердом теле. Это дает для теплоты сублимации льда при 0°К экспериментальное значение с теоретическим значением $11,5 \text{ Кал/г-мол}$. Это совпадение является счастливой случайностью, так как изменение положения эффективного центра молекулы даже на $0,05 \text{ \AA}$ изменяет теоретическое значение на $2,5 \text{ Кал/г-мол}$; небольшое изменение в показателе отталкивательных сил* вызывает еще большее изменение. Несмотря на это, совпадение вполне достаточно реально и с несомненностью показывает, что подавляюще большая часть когезии льда, а следовательно, также и воды при низких температурах обусловлена электрическим взаимодействием триполярных молекул в относительно неподвижной тетраэдрической конфигурации.

Это вычисление произведено для правильной структуры, лишенной теплового движения, и поэтому относится исключительно ко льду при температуре абсолютного нуля. Энергия воды естественно больше этой величины, отчасти благодаря движению молекул, отчасти же благодаря разрушению правильной структуры с четверной координацией, которое возрастает с повышением температуры, так что в критической точке состояние воды немногим отличается от состояния NH_3 или CH_4 при соответствующих температурах. Высокие значения скрытой теплоты плавления льда и теплоемкости воды могут быть объяснены постепенным разрушением структуры с четверной координацией. Распадение одной связи $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ из восьми может объяснить скрытую теплоту льда; для объяснения теплоемкости воды надо предположить, что при 100°C разрывается одна связь из четырех, а при 250°C — половина всех связей. Резкость перехода льда в воду пока остается необъясненной. Однако совершенно очевидно, что таяние льда не представляет собой простого перехода от правильного расположения атомов или молекул к неправильному без изменения координации, как в случаях редких газов, парафинов

* Если вместо более старой формы теории отталкивательный член примет форму $ae = \frac{r}{\rho}$, где $\rho = 0,34 \text{ \AA}$, полученный из исследования галоидных солей щелочных металлов (Born und Meyer, Ztschr. f. Physik. 75, 1, 1932), отталкивательный член будет равен приблизительно 10 Кал/г . Это понизит теоретически вычисленную энергию до 8 Кал вместо $11,5$. Это значение без сомнения слишком низко, но мы не уверены в том, что к воде применимо то же значение ρ , что и к ионным солям, обладающим гораздо большими членами, выражающими действие сил притяжения. Однако, если это значение окажется правильным, то станет необходимым найти правильное значение члена ван-дер Ваальса, который сможет легко восстановить равновесие.

или металлов с плотной упаковкой решетки. Плавление таких веществ с его незначительной скрытой теплотой и положительным изменением объема может быть названо изоморфным плавлением. В случае же льда, как и в случае висмута и многих органических твердых тел (салол, азоксианизол) плавление эквивалентно разрушению упорядоченного расположения молекул плюс изменение координации, т. е. соответствует изменению кристаллического состояния и может быть названо морфотропным плавлением. С этим типом плавления связаны: значительная скрытая теплота, значительное изменение объема, обычно отрицательное, и возможность значительного переохлаждения, благодаря тому, что внутренняя структура жидкости не соответствует структуре кристаллизующегося из нее твердого тела. Твердая форма воды II представляет собой, по всей вероятности, лед II, тающий при -20° . Эта модификация льда никогда не может быть образована при обычном давлении, так как в таких условиях вода II моментально переходит в воду I типа льда, даже в тех случаях, когда благодаря отсутствию зародышей лед не выкристаллизовывается. На основании сделанных нами в этой главе допущений можно вычислить энергию предполагаемой твердой воды II. Она оказалась равной $11,0 \text{ Кал/г-мол.}$ Разница между этой величиной и теоретической величиной $11,5 \text{ Кал/г-мол.}$ объясняется, главным образом, введением дополнительных членов, выражающих действие сил отталкивания, вводимых в результате взаимного сближения молекул, следующих за ближайшими соседями. Неустойчивость воды II в виде твердого тела компенсируется в жидком виде большей возможностью вращения молекул и обмена соседями при более высоких температурах. Однако мы должны подчеркнуть, что методы вычисления внутренней энергии воды во всех отношениях менее надежны, чем таковые для льда, и что численные совпадения можно считать случайными. В частности, мы еще не можем дать количественного объяснения высокой скрытой теплоты плавления льда.

Несмотря на это, результаты исследования тепловых свойств воды подтверждают данные, полученные из рентгенографического исследования изменений структуры воды с температурой, в частности при переходе от воды II (типа кварца) к воде III (типа аммиака).

§ 9. Свойства ионных растворов: плотность раствора и гидратация ионов

Настоящее исследование структуры воды было предпринято с целью выяснения свойств ионных растворов, в особенности содержащих водородные и гидроксильные ионы. Теперь мы можем перейти к рассмотрению молекулярной картины ионного раствора. Так как внутреннее поле воды определяется электростатическим полем диполей, то, очевидно, что оно сильно изменится в результате введения заряженных ионов. Ясно, что эффект будет приблизительно пропорционален поляризующей силе иона, т. е. заряду

последнего, деленному на его радиус. Эффект больших одновалентных ионов будет наименьшим, эффект небольших ионов, обладающих большим зарядом, — наибольшим. Это совпадает с давно известной гипотезой гидратации ионов, выдвинутой для объяснения того кажущегося аномальным факта, что подвижности больших ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и J^- все приблизительно одинаковы, в то время как малые ионы, как, например, Li^+ или Mg^{++} , движутся гораздо более медленно. Было предложено несколько различных экспериментальных методов для определения степени гидратации ионов, но все они приводят к различным результатам и, очевидно, теоретически неудовлетворительны. Методы, основанные на переносе воды ионами в неводных растворах, не последовательны, так как в этом случае молекулы воды удерживаются ионами не против притяжения других молекул воды, но против притяжения менее полярных молекул, и склонны давать чересчур высокие значения. Методы, основанные на подвижностях, слишком широко толкуют закон Стокса, причем толкование распространяется на области, где применение этого закона не может быть оправдано, но даже и в этих случаях измеряются не столько фактические молекулы воды, связанные с определенным ионом, сколько масса воды, переносимая ионом гидродинамически при движении через жидкость, и, таким образом, получаемые значения всегда оказываются чересчур высокими.

ТАБЛИЦА 4

Добавочный объем одно-одновалентных солей в разбавленном водном растворе, в $\text{\AA}^3$ на пару ионов

	OH^-	Раз- ность $F-OH$	F^-	Раз- ность $Cl-F$	Cl^-	Раз- ность $Br-Cl$	Br^-	Раз- ность $J-Br$	J
H^+					29,3	9,5	38,8	20,3	59,1
Разность $Li-H$	-8,3				-0,8		+1,0		+2,
Li^+					29,0	10,8	39,8	16,6	56,
Разность $Na-Li$	-0,9				-0,9		-0,4		+0,
Na^+	-9,2	+5,0	-4,2	32,3	28,1	10,3	38,4	18,2	5
Разность $K-Na$					+16,4		+17,1		+17,
K^+			+17,6	31,1	44,5	11,0	55,5	18,6	74,1
Разность $Rb-K$		+7,9	13,4		+8,0		+7,5		+7,7
Rb^+			+7,2	31,9	52,5	10,5	63,0	18,8	81,8
Разность $Cs-Rb$	+14,7		20,6		+11,9		+11,8		+11,2
Cs^+	+5,5				64,4	10,4	74,8	18,2	93,0
NH_4^+			31,8	29,1	60,9	2,1	63	13,5	76,5

Простейший и, возможно, самый точный метод определения действительной степени гидратации ионов состоит в измерении плотностей ионных растворов. В достаточно разбавленном растворе изменение объема на каждую пару ионов ставится постоянным. Значения этой величины для некоторых солей, вычисленные как дополнительные объемы в кубических ангстремах, даны на табл. 4. Из постоянства разностей между рядами и столбцами очевидно, что изменение объема для ионов является аддитивным. Очевидно также, что добавочный объем приблизительно пропорционален размеру иона. Исходя из этого предположения и разделив долю, вносимую хлористым цезием (у которого величина положительных и отрицательных ионов приблизительно одинакова), пропорционально объемам этих ионов в твердой соли, мы получаем кажущиеся объемы ионов в воде, приведенные на табл. 5. Исходя из значений 27,4 для Cs^+ и 37 для Cl^- , можно найти кажущиеся ионные объемы других ионов. В случае неправильного распределения объема между Cs^+ и Cl^- все объемы для положительных ионов будут слишком велики, а для отрицательных слишком малы или наоборот, но относительные величины будут в обоих случаях вполне правильны. Таблица дает нормальное отношение между объемом в растворе и в твердом состоянии среди положительных ионов только для Rb^+ и Cs^+ , а среди отрицательных — для всех, за исключением $(\text{OH})^-$ и F^- . Во всех других случаях кажущиеся объемы либо гораздо меньше, чем в твердом состоянии, либо отрицательны. Само собой напрашивается заключение, что в первом случае мы имеем дело с не гидратированными ионами, а во втором случае ионы в большей или меньшей степени гидратированы. Постулированная выше рыхлая структура воды, очевидно, приводит к уменьшению объема, будучи нарушена перманентной агрегацией нескольких молекул вокруг одного иона. Число молекул воды вокруг полностью гидратированного иона определяется координационным числом Гольдшмидта, т. е. максимум гидратации будет ограничен числом молекул воды, которые могут быть уложены вокруг иона так, что они соприкасаются между собой. Последнее зависит исключительно от радиуса ионов. Теоретическое координационное число различных ионов с водой приведено во втором столбце табл. 6. Однако это координационное число является не только теоретическим, но и наблюдается эмпирически для кристаллизационной воды в известных кристаллических структурах. Эти выводы подтверждаются рассмотрением кристаллизационной воды. Вода в кристаллах встречается в трех формах: 1) структурная вода, вода, находящаяся в пустотах или трещинах в жесткой ионной структуре и которая может быть удалена нагреванием без разрушения структуры, например в цеолитах; 2) лед, в полигидратах, как, например, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в которых ионы являются дисперсной фазой. О таких кристаллах говорится, что они растворяются в собственной кристаллизационной воде.; 3) координационная вода, в которой мо-

