

В.І. БУЛАВІН,<sup>1</sup> І.М. В'ЮНИК<sup>2</sup><sup>1</sup> Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"  
(Вул. Кирпичова, 2, Харків 61002; e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua)<sup>2</sup> Харківський Національний університет імені В.Н. Каразіна  
(Майдан Свободи, 4, Харків 61022)

## КОМПЕНСАЦІЯ ІЗОТОПНИХ ЕФЕКТІВ ПРИ БЛИЖНІЙ СОЛЬВАТАЦІЇ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ У ЛЕГКІЙ ТА ВАЖКІЙ ВОДІ

УДК 538.931

Коефіцієнт дифузії ( $D_i^0$ ) і мікроскопічні характеристики довжини ( $\bar{d}$ ), часу ( $\tau$ ) і швидкості ( $V$ ) дифузійного зміщення 18 однозарядних іонів ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Me_4N^+$ ,  $Et_4N^+$ ,  $Pr_4N^+$ ,  $Bu_4N^+$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $OBz^-$ ) у важкій та легкій воді при 283,15 K і 298,15 K розраховано з літературних даних щодо граничної молярної електричної провідності цих іонів. Із застосуванням запропонованого нами параметра ( $\bar{d} - r_i$ ), ( $r_i$  – структурний радіус іона), визначено тип сольватації цих іонів: позитивна, якщо параметр ( $\bar{d} - r_i$ ) > 0; негативна – при значеннях ( $\bar{d} - r_i$ ) < 0. Розраховано та проаналізовано ізотопні ефекти розчинника (ІЕР) при заміні  $H \rightarrow D$  у  $H_2O$ : коефіцієнта дифузії іонів  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$ , довжини  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$ , часу  $\tau_H/\tau_D$  і швидкості  $V_H/V_D$  трансляційного їх зміщення та ІЕР в'язкості розчинника  $\eta_0^D/\eta_0^H$ . Встановлено, що у випадку ІЕР  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  або  $V_H/V_D$  відхилення від 1 становить до 25,0–25,9%, а для ІЕР ближньої сольватації  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  – на порядок нижче. Пояснення цих фактів проведено на підставі одержаного нами рівняння, у якому ІЕР  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  є добутком зворотних ІЕР  $\eta_0^D/\eta_0^H$  і  $D_{iD}^0/D_{iH}^0$ . Низькі значення  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  зумовлені протилежним характером впливу цих співмножників, що вказує на компенсацію міжмолекулярних та іон-молекулярних взаємодій, які визначають ближню сольватацію однозарядних іонів у  $H_2O$  та  $D_2O$  і свідчать про значний вплив на останню розчинника.

**Ключові слова:** ізотопний ефект розчинника, однозарядні іони, дифузія, електрична провідність, ближня сольватація, негативна сольватація.

### 1. Вступ

Раніше [1] при вивченні впливу іонів на рухомість молекули розчинника найближчого до них оточення була встановлена кореляція між знаком зміни відхилення величини трансляційного зміщення ( $\bar{d}$ ) від структурного радіуса ( $r_i$ ) у вигляді ( $\bar{d} - r_i$ ) і сольватацією їх за Самойловим [2]. Установлена кореляція була покладена в основу розробленого в роботі [1] підходу для визначення ближньої сольватації іонів у структурованих розчинниках. Для визначення критеріїв позитивної (1) та негативної (2) сольватації запропоновано нерівності:

$$(\bar{d} - r_i) > 0 \quad (1)$$

$$(\bar{d} - r_i) < 0. \quad (2)$$

Пізніше наявність такої кореляції була підтверджена для однозарядних іонів у моноетаноламі-

ні [3] та етиленгліколі [4] (в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків), що свідчить про чутливість запропонованого підходу для визначення сольватованості іонів за Самойловим. Слідуючи Самойлову [2], сольватацію розглядали не як зв'язування якого-небудь числа молекул розчинника іоном, а як дію останнього на трансляційний рух найближчих до нього молекул.

Враховуючи зв'язок між параметром  $\bar{d}$  і структурним радіусом та залежність  $\bar{d}$  від температури, взаємодію іона з найближчими до нього молекулами розчинника характеризували величиною ( $\bar{d} - r_i$ ), названою в роботі [1] відхиленням від закону Стокса–Ейнштейна (ЗСЕ). Цей закон строго виконується лише для моделі жорсткого сферичного іона, що рухається в безперервному середовищі (континуумі), яке характеризується макроскопічною в'язкістю ( $\eta_0$ ). Критерієм виконання ЗСЕ є умова ( $\bar{d} - r_i$ ) = 0, тобто рівність  $\bar{d} = r_i$ , що

© В.І. БУЛАВІН, І.М. В'ЮНИК, 2022

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 7

є геометричною межею переходу від негативної до позитивної сольватації [5] і фізично відповідає відсутності у іона сольватації. При виконанні умови  $\bar{d} = r_i$  на іон діє лише гальмівна сила, зумовлена в'язкістю розчинника ( $\eta_0$ ).

