

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОДИДА ЦЕЗИЯ ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

П.Р. Смирнов, О.В. Гречин, Е.А. Воеводина

Павел Ростиславович Смирнов *

Объединённый Физико-Химический Центр Растворов (ОФХЦР), Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: prs@isuct.ru *

Олег Вячеславович Гречин

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 10, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: grechin_o@mail.ru

Елена Александровна Воеводина

Факультет фундаментальной и прикладной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет», пр. Шереметевский, 10, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: neutron1996@mail.ru

Сравнительно большое количество работ было посвящено изучению структуры водных растворов солей цезия. Однако до настоящего времени не получены однозначные количественные характеристики гидратных комплексов иона Cs^+ . Поэтому целью работы явилось исследование структуры водных растворов иодида цезия в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях методом рентгеноструктурного анализа. Иодид-ион выбран в качестве противоиона, потому что информация о структуре его ближнего окружения также неоднозначна. Из полученных экспериментальных данных рассчитаны структурные функции и функции радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРП) для исследованных систем. Проведена интерпретация пиков на ФРП. Исходя из проведенной интерпретации и литературных данных, разработаны различные модели структурной организации растворов, учитывающие различные возможные гидратные числа катиона и аниона, а также контактные и неконтактные ионные ассоциаты. Для каждой модели рассчитаны теоретические структурные и корреляционные функции. На основе наилучшего соответствия теории и эксперимента выявлены оптимальные модели. Анализ моделей позволил установить влияние концентрации на количественные структурные характеристики ближнего окружения ионов в изученных растворах. Определено, что гидратные числа катиона и аниона закономерно увеличиваются при разбавлении, достигая в растворе мольного соотношения 1:80 значений 6,3 для иона Cs^+ и 4,1 для иона I^- . Межчастичные расстояния Cs^+-OH_2 и I^-OH_2 во всем диапазоне концентраций в среднем равны 0,312 и 0,359 нм. Ионы не формируют вторых координационных сфер. Установлено, что контактные ионные пары Cs^+-I^- существуют во всем исследованном интервале концентраций.

Ключевые слова: водные растворы электролитов, рентгенодифракционный анализ, структура, координационное число, межчастичное расстояние, ионная пара

STRUCTURE OF NEAREST ENVIRONMENT OF IONS IN AQUEOUS CESIUM IODIDE SOLUTIONS FROM X-RAY DIFFRACTION DATA

P.R. Smirnov, O.V. Grechin, E.A. Voevodina

Pavel R. Smirnov *

United Physico-Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: prs@isuct.ru *

Oleg V. Grechin

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: grechin_o@mail.ru

Elena A. Voevodina

High Chemical College at Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: neutron1996@mail.ru

Comparatively large amount of works has been devoted to the investigation of the nearest environment of cesium ions in aqueous solutions. But up to date there are no precise quantitative parameters of it. Information about influence of concentration on cesium salts solutions structure is also absent. In order to get the coordination number of Cs⁺ ion and its dependence on the amount of dissolved salt the set of aqueous solutions of cesium iodide have been studied by X-ray diffraction method in wide concentration range under ambient conditions. Radial distribution functions (RDFs) of the solutions investigated have been calculated from experimental intensity curves of X-ray scattering. Interpretation of experimental peaks on RDFs has been made. On the basis of experimental results and literature information some physically reasonable models of solution have been constructed. Theoretical RDFs have been calculated for every model. Then an optimization procedure has also been made. On the ground of the best fitness between experimental and theoretical RDFs the optimal models for every solution have been found. All quantitative parameters have been tabulated and analyzed. Hydration numbers of Cs⁺ and I⁻ increase with dilution, reaching in the solution of molar ratio 1:80 values 6.3 and 4.1, respectively. Interparticle distances of Cs⁺-OH₂ and I⁻-OH₂ are equal approximately to 0.312 and 0.359 nm. The ions do not form the second coordination shells. It has been determined that contact ion pairs Cs⁺-I⁻ exist in whole concentration range investigated.

Key words: aqueous electrolyte solutions, X-ray diffraction analysis, structure, coordination number, interparticle distance, ionic pair

Для цитирования:

Смирнов П.Р., Гречин О.В., Воеводина Е.А. Структура ближнего окружения ионов в водных растворах иодида цезия из данных по дифракции рентгеновских лучей. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 21–26.