ТАБЛИЦА 5

Кажущиеся ионные объемы в разбавленном водном растворе

Ион	Кажущийся объем в растворе, наблюдаемый в Δ° на ион	Объем в растворе, вычисленный из объема в твердом теле	Объем иона с n H_2O , наблюд. объем (n)	Объем иона с n H_2O , вычислен. из данных о кристаллизации	Ион	Кажущийся объем в растворе	Ион	Кажущийся объем в растворе
H^+	— 8	0,0	51(2)	39			$(HS)^-$	40
Li^+	— 8	3	170(6)	150			$(CN)^-$	41
Na^+	— 8,5	6	225(8)	180			$(N_3)^-$	52
K^+	8	15					$(CNS)^-$	72
Rb^+	15,5	21					$(NO_3)^-$	38
Cs^+	27	28					$(CO_3)^{--}$	7*
NH_4	12?	18					$(HCO_3)^-$	45
Tl		21					$(ClO_3)^-$	61
Be^{++}	— 42,4	0,2	77(4)	74	Mn^{++}	— 41	$(BrO_3)^-$	64
Mg^{++}	— 48	3	130(6)	150	Fe^{++}	— 39	$(JO_3)^-$	42
Ca^{++}	— 45	7	133(6)	180	Co^{++}	— 48	$(SO_3)^{--}$	28
Sr^{++}	— 44?	13	134(6)	230	Ni^{++}	— 66	$(SO_4)^{--}$	39
Ba^{++}	— 33	18	145(6)	270	Cu^{++}	— 50	$(SeO_4)^{--}$	46
Al^{+++}	— 87	1,1	91(6)	110	Zn^{++}	— 56	$(H_2PO_4)^-$	55
					Fe^{+++}	— 77	$(MnO_4)^-$	80
					Cr^{+++}	— 93	$(CrO_4)^{--}$	45
$(OH)^-$	— 2	15	28(1)	34			$(MoO_4)^{--}$	59
F^-	6	15	36	34			$(WO_4)^{--}$	54
Cl^-	37	37					$(S_2O_3)^{--}$	85
Br^-	47,5	47					$(Cr_2O_7)^{--}$	139
I^-	66	66					$(SiO_3)^{--}$	9*
							$(VO_3)^{--}$	53

Данные взяты из таблиц Ландольта-Бориштейна и отнесены к 20° большинство значений приблизительно.

* Низкие значения обусловлены $(OH)^-$.

лекулы воды сгруппированы вокруг отдельных ионов. Здесь нас интересует только последний тип. Принимая во внимание только кристаллы с известной структурой, мы находим координационные числа, именно те, которые приведены в скобках в столбце 4 на табл. 5. Исходя из этого координационного числа, мы можем вычислить кажущийся объем, занимаемый в жидкости гидратированным комплексом, путем прибавления значений столбца 1 к числу 29,7, объему, занимаемому каждой естественной молекулой воды, взятому n раз. Это показано в столбце 4. Это можно сравнить с объемом координационных сфер вокруг тех же ионов, наблюдаемых в кристаллах. Этот объем показан в столбце 5. Совпадение получается достаточно хорошим, за исключением случаев больших двухвалентных ионов Sr^{++} , Ba^{++} , когда определение координационной сферы чрезвычайно приблизительно, причем фактически занимаемый объем преувеличен. В общем, можно сказать, что исследование удельного веса растворов показывает, что некоторые ионы полностью гидратированы, в то время как другие совсем не гидратированы.

ТАБЛИЦА 6

Добавочная энергия в *Кал/ион*, выведенная из координации молекул воды вокруг ионов с учетом эффекта взаимодействия молекул воды. Эти числа не представляют экспериментально полученных энергий гидратации

Ион	$n = 1$	2	3	4	5
Li^+	15	28	39	46	49
Na^+	11	21	29	33	28
K^+	4,0	7,2	8,8	9,2	2,0
Rb^+	2,6	4,6	5,6	4,9	< 0
F^-	4,1	7,4	9,0	9,7	3,0
$\text{Cs}_1^+\text{Cl}_1^-\text{Br}^-\text{J}^-$	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0

Можно попытаться определить степень гидратации, исходя теоретически из развитой выше модели воды. Гидратация иона наступает тогда, когда потенциальная энергия молекулы воды, образующей часть координационной оболочки вокруг иона, меньше энергии молекулы в свободной воде. В свободной же воде каждая молекула имеет четырех соседей, а отдельная молекула, координированная с ионом, имеет трех — ион и две молекулы воды с другой стороны. Это следует из того, что заряд иона должен симметрично притягивать оба водородные ядра или оба пустых места в молекуле воды и с точки зрения дальнейшей координации занять их оба.

Следовательно, непременным условием для того, чтобы ион обла-

дал хотя бы одной координационной молекулой воды, является то, чтобы потенциальная энергия молекулы воды, зависящая от иона, была меньше той, которая зависит от остальных двух молекул воды *.

Потенциальная энергия P молекулы воды по отношению к иону зависит только от радиуса и заряда последнего. Величины, вычисленные для одновалентных ионов, даны на рис. 12. Если принять электростатическую потенциальную энергию, вызванную двумя молекулами воды, равной 15 Кал/г-ион , то можно показать, что для одновалентных ионов с радиусом больше $1,6 \text{ \AA}$ нельзя ожидать гидратации, тогда как для всех одноатомных многовалентных ионов гидратация всегда будет иметь место. Для случаев, когда с ионами координировано больше одной молекулы воды, должна быть сделана поправка на их взаимодействие, причем последнее всегда будет стремиться понизить отрицательный потенциал, зависящий от иона, и будет тем больше, чем больше координационное число. Значение этой поправки может быть вычислено; оно дается формулой:

$$D_n \frac{\mu^2}{(r+r_w)^3},$$

где μ — дипольный момент, r и r_w — соответственно радиусы иона и молекулы воды, D_n есть чисто геометрический фактор, зависящий только от координационного числа n и приведенный в таблице:

n	2	3	4	6	8	12
D_n	0,0625	0,334	0,573	1,188	1,99	3,89

Этот член имеет значение только для одновалентных ионов. Вводя его, мы можем вычислить избыточную энергию:

$$n \left[P - \frac{D_n \mu^2}{(r+r_w)^3} - 15 \right],$$

получаемую в результате координации одного иона с 2, 3, 4, 6... молекулами воды. Как видно из табл. 4, для Na^+ , K^+ и F^- эта энергия является максимальной при $n=4$ **, но четыре есть координационное число самой воды, следовательно, мы можем заключить, что более крупные ионы Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , J^- , обладающие не значительной или отрицательной энергией координации, в действительности также имеют координационное число четыре, судя по незначительному изменению их объемов при растворении. Отсюда

* Для случая отрицательных ионов из рассуждений § 9а вытекает, что координационная молекула воды может иметь соседями три молекул воды, но для всякого отрицательного иона за исключением F^- и $(\text{OH})^-$ потенциальная энергия координации настолько мала, что не наблюдает истинной гидратации.

** Li^+ дает максимум при $n=6$. Однако кристаллографические данные и наблюдения над теплотами растворения заставляют предположить, что его координационное число есть 4.

мы заключаем что все одновалентные ионы в одном растворе имеют координационное число четыре. В дальнейшем изложении мы приводим остальные данные, подтверждающие это положение.

Разница между перманентно гидратированными ионами Li^+ , Na^+ , $(\text{K}^+, \text{FF}^-)$ и другими ионами не геометрическая, но физическая, — малые ионы переносят через воду, перманентно связанную с ними, гидратационную оболочку, в то время как более крупные ионы при передвижении обмениваются соседними молекулами воды.

Для двухвалентных и, тем более, многовалентных простых ионов координационное число всегда будет наивысшим из стерически возможных, а именно 6 для всех редких газов и большинства ионов с восемнадцатизлектронными оболочками, за исключением Sr^{++} , Ba^{++} , которые могут иметь координационное число 8. Однако вследствие большого эффекта водной оболочки у этих ионов получается очень малый выигрыш энергии при переходе от координационного числа 6 к координационному числу 8, и они большей частью встречаются в первом состоянии.

§ 9а. Вычисление теплоты гидратации

Когда потенциальная энергия молекулы воды понижается в результате ассоциации с ионом, эта энергия проявляется в виде добавочного члена в теплоте гидратации иона.

Если бы вода была идеальным изолятором с диэлектрической постоянной η , а ион — проводником, имеющим радиус a и заряд zI , то энергия гидратации была бы дана уравнением:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\eta - 1}{\eta} \cdot \frac{z^2 I^2}{a}.$$

Как показал Дебай¹², это справедливо только в том случае, если поле вблизи иона меньше поля насыщения диэлектрика, и, следовательно, приложимо не ко всякому одноатомному иону в воде. По вычислению Дебая критический радиус a , в пределах которого вода не обладает истинными свойствами диэлектрика, равен 11 Å для одновалентных и 31, 57 и 88 Å для двух-, трех- и четырехвалентных ионов. Предлагаемая нами теория структуры воды выдвигает определение другого критического радиуса a в качестве радиуса, в пределах которого поляризация достигает наивысшего возможного

предела, сохраняя тетраэдрическую структуру, а именно: $\frac{\pi \epsilon r}{\sqrt{3}}$ или $136 \cdot 10^3 \text{ V/см}$. В пределах этой сферы молекулы воды ориентированы не их взаимными дипольными притяжениями, но ионом, почему она и может быть названа координационной сферой иона. Следовательно, можно ожидать, что теплота гидратации иона зависит от четырех членов:

1) от энергии координационной сферы, пропорциональной числу координированных молекул воды, и взаимной энергии иона и молекулы, с некоторыми поправками, которые см. ниже,

- 2) энергии промежуточной сферы,
- 3) энергии главной массы воды за пределами сферы Дебая,
- 4) очевидно, что взаимная энергия молекул воды, переориентированных в соседстве иона, должна быть вычтена из выражения для энергии гидратации.

Для ионов с известным зарядом и радиусом энергия первого и третьего членов может быть вычислена. Вычисление второго члена требует неизвестных экспериментально данных относительно поляризации воды в полях, близких к насыщению, и не может быть произведено на основе настоящей теории. Однако мы можем обойти это затруднение, виртуально уничтожив промежуточную сферу и предположив существование сферы резкого нарушения непрерывности с радиусом R_z , внутри которой энергия равна энергии ионной координации, а за пределами которой она равна энергии обыкновенной воды. R_z , естественно, должно лежать между a и a' и зависеть только от заряда, а не от размера иона; однако действительное его значение может быть получено только эмпирически. Исходя из этих допущений, мы можем написать для энергии гидратации иона U_h выражение:

$$U_h = \frac{\eta - 1}{2\eta} \frac{z^2 e^2}{R_z} + n P_{\text{эфф}}(r) - u_w.$$

В этой формуле R_z есть радиус виртуальной сферы насыщения, зависящей только от z , n — координационное число иона, $P_{\text{эфф}}(r)$ —

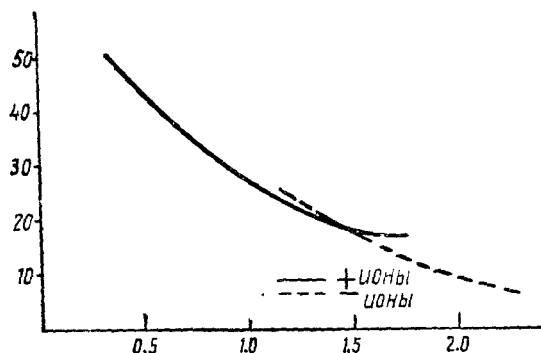


Рис. 12. Отношение ионного радиуса к взаимной потенциальной энергии для молекул воды и одновалентных ионов. По шкале ординат отложено P (Кал/г-ион), по шкале абсцисс r (А). Для поливалентных ионов P должно быть умножено на Z .

