О ВЕЛИЧИНАХ РАДИУСОВ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ

Н. Е. Хомутов

Изучение влияния различных факторов на величины электропроводности ионов в водных растворах, а также анализ термодинамических свойств ионов неизбежно приводят к заключению, что ионы в растворах гидратированы и что их движение под действием электрического поля происходит совместно с гидратными оболочками. Этот вывод прежде всего следует из рассмотрения влияния давления и температуры на величины электропроводности ионов λ_i при бесконечном разбавлении. Влияние температуры и давления на электропроводность ионов в разбавленных растворах в первом приближении может быть сведено к их влиянию на величину вязкости растворителя. Правильность этого утверждения вытекает из наличия следующего соотношения между эквивалентной электропроводностью ионов сорта $i(\lambda_i)$ и вязкостью воды (η_{H_2O})

$$\lambda_i = \frac{A}{\eta_{H_2O}},$$

A — постоянная для данного сорта ионов. Наличие вышеприведенной приближенной связи между электропроводностью и вязкостью может рассматриваться как серьезный аргумент в пользу предположения, что движение ионов в растворе в первом приближении описывается законом Стокса для движения твердых шариков в жидкости. При допущении применимости закона Стокса к движущимся ионам в электрическом поле должно существовать соотношение

$$\lambda_i = \frac{K}{r_i} \qquad (1)$$

между величинами эквивалентной электропроводности и радиусов гидратированных ионов (r_i) (K — постоянная, не зависящая от природы ионов). В настоящее время соотношение (1) не может быть проверено прямым путем из-за отсутствия данных о величинах радиусов гидратированных ионов. Однако отмеченная выше связь между электропроводностью и вязкостью может рассматриваться как факт, подтверждающий правильность соотношения (1). Поэтому соотношение (1) может быть использовано для вычисления радиусов гидратированных ионов и для ориентировочной оценки степени гидратации различных ионов при условии знания величины радиуса хотя бы одного сорта ионов. К сожалению, прямые опытные определения этих величин пока невозможны. Однако, по мнению автора, можно сделать правдоподобные заключения о размерах гидратационных радиусов некоторых анионов, имеющих большие значения кристаллохимических радиусов.

В настоящее время различают два типа гидратации: прочную химическую, или первичную, и слабую физическую, или вторичную. В ряде работ показано, что химическая гидратация наблюдается не у всех ионов. Недавно Аззам [1] пришел к выводу, что у иона J^- полностью отсутствует гидратация. Число слоев воды как в первичных, так и во вторичных гидратных оболочках неодинаково у различных ионов и не обязательно

должно быть целым. Среди ионов одного и того же сорта могут встречаться ионы с разным числом молекул воды слоев в гидратной оболочке. Статистически средняя гидратная оболочка ионов определенного сорта может поэтому содержать не целое число слоев воды. Из факта тесной связи между электропроводностью ионов и вязкостью растворителя можно сделать заключение, что вторичная (непрочная) гидратация наблюдается у всех ионов. Поэтому число слоев молекул воды во вторичной физической гидратационной оболочке не может быть меньше единицы.

Если сделать допущение, что ион J^- в гидратной оболочке содержит только один слой молекул воды, и если далее полагать радиус гидратированного иона J^- равным сумме величин кристаллохимического радиуса иона J и диаметра молекулы воды, т. е. равным $2{,}16 + 2{,}76 = 4{,}92$ Å, то можно, пользуясь соотношением (1), вычислить радиусы гидратированных ионов путем использования величин их электропроводностей при бесконечном разбавлении. Рассчитанные таким путем величины радиусов некоторых гидратированных ионов (r_i) для 25 °С приведены в таблице.

Ион	$\lambda^*_{25°}$, $\Omega^{-1}\cdot см^2$	r, Å	r_i, Å	$\frac{r_i - r}{2{,}76}$	r'	r'_i	$\frac{r'_i - r'}{2{,}76}$
J^-	76,8	2,16	4,92	1,00	1,92	4,68	1,00
Br^-	78,14	1,95	4,79	1,03	1,68	4,58	1,05
Cl^-	76,35	1,81	4,71	1,05	1,53	4,70	1,14
F^-	55,4	1,33	6,80	1,82	1,05	6,48	1,97
Tl^+	74,7	1,44	5,00	1,29	1,49	4,80	1,19
K^+	73,52	1,33	5,10	1,36	1,61	4,90	1,18
NH_4^+	73,55	1,48	5,11	1,32	—	—	—
Ag^+	61,90	1,13	6,07	1,78	1,41	5,70	1,55
Na^+	50,11	0,98	7,45	2,35	1,26	7,15	2,14
Zi^+	38,69	0,78	9,70	3,24	1,06	9,30	2,96
Rb^+	77,8	1,49	4,85	1,22	1,77	4,62	1,03
Cs^+	77,2	1,65	4,90	1,21	1,93	4,66	1,00
Ba^{++}	63,63	1,43	5,90	1,62	1,71	5,64	1,43
Ca^{++}	59,50	1,06	6,30	1,90	1,34	6,04	1,70
Sr^{++}	59,46	1,27	6,31	1,83	1,55	6,05	1,63
Mg^{++}	53,06	0,78	6,98	2,24	1,65	6,87	2,10
Zn^{++}	52,8	0,83	7,15	2,30	1,11	6,80	2,05
Cu^{++}	56,6	0,79	6,65	2,13	1,07	6,32	1,91

* Величины $\lambda_{25°}$ взяты из [3].

