

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. САМОИЛОВ

**ГРАНИЦА МЕЖДУ ГИДРАТИРУЮЩИМИСЯ  
И НЕГИДРАТИРУЮЩИМИСЯ ОДНОЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 18 IV 1953)

В работе (1) был изложен метод изучения гидратации ионов в водных растворах, основанный на рассмотрении действия ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды раствора. При этом, понятно, изучается только одна сторона явления, связанная с взаимодействием иона с ближайшими молекулами воды, однако именно эта сторона представляет наибольший интерес\*.

Действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды характеризовалось величинами  $\Delta E$  — изменением ионами потенциальных барьеров, окружающих временные положения равновесия молекул воды. Было указано некоторое предельное значение кристаллохимического радиуса иона, которое делит однозарядные ионы на гидратирующиеся ( $\Delta E > 0$ ) и негидратирующиеся ( $\Delta E < 0$ ). Существование этого предельного значения кристаллохимического радиуса позволяет сопоставить результаты исследования гидратации ионов, изложенные в работе (1), с результатами исследования структуры водных растворов электролитов (2-4). Такого рода сопоставление содержится в работе (1).

В настоящей заметке с целью подобного сопоставления отложим  $\Delta E$ , взятые из таблицы, приведенной в этой работе (1), в зависимости от кристаллохимического радиуса иона  $r$ . Полученная кривая (рис. 1) пересекает ось  $r$  и переходит из области  $\Delta E > 0$  в область  $\Delta E < 0$  при  $r = 1,27 \text{ \AA}$ . Это значение  $r$ , очевидно, и определяет границу между гидратирующимися и негидратирующимися однозарядными ионами.

С другой стороны, применение термохимического метода исследования структуры водных растворов электролитов (2-4) позволило оценить координационные числа ионов в разбавленных водных растворах. Оказалось, что координационные числа всех исследованных ионов близки к 4. Из этого было сделано заключение об определяющем значении структуры воды для структуры разбавленных водных растворов электролитов. Распространение термохимического метода определения координационных чисел ионов в растворах на случай  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  привело к значениям координационных чисел этих ионов, равным, соответственно, 3,8 и 3,5.

Найденные значения координационных чисел позволяют оценить среднюю плотность расположения молекул воды вокруг различных ионов в водных растворах. Ее можно характеризовать, например, введенной ранее величиной

$$\rho' = \frac{n}{4\pi(r + 1,38)^2},$$

\* Именно в смысле ближней гидратации и говорится о гидратирующихся и негидратирующихся однозарядных ионах.

где  $n$  — координационное число иона,  $r$  и 1,38 — радиусы иона и молекулы воды (в Å), а  $4\pi(r + 1,38)^2$  — поверхность первой координационной сферы иона.  $\rho'$  представляет собой среднюю поверхностную плотность расположения ближайших к иону молекул воды раствора.

Кристаллохимические радиусы иона и молекулы воды использованы в связи с отсутствием надежных измерений расстояний между ионами и ближайшими к ним молекулами воды в водных растворах. С использованием этих значений радиусов связана известная ошибка в определении величины  $\rho'$ , однако эта ошибка безусловно меньше вносимой приближенным значением координационного числа.

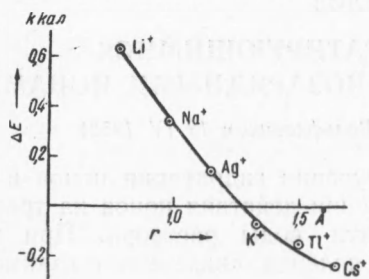


Рис. 1. Зависимость  $\Delta E$  для однозарядных катионов от кристаллохимического радиуса катиона

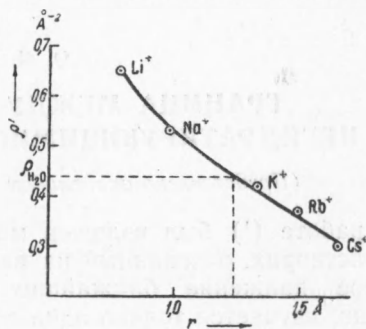


Рис. 2. Зависимость  $\rho'$  для катионов щелочных металлов от кристаллохимического радиуса катиона

