ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 7

ИОННАЯ ГИДРАТАЦИЯ И ЕЕ МЕХАНИЗМ

СТРУКТУРА И РАЗМЕРЫ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ

А. Ф. Капустинский

С тех пор как основоположник гидратной (сольватной) теории растворов Д. И. Менделеев установил существование определенных соединений растворенного тела и растворителя, находящихся в состоянии равновесной диссоциации, прошло около трех четвертей века. Введение И. А. Каблуковым идеи о гидратации ионов привело к сближению точек зрения представителей физической и химической теории [1]. Позже появилось большое число исследований, посвященных электролитам [2], однако до настоящего времени нет еще должной ясности в представлениях о размерах и структуре сольватированных частиц.

Высказанная некоторое время тому назад нами общая теория теплоемкостей и энтропий электролитов исходила из ныне общепринятой модели жидкой воды по Берналлу и Фаулеру [3], согласно которой воду следует считать мобильной квазикристаллической системой тетраэдрического антуража. Рассматривая тепловое движение ионов как движение электрозаряженных частиц в среде с неоднородной диэлектрической постоянной и используя имеющее в подобных случаях полукачественный, полуколичественный характер уравнение Борна-Бьеррума, эта теория позволила обосновать находящуюся в соответствии с опытом связь упомянутых термодинамических величин с зарядами и кристаллохимическими радиусами ионов [4].

Однако представление об ионной гидратации, разработке которого было посвящено большое число исследований многих авторов, особенно К. П. Мищенко и его учеников [5], все еще не объяснило полностью механизм этого важного физико-химического явления. В частности, продолжал оставаться дискуссионным вопрос о размерах гидратированных ионов. Существовали только эмпирические попытки Фоэта [6], Фервея [7], Латимера, Питцера и Сланского [8], Латимера и Пауэлла [9], Латимера [10] подойти к его разрешению*. Между тем, опубликованные в самое последнее время работы позволяют, как нам кажется, по-новому подойти к анализу данной проблемы, контролируя теоретическим расчетом каждый шаг в установлении предлагаемых структур и намечаемого механизма. Этому анализу и будет посвящена настоящая статья.

Взаимная корреляция термодинамических характеристик ионов при помощи данных кристаллохимии. Возможность установления ионных размеров в водных растворах

Объяснение термических свойств ионов тепловым движением их в квазикристаллической структуре жидкой воды с учетом перемещения частиц, имеющих определенные заряды и радиусы в среде с меняющейся диэлектрической постоянной, позволило сделать шаг вперед в понимании природы

* Имеются в виду статистические методы нахождения координации и размеров ионов. Кинетические, в частности, исходящие из измерений электропроводностей, как правило, приводят лишь к грубой оценки порядка величин. В некоторых случаях, однако, они приводят к выводам, находящимся в близком согласии с результатами, получаемыми термодинамическим путем; здесь следует отметить работу Н. Е. Хомутова [11]

электролитов. Оно же оказалось хорошим средством классификации опытных данных взаимной корреляции термодинамических характеристик ионов и, следовательно, предвидения свойств еще не исследованных объектов, поскольку для каждой группы (и для периода) системы элементов Д. И. Менделеева такие характеристики являются линейной функцией как заряда иона e, так и обратной величины кристаллохимического ионного радиуса $1/r_{\text{крист}}$.

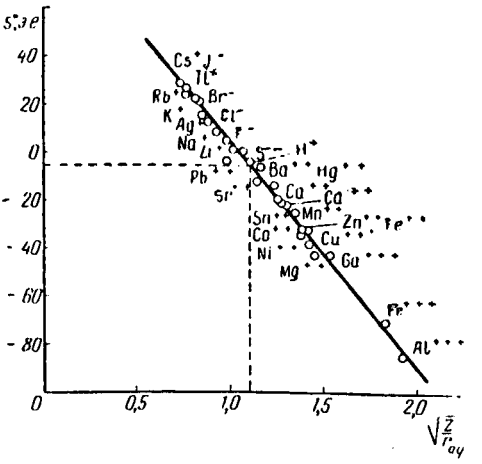


Рис. 1. Зависимость ионных энтропий в водных растворах от корня квадратного из заряда, деленного на радиус гидратированного иона. Энтропии абсолютные, полученные делением энтропии йодистого цезия в водной среде пополам. Пунктир отвечает положению гидратированного иона водорода