взаимная потенциальная энергия иона и молекулы воды в его сфере гидратации, зависящая от r и z , и u_w — электростатическая энергия дезориентированных молекул воды, небольшой член, который, как и выше, можно принять равным 31 Кал/г-ион, т. е. электростатической энергии одной молекулы воды в воде.

В первом приближении $P_{эфф}(r)$ пропорциональна потенциальной энергии P молекулы воды, обусловленной зарядом ze на расстоянии $r+r_w$, где r и r_w являются соответственно радиусами иона и молекулы воды.

P можно быть вычислено из модели молекулы воды. Ее значения в зависимости от r изображены графически на рис. 12. Кривые для положительных и отрицательных ионов, по всей вероятности, не совпадают, так как молекулы воды распределяются, как показано на рис. 13, *a* и *b*. Это объясняется тем, что H^+ в молекуле воды является определенным центром положительных зарядов, в то время как представляется сомнительным — можно ли считать, что в отсутствии другого H^+ молекула имеет два определенных центра отрицательных зарядов вместо общего отрицательного заряда на стороне, удаленной от различных H^+ . Для большинства положительных ионов значение P достаточно близко к простому выражению диполя:

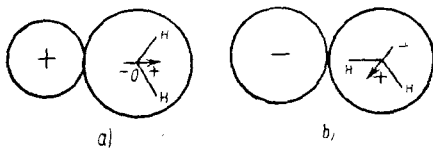


Рис. 13 *a* и *b*. Ориентация молекулы воды по отношению к положительным и отрицательным ионам. $\rightarrow$ диполь молекулы воды.

$$\frac{uez}{(r+r_w)^2}.$$

Согласно нашей теории полным выражением для $P_{эфф}(r)$ является:

$$P_{эфф}(r) = P \left\{ 1 - F(r+r_w) + \frac{C}{(r+r_w)^1} + \frac{Kez}{(r+r_w)^2} - \frac{D_n^{12}}{(r+r_w)ez} \right\}.$$

Поправочные члены в скобках суть:

$F(r+r_w)$, учитывающий отталкивание между ионом и молекулой воды.

$\frac{C}{(r+r_w)^1}$ учитывает притяжение ван-дер-Ваальса. $\frac{Kez}{(r+r_w)^2}$ учитывает изменение дипольного момента в поле, окружающем ион $\left(K = \frac{d\mu}{dE} \right)$.

$\frac{D_n^{12}}{(r+r_w)ez}$ учитывает взаимную потенциальную энергию молекулы воды в координационной сфере иона. D_n есть геометрический множитель, фактор, приведенный в таблице на стр. 614.

Что касается этих членов, то определение $F(r+r_w)$ затруднительно, а значение K неизвестно, так что мы не будем пытаться точно вычислить $P_{эфф}(r)$.

Однако качественное рассмотрение членов в скобках показывает,

что они стремятся компенсировать друг друга для различных значений r . Отношение $\frac{P_{\text{эфф}}(r)}{P} = p_z$ не отличается заметно от единицы и будет приблизительно постоянным для одного и того же значения z , увеличиваясь с повышением z благодаря преобладанию поляризационного члена $\frac{K e z}{(r + r_w)^2}$. Действительное значение этого отношения может быть лучше всего определено эмпирически. Для этого мы пользуемся упрощенным выражением:

$$U_h = \frac{(\eta - 1) z^2 e^2}{2 \eta R_z} + n p_z P(r) - u_w.$$

Выражая U_h как функцию $P(r)$, мы придаем ему простой вид:

$$U_h = a + b P(r),$$

где a и b являются функциями одного только z . Проверка этих теоретических рассуждений при помощи сравнения их с опытными данными затрудняется тем, что абсолютные теплоты гидратации ионов неизвестны и не могут быть измерены непосредственно. Мы можем наблюдать только сумму теплот гидратации ионов противоположного знака, как, например, в случае растворения соли в воде. Например, для галоидной соли металла $M^+ X^-$:

$U_h(M) + U_h(X) = U_{MX \text{ крист}} + U_s = Q_{MX \text{ вод}} + D_X + S_M - E_X + I_M$,
где U_{MX} есть энергия решетки, а U_s — теплота растворения соли, $Q_{MX \text{ вод}}$ — теплота образования водной соли при бесконечном разбавлении из $[M]_{\text{крист}}$ и $X_{2 \text{ газ}}$; S_M — теплота сублимации, а I_M — потенциал ионизации металла; D_X — теплота диссоциации, а E_X — электронное сродство галоида. Для одновалентных солей мы в широких размерах пользовались вычислениями Майера²⁰ и Шермана²¹.

Вычисления для других случаев производились на основании данных, приведенных в International Critical Tables. Как и в случае определения радиуса иона, зная абсолютную теплоту гидратации одного иона, можно определить абсолютную теплоту гидратации всех остальных. Попытка определения таких величин были сделаны Фаянсом²² и Уэббом²³.

Вычисление Уэбба гораздо более математически строго, чем производимое нами. Однако теория Уэбба, выдвинутая до того, как стали известны точные значения атомных и молекулярных радиусов, рассматривает воду как континуум с переменными диэлектрическими свойствами. Интересно отметить, что совершенно независимым методом Уэбб пришел к величине 82 для теплоты растворения K^+ вместо 94, найденной нами. Если согласиться с правильностью нашей аргументации, то все величины Уэбба для положительных ионов должны быть признаны слишком низкими, а для отрицательных — слишком высокими.

Здесь мы можем основываться непосредственно на нашей теории. Для ионов противоположных знаков, но одинаковой валентности U_h может зависеть только от радиуса r . Два иона с одинаковыми

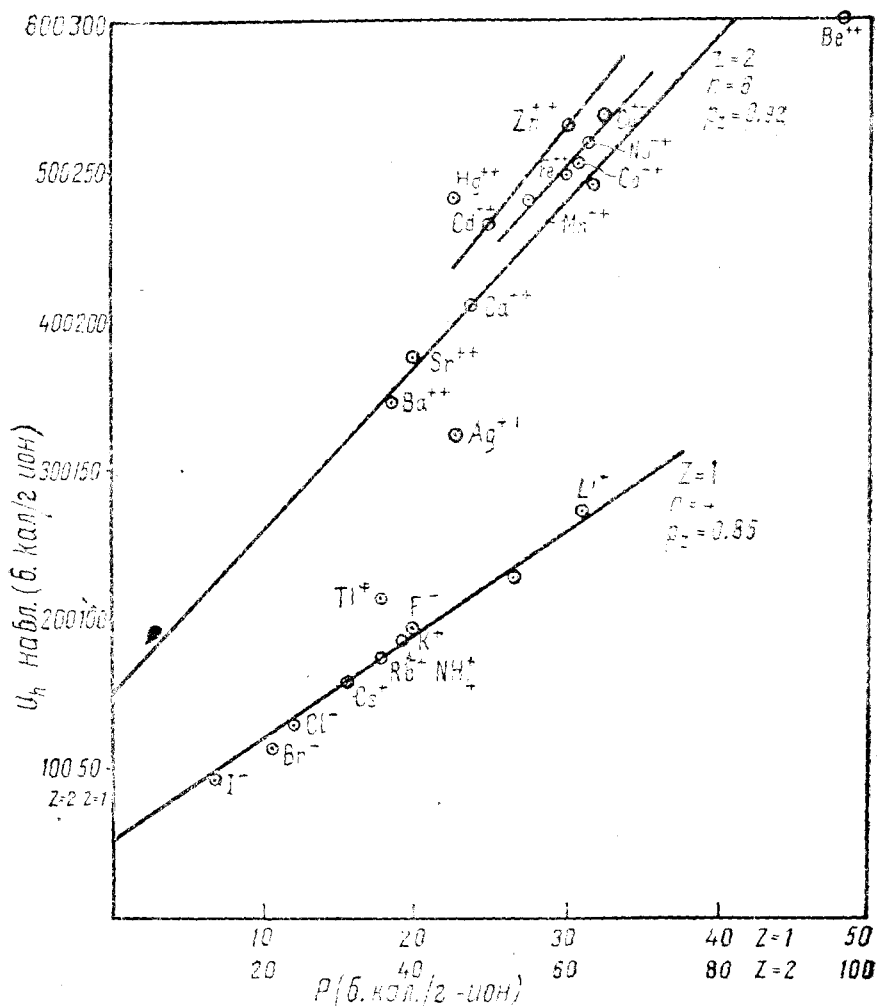


Рис. 14. Отношения между теплотой растворения иона U_h и взаимной потенциальной энергией по отношению к молекуле воды P . Детальные данные для ионов с зарядами 1 и 2. (Для последнего величины ординат уменьшены вдвое.)

радиусами будут иметь приблизительно одинаковую теплоту растворения. Такую пару представляют собой K^+ и F^- с эмпирическими радиусами, для обоих равными $1,33 \text{ \AA}$. В этой работе мы

везде пользуемся эмпирическими радиусами Гольдшмидта, более непосредственно приложимыми, чем радиусы Паулинга или Захарьясена. P соответствуют значения 17,5 и 18,0 Кал/г-ион. Значение $U_h(K^+) + U_h(F^-)$ равно 191 Кал/г-ионная пара. Поэтому мы можем принять $U_h(K^+)$ равным 94, а $U_h(F^-)$ равным 97. Эти значения U_h могут быть начерчены в зависимости от P . Для всех значений $U_h(K^+)$ или $U_h(F^-)$ точки положительных и отрица-

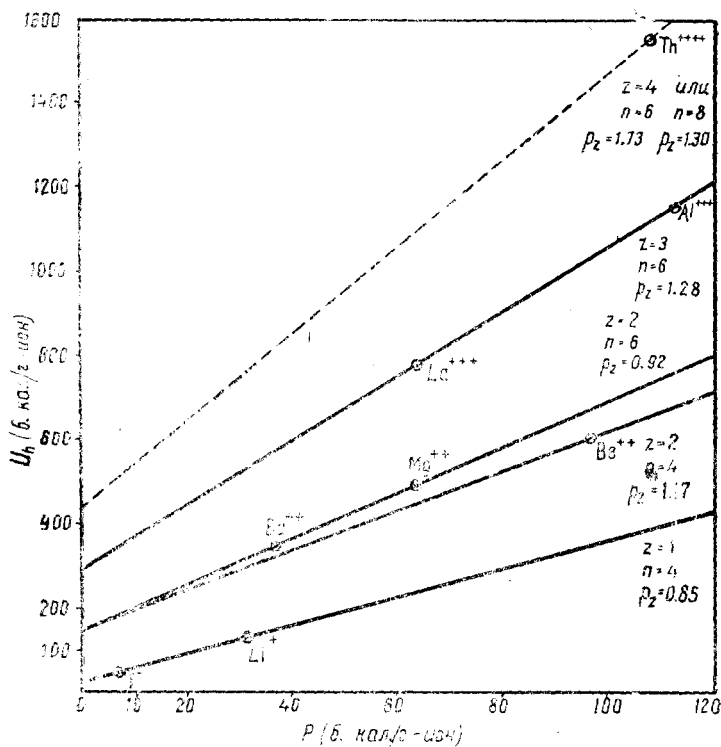


Рис. 14а. Отношение между теплотой растворения иона U_h и взаимной потенциальной энергией по отношению к молекуле воды P . Общая схема.