Возможность принятия радиуса молекулы воды в растворах равным 1,38 Å подтверждается результатами рентгенографического исследования структуры водных растворов NaOH и KOH (5). Было установлено, что в случае растворов NaOH первый максимум кривых распределения смещен сравнительно с первым максимумом кривой распределения для чистой воды в сторону меньших расстояний, причем смещение увеличивается с ростом концентрации раствора. В случае KOH смещение первого максимума не имеет места. Авторы связывают это со значениями

Таблица 1

Координационные числа  $n$  и  $\rho'$  для катионов щелочных металлов при 25°

	Катион				
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
$n$	3,8	3,7	3,8	3,8	3,5
$\rho'$	0,065	0,053	0,042	0,037	0,003

радиусов ионов Na<sup>+</sup> (0,98 Å), K<sup>+</sup> (1,33 Å) и молекулы воды. Таким образом, обнаружена близость радиуса молекулы воды к значению радиуса иона K<sup>+</sup> \*.

Координационные числа  $n$  и  $\rho'$  для катионов щелочных металлов при 25° приведены в табл. 1.

Значения  $\rho'$  для однозарядных катионов можно представить графически в зависимости от кристаллохимического радиуса иона (рис. 2).

Обращаясь к кривой  $\Delta E(r)$  (рис. 1), отметим, что значение  $r$ , соответствующее  $\Delta E = 0$ , представляет собой радиус некоторого гипотетического однозарядного иона, вблизи которого условия трансляционного движения (самодиффузии) молекул воды не отличаются от условий, существующих в чистой воде. Имея в виду отмечавшуюся уже не раз

\* Расстояние между ближайшими молекулами в воде несколько больше, чем во льду. По наиболее точным измерениям (6) при 25° оно составляет 2,90 Å, что соответствует значению радиуса молекулы, равному 1,45 Å. В работах (7, 8) радиус молекулы воды в растворах принят равным 1,93 Å. Такое значение радиуса вряд ли может быть обосновано.

(<sup>2</sup>, <sup>9</sup>) связь между трансляционным движением частиц и средней плотностью их расположения в жидкости\*, следовало бы ожидать, что средняя плотность расположения молекул воды вблизи такого иона ( $r = 1,27 \text{ \AA}$ ) равна средней плотности расположения молекул в воде, т. е. что для него величина  $\rho'$  равна соответствующей величине для молекул воды в воде  $\rho'_{\text{H}_2\text{O}}$ . При  $25^\circ \rho'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,044 \text{ \AA}^{-2}$  (<sup>2</sup>). Используя кривую зависимости  $\rho'$  от  $r$ , представленную на рис. 2, находим, что значению  $\rho' = 0,044 \text{ \AA}^{-2}$  соответствует кристаллохимический радиус иона, равный  $1,24 \text{ \AA}$ .

Таким образом, значения предельного кристаллохимического радиуса, определенные по кривым  $\Delta E(r)$  и  $\rho'(r)$ , оказываются весьма близкими. Это указывает на то, что термохимический метод изучения структуры водных растворов электролитов и исследование гидратации ионов методом, изложенным в работе (<sup>1</sup>), приводят к согласующимся результатам.

Следует отметить, что изучение условий трансляционного движения ближайших к ионам молекул воды раствора имеет большое значение для исследования диффузии ионов в водных растворах, так как перемещение иона в растворе связано с обменом ближайших молекул воды.

Институт общей и неорганической химии  
им. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
7 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 242 (1953). <sup>2</sup> О. Я. Самойлов, там же, № 3, 398 (1952). <sup>3</sup> О. Я. Самойлов, там же, № 4, 627 (1952). <sup>4</sup> А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, ЖФХ, 26, 918 (1952). <sup>5</sup> А. Ф. Скрышевский, А. В. Романова, В. И. Данилов, Вопросы физики металлов и металловедения, № 3, Киев, 1952, стр. 73. <sup>6</sup> S. Morgan, V. E. Warren, J. Chem. Phys., 6, 666 (1938). <sup>7</sup> К. П. Мищенко, ЖФХ, 26, 1761 (1952). <sup>8</sup> К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, ЖФХ, 27, 26 (1953). <sup>9</sup> О. Я. Самойлов, ЖФХ, 20, 1411 (1946).

\* Существование этой связи приводит к тому, что каждому состоянию жидкости с определенными значениями величин потенциальных барьеров, окружающих временные положения равновесия частиц, соответствует совершенно определенная средняя плотность их расположения в жидкости. Отметим, что значения  $\rho'$  получены для  $25^\circ$ , в то время как  $\Delta E$  относятся к  $18^\circ$ . Следует, однако, думать, что это различие несущественно.