Хорошо известно, что размеры частиц зависят и от их координационных чисел и от агрегатного состояния системы, а потому априорно нельзя быть уверенным в том, что надежно установленные В. М. Гольдшмидтом [12] для кристаллов типа каменной соли размеры сохраняют свое числовое значение для ионов в жидкой воде. Желательной казалась попытка нахождения радиусов гидратированных ионов. Заряды, очевидно, не претерпевают изменения в воде сравнительно с решеткой твердого тела. Поэтому можно было надеяться, что, варьируя значения ионных размеров, мы придем к системе радиусов, позволяющей представить термические константы для всех ионов любого знака, заряда и электронной архитектуры единообразной функцией от $e/r_{\text{водн}}$, где $r_{\text{водн}}$ представляло бы собою радиус иона в водной среде. И действительно поиски в этом направлении повели к успеху. Оказалось, что если принять для любых катионов [13]

$$r_{\text{водн}} = r_{\text{крист}} + 0{,}28$$

и для любых анионов

$$r_{\text{водн}} = r_{\text{крист}} - 0{,}28,$$

то для всех исследованных ионов получается линейная связь между энтропией и $\sqrt{e/r_{\text{водн}}}$ (рис. 1). В этих выражениях радиусы приведены в ангстремах.

Таким образом с большой долей вероятия можно было считать $r_{\text{водн}}$— радиусами гидратированных ионов и вычислить их из кристаллохимических размеров (см. табл. 1).

За основу здесь следует принять полуэмпирическую систему В. М. Гольдшмидта [12], находящуюся в наилучшем соответствии с рентгенометрическим опытом. Большая часть этой работы была выполнена нами совместно с С. И. Дракиным и Б. М. Якушевским [13] еще в 1953 г. Кроме того, в нижеприлагаемой более полной сводке (см. таблицу) добавлены значения для радия с учетом данных Шульце [14], для скандия, иттрия, лантана, актиния и лантаноидов по Гольдшмидту и для актиноидов по Захариазену[15], а также с учетом данных нашей последней работы [16]. При этом для перехода от системы Захариазена к принятой нами за основу системе Гольдшмидта, мы учитывали постоянный инкремент +0,13 Å как усредненную величину, на которую отличаются данные первой системы от данных второй для церия, тория, лантана и иттрия. Величина этой поправки поддерживается также работой Темпльтона и Даубена [17], нашедших, что размеры трехвалентных частиц америция и неодима одинаковы. Возможная погрешность составляет ±0,02 Å. Все эти цифры для удобства пользования ими расположены в форме периодической системы, так же как в монографии Б. Ф. Ормонта [18].

Радиус гидратированного протона найден при помощи рис. 1 (см. пунктир) равным 0,83 Å.

Координационные числа ионов в водных растворах и механизм гидратации как динамического процесса замещения ионами молекул воды в ее квазикристаллической структуре

Как это отчетливо видно на рис. 1, все ионы проявляют единообразную зависимость от зарядов и радиусов в водной среде. Она справедлива как для анионов, так и для катионов, причем для любого заряда. Но отсюда уже легко сделать и первый шаг в направлении понимания физического смысла термина «размеры гидратированных ионов». Из кристаллохимии

Таблица 1

Радиусы гидратированных ионов (Å)
(координационное число 4)

Группа	I	II	III*	IV*	V*	VI*	VII*	VIII*	IX*	X*	I*	II*	III	IV	V	VI	VII
Оболочка																	
1 (K)	H^+ 0,83																
2 (L) (He)	Li^+ 1,06	Be^{2+} 0,62															F^- 1,05
3 (M) (Ne)	Na^+ 1,26	Mg^{2+} 1,06											Al^{3+} 0,85	Si^{4+} 0,67	—	S^{2-} 1,92	Cl^- 1,53
4 (N) (Ar и Cu)	K^+ 1,61	Ca^{2+} 1,34	Sc^{3+} 1,11	Ti^{4+} 0,92 Ti^{3+} 0,97	V^{3+} 0,93	Cr^{3+} 0,92	Mn^{2+} 1,19	Fe^{3+} 0,95 Fe^{2+} 1,11	Co^{3+} 1,10	Ni^{2+} 1,06	Cu^{2+} 1,07 Cu^+ 1,24	Zn^{2+} 1,11	Ga^{3+} 0,90	Ge^{4+} 0,72	—	Se^{2-} 0,73	Br^- 1,68
5 (O) (Kr и Ag)	Rb^+ 1,77	Sr^{2+} 1,55	Y^{3+} 1,34	Zr^{4+} 1,15	—	—	—	Ru^{4+} 0,93	Rh^{3+} 0,96	—	Ag^+ 1,41	Cd^{2+} 1,31	In^{3+} 1,20	Sn^{2+} 1,32	—	—	J^- 1,92
6 (P) (Xe и Au)	Cs^+ 1,93	Ba^{2+} 1,71	La^{3+} 1,50	Ce^{4+} 1,30 Ce^{3+} 1,46	—	—	—	Os^{4+} 0,95	—	—	—	Hg^{2+} 1,40	Tl^+ 1,21	Pb^{2+} 1,60	—		—
7		Ra^{2+} 1,80	Ac^{3+} 1,52														

