

## АНАЛІЗ КОРЕЛЯЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ МІЖ ТИПОМ ГІДРАТАЦІЇ КАТІОНІВ ДРУГОЇ ГРУПИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ ТА ОДНО-, ДВО- І ТРИЗАРЯДНИХ АНІОНІВ ТА УТВОРЕННЯМ КРИСТАЛОГІДРАТІВ

©Буклів Р.Л., Яремко З.М., 2008

Проаналізовано залежність між типом гідратації катіонів другої групи головної підгрупи та одно-, дво- і тризарядних аніонів та їхньою здатністю до утворення кристалогідратів із водних розчинів. Показано, що кристалогідрати утворюють переважно солі, які містять іони із різним типом гідратації, і на їхнє формування впливають як термодинамічні, так і кінетичні чинники.

Dependence between the class of cations hydration of the second grouping of main sub-grouping and one-, two-, threeloading anions and their capacity for formation of the crystallohydrates from water solutions is analysed. The crystallohydrates form salts contain of the ions with the different class of hydrations mainly is showed. The thermodynamics and kinetic factors influence on their modeling.

**Постановка проблеми.** Рідкі розчини належать до найскладніших хімічних систем. Головним завданням сучасної хімії розчинів є вивчення взаємодії розчиненої речовини та розчинника, яка характеризується сольватацією – сукупністю енергетичних та структурних змін, що відбуваються під час переходу атомно-молекулярних частинок у рідку фазу розчинника і зумовлюють утворення розчину певної хімічної структури заданого складу [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Серед великої кількості розчинників вода займає особливе місце. Хоча вона складається із порівняно простих молекул, але має надзвичайно складну структуру, яка є дуже мінливою під впливом зовнішніх чинників. Незважаючи на величезну кількість наукових праць, що стосуються води та водних розчинів, багато питань залишається досі невивченими [2, 3]. Загальна теорія розчинів, яка здатна охопити усі відомі явища та передбачити нові, досі не створена. Тому дослідження властивостей води та водних розчинів залишаються актуальними [4, 5].

**Метою роботи** було встановлення кореляційної залежності між типом гідратації катіонів другої групи головної підгрупи та одно-, дво- і тризарядних аніонів та утворенням кристалогідратів.

**Результати та обговорення.** Згідно з моделлю, запропонованою у праці [1], гідратований іон  $M^z$  у водному розчині можна розглядати у вигляді:

$$M^z = \left\{ \left[ M_{1_1}^{1_1} (H_2O)_{n_1}^{z_1} \right]_{1_2}^{z_2} (H_2O)_{p+t} \right\}_{1_3}^{z_3},$$

де  $1_1, 1_2, 1_3$  – межі між іоном у розчині та розчинником;  $z = z_1 + z_2$  – заряд іона;  $n$  – кількість молекул води, які мають безпосередній контакт з іоном;  $(p+t)$  – кількість молекул води, які змінюють свої властивості під час гідратації порівняно з їхніми об'ємними властивостями.

Прийняті модельні уявлення дали змогу визначити зміну ентропії розчинника під час гідратації на межі  $\frac{1}{2} \Delta S_2$  і за цією зміною поділити іони на дві групи: іони з позитивною ( $\Delta S_2 < 0$ ) та негативною ( $\Delta S_2 > 0$ ) гідратаціями [1]. Молекули води постійно змінюють своє положення у просторі, обмінюючись із сусідніми молекулами своїми місцями з певною частотою. У водних розчинах іони розчиненої речовини, взаємодіючи із молекулами води завдяки іон-дипольному притяганню, змінюють частоту обміну молекул води між собою. Якщо молекули води, що є біля іонів, обмінюються своїми положеннями з найближчими молекулами води порівняно з об'ємною (чистою) водою рідше, то проходить позитивна гідратація. У такому разі молекули води ніби затримуються біля іонів. Цей ефект називають ефектом упорядкування. Якщо іони відштовхують молекули води, що їх оточують, і обмін між сусідніми молекулами води відбувається частіше ніж у об'ємній (чистій) воді, то відбувається негативна гідратація, яка супроводжується ефектом розупорядкування. Зміна ентропії  $\Delta S_2$  для катіонів другої групи головної підгрупи та одно-, дво- і тризарядних аніонів подана в табл. 1.