For citation:

Smirnov P.R., Grechin O.V., Voevodina E.A. Structure of nearest environment of ions in aqueous cesium iodide solutions from X-ray diffraction data. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 21–26.

Структура ближнего окружения иона цезия в водных растворах исследовалась многократно. Работы, осуществленные по этой теме до 2007 г., суммированы в статье [1]. Однако, из-за того, что

малый заряд и большой размер этого иона ведет к формированию неустойчивой координационной сферы, получить однозначные количественные параметры её описания пока не удалось. Кроме того,

влияние концентрации на структуру растворов солей цезия также детально не исследовалось.

Это побудило нас провести цикл исследований по изучению структуры водных растворов солей цезия с различными анионами. Настоящая статья – это одна из работ названного цикла, которая представляет результаты изучения растворов йодида цезия в широкой области концентраций.

Имеющуюся на настоящий момент информацию о структуре ближнего окружения иона цезия можно обобщить следующим образом. Ион Cs⁺ образует в разбавленных водных растворах нестабильную первую координационную сферу, состоящую, вероятно, из восьми молекул воды, расположенную на среднем расстоянии 0,300-0,320 нм. Ее параметры сильно зависят от различных условий. Количество молекул воды в координационной сфере иона цезия уменьшается при увеличении концентрации. Вторая координационная сфера у катиона отсутствует. Характерным для водных растворов солей цезия является формирование ионных пар с противоионами.

Структурная информация о ближнем окружении иодид-иона также весьма неоднозначна. Результаты исследований по этому вопросу обобщены в работе [2]. Со значительной долей неопределенности можно предположить, что иодид-ион гидратирован восемью молекулами воды, располагающимися вокруг него на среднем расстоянии 0,360 нм. Вследствие большого размера аниона и малого заряда его гидратная сфера не имеет геометрически упорядоченной формы. Он не формирует второй координационной сферы и в концентрированных растворах склонен к ионной ассоциации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Насыщенный раствор йодида цезия (мольного соотношения соль:вода, равного 1:18,67) готовился из соли квалификации «ХЧ» и бидистиллированной воды. Растворы соотношений 1:40 и 1:80 готовились последовательным разбавлением в соответствии с известной зависимостью плотности от концентрации [3].

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (MoK_α-излучение, λ = 0,071 нм, циркониевый β-фильтр) в диапазоне углов 4°–130° (2θ) с шагом 0,103° по рентгенооптической схеме Брегга–Брентано. Проблема отсекающего сопутствующего паразитного рассеяния при малых углах регистрации решалась посредством использования глубокой 30 мм кюветы со свинцовыми краями, не контактирующими с раствором, и устанавливаемого над кюветой свин-

цового ножа при съемке до 30°. Интенсивность рассеяния от образцов регистрировали позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1 (Bruker). Первичные экспериментальные данные – кривые интенсивности (КИ) сглаживались в программе Origin 7.5 посредством FFT-фильтрации [4], исправлялись на фон и поглощение в образце. При расчете функций радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРП), выражаемых в виде RDF = 4πr²(ρ–ρ₀), использовали математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [5].

Для расчета теоретических функций вводились количество молекулярных комплексов, их концентрации и радиусы, число и координаты частиц, составляющих молекулярный комплекс и их температурные коэффициенты.

Структурные функции *i*(*s*) определялись по выражению (1)

$$i(s) = I^{coh}(s) - \sum_i x_i f_i^2(s), \quad (1)$$

где *I*^{coh}(*s*) – интенсивность когерентного рассеяния, *f*_{*i*}(*s*) – рассеивающие факторы *i*-го атома.