лантаноиды:

Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tu^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
1,44	1,43		1,41	1,41	1,39	1,37	1,35	1,33	1,32	1,32	1,28	1,27

актиноиды:

Pa^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}	Am^{4+}	Cm^{4+}	Bk^{4+}	Cf^{4+}	E^{4+}	Fm^{4+}	Md^{4+}
1,39	1,36	1,35	1,33	1,32	1,31	1,29	1,28	1,27	1,25	1,24
Pa^{3+}	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}	Cm^{3+}	Bk^{3+}	Cf^{3+}	E^{3+}	Fm^{3+}	Md^{3+}
1,48	1,46	1,44	1,43	1,42	1,40	1,38	1,37	1,35	1,33	1,32

хорошо известно, что размеры частиц существенно зависят от их окружения (антуража). Если бы для разных ионов их координационные числа были различны, то вместо единой для всех ионов линии рис. 1 мы получили бы ряд отрезков, каждый из которых отвечал бы определенному типу окружения иона молекулами воды. Поскольку этого на самом деле нет, мы неизбежно приходим к выводу о том, что для любых ионов координационное число всегда одно и то же.

Это положение полностью поддерживается выполненными О. Я. Самойловым [19] определениями координационных чисел в растворах электролитов, а также недавно опубликованными работами Генова и Еленкова [20]. Более того, в настоящее время хорошо известно не только их постоянство, но и их близость к четырем, а это позволяет сделать следующий шаг в трактовке гидратации. Поскольку общепринятой является предложенная Берналлом и Фаулером [3] модель жидкой воды как квазикристаллической тетраэдрической структуры, мобильной и характеризующейся координационным числом четыре, постольку естественным является объяснение гидратации как процесса динамического замещения моле-

кул воды в ее структуре на растворенные катионы или же на анионы. Таков, по крайней мере в грубых и основных чертах, механизм гидратации ионов, предложенный нами совместно с О. Я. Самойловым [21], хорошо согласующийся также и с выполненными позже нами и И. И. Рузавиным [22] исследованиями теплопроводности растворов электролитов. Таким