Таблиця 1

**Зміна ентропії  $\Delta S_2$ , пов'язана із структурними змінами води під час гідратації катіонів другої групи головної підгрупи та одно-, дво- і тризарядних аніонів[1]**

Іони	$\Delta S_2$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Тип гідратації	Переважає ефект
<b>Катіони:</b>			
Be <sup>2+</sup>	-308,8	позитивна	упорядкування
Mg <sup>2+</sup>	-192,9	позитивна	упорядкування
Ca <sup>2+</sup>	-132,2	позитивна	упорядкування
Sr <sup>2+</sup>	-107,1	позитивна	упорядкування
Ba <sup>2+</sup>	-70,7	позитивна	упорядкування
<b>Аніони:</b>			
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-359,4	позитивна	упорядкування
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-186,6	позитивна	упорядкування
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-126,4	позитивна	упорядкування
F <sup>-</sup>	-70,0	позитивна	упорядкування
Cl <sup>-</sup>	6,3	негативна	розупорядкування
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,2	негативна	розупорядкування
Br <sup>-</sup>	27,6	негативна	розупорядкування
I <sup>-</sup>	54,8	негативна	розупорядкування
S <sup>2-</sup>	55,6	негативна	розупорядкування

Катіони мають тільки позитивну гідратацію, а аніони володіють як позитивною, так і негативною гідратацією. Тому можливі два типи солей, утворених цими катіонами та аніонами (табл. 2):

- солі, утворені катіонами та аніонами, які мають позитивну гідратацію;
- солі, утворені катіонами, які мають позитивну гідратацію, та аніонами, які мають негативну гідратацію.

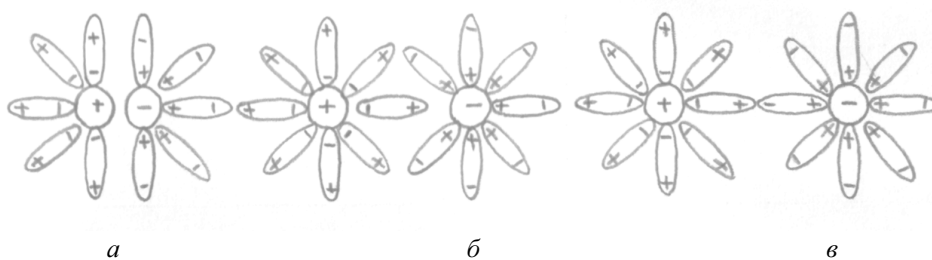
Як видно з табл. 2, кристалогідрати утворюють переважно іони із різними типами гідратації, бо для таких солей створюються сприятливі умови для формування кристалогідратів: аніони з негативною гідратацією легко звільняються від своєї гідратної оболонки через найвищу рухливість молекул і можуть легко зайняти місце у кристалі. Катіони з позитивною гідратацією притримують молекули води через найнижчу рухливість молекул води. Серед наведених солей винятком є сульфід усіх катіонів та барію нітрат. Галогеніди берилію (BeBr<sub>2</sub>, BeJ<sub>2</sub>) та магнію (MgJ<sub>2</sub>) на повітрі поглинають воду, захоплюючи її молекули у свою структуру, а стійких структурних форм їхніх кристалогідратів не виявлено.

**Кореляція між типом гідратації та утворенням кристалогідратів  
для катіонів другої групи головної підгрупи та одно-, дво- і тризарядних аніонів [6, 7]**

Тип гідратації	Солі	Наявність кристалогідратів	Кількість молекул води, що припадають на пару іонів (катіон + аніон) у насиченому розчині солі
Позитивна гідратація катіона та аніона	Be <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		-*
	BeCO <sub>3</sub>	BeCO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-*
	BeSO <sub>4</sub>	BeSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	14,9
	BeF <sub>2</sub>		3,1
	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1,8·10 <sup>8</sup>
	MgCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,6·10 <sup>3</sup>
	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	19
	MgF <sub>2</sub>		2,6·10 <sup>4</sup>
	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		6,9·10 <sup>5</sup>
	CaCO <sub>3</sub>		3,7·10 <sup>5</sup>
	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	3,7·10 <sup>3</sup>
	CaF <sub>2</sub>		2,7·10 <sup>5</sup>
	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		2,2·10 <sup>9</sup>
	SrCO <sub>3</sub>		2,8·10 <sup>7</sup>
	SrSO <sub>4</sub>		7,9·10 <sup>4</sup>
	SrF <sub>2</sub>		6,4·10 <sup>4</sup>
	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		6,2·10 <sup>10</sup>
	BaCO <sub>3</sub>		7,9·10 <sup>6</sup>
	BaSO <sub>4</sub>		4,5·10 <sup>6</sup>
BaF <sub>2</sub>		6,0·10 <sup>3</sup>	
Позитивна гідратація катіона та негативна гідратація аніона	BeCl <sub>2</sub>	BeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6,1
	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6,9
	BeBr <sub>2</sub>	розпливається	-*
	BeJ <sub>2</sub>		-*
	BeS		-*
	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,6
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	11,2
	MgBr <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10,1
	MgJ <sub>2</sub>	MgJ <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	19,0
	MgS		-*
	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8,3
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	7,0
	CaBr <sub>2</sub>	CaBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7,7
	CaJ <sub>2</sub>	CaJ <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7,8
	CaS		-*
	SrCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16,6
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	16,7
	SrBr <sub>2</sub>	SrBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	13,8
	SrJ <sub>2</sub>	SrJ <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10,6
	SrS		-*
	BaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	31,9
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		20,6
	BaBr <sub>2</sub>	BaBr <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	16,8
BaJ <sub>2</sub>	BaJ <sub>2</sub> ·7,5H <sub>2</sub> O	10,7	
BaS		119	