Рассмотрение данных, приведенных в таблице, позволяет сделать ряд выводов. Величина гидратации не одинакова у катионов и анионов. У анионов Cl^- и Br^- гидратная оболочка содержит один слой молекул воды. У однозарядных катионов гидратная оболочка содержит различные количества слоев воды. Так, ионы Tl^+, K^+, NH_4^+, Ag^+ имеют от одного до двух слоев молекул воды в своих гидратных оболочках, а ионы Na^+ и Zi^+ более сильно гидратированы. Гидратные оболочки ионов Na^+ содержат два и три слоя молекул воды, а оболочки ионов Zi^+ — три и четыре слоя. У двухзарядных катионов в гидратных оболочках содержится от одного до трех слоев воды. В таблице приведены числа молекул воды, укладывающихся на расстоянии, равном толщине гидратной оболочки и вычисленные при помощи соотношения

$$\frac{r_i - r}{2{,}76};$$

r — кристаллохимический радиус иона. Величина 2,76 означает диаметр молекулы воды, наблюдаемый в кристаллическом состоянии. Величина K в уравнении (1) принята равной (в соответствии со сделанным предположением) 376; $K = \lambda_{J^-} r_{J^-} = 76{,}8 \cdot 4{,}92 = 376$.

Однако радиусы ионов, находящихся в водных растворах, несколько отличаются от их кристаллохимических радиусов. Предложено несколько способов вычисления радиусов водных ионов. Наиболее обоснованной является методика расчета, предложенная в работе [2].

Нам представлялось целесообразным провести расчет радиусов гидратированных ионов и чисел молекулярных слоев воды в гидратных оболочках ионов, используя радиусы водных ионов. В таблице приведены радиусы водных ионов (r'), предложенные в [2], величины радиусов гидратированных ионов (r_i'), а также числа молекулярных слоев воды в гидратных оболочках, вычисленные вышеописанным методом с применением величин r'. Полученные при помощи формулы (1) величины радиусов гидратированных ионов имеют правдоподобные значения и близкие по величине к радиусам, полученным при изучении термодинамических свойств растворов электролитов и, в частности, из данных для коэффициентов активности электролитов.

Из опытных данных для коэффициентов активности обычно находят среднее наименьшее расстояние сближения ионов (a). Величины a целесообразно сопоставлять со средними значениями величин гидратационных радиусов для электролита (r_i), представляющих полусумму радиусов катиона и аниона. Масштаб различий в значениях a и r_i иллюстрируется на примере трех солей: ZiCl, NaCl, CsJ. Для этих солей величины r_i, вычисленные по данным таблицы, соответственно равны 7,2; 6,08; 4,91 Å, а значения параметра a, найденные по методу автора [4], для этих трех солей соответственно равны 6,5; 5,1; 4,0 Å.

Как видно из приведенных данных, для трех солей величины радиусов гидратированных ионов, рассчитанные двумя способами, отличаются не очень значительно. Еще меньшие различия в значениях этих величин обнаруживаются в том случае, если для расчета радиусов гидратированных ионов используются радиусы водных ионов вместо кристаллохимических.

Из рассмотрения данных таблицы видно, что расчет радиусов, гидратированных ионов при помощи формулы (1) и с применением системы водных радиусов ионов А. Ф. Капустинского, приводит к одинаковым значениям радиусов гидратированных ионов иода и цезия. Тем самым получен дополнительный аргумент подтверждающий правильность предположения А. Ф. Капустинского о равенстве термохимических и термодинамических свойств указанных двух ионов.

Из рассмотрения данных таблицы видно также, что ионы Cs^+, Rb^+, K^+ гидратированы слабее ионов Na^+ и Zi^+, а ион Cu^{++} по степени гидратации занимает промежуточное положение между двумя вышеприведенными группами ионов.

В работе [5] было найдено различие в характере влияния этих двух групп ионов на процесс электроосаждения меди. Для объяснения этого факта авторы предполагают наличие различий в размерах гидратации этих двух групп ионов. Это предположение С. В. Горбачева и Р. М. Васенина хорошо согласуется с результатами данной работы.

ВЫВОДЫ

1. При помощи соотношения $\lambda_i r_i = K$ из данных по электропроводности вычислены радиусы гидратированных ионов и числа молекулярных слоев воды в гидратных оболочках ионов. При этом сделано допущение о наличии одного слоя молекул воды в гидратной оболочке иона J^-.

Найдено, что гидратные оболочки большинства однозарядных ионов содержат от одного до двух молекулярных слоев воды. Наиболее высокая степень гидратации наблюдается у Na^+ и Zi^+.

2. Найдено, что радиусы гидратированных ионов J^- и Cs^+ одинаковы.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
10.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Azzam, Zs. Elektrochem., 58, № 10, 889, 1954.
2. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 436, 1953.
3. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Elektrolyte Solutions, London, 1955, стр. 452.
4. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии 30, 2016, 1956.
5. С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 135, 1922, 1928, 2156, 7795, 1954.