Обґрунтованість вибору різниці  $(\bar{d} - r_i)$  в якості міри впливу іона на рухливість найближчих до нього молекул розчинника (міри ближньої сольватації) проведено в роботі [6] з використанням коефіцієнта тертя, який не залежить від природи сили, що діє на частинку. В роботі [6] було показано, що різниця  $(\bar{d} - r_i)$  впливає із різниці між загальним ( $\zeta$ ) та в'язкісним ( $\zeta_\nu$ ) коефіцієнтами тертя, які характеризуються відповідно величинами  $\bar{d}$  і  $r_i$ . Величина  $\bar{d}$  розглядається нами [1, 3, 4, 6] як мікроскопічна характеристика довжини деякого дискретного зміщення, яку іон проходить за характерний час ( $\tau$ ) між двома рівноважними положеннями. Структурний радіус іона  $r_i$  розглядали як його невід'ємну і незмінну [7] характеристику, що кількісно враховує його поведінку в континуальному наближенні. Оскільки величини радіусів іонів тетраалкіламонію (ТАА) не є однозначними, використовували конкретну шкалу радіусів Маркуса [8] та гідродинамічну умову "ковзання" при представленні ЗСЕ.

Цікаво було використати розроблений в [1, 3, 4, 6] підхід для визначення мікроскопічних характеристик трансляційного зміщення (МХТС)  $(\bar{d}, \tau, V, (\bar{d} - r_i))$  однозарядних іонів у важкій воді, яка є ізотопно заміщеним по відношенню до легкої води рідким розчинником. Явище ізотопного заміщення певного елемента в сполуці його ізотопом відоме під назвою ізотопний ефект [5, 9] є досить цікавим і дослідженим для різних властивостей. Ізотопні ефекти характерні для багатьох хімічних елементів, особливо для легких. Суть ізотопного ефекту зводиться до заміни хімічного елемента його ізотопом, що призводить до зміни у властивостях простої речовини або хімічної сполуки, які відрізняються ізотопним складом, зумовленим різницею їх молекулярних мас. Серед ізотопно заміщених розчинників великий інтерес становлять дослідження в структурованих. Найбільш дослідженим серед них є вода. Характерною особливістю структурованих розчинників є утворення просторової сітки Н-зв'язків [10], яка зумовлює специфічність їх молекулярної структури. Остання визначає численні, в тому числі і аномальні, властивості розчинни-

ків та впливає на різноманітні процеси в розчинах електролітів. В числі других процесів у розчинах електролітів дуже важливим є сольватація. Для її пояснення застосовується два підходи [11]: термодинамічний та кінетичний. Результати дослідження ізоотопних ефектів у розчинах електролітів і неелектролітів в рамках термодинамічного підходу узагальнені в монографії [5]. Кінетичний підхід [2] характеризує ближню сольватацію, зумовлену короткодійними іон-молекулярними (І-М) і міжмолекулярними (М-М) взаємодіями та ґрунтується на вивченні кінетичних властивостей іонів у розчинах. Вивченню впливу однозарядних іонів на трансляційну рухомість молекул важкої води присвячено значну кількість досліджень [12–17], в результаті яких одержано важливу інформацію. Із аналізу даних [12–17] про дослідження ближньої сольватації 1-1-електролітів у важкій воді встановлено:

1. У більшості випадків підтверджується висновок Рабіновича [18] про те, що важка вода є більш структурованим розчинником, чим легка. Це на думку [18] є наслідком більшої міцності дейтерієвого зв'язку і більш правильної тетраедричної координації молекул  $D_2O$ . Згідно з одним із основних положень кінетичної теорії ближньої сольватації Самойлова [2] зміцнення структури розчинника веде до послаблення сольватації, а її руйнування – до посилення. Проте багато питань з цього складного процесу залишаються ще не вивченими.

2. Одержана різними експериментальними методами інформація здебільшого носить якісний характер, обмежена за іонами і за температурою, інколи є суперечливою. Застосування розробленого в роботах [1, 6] підходу до вивчення впливу однозарядних іонів різної природи на рухомість молекул  $D_2O$  дозволило пояснити низьке значення величини ізотопного ефекту розчинника (ІЕР) ближньої сольватації та її змінюваність компенсацією І-М та М-М взаємодій в розчинах однозарядних іонів при переході від легкої води до важкої. Як міру ІЕР використовували відношення розрахованих параметрів у  $H_2O$  і  $D_2O$ .