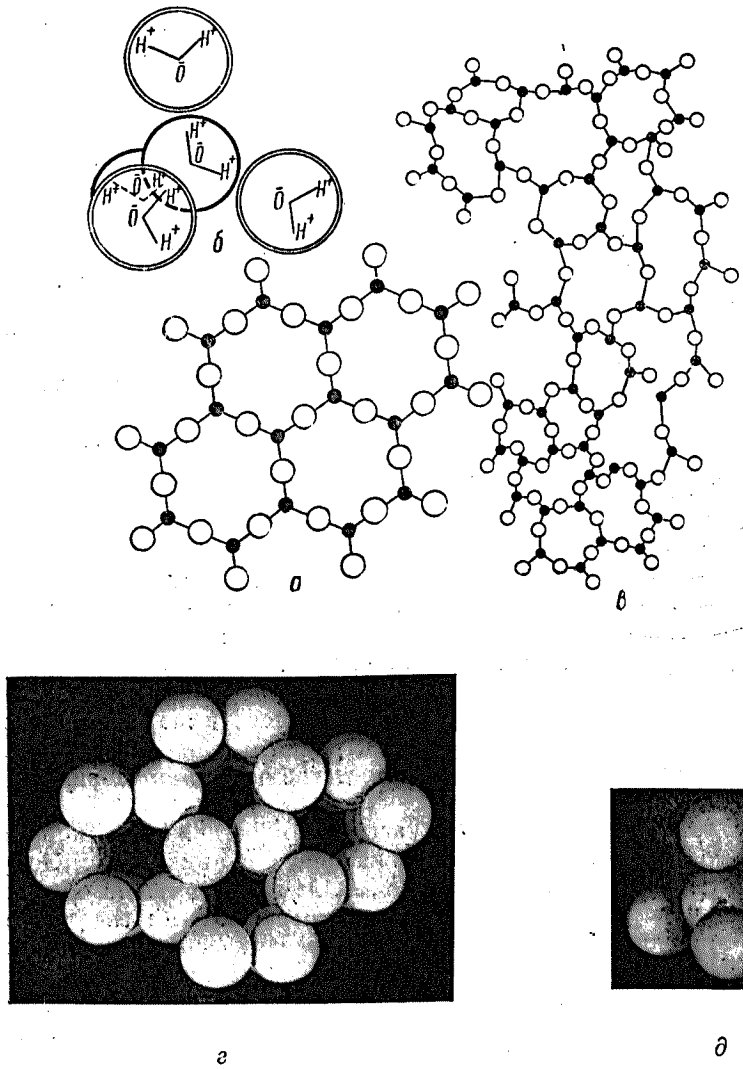


Рис. 2. Строение льда и квазикристаллическая структура жидкой воды; *а* — плоское изображение гексагональной структуры льда; *б* — тетраэдр молекул воды (шарообразных), показывающий взаимную ориентацию водяных диполей; *в* — плоская схема, отображающая подвижность в квазикристаллической структуре жидкости; *г* — пространственное изображение гексагональной структуры, показывающее сочетание отдельных тетраэдров; *д* — пространственное представление тетраэдрического элемента квазикристаллической структуры жидкой воды; механизм гидратации иона состоит в замещении центрального шара сферическим ионом.

образом наблюдаемое единообразие в ходе изменения термодинамических функций ионов с изменением $e/r_{\text{водн}}$ (рис. 1) прекрасно согласуется как с полученным совершенно независимым путем постоянством универсального «водяного» координационного числа (четыре), так и с представлением о механизме гидратации, опирающемся на современную теорию строения жидкой воды.

В своем тепловом движении ионы как бы замещают молекулы воды в ее структуре, схематически представленной на рис. 2. Все это служит вполне удовлетворительной поддержкой реальности полученных нами оценок размеров частиц в водной среде.

Изменение кристаллохимических размеров катионов и анионов в результате гидратации и объяснение постоянства, а также числового значения этого изменения

Как бы ни были убедительны аргументы в пользу высказанного выше взгляда на механизм гидратации и на вывод системы водных радиусов, их можно было бы считать сколько-нибудь исчерпывающими только при условии удовлетворительного объяснения постоянства инкремента (0,28Å), отличающего водные радиусы от кристаллохимических. Такое объяснение может быть представлено: более того, оказывается возможным вывести даже приближенное числовое значение названного инкремента.

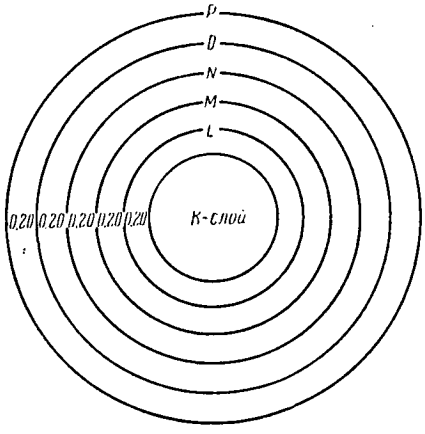


Рис. 3. Схема, изображающая одинаковость размеров электронных оболочек иона

Отправным пунктом здесь является установленный автором [23]факт правильности изменений размеров ионов благородногазового типа с ростом числа квантовых слоев, как показано на рис. 3, так что «толщина» каждого слоя составляет почти точно 0,20Å. Исключением является только ближайший к ядру *K*-слой, который в наши построения в этой статье вообще не входит. Таким образом, приобретение или же потеря каждого квантового уровня или же, иными словами, электронного слоя ионной оболочки равносильно увеличению или же, соответственно, уменьшению радиуса на 0,20 Å.