ФРП рассчитывались путем Фурье-преобразования по формуле (2)

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r\pi^{-1} \int_0^{s_{max}} si(s)M(s) \sin rs ds, \quad (2)$$

где ρ₀ – средняя рассеивающая плотность, *M*(*s*) – модификационная функция, определяемая как *M*(*s*) = [∑*x_if_i²(0)/∑*x_if_i²(*s*)*]exp(-100*s*²) а *s*_{max} – максимальная величина волнового вектора, достигаемая в эксперименте.*

На основании полученной экспериментальной и литературной информации были разработаны модели ближнего окружения ионов в растворе. Расчет теоретических структурных функций для этих моделей проводился по формуле (3).

$$i(s)_{calc} = \sum_i \sum_j x_i n_{ij} f_i(s) f_j(s) \sin(r_{ij}s) (r_{ij}s)^{-1} \exp(-b_{ij}s^2) - \sum_{i \neq j} \sum_j x_i x_j f_i(s) f_j(s) 4\pi R_j^3 V^{-1} \{ \sin(R_j s) - R_j s \cos(R_j s) \} (R_j s)^{-3} \exp(-B_j s^2). \quad (3)$$

Первая часть уравнения относится к взаимодействиям на коротких расстояниях, характеризующихся расстоянием *r_{ij}*, температурным фактором *b_{ij}* и количеством взаимодействий между атомами *i* и *j*. Вторая часть уравнения соответствует взаимодействию между сферическим объемом и непрерывной электронной плотностью, находящейся за этим объемом. *R_j* – радиус сферического объема вокруг *j*-го атома, а *B_j* – параметр, описывающий ослабление континуума электронной плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные кривые интенсивности представлены на рис. 1. Формы кривых представляются схожими с КИ воды, но в сравнении с КИ чистого растворителя характеризуются более широким основанием под основным пиком. Кроме прочего отмечается отсутствие малогловых пиков. Последнее наблюдение позволило нам выдвинуть предположение об отсутствии в исследованных системах крупных ионных ассоциатов, которые могли бы определять среднеудаленную упорядоченность представленных систем.

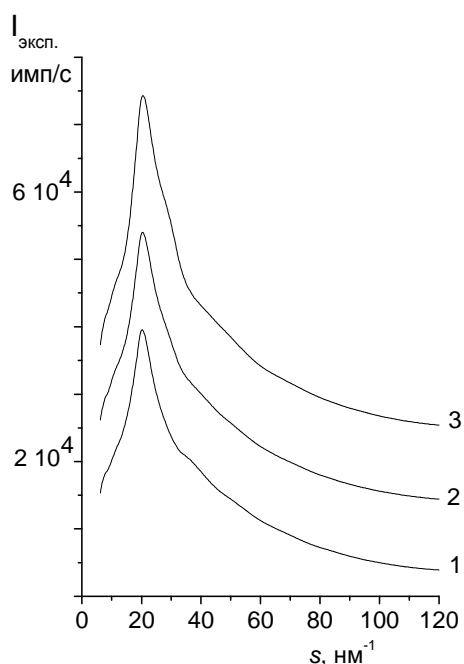


Рис. 1. Экспериментальные интенсивности рентгеновского рассеяния водными растворами иодида цезия мольных соотношений соль:вода: 1: 18 (1), 1:40 (2), 1:80 (3). ($s = 4\pi\sin\Theta/\lambda$)
Fig. 1. Experimental intensities of the X-ray scattering by aqueous cesium iodide solutions at the salt-water molal ratio of 1:18 (1), 1:40 (2) and 1:80 (3) $s = 4\pi\sin\Theta/\lambda$

На рис. 2 представлены функции радиального распределения (ФРР) исследованных растворов. Первый пик на ФРР насыщенного раствора при 0,380 нм предположительно определяется вкладом от контактной ионной пары Cs^+-I^- . В соответствии с суммой ионных радиусов расстояние в ней должно быть примерно равным 0,385 нм. Кроме того, в этот пик вносит свой вклад рассеивающая группа анион – первая гидратная сфера ($\text{I}^--\text{H}_2\text{O}$) с расстоянием 0,356 нм. Плечо с левой стороны основного пика очевидно образовано в результате вклада от рассеивающей группы катион – первая

координационная сфера (Cs^+-OH_2 , $r = 0,309$ нм) в общую картину рассеяния. Этот пик включает в себя также вклады от расстояний между ближайшими молекулами воды, реализуемые при 0,290 нм.