\* немає інформації про розчинність солей.

Із урахуванням таких міркувань можна очікувати, що солі, утворені іонами з позитивною гідратацією, повинні давати кристалогідрати, оскільки молекули води із їхнього ближнього оточення через найнижчу рухливість могли б легко захоплюватись іонами у структуру кристалогідратів. Але експериментально цього не спостерігають. Тільки деякі із них, а саме: сульфати берилію, магнію та кальцію, карбонати берилію та магнію і магнію ортофосфат утворюють кристалогідрати. Відсутність кристалогідратів для деяких солей з двома іонами з позитивною гідратацією зумовлена наявністю розвинутої гідратної оболонки та послабленням електростатичного притягання. Хоча тип гідrataції іонів у розчинах є істотним чинником, що визначає можливість утворення чи неутворення кристалогідратів, але для багатозарядних іонів (заряд 2 і більше) необхідно врахувати наявність іонних пар, які у розчинах можуть мати різні комбінації. Найцікавішими серед них є три, що наведені на рисунку [8]. Якщо переважають пари з спільною гідратною оболонкою, то утворення кристалогідратів є малоімовірним. Для іонних пар, в яких іони мають окремі гідратні оболонки, виникають сприятливі умови для формування кристалогідратів.



Можливі варіанти гідrataції іонних пар у розчинах: а) іонна пара має спільну гідратну оболонку; б) іонна пара має спільну гідратну оболонку, але між іонами міститься молекула води; в) іони в іонній парі мають окремі гідратні оболонки [8]

У насичених розчинах солей, що утворюються із катіонів з позитивною гідратацією та аніонів з негативною гідратацією та дають кристалогідрати, кількість молекул води, що припадає на пару іонів (катіон+аніон), є невеликою і коливається у межах від 6,1 для берилію хлориду до 31,9 для барію хлориду. Солі, утворені катіонами та аніонами з позитивною гідратацією, переважно є малорозчинними, окрім сульфатів берилію, магнію та берилію фториду і тому кількість молекул води, що припадає на пару іонів (катіон+аніон), є дуже великою, тисячі молекул та більше.

**Висновок.** Отже, структура води та рухливість її молекул у ближньому оточенні іонів впливають на утворення кристалогідратів солей. Але сьогодні для розглянутих солей ще не можна дати однозначної відповіді, бо наші знання про молекулярні сили, що діють у розчинах, поки що є недостатніми [9], а роль молекул води у формуванні кристалогідратів, особливо утворених багатозарядними іонами, остаточно не з'ясовано [10]. Кінетичні чинники, зокрема явища зародкоутворення та росту кристалів у розчинах, ймовірно, також впливають на формування кристалогідратів.

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с. 2. Ан-тонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – К.:Наук .думка, 1991. – 667 с. 3. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Лященко А.К. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. – М., 2003. 4. Галкин А.А., Лукин В.В. Вода в суд- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. – 2005. – Т.54. – № 1. – С. 24–40. 5. Москвин А.А., Москвин Л.Н. Вода и водные среды: химический анализ on line, проблемы и решения // Успехи химии. – 2005. – Т.74. – № 2. – С. 155–163. 6. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987. – 319 с. 7. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.:Наук .думка, 1987. – 828 с. 8. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. – М.: Химия, 1990. – 696 с. 9. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение веществ и реакционная способность. М.: Химия, 1987. – 696 с. 10. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. – 496 с.