Учитывая это обстоятельство, рассмотрим какой-либо конкретный пример взаимодействия растворенных катионов и анионов с молекулами воды. Рассмотрим катион калия с его *K*, *L*, *M* электронными оболочками, содержащими попарно расположенные электроны. Как мы уже знаем, гидратация приводит к образованию тетраэдрической конфигурации, плоское изображение которой дано на рис. 4, где видны три молекулы воды, окружающие ион калия, тогда как тождественная с первыми тремя четвертая молекула воды расположится над плоскостью чертежа. Катион, замещая молекулу воды в ее жидкой структуре, не только становится на место H_2O, но и, ориентируя четыре пары своих внешних электронов по направлению к находящимся в четырех вершинах тетраэдра молекулам H_2O, взаимодействует с ними. Это взаимодействие, прежде всего и более всего, сказывается на состоянии поверхностных электронных слоев каждого иона. Поскольку электроны «водяного» кислорода оказываются в мощном поле действия катиона, постольку последний может оттянуть к себе электронные пары четырех соседних кислородов воды, что дает $4 \times 2 = 8$ электронов, необходимых и достаточных для построения новой электронной оболочки *N*. Прибавление же к катиону нового квантового слоя (заштрихованного на схеме рис. 4) как раз и отвечает увеличению ионного радиуса на 0,20 Å. То же самое применительно не только к иону калия, но и к любому катиону благородногазового типа (дано на рис. 5).

В структуре разбавленного раствора электролита квазикристаллическое строение жидкой воды является господствующим и определяющим

фактором, но отнюдь не единственным. Нельзя забывать и о средней взаимной ориентации катионов и анионов, соответствующей ионной атмосфере по Дебаю и Гюккелю. Эта ориентация должна приводить не к тетраэдрическому и не к октаэдрическому антуражу, а к окружению в первом слое иона данного знака бо́льшим числом противоположно заряженных ионов. Таким более высоким и, одновременно, отвечающим наиболее симметричному окружению, координационным числом является восемь, характерное для симметрии куба. Если это действительно

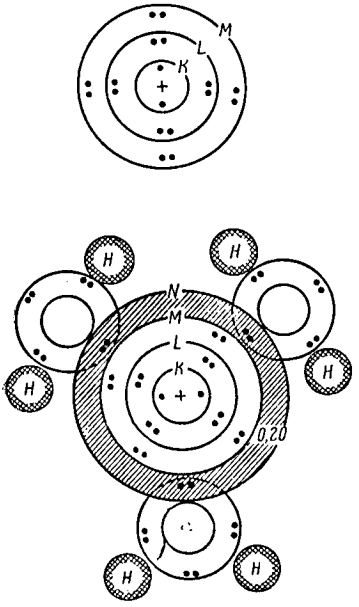


Рис. 4

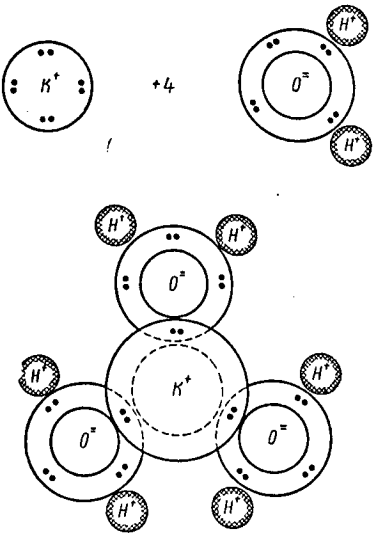


Рис. 5

Рис. 4. Подробное рассмотрение процесса гидратации на примере иона калия. Верхняя часть рисунка — ион калия и расположение электронных пар на различных энергетических уровнях. В этой плоской схеме дано обозначение квантовых слоев. В нижней части рисунка дан гидратированный ион калия. По вертикали обозначены квантовые слои иона калия. Последний («приобретенный») слой заштрихован. Молекулы воды даны в плоскости; выделены электронные пары внешнего слоя иона кислорода; протоны даны заштрихованными кругами, чтобы подчеркнуть тетраэдрический характер гидратации; в плоской схеме представлены три молекулы воды, четвертая же находится над плоскостью чертежа. Поэтому изображены только три электронные пары из четырех «оттягиваемых» от кислорода молекул воды. Увеличение эффективного радиуса иона калия отвечает толщине заштрихованного слоя (0,20 Å).

Рис. 5. Общая схема гидратации катионов. Катионы обозначены K^+. Представлены только наружные слои электронов

так, то к найденному нами инкременту 0,20 Å должна быть внесена поправка для перехода от гольдшмидтовской системы, установленной для координационного числа шесть, к системе с координационным числом восемь.

Величина этой поправки легко находится при помощи общеизвестных методов кристаллохимии [24]. Проще всего ее вывел В. М. Гольдшмидт на примере хлористого аммония, дающего структуры типа и каменной соли NaCl, CsCl. Пример аммонийных солей кажется нам удачным, как это видно из аргументации Фаянса и Джонсона [25], положивших в основу расчетов объемных отношений в растворах именно аммонийные соли. Согласно рис. 6 поправка на изменение координации от шести к восьми равна 0,08 Å, а потому суммарное изме-

нение размеров любого катиона при гидратации его четырьмя молекулами воды должна составить

$$0{,}20 + 0{,}08 = 0{,}28\ \text{Å}$$

в очень хорошем соответствии с тем, что было найдено нами выше чисто эмпирическим путем.