## 2. Розрахункова частина

З використанням даних [15–17, 19] про граничну молярну електричну провідність (ГМЕП) ( $\lambda_0$ ) однозарядних іонів ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Me_4N^+$ ,

Таблиця 1. Характеристики однозарядних іонів у важкій воді при 283,15 К і 298,15 К

Іон	$r_i \cdot 10^{10}$ , м	$m_i^{\text{gen}} \cdot 10^9$ , Кл/м	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль		$D_i^0$ , м <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>		$\bar{d} \cdot 10^{10}$ , м		$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}$ , м		$\tau_i \cdot 10^{12}$ , с		$V_i$ , м·с <sup>-1</sup>	
			283	298	283	298	283	298	283	298	283	298	283	298
Li <sup>+</sup>	0,78	2,05	20,27	31,36	0,513	0,835	2,41	2,39	1,63	1,61	18,9	11,4	12,8	21,0
Na <sup>+</sup>	0,98	1,63	27,78	41,62	0,703	1,108	1,76	1,80	0,78	0,82	7,34	4,87	24,0	37,0
K <sup>+</sup>	1,33	1,20	42,85	61,40	1,08	1,635	1,14	1,22	-0,19	-0,11	2,01	1,52	56,7	80,3
Cs <sup>+</sup>	1,65	0,97	45,47	64,44	1,15	1,716	1,07	1,16	-0,58	-0,49	1,66	1,31	64,5	88,6
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	2,80	0,57	24,25	36,61	0,613	0,975	3,03	3,07	0,23	0,27	37,4	24,2	8,1	12,7
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	3,37	0,48	17,07	26,44	0,432	0,704	4,29	4,25	0,92	0,88	107	64,1	4,0	6,6
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	3,79	0,42	11,91	18,84	0,301	0,502	6,15	5,97	2,36	2,18	314	178	2,0	3,4
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	4,13	0,39	9,71	15,62	0,246	0,416	7,55	7,19	3,42	3,06	579	311	1,3	2,3
F <sup>-</sup>	1,33	1,20	-	44,79	-	1,193	-	1,67	-	0,34	-	3,91	-	42,8
Cl <sup>-</sup>	1,81	0,89	43,69	62,83	1,10	1,67	1,12	1,19	-0,69	-0,62	1,90	1,41	59,0	84,4
Br <sup>-</sup>	1,96	0,82	45,10	64,67	1,14	1,72	1,08	1,16	-0,88	-0,80	1,71	1,30	63,2	89,2
I <sup>-</sup>	2,20	0,73	44,89	63,79	1,14	1,70	1,09	1,17	-1,11	-1,03	1,74	1,34	62,6	87,3
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,00	0,80	36,85	53,23	0,932	1,42	1,33	1,41	-0,67	-0,59	3,16	2,33	42,1	60,5
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,91	0,84	32,32	46,14	0,817	1,23	1,51	1,62	-0,40	-0,29	4,65	3,56	32,5	45,5
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,82	0,88	22,63	33,64	0,572	0,896	2,16	2,23	0,34	0,41	13,6	9,25	15,9	24,1
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,36	0,68	39,19	55,94	0,991	1,490	1,25	1,34	-1,11	-1,02	2,63	2,01	47,5	66,7
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,49	0,64	31,16	45,42	0,788	1,21	1,57	1,65	-0,92	-0,84	5,21	3,75	30,1	44,0
OBz <sup>-</sup>	3,26	0,49	-	26,19	-	0,697	-	2,86	-	-0,40	-	19,5	-	14,6

Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OBz<sup>-</sup> в цій роботі було розраховано коефіцієнт дифузії  $D_i^0$  у важкій воді при 283,15 К і 298,15 К. Для розрахунку  $D_i^0$  використували рівняння Нернста-Ейнштейна:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0. \quad (3)$$

За даними про  $D_i^0$  іонів та про в'язкість чистого розчинника ( $\eta_0$ ) [20] була розрахована довжина трансляційного зміщення іона ( $\bar{d}$ ) в D<sub>2</sub>O при температурах 283,15 К і 298,15 К за рівнянням Стокса-Ейнштейна:

$$\bar{d} = \frac{kT}{fD_i^0\eta_0}. \quad (4)$$

У рівняннях (3) і (4)  $z_i$  – заряд іона;  $R$ ,  $k$ ,  $F$  – відповідно газова та Больцмана сталі і число Фарадея,  $T$  – температура, К;  $f = 4\pi$  або  $6\pi$ . При розрахунку закон Стокса-Ейнштейна представляли для іонів тетраалкіламонію (ТАА) (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) за умови “ковзання” ( $f = 4\pi$ ), а для решти іонів – за умови “прилипання” ( $f = 6\pi$ ).