$$D(r) - 4\pi r^2 \rho_0,$$

$$10^{-1} \text{e}^2 \text{нм}^{-1}$$

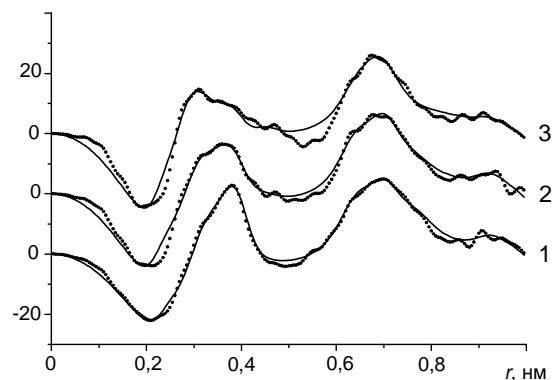


Рис. 2. Функции радиального распределения водных растворов иодида цезия мольных соотношений соль:вода: 1:18 (1), 1:40 (2), 1:80 (3)

Fig. 2. Radial distribution functions of the aqueous cesium iodide solutions at the salt-water molal ratio of 1:18 (1), 1:40 (2) and 1:80 (3)

Во второй интенсивный и широкий пик при 0,700 нм вносят вклады большое количество взаимодействий, поэтому не ставилась задача его интерпретации.

Переход от насыщенного раствора к более разбавленным ведет к существенному изменению первого пика, отражающему структурные изменения, происходящие в системе. Интенсивность основного пика при 0,385 нм постепенно уменьшается, и он превращается в плечо с правой стороны от вновь сформированного пика при 0,305 нм. Это свидетельствует о том, что количество контактных ионных пар при уменьшении концентрации уменьшается. Структуру раствора мольного соотношения 1:40 начинают определять гидратные комплексы ионов. В растворе 1:80 определяющим становится вклад от расстояний от катиона до его координационной сферы ($r = 0,309$ нм). Кроме того, образующееся плечо с левой стороны первого пика при 0,290 нм, свидетельствует о возрастании вклада от собственной структуры растворителя. Тем не менее, вклады от гидратации аниона ($r = 0,356$ нм) и от контактных ионных пар ($r = 0,385$ нм) также имеют место.

Проведенная интерпретация легла в основу разработки моделей ближнего окружения ионов в исследованных растворах. Изначально анализировался насыщенный раствор. Включение в расчеты

модели с гидратными числами катиона и аниона 8 и 6, соответственно, как это было установлено в ряде работ, не привело к удовлетворительному соответствию экспериментальных и теоретических ФРП. Первый пик на расчетных функциях, в который вносят свой вклад рассеивающие группы Cs^+-OH_2 и I^--OH_2 , был значительно интенсивнее экспериментального. В результате разработки ряда последующих моделей с постепенным уменьшением гидратных чисел ионов в качестве оптимального был выявлен вариант, в котором примерно половина ионов образуют между собой контактные ионные пары с расстоянием 0,389 нм. Соответствие теоретических и экспериментальных ФРП показано на рис. 2, а параметры оптимальной модели сведены в таблицу. Катион координирует в среднем 3,3 молекулы воды на расстоянии 0,315 нм, а анион – 2,3 на расстоянии 0,357 нм. Такое малое количество молекул растворителя в гидратных сферах ионов объясняется, во-первых, слабой координирующей (а точнее удерживающей) силой данных ионов, а, во-вторых, дефицитом растворителя в растворе, что в значительной степени определяет наличие ионных пар.

Таблица

Основные структурные параметры оптимальных моделей водных растворов иодида цезия
Table. The main structural parameters of optimal models of aqueous solutions of cesium iodide

Тип	1:20 (2,51 M)		1:40 (1,3 M)		1:80 (0,67 M)	
	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>
Cs^+-O	0,315	3,3	0,312	4,1	0,310	6,3
$\text{O}_\text{I}-\text{O}_\text{I}$	0,280	0,2	0,280	0,3	0,280	0,40
I^--O	0,357	2,3	0,359	3,4	0,359	4,1
$\text{O}_\text{II}-\text{O}_\text{II}$	0,445	0,3	0,445	0,25	0,445	0,25
Cs^+-I^-	0,389	0,44	0,389	0,30	0,390	0,30

Примечание: *r* – межчастичное расстояние (нм), *n* – количество парных взаимодействий на данном расстоянии
 Note: *r* – interparticle distance (nm), *n* – amount of pair interactions on given distance

Переход к раствору мольного соотношения 1:40 ведет к некоторому уменьшению количества ионных пар в системе. Увеличение количества молекул растворителя и уменьшение доли ионных пар закономерно ведет к увеличению гидратных чисел катиона и аниона. Катион координирует около четырех молекул воды с незначительным уменьшением расстояния, а анион – 3,4 молекулы воды.