тельных ионов лежат на параллельных прямых линиях. Вышеприведенные значения были выбраны так, чтобы по возможности все точки лежали близко к одной линии (рис. 14). Ошибки должны быть незначительны и сказываться на ионах одинакового заряда в виде постоянного члена. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 14 и 14а, вполне подтверждают развитую нами выше теорию. Для всех ионов типа благородных газов с одинаковым

зарядом точки лежат на одной прямой, наклон которой дает np_z , а пересечение которой с осью U_h дает:

$$\frac{(\eta-1)e^2z^2}{2\eta R_z} = u_w.$$

Значения n , p_z и R_z даны в табл. 7, а выведенные с помощью этих величин наблюдаемые и вычисленные величины для всех ионов

ТАБЛИЦА 7

Константы в уравнении для теплот растворения ионов. R_z и a даны в ангстремах

z	1	2	3	4
p	4	4	6	8
p_z	0,85	1,17	0,92	(1,30)
R_z	2,9	3,6	4,6	(5,7)
a	11	31	57	88

$$u_w = 31 \text{ Кал/г-ион.}$$

типа благородных газов даны в табл. 8. Расхождения в большинстве случаев не превышают ошибок опыта. Теплоты испарения металлов и в некоторых случаях потенциалы ионизации представляют собой наиболее частый источник ошибок при нахождении экспериментальных величин. Для определения теплоты испарения Be^{2+} , La^{3+} , Th^{4+} мы исходили из точки плавления, в то время как энергия ионизации для Fe^{3+} и Th^{4+} была вычислена по аналогии со сходными атомами. Поэтому данные относительно 3^+ и 4^+ ионов не являются достоверными и взяты нами только для того, чтобы показать их совпадение с общей схемой.

Единственным исключением из линейного закона для ионов одной валентности представляет собой Be^{++} . Это может происходить от неправильно определенной теплоты испарения, но вероятнее всего благодаря тому, что Be^{++} имеет координационное число 4, являясь единственным представителем этого вида среди двухвалентных ионов.

Как и следовало ожидать, восемнадцатиелектронная оболочка и парамагнитные ионы не подчиняются простым законам для ионов типа благородных газов и имеют гораздо более высокие теплоты гидратации. Это прекрасно совпадает с точкой зрения Гольдшмидта, согласно которой такие ионы обладают повышенным поляризующим действием, вызываемым взаимодействием электронов, которое облегчается низко лежащими возбужденными состояниями. Чрезвычайно интересно отметить, что, насколько можно судить, точки для Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} и для Zn^{++} , Cd^{++} (но не для Hg^{++} , который, по всей вероятности, не вполне ионизирован) ле-

ТАБЛИЦА 8

Теплоты растворения ионов в *Кал/г-ион*

Ион	Энергия ионизации *	U_h наблюдаемое	U_h вычисленное
H ⁺	313	276	—
Li ⁺	124	136	131
Na ⁺	118	114	116
K ⁺	99,6	94	92
Rb ⁺	95,9	87	87
Cs ⁺	89,4	80	79
NH ₄ ⁺		87	87
OH ₂ ⁺			130
OH ⁻			105
F ⁻	98,5**	97	94
Cl ⁻	92,5**	65	67
Br ⁻	87,1**	57	63
I ⁻	79,2**	47	49
Be ⁺⁺	633	608	≈ 600
Mg ⁺⁺	521	490	495
Ca ⁺⁺	413	410	410
Sr ⁺⁺	384	376	370
Ba ⁺⁺	349	346	350
Al ⁺⁺⁺	1220	1149	1149***
Sc ⁺⁺⁺	1020		980
V ⁺⁺⁺	910		830
La ⁺⁺⁺	833	768	768***
Th ⁺⁺⁺⁺	≈ 1600	≈ 1540	1540***
Ag ⁺	174	162	
Tl ⁺	140	107	
Mn ⁺⁺	534	479	
Fe ⁺⁺	561	500	
Co ⁺⁺	580	504	
Ni ⁺⁺	594	516	
Cu ⁺⁺	645	536	
Zn ⁺⁺	626	528	
Cd ⁺⁺	596	462	
Hg ⁺⁺	672	480	
Fe ⁺⁺⁺	≈ 1346	1185	
In ⁺⁺⁺	1210	980	

* Энергия, необходимая для последовательного удаления соответственного числа электронов.

** Сродство к электрону.

*** Применялась для определения p_z и R_z .

жат на двух прямых линиях, почти параллельных линии ионов типа благородных газов. Они могут быть согласованы с общей формулой путем прибавления к P постоянного члена $P_{\text{mag}} = 4 \text{ Кал/г-ион}$ для первой группы и $P_{18} = 8 \text{ Кал/г-ион}$ для второй группы.

Если бы мы имели больше данных относительно теплот образования и растворения, то это могло бы способствовать выявлению дальнейших закономерностей, в особенности для ионов редких земель.

Более общее и почти очевидное заключение может быть выведено при рассмотрении теплот гидратации ионов. Теплота гидратации никогда не бывает много меньше ионизационного потенциала иона. Физически это означает, что функция ионизирующей среды состоит просто в возвращении иону его недостающих электронов. Это производится, в первую очередь, координационной оболочкой, которая для всех многовалентных ионов дает большую часть энергии гидратации. Теперь нам становится ясна причина устойчивости в жидком и твердом состоянии ионных гидратов, подобных $\text{Be}(\text{OH}_2)_4^{++}$ или $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{++}$, которые могут считаться комплексными ионами с тем же правом, как и PtCl_4^{--} или $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

§ 10. Влияние растворенных ионов на структуру воды

Влияние гидратации ионов на свойства воды, в которой они растворены, показано в работах Фаянса о рефракции в ионных растворах. Он показал, что влияние на рефракционную способность является аддитивным для ионов, но что, в то время как рефракция некоторых ионов в растворе сходна с рефракцией свободного иона или твердого кристалла, другие ионы, а именно те, которые, как мы показали, являются гидратированными (как например Li^+ , Ca^{++} , Al^{+++}), дают отрицательные значения, которые могут быть объяснены только понижением показателя преломления растворяющей воды в результате координации молекул воды вокруг этих ионов.

Простейший метод исследования действия ионов на растворяющую воду связан с рассмотрением степени нарушения порядка молекул воды. Это становится очевидным при рассмотрении дифракции рентгеновских лучей и рамановских спектров растворов ²⁴. В обоих случаях добавление таких ионов, как Li^+ или H^+ , вызывает увеличение резкости линий и сдвиги интенсивности, соответствующие более правильному расположению, т. е. в направлении: вода I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III. Наблюдения недостаточно многочисленны и надежны, чтобы позволить сделать количественный подсчет, но дают вполне убедительные указания на то, что малые ионы увеличивают правильность расположения молекул воды.

Этот же эффект можно наблюдать при рассмотрении вязкости ионных растворов. Вязкость раствора есть сложный эффект, но его

природа выясняется при рассмотрении кривой вязкость - концентрация CsCl на рис. 15. Для разбавленных растворов при низких температурах мы наблюдаем сначала падение вязкости в связи с повышением концентрации, сменяющееся затем повышением. При более высоких температурах мы не замечаем этого понижения, которое совершенно не наблюдается при всех температурах для солей с малыми ионами, как, например, LiCl и CaCl₂. Можно себе представить, что вязкость ионных растворов определяется тремя факторами:

а) Ионы, рассматриваемые как независимые массивные частицы, переносят количество движения от одной части жидкости к другой

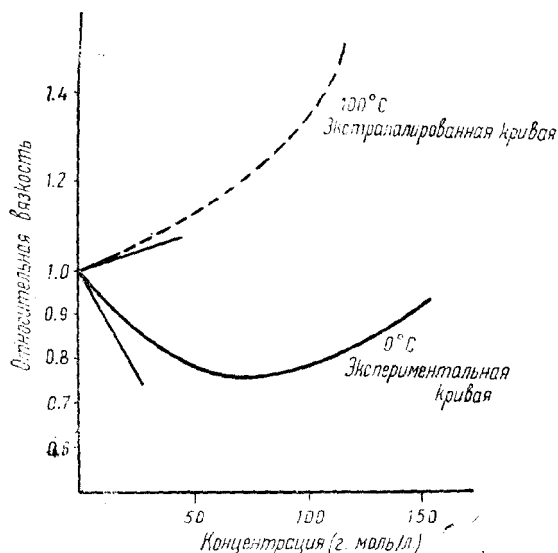


Рис. 15. Вязкость растворов CsCl.

ожидать, что этот эффект будет возрастать пропорционально высокой степени концентрации, но экспоненциально понижаться с повышением температуры.

с) Ионы воздействуют на молекулы воды, находящиеся в соседстве с ними, ослабляя или укрепляя структуру, как было показано выше. Более рыхлая структура, вызываемая негидратированными ионами, дает вязкость ниже вязкости чистой воды; более плотная структура, вызванная гидратированными ионами, даст более высокую вязкость.

Можно предполагать, что этот член находится в линейной зависимости от концентрации для низких концентраций и в большой степени независим от температуры.

На этом основании для вязкости ионного раствора соли AX можно написать (не следует смешивать η , обозначающую вязкость, с η , употребляемой нами выше):

при помощи своего броуновского движения. Этот член будет пропорционален концентрации, так как средняя длина свободного пути не зависит от концентрации и, вероятно, почти не зависит от температуры, как в случае газов.

б) Однако ионы не вполне независимы, и образуемая ими решетка согласно теории Дебая-Гюккеля оказывает некоторое сопротивление срезывающему усилию, которое и проявляется в виде вязкости. Можно

$$\eta(AX, C, T) = \eta(aq, T) - f_{(a)}(M_A, M_X) CT_s - f_{(b)}(C, z) e^{-\frac{z}{T}} - \\ - f_{(c)}(r_A, r_X, z) C,$$

где $\eta(AX, C, T)$ есть вязкость раствора AX при концентрации C и температуре T ; $\eta(aq, T)$ — вязкость воды при той же температуре; $f_{(a)}(M_A, M_X)$ — броуновский коэффициент, зависящий в основном от масс ионов и являющийся всегда положительной величиной; $f_{(b)}(C, z)$ — функция Дебая-Гюккеля, зависящая от заряда ионов и концентрации, также всегда положительная; $f_{(c)}(r_A, r_X, z)$ — функция „структурной температуры“, зависящая от радиуса и заряда ионов и могущая иметь положительные и отрицательные значения.