Прямо противоположная картина должна наблюдаться для анионов. Водяные диполи ориентируются к ним уже противоположными концами, положительно заряженными протонами. Протон в сочетании с парой электронов «водяного» кислорода и парой электронов аниона образует водородную связь. Благодаря возникновению такой мобильной водородной связи вода как бы оттягивает к себе от объемистого, и потому относительно

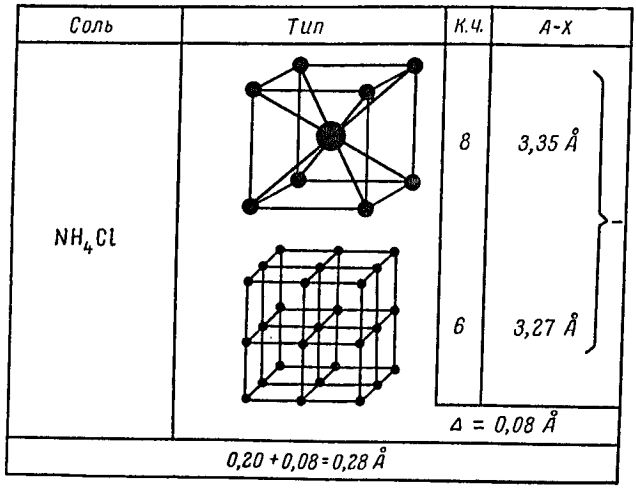


Рис. 6. Нахождение поправки Δ на ионную координацию

более слабого, аниона пару электронов, поступающих в общее пользование, утрачивающих свою четкую принадлежность к периферическому электронному слою аниона, который, таким образом, теряет ранее принадлежавший ему одному внешний слой. Поскольку и для анионов структурный механизм гидратации таков же, т. е. число гидратирующих молекул воды также равно четырем, то и оболочка аниона должна уменьшиться на размер (4+2 = 8 электронов), также отвечающий «толщине» одного электронного слоя и также исправленный на координацию, т. е. на 0,28 Å. Схема гидратации анионов в общем виде представлена на рис. 7.

Более сжато этот полный или же хотя бы частичный «сдвиг» электронных слоев, имеющий место при взаимодействии частиц, может быть представлен двумя уравнениями, из которых первое относится к гидратации катионов, K^+, а второе — к гидратации анионов, A^-, причем различия в пространственном расположении электронных уравнений отмечены при помощи простых и квадратных скобок:

$$:\ddot{K}^+: + 4\,:\ddot{O}:H \rightarrow [(:\ddot{K}^+:)\,4:]\,(\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}}:H)_4, \qquad (1)$$

$$:\ddot{A}^-: + 4\,:\ddot{O}:H \rightarrow [(A^-)]\,(:H:\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}}:)_4. \qquad (2)$$

Такое замечательное соответствие эмпирически установленным величинам превосходит все ожидания. Однако одновременно нельзя не отме-

тить и слабой стороны наших выводов. Прежде всего, мы произвольно распространяем результаты, справедливые для катионов благороднога-зового типа, на все ионы вообще. Кроме того, оценка уменьшения размеров анионов не имеет столь строгого характера, как это имеет место в выводе для катионов, и в значительной степени, основана на простой аналогии.

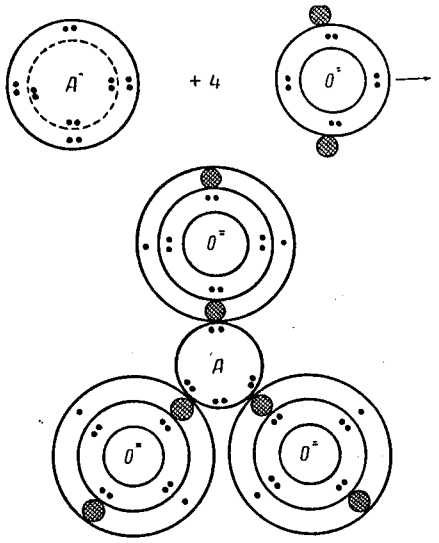


Рис. 7. Схема гидратации анионов. Анионы обозначены A^-—протоны заштрихованы шариками. Образование водородной связи изображается парами электронов (точки) по обе стороны протона. На схеме видно уменьшение эффективного радиуса аниона на толщину одного электронного слоя. Так же, как и в предыдущих схемах, следует иметь в виду, что четвертая молекула воды из числа тетраэдрически окружающих гидратируемый ион расположена над плоскостью чертежа