Дальнейшее разбавление раствора до соотношения 1:80 приводит к еще большему увеличению количества молекул воды в ближнем окружении катиона и аниона. Это объясняется увеличением доли растворителя в системе. Контактные ионные пары по-прежнему присутствуют в растворе. Следует отметить, что в модели не задавалась вторая координационная сфера иона цезия. Если бы таковая существовала, то вклад от рассеивающей группы $\text{Cs}^+-\text{H}_2\text{O}_\text{II}$ отражался бы на ФРП в области примерно 0,520 нм. Как видно из рисунка, в этой области расстояний нет избытка электронной плотности. Отсутствие второй координационной сферы логично следует из упоминавшейся слабой координирующей способности иона цезия.

Таким образом, в результате проведенных исследований определено, что часть ионов в водных растворах иодида цезия формируют контактные ионные пары, количество которых уменьшается с разбавлением. Координационные числа ионов увеличиваются при уменьшении концентрации от 3,3 до 6,3 в случае иона Cs^+ и от 2,3 до 4,1 в случае иона I^- .

Установленный эффект увеличения количества молекул воды в ближнем окружении ионов Cs^+ и I^- при уменьшении концентрации хорошо согласуется с результатами работы [6], где с помощью дифракционных и компьютерных методов также определено аналогичное изменение для растворов иодида цезия концентрации 1,0 и 3,9 мольных процента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-43-03060 p_центр_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смирнов П.Р., Тростин В.Н.** Структуры ближнего окружения ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ в водных растворах их солей. *ЖОХ*. 2007. Т. 77. Вып. 12. С. 1955. DOI: 10.1134/S1070363207120043.

REFERENCES

1. **Smirnov P.R., Trostin V.N.** Structures of the Nearest Surroundings of the K^+ , Rb^+ , and Cs^+ Ions in Aqueous Solutions of Their Salts. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2007. V. 77. N 12. P. 1955 (in Russian).

2. **Смирнов П.П.** Структурные параметры ближнего окружения галогенид-ионов в водных растворах электролитов. *Ж. общей химии*. 2013. Т. 83. Вып. 8. С. 1233. DOI: 0.1134/S107036321308001X.
3. **Novotný P., Söhnel O.** Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances. *J. Chem. Eng. Data*. 1988. V. 33. N 1. P. 49. DOI: 10.1021/je00051a018.
4. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.
5. **Johansson G., Sandström M.** X-ray Diffraction Analysis Program for Liquids. *Chem. Scr.* 1973. V. 4. N 5. P. 195.
6. **Mile V., Gereben O., Kohara S., Pusztai L.** On the Structure of Aqueous Cesium Fluoride and Cesium Iodide Solutions: Diffraction Experiments, Molecular Dynamics Simulations, and Reverse Monte Carlo Modeling. *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. P. 9758. DOI: 10.1021/jp301595m.
2. **Smirnov P.R.** Structural Parameters of the Nearest Surrounding of Halide Ions in the Aqueous Electrolyte Solutions. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2013. V. 83. N 8. P. 1233 (in Russian).
3. **Novotný P., Söhnel O.** Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances. *J. Chem. Eng. Data*. 1988. V. 33. N 1. P. 49. DOI: 10.1021/je00051a018.
4. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.
5. **Johansson G., Sandström M.** X-ray Diffraction Analysis Program for Liquids. *Chem. Scr.* 1973. V. 4. N 5. P. 195.
6. **Mile V., Gereben O., Kohara S., Pusztai L.** On the Structure of Aqueous Cesium Fluoride and Cesium Iodide Solutions: Diffraction Experiments, Molecular Dynamics Simulations, and Reverse Monte Carlo Modeling. *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. P. 9758. DOI: 10.1021/jp301595m.

*Поступила в редакцию 15.12.2016
Принята к опубликованию 25.05.2017*

*Received 15.12.2016
Accepted 25.05.2017*