Для низких температур и слабых концентраций главным членом будет $f_{(c)}$; для высоких концентраций — $f_{(b)}$, а для высоких температур — $f_{(a)}$. Эта качественная гипотеза дает полное объяснение формы кривой для $CsCl$. Что касается $f_{(c)}$, то прибавление гидратированного или негидратированного иона эквивалентно понижению или повышению температуры. Развивая дальше эту мысль, мы приходим к представлению о структурной температуре ионного раствора, которая может быть определена как температура, при которой чистая вода будет иметь ту же внутреннюю структуру и ту же вязкость (дифракция рентгеновских лучей, рамановские спектры и т. д.). Само собой разумеется, что это относится только к разбавленным растворам сильных электролитов, в которых можно пренебречь взаимодействием ионов и количеством движения, переносимым при помощи их броуновского движения. Оба эти фактора стремятся повысить вязкость при высоких концентрациях, тогда как последняя является преобладающим фактором при высоких температурах.

Изменение структурной температуры растворителя яснее всего видно из действия ионных растворов на температуру максимальной плотности воды. Эффект всегда заключается в понижении температуры максимальной плотности, т. е. в повышении структурной температуры, но он гораздо меньше для хлоридов малых ионов H^+ , Li^+ , Mg^{++} , чем для хлоридов больших ионов. Очевидно, что в данном случае повышение вызывается Cl^- -ионами, тогда как положительные ионы либо совсем не участвуют, либо понижают структурную температуру. Конечно, изменение температуры максимальной плотности нельзя количественно идентифицировать с изменением структурной температуры, но мы с удовлетворением отмечаем, что они оба изменяются в данном направлении.

Это представление о структурной температуре может оказаться важным во многих областях физической химии, в особенности имеющих отношение к коллоидной химии, а также для многих биохимических проблем. С помощью этого представления становится ясной причина антагонистического действия таких ионов, как Ca^{++} и K^+ , из которых первый понижает, а второй повышает структурную температуру. Однако мы не пытаемся придать этому точного

физического значения. Лишь в первом грубом приближении можно свести действие прибавления иона к раствору к изменению температуры. Фактический эффект не однообразен, но постепенно ослабевает с увеличением расстояния от иона и требует гораздо более детальной теоретической разработки, чем та, которая может быть основана на грубой модели, которой мы пользовались выше.

§ 11. Еще о ионных подвижностях

Наброшенная выше теория ионного раствора хотя и уточняет многие из наших представлений, однако не дает ничего существенно нового для разрешения проблемы подвижности ионов. Исходя из вычисленной энергии гидратации или, еще лучше, из наблюдаемых теплот растворения, можно построить гидродинамическую теорию движения иона при бесконечном разбавлении. Такая теория уточнила бы очевидные качественные отношения между высокой энергией гидратации и слабой подвижностью ионов, однако в настоящей работе мы не делаем попыток вывести такую теорию, так как она не может помочь нам в разрешении стоящей перед нами задачи.

Изучение молекулярной структуры воды и ионных растворов показало, что нет никакой надежды объяснить обычным путем высокие подвижности ионов H^+ и $(\text{OH})^-$. Если рассматривать H^+ и $(\text{OH})^-$ эмпирически, как другие ионы, то, судя по плотностям их растворов, они оказываются гидратированными (см. табл. 4 и 5). На основании этой гидратации им могут быть приписаны малые подвижности, приближающиеся к подвижности ионов Li^{++} . Но другие свойства, в особенности вязкость, показывают, что H^+ и $(\text{OH})^-$ не ведут себя нормально. Влияние ионов H^+ и $(\text{OH})^-$ на структурную температуру очень велико и отрицательно. Это показывает, что здесь мы имеем дело с механизмом более сложным, чем простая гидратация, позволяющим ионам H^+ и $(\text{OH})^-$ быстро двигаться в растворе и в то же время сообщать ему большее сцепление.

Вторая часть этой работы посвящена попытке описания такого механизма и объяснения с помощью последнего наблюдаемых аномальных подвижностей. Мы думаем, что предложенное нами объяснение является единственно возможным, но только в том случае, если вода в основном обладает структурой, описанной в первой части.

Часть II. Квантово-механическая теория исключительной подвижности H^+ и $(\text{OH})^-$ в воде

§ 12. Уточнение постановки проблемы

После рассуждений, приведенных в первой части этой работы, нельзя согласиться с точкой зрения, считающей, что положительные водородные ионы присутствуют в водном растворе в виде

голых протонов. Последние должны быть крепко соединены, по крайней мере, с одной молекулой воды, и мы сможем продолжать наше рассмотрение, исходя из предположения, что положительный ион водорода присутствует в растворе в виде $(\text{OH}_3)^+$, иона оксония, который, подобно иону $(\text{OH})^-$ и другим малым ионам, является более или менее гидратированным. Добавочный протон в $(\text{OH}_3)^+$ без сомнения помещается в одном или по соседству от одного из двух свободных тетраэдрических положений среди электронных орбит, причем вся структура очень напоминает структуру молекулы аммиака NH_3 .

Если стать на эту точку зрения, для принятия которой достаточно весьма простых энергетических соображений, то исключительная подвижность этих ионов еще резче бросается в глаза. Если бы механизм переноса этого иона через раствор был бы таким же, как у других ионов, что необходимо влечет за собой материальный перенос идентичных ионов по направлению к соответствующему электроду, то было бы невероятно, чтобы его подвижность значительно отличалась от подвижности иона аммония $(\text{NH}_4)^+$, с которым он так сходен по своей электронной структуре. Но наблюдаемая подвижность $(\text{OH}_3)^+$ превышает подвижность $(\text{NH}_4)^+$ в пять раз. Как и выше, мы заключаем, что в данном случае как для $(\text{OH}_3)^+$, так и для $(\text{OH})^-$ (ионов воды в воде) мы имеем дело с особым механизмом, определенно отличающимся от материального переноса. Эта точка зрения, которая будет нами развита ниже, оставляет без изменения прежние теории переноса любого постороннего иона через любой раствор. Вопрос о том, следует ли ожидать особой подвижности от ионов других растворителей в этих растворителях, будет рассмотрен ниже. Мы увидим, что должны быть удовлетворены специальные условия, так что исключительные подвижности должны встречаться не часто и, во всяком случае, должны быть ограничены ионами, эффективные заряды которых вызываются добавочным или отсутствующим протонами.

Интересным подтверждением нашей точки зрения является подвижность $(\text{OH}_3)^+$ во фтористоводородной кислоте. Чистая сухая фтористоводородная кислота не проводит электричества. Вода, присутствующая в качестве загрязнения, действует как электролит, вызывая образование $(\text{OH}_3)^+$ и F^- ионов, конечно, в более или менее сольватированном состоянии. Но $(\text{OH}_3)^+$ в жидком HF обладает совершенно нормальной подвижностью.

В настоящей работе мы пытаемся описать действительный механизм его отношения к структуре воды и думаем, что нам это удалось, по крайней мере, с качественной точки зрения. Основная идея теории взята из квантовой механики.

Если признать существование структур $(\text{OH}_3)^+$ в растворе, то точки зрения квантовой механики сейчас же станет ясно, что ион

$(\text{OH}_3)^+$, находящийся в достаточно тесном контакте с молекулой OH_2 , может не удерживать своего избыточного протона, но передать его другой молекуле. Протон перескакивает взад и вперед с одной молекулы на другую в случае благоприятной конфигурации обеих молекул, и мы можем показать, что это приводит к заметному сдвигу в направлении поля.

Формулируя эту проблему, мы лишь повторяем идеи, в настоящее время ставшие общим местом для каждого изучающего химическую физику. Представляя наше разрешение этой проблемы в его квантово-механическом одеянии, мы лишь пытаемся выразить в более точной форме идеи, знакомые всем в более общем виде. Эти идеи на самом деле имеют очень почтенный возраст, так как мы в сущности воскрешаем в более современном виде идею цепей Гроттуса. Не так давно Гюккель²⁵ в работе, с которой мы были незнакомы, когда начали настоящее исследование, высказывал ту же идею о перескоках протона. Однако он не пытался вычислить частоту этих перескоков и развивал свое рассуждение так, что оно лишь в незначительной степени совпадает с нашим. С количественной стороны мы продвинулись не очень далеко; количественное объяснение, пожалуй, в настоящее время еще не возможно, если принимать во внимание вероятную структуру самой воды. Но наши рассуждения, как и рассуждения Гюккеля, позволяют сделать вывод о правильности порядков величин и признать, что перескоки протона являются основой исключительной подвижности. Другие известные нам исключительные подвижности, повидимому, не противоречат этому объяснению.

§ 13. Механизм переноса $(\text{OH}_3)^+$ и $(\text{OH})^-$

Мы уже упоминали, что согласно квантовой механике ион $(\text{OH}_3)^+$, находящийся в достаточно близком контакте с молекулой воды, ориентированной подходящим образом, не должен удерживать своего избыточного протона. Причина этого заключается, конечно в наличии другой возможной конфигурации, обладающей равной энергией, в которой лишний протон обменял свою молекулу на другую. Затем можно предположить, что три протона в $(\text{OH}_3)^+$ находятся в эквивалентных состояниях или же что между ними имеется вырождение обмена, так что каждый из них способен, в крайней мере по очереди, играть роль перескакивающего протона. Если обе системы расположены далеко одна от другой или находятся в неподходящей относительной ориентации, то протон должен пройти через значительный барьер при помощи туннель-эффекта, что происходит очень редко. Большая масса протона делает его неспособным проходить барьеры, через которые свободно проходят электроны. Но когда обе системы находятся в тесном контакте, как соседи в воде, и если они ориентированы таким образом, что один из протонов (или перескакивающий протон) иона $(\text{OH})^-$

находится приблизительно против некоторого положения в OH_2 , в которое он должен попасть при перемене партнера, то искажение электронных орбит может быть таково, что останется лишь небольшой барьер или же таковой может почти совсем исчезнуть; в обоих случаях протон может передвигаться довольно свободно из одной системы в другую в продолжение периода этого близкого контакта.