Наконец, в оценках размеров речь идет о сотых долях ангстрема, тогда как радиусы вообще не могут быть даны с точностью, большей чем $\pm 0{,}02$ Å. Несомненно, не следует игнорировать эти дефекты теории, несмотря на то, что они, как это следует из всего сказанного выше, практически не являются существенными. То же может быть сказано и о механизме гидратации. Он дан нами в основных и в грубых чертах и не только может, но и должен быть дополнен более тонкими исследованиями.

Механизм изменения гидратации с разбавлением раствора. «Эвтектические» системы

Хотя все приведенные выше выводы относились к разбавленным системам, строение которых вполне определяется тетраэдрической квазикристаллической структурой доминирующей в них жидкой воды, они самым естественным образом связаны и с представлениями о строении систем концентрированных, что нетрудно показать при помощи схемы, относящейся к какому-либо конкретному примеру, например к системе хлористый кальций — вода (см. табл. 2).

В области, противоположной крайним разбавлениям, а именно для насыщенных растворов, кристаллическая фаза может сосуществовать с ионным гидратом в воде того же состава и строения, которые имеют место для твердого кристаллогидрата. Так, твердый шестиводный кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, сосуществующий с жидкой водной фазой, в обеих фазах даст ионы $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ и $2Cl^-$. Крайнее разбавление отвечает ионам только тетраэдрической гидратации, а именно $[Ca(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Cl(H_2O)_4]^-$. От исходного и до конечного состояния происходит непрерывное смещение динамического равновесия в гомогенной жидкой фазе. Промежуточное состояние, являющее собою смесь различных форм гидратации ионов, правильно было бы именовать системой «эвтектической».

Возможно, что с «эвтектической» системой и следует связывать представление о «границе полной сольватации», предположенное К. П. Мищенко

Таблица 2

Моделирование изменения гидратации ионов с разбавлением раствора $CaCl_2 \cdot 6H_2O$

$$Ca(H_2O)_6Cl \rightleftarrows Ca(H_2O)_6^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftarrows \frac{Ca(H_2O)_6^{2+} + 2Cl^-}{Ca(H_2O)_4^{2+} + 2Cl(H_2O)_4^-} \rightleftarrows Ca(H_2O)_4^{2+} + 2Cl(H_2O)_4^-$$

Твердая фаза ⇄ насыщен. раствор ⇄ эвтектика ⇄ разбавленный раствор
Кристалл Гомогенная жидкая фаза

Непрерывный переход, динамическое равновесие

Разбавление →

Увеличение гидратации

Гидратационная характеристика (число H_2O на 1 ион):			
Катион: $6H_2O$ Анион: O	$6H_2O$ O	$6H_2O$ O и $4H_2O$ $4H_2O$	$4H_2O$ $4H_2O$
6 : 3 = 2	6 : 3=2	6 :3=2 12 : 3=4 среднее: 3	12 : 3=4

и А. М. Сухотиным [5]; мы полагаем, что в действительности нет существенного противоречия между представлениями указанных исследователей, по-видимому, относящимися к областям бо́льших концентраций и нашими воззрениями, как это и следует из приведенной в данном разделе схемы. Как видно из последней, при разбавлении увеличивается гидратация, о чем можно судить по гидратационной характеристике, т. е. по среднему числу молекул воды, приходящихся на один ион, что и следовало ожидать.

Разумеется, наша схема динамического равновесного перехода от любых возможных в насыщенном растворе гидратов к универсальному состоянию тетрагидратов, господствующему в разбавленных системах, справедлива не только для хлористого кальция, избранного нами в качестве конкретного примера, но и для любых водных электролитов.

В заключение заметим, что, хотя все сказанное и относилось к системам электролит — вода, применение того же хода мысли к любым, в том числе и к неводным, растворам является вполне возможным.

Выводы

1. Ионные радиусы в водной среде отличаются от кристаллохимических на один и тот же числовой инкремент, равный +0,28 Å для катионов и —0,28 Å для анионов. Дана система радиусов водных ионов.