В отсутствии всякого внешнего поля мы можем заключить из условий симметрии, что в случае прекращения благоприятного взаимного расположения лишний протон может быть с одинаковой степенью вероятности найден в любой из двух первоначальных систем. Такой обмен поведет к миграции свободных протонов по закону случая, а следовательно, и видимой системы $(\text{OH}_3)^+$ через раствор, причем не наблюдается чистого перескока. С этой точки зрения передвигаться будет, конечно, не тот же самый протон, и тем более не одна и та же система $(\text{OH}_3)^+$. Но если мы имеем приложенное внешнее поле F , то вероятность того, что протон после разъединения окажется соединенным с одной из двух систем OH_2 , слегка изменится на величину, пропорциональную F (так как эффект не велик), причем предпочтение отдается системе OH_2 , лежащей в области более низкой потенциальной энергии для протона. Мы докажем это строго для простой модели, описанной в § 14. Тогда мы будем иметь стационарный поток кажущихся ионов $(\text{OH}_3)^+$ вдоль градиента потенциала со скоростью, пропорциональной F , который и составляет в точности их наблюдаемую избыточную подвижность.

Весьма сходный механизм должен быть справедлив и для $(\text{OH})^-$. При благоприятном положении $(\text{OH})^-$ и другого OH_2 протон может снова разъединиться, производя обмен ионом и нейтральной системой. Очевидно, что два водорода в OH_2 будут лежать несколько глубже в электронной системе, чем три водорода в $(\text{OH}_3)^+$ и поэтому будут иметь несколько меньшую возможность обмена. Отсюда меньшая подвижность.

Повидимому, невозможно доказать а priori, что этот переход протонов должен происходить с быстротой, требуемой нашей теорией в случае благоприятной конфигурации, но только, что при этих условиях такой переход вообще может совершиться. Однако нам кажется, что в этом случае мы можем рассуждать обратно и утверждать сначала, что предлагаемый механизм переноса является бесспорно удобной рабочей гипотезой, а во-вторых, что кроме материального переноса комплекса $(\text{OH}_3)^+$ через среду не существует другого механизма, могущего сообщить заметную подвижность кажущимся ионам оксония, а как известно, такой материальный перенос является слишком медленным. Поэтому мы можем заключать, что наблюдаемые скорости устанавливают достаточную скорость переносов.

§ 14. Приближенный расчет

Форма приближенных вычислений, необходимых для расчета переходов протона от $(\text{OH}_2)^+$ -иона к соседней молекуле OH_2 , дана была несколько лет назад Мак Кри ²⁶ в попытке теоретического расчета электронной проводимости. Его работа может быть принята с очень незначительными поправками и представляет тип вычислений, как раз подходящий для рассматриваемого нами процесса.

Две молекулы воды, находящиеся в подходящей конфигурации, представляют два прилегающих друг к другу возможных места для протона. Пусть волновое уравнение для протона в одном из этих положений в изолированном состоянии будет:

$$\nabla^2 \chi + \chi^2 \{E - U(r_1)\} \chi = 0 \quad \left(\chi^2 = 8\pi^2 \frac{m_H}{h^2} \right) \quad (7)$$

с нормализованным решением $\chi = f(r_1) = \psi$, $E = E_0$ для низшего энергетического состояния. Мы пренебрежем эффектом возбужденных состояний, что может быть оправдано a posteriori. Когда мы имеем два положения на соседних молекулах, мы будем считать, что волновое уравнение дано с достаточной степенью приближения выражением:

$$\nabla^2 \chi + \chi^2 \{E - U(r_1) - U(r_2)\} \chi = 0 \quad (8)$$

с двумя решениями (с нулевым приближением):

$$\chi = f(r_1) = \psi; \quad \chi = f(r_2) = \varphi; \quad (E = E_0).$$

Решение ψ означает, что протон находится на молекуле 1, решение φ , что он находится на молекуле 2. При помощи обычных доказательств оба наиболее низкие стационарные состояния этой системы могут быть определены приблизительно при помощи волновых функций:

$$\chi_{\pm} = \frac{\psi \pm \varphi}{q_{\pm}}, \quad E = E_0 = \epsilon_{\pm}, \quad (9)$$

где

$$q_{\pm} = \int V 2(1 \pm \varphi\psi), \quad \epsilon_{\pm} = \frac{U \pm U^*}{1 \pm \varphi\psi} \quad (10)$$

$$(\varphi\psi) = \int \varphi\psi d\tau, \quad U = \int U(r_2)\psi^2 d\tau, \quad U^* = \int U(r_2)\varphi^2 d\tau. \quad (11)$$

$\int \dots d\tau$ означает интегрирование по всей области конфигураций протона. Из симметричного вида этих функций можно заключить, что для протона в обоих стационарных состояниях одинаково вероятны оба положения.

Пусть электродвижущая сила F действует на протон в направлении возрастающих x , которые мы пока будем идентифицировать с направлением от положения ψ к положению φ . Полагая, что начало x лежит посредине между этими двумя положениями, мы можем изобразить возмущающую потенциальную энергию для протона как $-eFx$. Можно предположить, что это возмущение незначительно в сравнении с возмущением, происходящим вследствие взаимодействия двух положений, и поэтому может быть приложено в качестве нового возмущения к обоим состояниям, разобранным в (9)—(11). Но возмущение, вызванное взаимодействием, само по себе настолько мало, что при вычислении нового возмущения достаточно принимать во внимание только эти два близких состояния. Тогда возмущенное волновое уравнение примет вид:

$$\nabla^2 \chi + x^2 \{E - U(r_1) - U(r_2) + eFx\} \chi = 0, \quad (12)$$

а возмущенные решения:

$$\begin{aligned} \chi_+^* &= \chi_+ - \zeta \chi_- & (E = E_0 + e_+), \\ \chi_-^* &= \chi_- + \zeta \chi_+ & (E = E_0 + e_-), \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$\zeta = eF \int \frac{x \chi_+ \chi_- d\tau}{e_- - e_+}. \quad (14)$$

В энергиях нет изменений первого порядка. Мы можем пойти дальше в вычислении ζ , так как

$$\int x \chi_+ \chi_- d\tau = \int x \frac{(\psi^2 - \varphi^2) d\tau}{q_+ q_-}.$$

Из предположенной симметрии поля $U(r)$ и, следовательно, и волновой функции ψ (или φ) основного фундаментального модуса следует, что

$$\int x \psi^2 d\tau = -\frac{1}{2} R, \quad \int x \varphi^2 d\tau = \frac{1}{2} R,$$

если R есть расстояние между центрами обоих положений. Таким образом:

$$\zeta = \frac{eFR}{q_+ q_- (e_- - e_+)}. \quad (15)$$

Следовательно, общая волновая функция для возмущенной системы с временными факторами будет:

$$\chi = \alpha (\chi_+ - \zeta \chi_-) e^{-\frac{2\pi i (E_0 + e_+) t}{h}} + \beta (\chi_- + \zeta \chi_+) e^{-\frac{2\pi i (E_0 + e_-) t}{h}} \quad (16)$$

где α и β — постоянные величины. Это изображает изменение системы во времени. Если выбрать α и β таким образом, что $\chi = \psi$ для $\tau = 0$ будет представлять протон, первоначально находящийся в положении ψ , то уравнение (16) показывает, как последний переходит в положение φ и каким образом он в среднем распределяется между этими двумя положениями. Мы можем применить любой из двух методов. Мы вычислим среднее распределение, исходя из протона в ψ (или φ), а затем выведем отсюда вероятность перехода от $\psi \rightarrow \varphi$ (или $\varphi \rightarrow \psi$), находимую после разделения. Это достаточно точно, при условии, что состояние можно предположить достаточно продолжительным, т. е. в течение промежутка времени, сравнимого с половиной колебания, выражаемого уравнением (16).

С этой целью мы выражаем уравнение (16) в зависимости от ψ и φ и вычисляем $|\chi|^2$, среднее по времени значение для $|\chi|^2$, даваемое уравнением:

$$|\chi|^2 = \alpha^2 \left\{ \psi \left(\frac{1}{q_+} - \frac{\zeta}{q_-} \right) + \varphi \left(\frac{1}{q_+} + \frac{\zeta}{q_-} \right) \right\}^2 + \beta^2 \left\{ \psi \left(\frac{1}{q_-} + \frac{\zeta}{q_+} \right) + \varphi \left(\frac{1}{q_-} - \frac{\zeta}{q_+} \right) \right\}^2. \quad (17)$$

Сохраняем только члены вплоть до первого порядка по ζ . Для того чтобы можно было свести χ к ψ при $t = 0$, мы должны иметь:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(q_+ - \zeta q_- \right), \quad \beta = \frac{1}{2} \left(q_- + \zeta q_+ \right).$$

С этими значениями α и β

$$|\chi|^2 = \frac{\psi^2}{2} + \frac{\varphi^2}{2} + \frac{2\zeta(q_+^2 - q_-^2)}{q_+ q_-} - \frac{\varphi \psi \zeta}{q_+ q_-} (q_+^2 + q_-^2). \quad (18)$$

Член $\varphi \psi$ симметричен и представляет равную вероятность нахождения протона в любом из двух положений. Таким образом мы имеем вероятность, равную $\frac{1}{2}$ — ϑ , что протон может находиться в положении ψ и равную $\frac{1}{2}$ — $\vartheta + \frac{\zeta(q_+^2 - q_-^2)}{q_+ q_-}$, что он может на-

$$1 - \zeta(q_+^2 - q_-^2) \backslash \quad 1 - \zeta(q_+^2 - q_-^2) \Delta =$$

ходиться в положении φ . Эти вероятности при сложении дают 1, так что

$$\vartheta = \frac{\frac{1}{2} \zeta (q^2_+ - q^2_-)}{q_+ + q_-}$$

что может быть проверено прямым вычислением. Таким образом мы имеем вероятность того, что протон остается на ψ , равную

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\zeta (q^2_+ - q^2_-)}{q_+ + q_-} \right),$$

и на φ , равную

$$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\zeta (q^2_+ - q^2_-)}{q_+ + q_-} \right).$$

Следовательно, мы имеем вероятность, равную

$$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\zeta (q^2_+ - q^2_-)}{q_+ + q_-} \right), \quad (19)$$

что по разрушении конфигурации протон окажется сделавшим скачок вниз по приложенному полю, если он выходит из молекулы, находящейся выше в поле, и вероятность, равную

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\zeta (q^2_+ - q^2_-)}{q_+ + q_-} \right), \quad (20)$$

что он окажется перескочившим вверх по полю, в том случае, если он выходит из молекулы, находящейся ниже в поле.

Каждый такой перескок эквивалентен передвижению на расстояние Δ , где Δ есть среднее расстояние между соседними молекулами H_2O в воде*. При большом числе N таких перескоков половина будет начинаться с верхнего положения протона и половина с нижнего положения протона в поле. В результате этих N событий ион оксония окажется эффективно передвинувшимся в воде вниз по полю на расстояние D , даваемое уравнением:

* Нужно признать, что при этом простом перескоке эффективный заряд продвигается не на расстояние Δ , но, конечно, лишь на расстояние R ; движение Δ как бы консолидируется только в том случае, если перегруппировка диполей при помощи теплового движения совершается достаточно часто. Как нам было указано в дискуссии Я. И. Френкелем, эта термическая переориентация, о которой мы до сих пор не упоминали из соображений простоты, должна являться неотъемлемой частью полного описания явления. Мы возвращаемся к этому аспекту более точной теории в конце § 18.

$$D = \frac{1}{2} N \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\zeta(q_+^2 - q_-^2)}{q_+ q_-} \right) \Delta - \frac{1}{2} N \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\zeta(q_+^2 - q_-^2)}{q_+ q_-} \right) \Delta = \\ = N \Delta \zeta \frac{q_+^2 - q_-^2}{q_+ q_-}. \quad (21)$$

Если написать это полностью и пренебречь $(\varphi\psi)^2$ по сравнению с единицей, это уравнение принимает форму:

$$D = \frac{N \Delta}{4} \frac{e F R \int \varphi \psi d\tau}{\int \varphi \psi U d\tau + (\int \varphi \psi d\tau) \int U(r_2) \psi^2 d\tau}. \quad (22)$$

С помощью этой формулы может быть найдена скорость движения эффективного водородного иона в воде в *см/сек*, под влиянием градиента потенциала, равного единице, эквивалентного его подвижности.

§ 15. Числовые значения

Значение скорости миграции для эффективного водородного иона под влиянием градиента потенциала ²⁷ равного $F^* \text{ В/см}$, равно, $32,5 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$. Значение для гидроксильного иона равно $17,8 \cdot 10^{-4} F^*$. Значение для иона аммиака то же, что и для иона калия, а именно $6,7 \cdot 10^{-4} F^*$. Можно ожидать, что ион оксония и гидроксильный ион обладают обычной скоростью этого порядка $6,7 \cdot 10^{-4} F^*$, вызванной материальным переносом через жидкость обычным путем. Следовательно, они обладают дополнительной скоростью, вызванной механизмом взаимодействия:

$$(\text{OH}_3)^+ : 25,8 \cdot 10^{-4} F^* \text{ см/сек},$$

$$(\text{OH})^- : 11,1 \cdot 10^{-4} F^* \text{ см/сек}.$$

Точные числовые значения не важны. Они относятся к 291° К . Остается рассматривать, может ли уравнение (22) дать сравнимые значения, будучи приведено в соответствие с условиями в растворе.

1. Значение Δ . Δ представляет среднее расстояние между молекулами H_2O в воде в том случае, когда они способны взаимодействовать указанным образом, причем одна из них является носителем добавочного протона. Для этого расстояния мы, по всей вероятности, должны были бы взять среднее расстояние между координированными соседними молекулами (см. ч. I), а именно $28 \cdot 10^{-18} \text{ см}$.

2. Значение F . Эффективное значение F должно было бы быть вычислено с учетом диэлектрической постоянной воды. Строя теорию переноса для обыкновенных ионов, мы, конечно, должны иметь в виду, что эффективной является только электрическая сила. Мы можем себе представить движение ионов происходящим в полости, имеющей форму иглы, из которой удален поляризуемый материал и в которой эффективной силой является электрическая

интенсивность, соответствующая градиенту в $V/\text{см}$, приложенному между электродами. Но очевидно, что при переносах, рассмотренных в § 14, при которых вся ионная система в целом остается неподвижной, эффективная сила, действующая на перескок (причем это действие имеет природу эффекта поляризации), согласно рассуждениям Лоренца есть сила в центре шарообразной полости, окружающей систему, так как симметрия распределения вокруг неподвижной системы приводит к тому, что материя, находящаяся внутри сферы, ничего не прибавляет к ней. Из этого нетрудно заключить, что эффективное значение F в уравнении (16) должно быть равно:

$$\frac{1}{3} \frac{(\eta - 2) F^*}{300},$$

где F^* дано в $V/\text{см}$ между электродами, а η — диэлектрическая постоянная воды. Само собой разумеется, что множитель $1/300$ приводит вольты к абсолютным электростатическим единицам.

3. Значения интегралов взаимодействия. Вычисление этого последнего множителя уравнения (16) более затруднительно и должно быть предварительно произведено на простой модели. Если взять модель, в которой каждое положение представлено полостью с вертикальными стенками и постоянной глубиной (за пределами этого углубления $U=0$, внутри углубления $U=-B$). Тогда, не вычисляя волновой функции, мы можем видеть, что приближенно:

$$\int \varphi \psi d\tau = 2 \int_{\text{пол}} \varphi \psi d\tau$$

(фактически это значение является нижним пределом), тогда как $\int U(r_2) \psi^2 d\tau$ значительно меньше.

Таким образом для этой модели

$$-\int \varphi \psi U d\tau + \frac{\int \varphi \psi d\tau}{\left(\int \varphi \psi d\tau \right) \int U(r_2) \psi^2 d\tau} = \frac{2}{B}; \quad (23)$$

для всякой сколько-нибудь сходной модели мы получим результат той же формы при условии, что для B взята подходящая средняя глубина полости. Важно отметить, что отношение (23) не зависит в сколько-нибудь заметной степени от R . Как мы скоро увидим, роль R заключается не в воздействии на распределения протона между парой молекул воды, но в мощном воздействии на скорость установления распределения.

4. Превращение уравнения (16) в трехмерное. Уравнение (22) относится к одномерному миру, в котором перескоки могут происходить только вверх или вниз по полю. Для преобразования его для трехмерного мира достаточно предположить, что перескоки могут происходить во всех направлениях, расположенных

по закону случая. Для направлений, образующих с приложенным полем Δ угол θ , Δ будет равна $\Delta \cos \theta$ и F^* , $F^* \cos \theta$. Если N по-прежнему обозначает скорость, с которой представляются случаи для перескоков во всех направлениях, то для приложения его к трехмерному пространству уравнение (16) должно быть умножено на $\cos^2 \theta$ или на $1/3$. Другим результатом перехода к трем измерениям является то, что в трехмерном пространстве действие отдельного иона оксония на полярность молекулы воды не должно необходимо распространяться бесконечно вдоль координированной цепи, но нарушается образованием колец. Это говорит в пользу приведенного здесь простого толкования теории.

5. Значения R и B . Пара соседних молекул воды находится друг от друга на расстоянии $2,8 \cdot 10^{-8}$ см, и в свободной молекуле воды протоны расположены на расстоянии, равном приблизительно 10^{-8} см от кислородного ядра. Если бы мы не имели модификации нейтрального OH_2 , то центры обоих расположений отстояли бы один от другого приблизительно на $0,8 \cdot 10^{-8}$. Но такая модификация неизбежна, так как третий протон будет стремиться увеличить расстояния всех протонов от центра, а поляризация молекул протоном близ точки их соприкосновения будет содействовать дальнейшему вытягиванию прогона и понижению барьера между положениями. Поэтому эффективное расстояние между положениями будет меньше $8 \cdot 10^{-9}$ см и может быть приблизительно принято равным $6 \cdot 10^{-9}$ см.

Удовлетворительное вычисление B представляет затруднения. Самой собой разумеется, что третий протон связан не так крепко, как второй с нейтральной молекулой OH при образовании OH_3 . Но из рассмотрения общей величины участвующей в процессе энергии, ясно, что B будет скорее порядка величины 1 V, чем $1/10$ или 10 V, и мы примем $B = 0,75$, признавая, что мы, может быть, допускаем значительную ошибку. Выбор этого порядка величины подтверждается некоторыми предварительными вычислениями, основанными на предложенной нами теории.

Подставляя эти числовые значения, получаем:

$$D = 1,04 \cdot 10^{-15} N F^* \quad (24)$$

Заметим, что это представляет наблюдаемое значения для $(\text{OH}_3)^+$ в случае $N = 2,5 \cdot 10^{12}$, причем нахождение значения N представляет затруднения.

6. Значение N . N есть число благоприятных конфигураций, в которые, как мы можем ожидать, ион оксония вступает в течение одной секунды, причем каждая из них дает протону возможность перескока в каком-либо направлении на соседнюю молекулу в пределах ограничений, налагаемых теорией.

Мы начнем с напоминания, что наши вычисления основаны на предположении, что продолжительность существования благоприятной конфигурации в худшем случае сравнима с продолжительностью

перескока протона между двумя представляющимися ему положениями. Поэтому является необходимым оценить эту продолжительность. Для примененной нами модели, упомянутой в абзаце 3 этого параграфа, мы получили с достаточной точностью:

$$e_- - e_+ = 2B \int_{\text{пол}} \psi \psi^* dr.$$

Для оценки порядка величин это может быть принято равным

$$2Be^{2R'V - E_0}, \quad (25)$$

причем в этой модели E_0 (< 0) есть глубина естественного уровня энергии, ниже нулевой энергии за пределами полости, а R' есть ширина барьера. Если мы возьмем полости с радиусом, равным 10^{-9} см, то получим приблизительные значения $E_0 = \frac{1}{2} V$, а $R' = 4 \cdot 10^{-9}$ см.

Из рассмотрения временных факторов в уравнении (16) мы видим, что время перехода τ равно $\frac{h}{2(e_- - e_+)}$. Следовательно, отсюда:

$$\tau \approx \frac{h}{4B} e^{2R'V - E_0} = 1,3 \cdot 10^{-15} e^{7 \cdot 10^4 V - E_0} = \quad (26)$$

$$= 1,3 \cdot 10^{-15 + 3,05 \cdot 10^4 V - E_0}. \quad (27)$$

Подставляя значение E_0 для нашей модели, получаем:

$$\tau \approx 6,5 \cdot 10^{-13}. \quad (28)$$

Мы сразу видим, что это значение практически равно $\frac{1}{N}$, где N имеет значение, требуемое уравнением (24). Отсюда заключаем, что τ и $\frac{1}{N}$ имеют одинаковый порядок величины. Это позволяет нам продолжать дальше наш вывод с большей точностью, чем это возможно с помощью одного только априорного количественного определения N , так как в действительности мы теперь видим, что скорость миграции так велика, что она определяется τ , а не N . Действительная добавочная подвижность будет именно такого порядка величины, какого можно ожидать в том случае, если возможности перескока с одной молекулы на следующую будут бесконечно часты или, выражаясь более точно, если возможности для перескока иона $(\text{OH}_3)^+$ представляются по меньшей мере так часто, как он может их использовать, причем время, необходимое для каждого перескока,

будет порядка величины τ . Следовательно, нам остается только рассмотреть, насколько этот вывод совпадает с нашим представлением о структуре воды.

§ 16. Значение N и структура воды

Рассмотрим сначала, какую величину должно бы иметь N , если бы вода представляла собой квази-плотно уложенную структуру, состоящую из свободно вращающихся молекул и ионов. Это есть наиболее беспорядочное расположение, возможное в жидкости, и довольно точно соответствующее действительной структуре, скажем, жидкого аргона, а также действительной структуре воды в том случае, если бы молекулы воды не были носителями сильных диполей.