2. Механизм гидратации ионов в разбавленных растворах в грубых и основных чертах состоит в замещении молекул воды в ее жидкой тетраэдрической квазикристаллической структуре ионами, находящимися в тепловом движении.

3. Образующиеся гидраты катионов и анионов (независимо от знака и заряда) обладают тетраэдрической конфигурацией и, следовательно, характеризуются координационным числом четыре.

4. В структуре таких гидратов катионы присоединяют к себе четыре пары электронов от координированных с ними четырех кислородов молекул воды, благодаря чему их размер возрастает на «толщину» нового электронного слоя, равную +0,28 Å. Ориентация и действие водяных диполей в случае анионов обратны, что приводит к образованию водородных связей аниона с молекулами воды и к уменьшению радиуса на толщину электронного слоя —0,28 Å.

5. В насыщенном растворе возможны гидраты иного состава, в частности того же, что и в твердых кристаллогидратах. По мере его разбавле-

ния раствор проходит через «эвтектическую» область, характеризующуюся сосуществованием различных гидратных форм, и переходит в область разбавлений, характеризующихся универсальной для всех ионов тетраэдрической структурой.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила
4.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Очерки по истории неорганической и физической химии в России, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949.
2. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, перевод под ред. А. Ф. Капустинского, ИИЛ, М, 1952.
3. J. Bernall and R. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
4. А. Ф. Капустинский, Ж. общ. химии, 12, 186, 1942.
5. К. П. Мищенко, Ж. физ. химии, 27, 1736, 1952; К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 28, 26, 1953.
6. A. Voet, Trans. Faraday Soc., 32, 1301, 1936.
7. E. Verwey, Recueil, trav. chim., 61, 127, 1942.
8. W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky, J. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
9. W. Latimer and R. Powell, J. Chem. Phys., 19, 1139, 1951.
10. W. Latimer, J. Chem. Phys., 23, 90, 1955.
11. Н. Е. Хомутов, Ж. физ. химии, 30, 2160, 1956.
12. V. M. Goldschmidt, Ber., 60, 1263, 1927.
13. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Ж. физ. химии, 27, 433, 1953.
14. G. Schulze., J. phys. Chem., (B), 32, 430, 1936.
15. См. «Актиниды» под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца; перевод под ред. А. В. Николаева, ИИЛ, Москва, 1955.
16. А. Ф. Капустинский, Кристаллография, 1, 382, 1956.
17. D. Templeton and C. Dauben, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4560, 1953.
18. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических вещества, ГТТИ, М. и Л. 1950.
19. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, 81, 641, 1951; 77, 633, 1951; Изв. АН СССР, отд. хим. н., 3, 398, 1952; 4, 627, 1952.
20. Л. Генов, Докл. Болг. АН, 9, 23, 1956; Д. Еленков и Л. Генов, Докл. Болг. АН, 7, 37, 1954.
21. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Ж. физ. химии, 26, 918, 1952.
22. А. Ф. Капустинский и И. П. Рузавин, Ж. физ химии, 30, 548, 1956.
23. А. Ф. Капустинский, Кристаллография, 1, 90, 1956.
24. Г. В. Бокий, Введение в кристаллохимию, Москва, 1954, стр. 128.
25. K. Fajans and J. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1941.

IONIC HYDRATION AND ITS MECHANISM

A. F. Kapustinskiĭ (Moscow)

Summary

A system of hydrated ion radii is proposed that conforms excellently to the thermodynamic data characterizing the behavior of the different ions in aqueous solution. It has been shown that at infinite dilution all ions (irrespective of the sign and quantity of their charge) possess the same coordination number in respect to the water molecules, namely 4. The presence of such a tetrahedral configuration is in agreement with Bernal and Fowler's theory of the quasi-crystalline structure of liquid water. Consequently as a first approximation the mechanism of ionic hydration can be modeled as a process of substitution by ions of molecules of water in its liquid structure, also characterized by a tetrahedral entourage.

The existence of a constant increment of 0.28 Å distinguishing the hydrated ions from the crystalline corresponds to a drawing away of four electron pairs from the water molecule to the cation with the formation of a new electron shell at the ion undergoing hydration or else to the transition from the anion of four electron pairs (i. e. also of an electron shell) to form hydrogen bonds with the water molecules.

It has been suggested that the change in hydration of the ions with concentration is due to the passing of the hydrated forms, that in concentrated solutions are similar to those in crystallohydrates, through an eutectic region, where at medium concentrations there is an equilibrium mixture of different hydrates, to coordination numbers of four for all ions at infinite dilution.