Такие молекулы воды можно с достаточной степенью точности рассматривать как классические изотропные ротаторы, момент инерции которых I равен приблизительно $2 \cdot 10^{-40}$ г.см². Их средний компонент угловой скорости ω_x дается уравнением:

$$\frac{1}{2} I \omega_x^2 = \frac{1}{2} kT,$$

где k есть константа Больцмана. Поэтому при обычных температурах $\omega_x = 1,4 \cdot 10^{13}$ рад/сек, а результирующая ω равна приблизительно $2,5 \cdot 10^{13}$ рад/сек, т. е. получается скорость, сравнимая с $\frac{1}{\tau}$.

Но каждый ион $(\text{OH}_3)^+$ несет три протона, и каждая молекула OH_2 , по крайней мере, — одно свободное (для протона) место, так что при плотной укладке мы имели бы двенадцать ближайших соседей вокруг каждого иона. Однако места довольно малы и попадания должны быть очень точны, чтобы быть эффективными. Поэтому, несмотря на большое число благоприятных возможностей в течение одного оборота, очевидно, что успешная ориентация на каждый оборот представляется чрезвычайно мало вероятной*.

* Число благоприятных конфигураций на каждый оборот может быть приблизительно определено следующим рассуждением.

В течение одного полного оборота иона оксония каждый из протонов, которые несет последний, числом P , описывает небольшие круги с радиусом $\frac{1}{2} \Delta \sin \theta$, где θ есть угол, образованный радиусом-вектором протона и осью вращения. Длина пройденного пути усредненного для всех осей вращения равна $\frac{1}{2} \pi \Delta$, где Δ , как и раньше, — диаметр иона. Вокруг каждого иона расположено γ ближайших соседей, и каждая из γ линий, соединяющих центры с этими соседями, является местом, в котором может произойти перескок, если в нем одновременно сойдутся протон на ионе и свободное положение на молекуле. Вероятность того, что во время

Следовательно, этот вывод чрезвычайно удовлетворительно совпадает с развитыми в настоящей статье взглядами относительно координированной структуры воды. В общем протоны перманентно расположены так, что перескоки с одного носителя OH_2 на следующий могут совершаться со скоростью порядка $\frac{1}{\tau}$ раз в секунду, т. е. как раз достаточно часто для того, чтобы объяснить аномальную подвижность. Наша аргументация по поводу изолированной пары молекул относится, по крайней мере приблизительно, ко всякой паре молекул в цепи или другой координированной структуре в присутствии добавочного протона.

§ 17. Гидроксильный ион

Добавочная подвижность иона $(\text{OH})^-$ равна приблизительно половине добавочной подвижности иона $(\text{OH}_3)^+$. Очевидно, что необходимо и возможно принять одинаковое общее объяснение особой подвижности для обоих ионов. Остается только узнать, можно ли дать теоретическое объяснение тому факту, что добавочная подвижность $(\text{OH}_3)^+$ больше, чем у $(\text{OH})^-$. Очевидно, что это следует из теории, так как оба процесса могут быть представлены следующим образом: 1) перенос H^+ от $(\text{OH}_3)^+$ к OH_2 ; 2) перенос H^+ с OH_2 на $(\text{OH})^-$. Однако уровни протона в $(\text{OH}_3)^+$ будут распо-

одного оборота один из протонов окажется на малом расстоянии δ от одной из линий центров, равна отношению площади траекторий шириной в 2δ , проходимой протоном к площади сечения сферы оксоиния, т. е.

$$\frac{1}{2} \pi \Delta 2\delta$$

$$\pi \Delta^2$$

Отсюда среднее число таких сближений на каждый оборот равно:

$$\frac{\chi P \delta}{\Delta}$$

Такое сближение может оказаться эффективным только в том случае, если в нужный момент мы имеем также и свободное место. Вероятность того, что в нужный момент место будет находиться на расстоянии не большем δ' от линии центров, равно:

$$\frac{\pi \delta'^2}{\pi \Delta^2}$$

Комбинируя эту вероятность с предыдущим вычислением, получаем, что среднее число двойных сближений на каждый оборот равно $\frac{\chi P \delta \delta'^2}{\Delta^3}$.

Это, конечно, только грубая наметка, — точные вычисления должны были бы соответствовать таковым для тройных столкновений в газе. Но порядок величины должен быть правильным для числа интимных сближений на каждый оборот, в котором может совершиться переход. Если мы примем $P = 3$, $\chi = 12$, $\delta = \delta' = 2,5 \cdot 10^{-9}$, $\Delta = 2,8 \cdot 10^{-8}$ см, то число их наоборот будет равно $\frac{1}{40}$.

ложены несколько ближе к периферии молекулы и, может быть, несколько менее плотно связаны, чем уровни протона в OH_2 благодаря отталкивательному действию добавочного протона. Обращаясь к формулам (22) и (26) для D и τ , мы видим, что возможны небольшие изменения в R и B , которые не смогут оказать на D никакого влияния за исключением его действия на τ . Но небольшие увеличения R и $-E_0$ увеличивают τ и, следовательно, уменьшают N , а это должно быть преобладающим эффектом, так как происходит в показателе средней величины. Следовательно, на основании теории мы должны ожидать меньшей подвижности для $(\text{OH})^-$, что и подтверждается наблюдением.

§ 18. Действие температуры

В настоящей работе мы не предполагаем углубляться в обсуждение теории температурного коэффициента D . Мы ограничимся указанием на тот общий путь, по которому может сказываться влияние температуры. Во-первых, в нашей теории в ее теперешнем состоянии единственным фактором, зависящим непосредственно от температуры, является η —диэлектрическая постоянная. η падает с повышением температуры, и также должна падать особая подвижность. (Мы предполагаем, что структура воды продолжает оставаться настолько организованной, что представляет большое число возможностей для перескока протонов.) Особая подвижность является аномальной и не возрастает так быстро, как обычная подвижность, которая определяется вязкостью воды. Но она, повидимому, не падает, а возрастает при обычных температурах с повышением последних, что может быть объяснено на основании этого простого истолкования теории как вызываемое уменьшением τ для некоторой доли протонов. Это возможно благодаря тому, что некоторые протоны термически возбуждены в более высокие состояния и, таким образом, могут совершать более быстрые переходы. С другой стороны, термическое оживление движения может содействовать тому, что часть молекул воды будет приходить в необычайно близкое соприкосновение друг с другом. Нашей целью было показать, что даже для наибольших возможных значений τ переход может быть достаточно быстрым для того, чтобы вызвать особую подвижность в подходящим образом координированной воде. Возможно также, что действительное τ меньше и что подвижность зависит частью от τ , а частью от скорости термического переустройства, так что наблюдаемый температурный эффект может сказаться в этом пункте.

§ 19. Подвижность изотопа H^2

Мы не считаем, что развитая нами теория или детали предложенной нами модели должны считаться вполне достоверными. Действительно, детали модели, на которой основаны наши рассуждения относительно подвижности, выбраны скорее неблагоприятно для

теории, так чтобы показать, что квантово-механические перескоки должны в худшем случае быть способны дать требуемую добавочную подвижность при условии достаточного количества перманентной координации в структуре воды. Однако при условии, что детали только приблизительно правильны, мы можем показать, что эффективная подвижность изотопа (H^2) должна быть гораздо меньше подвижности обычного (H^1). Единственный значительный эффект изменения массы сказывается в τ . В τ мы имеем $\chi' = \sqrt{2}$, а также небольшое увеличение $-E_0$. Это превратит вторую часть показателя в уравнении (27) в $4,31 \cdot 10^6 \sqrt{-E_0}$, так что $\tau \approx 10^{-11}$ станет приблизительно в 20 раз больше. Поэтому добавочная подвижность (H^2) будет приблизительно в 20 раз меньше, чем у (H^1), и поэтому может быть совершенно опущена в сравнении с подвижностью путем материального переноса даже в том случае, если множитель 20 оказывается несколько преувеличенным.

Мы приходим к выводу, что эффективная подвижность (H^1) приблизительно в пять раз больше подвижности (H^2) в водном растворе. Этот вывод может иметь значение в теории разделения изотопов водорода путем электролиза. Однако не должно предполагать, что это необходимо является преобладающим фактором. Электродные процессы, которые также будут идти, благоприятствуя более быстрому удалению (H^1) из раствора, могут оказаться более важными.

На этом мы заканчиваем настоящую статью. Очевидно, что идеи, развитые нами, если они сколько-нибудь верны, найдут множество новых применений в том же направлении, в особенности в области физических и химических применений водородной связи. Однако последние успехи Льюиса и др. в области концентрирования H^2 в значительных количествах открывают такие широкие возможности для новых экспериментов в этой области, что в настоящее время мы считаем нежелательным дальнейшее опубликование непроверенных спекуляций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mecke und Baumann, Phys. Ztschr. **33**, 833, 1932.
2. Mulliken, Phys. Rev. **41**, 756, 1932.
3. C. Beevers und H. Lipson. Ztschr. Kryst. **82**, 297, 1932; **83**, 123, 1932.
4. A. M. Meyer, Ann. d. Phys. **5**, 701, 1931.
5. Steward, Phys. Rev. **35**, 1426, 1930; **37**, 9, 1931.
6. Amaldi, Phys. Ztschr. **32**, 914, 1931.
7. Debye und Mecke, Phys. Ztschr. **31**, 799, 1930; Prins, Ztschr. Physik. **56**, 617, 1929.
8. Bridgman, Proc. Nat. Ac. Sci. **47**, 441, 1912.
9. Adams, Proc. Roy. Soc. A. **128**, 588, 1930.
10. Martin, Miner. Mag. **21**, 519, 1931.
11. Debye, Polare Molekeln, гл. V, 1929.
12. Ср. также Zwickly, Phys. Ztschr. **27**, 271, 1926.

13. Lorentz, Theory of Electrons, примеч. 54, 55.
14. Debye, loc. cit., прим. 12, стр. 122.
15. Fuchs, Ztschr. f. physik. Chemie, B. 14, 339, 1931.
16. London, Ztschr. physikal. Chem, B. 11, 222, 1930.
17. Born, Ztschr. Physik. 75, 1, 1932.
18. Lennard Jones, Proc. Roy. Soc. A. 112, 214, 1926.
19. Debye, loc. cit., примеч. 12, гл. 7.
20. Meyer und Helmholtz, Ztschr. Physik. 75, 19, 1932.
21. J. Shermann, Chem. Rev. 11, 93, 1932.
22. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 34, 502, 1928; 34, 546, 1928.
23. Webb, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 2589, 1926.
24. Canesan and Vonkatewarten, Ind. J. Phys. 4, 125, 1929.
25. Hückel, Ztschr. Elektrochem. 34, 546, 1928.
26. Mc. Crea, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 438, 1928.
27. Lewis, System of Physical Chemistry 1, 212, 1918.