Оцінку характерного часу трансляційного зміщення іона ( $\tau$ ) здійснювали за відомим рівнянням:

$$\tau = \frac{\bar{d}^2}{6D_i^0}. \quad (5)$$

Величина швидкості трансляційного зміщення іона ( $V$ ) була розрахована за рівнянням:

$$V = \frac{\bar{d}}{\tau}. \quad (6)$$

Розраховані за рівняннями (3)–(6) величини  $D_i^0$ ,  $\bar{d}$ ,  $\tau$ ,  $V$  для однозарядних іонів у важкій воді наведені у табл. 1. Там же наведено структурні радіуси: для одноатомних іонів радіуси по Гольдшмідту [1], для іонів ТАА радіуси ван-дер-Ваальса Маркуса [8], для бензоат-іона (OBz<sup>-</sup>) [21], для решти іонів – термодімічні радіуси [11]. В табл. 1 приведено також величину узагальненого моменту ( $m_i^{\text{gen}}$ ) [22], який характеризує сили електростатичної взаємодії в іон-молекулярних системах. Цей параметр розраховували за рівнянням:

$$m_i^{\text{gen}} = \frac{|z|\bar{e}}{r_i}, \quad (7)$$

де  $\bar{e}$  – заряд електрона.

Таблиця 2. Ізотопні ефекти розчинника для коефіцієнта дифузії ( $D_{iH}^0/D_{iD}^0$ ), параметрів  $d_i$  ( $d_H/d_D$ ) і  $(d_i - r_i)$  ( $(\bar{d}_H - r_i)/(\bar{d}_D - r_i)$ ), часу ( $\tau_H/\tau_D$ ) та швидкості ( $V_H/V_D$ ) дифузійного зміщення однозарядних іонів при 283,15 К та 298,15 К

Іон	$D_{iH}^0/D_{iD}^0$		$\bar{d}_H/\bar{d}_D$		$(\bar{d}_H - r_i)/(\bar{d}_D - r_i)$		$\tau_H/\tau_D$		$V_H/V_D$	
	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К
Li <sup>+</sup>	1,359	1,234	0,979	0,992	0,969	0,988	0,741	0,799	1,328	1,238
Na <sup>+</sup>	1,253	1,200	1,023	1,017	1,051	1,037	0,834	0,858	1,225	1,184
K <sup>+</sup>	1,241	1,199	1,035	1,025	0,790	0,727	0,865	0,868	1,200	1,172
Cs <sup>+</sup>	1,235	1,195	1,047	1,026	0,914	0,939	0,880	0,878	1,185	1,163
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	1,277	1,231	1,003	1,000	1,044	1,000	0,794	0,814	1,270	1,225
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	1,280	1,236	1,002	0,991	1,011	0,955	0,783	0,794	1,279	1,246
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	1,286	1,235	0,997	0,987	0,992	0,963	0,771	0,785	1,294	1,259
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	1,297	1,250	0,992	0,990	0,983	0,977	0,752	0,793	1,313	1,251
F <sup>-</sup>	–	1,241	–	0,994	–	0,971	–	0,793	–	1,248
Cl <sup>-</sup>	1,245	1,216	1,027	1,008	0,957	0,984	0,862	0,831	1,199	1,211
Br <sup>-</sup>	1,246	1,209	1,037	1,009	0,955	0,983	0,849	0,846	1,212	1,188
I <sup>-</sup>	1,239	1,206	1,036	1,017	0,964	0,981	0,868	0,859	1,193	1,187
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,255	1,210	1,023	1,007	0,955	0,983	0,838	0,841	1,227	1,204
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,236	1,211	1,040	1,012	0,850	0,931	0,869	0,849	1,194	1,192
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,243	1,217	1,032	1,005	1,206	1,024	0,860	0,830	1,201	1,216
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,241	1,208	1,032	1,015	0,964	0,980	0,863	0,851	1,193	1,192
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,242	1,198	1,031	1,018	0,946	0,964	0,858	0,869	1,206	1,175
OBz <sup>-</sup>	–	1,234	–	0,993	–	1,050	–	0,800	–	1,247

При розрахунку ІЕР необхідні характеристики для іонів в легкій воді були взяті із [1, 6].

### 3. Аналіз результатів розрахунку

1. Розраховані для досліджених іонів величини  $D_i^0$  у важкій воді, як у і легкій, збільшуються з ростом температури. При сталій температурі  $D_i^0$  збільшується зі зростанням структурного радіуса для одноатомних іонів, в той час як для катіонів ТАА ця характеристика навпаки зменшується. Зменшення  $D_i^0$  також спостерігається і в рядах ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, та ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Заміщення у воді H → D призводить до зменшення при 298,15 К  $D_i^0$  однозарядних іонів в  $D_{iH}^0/D_{iD}^0 = 1,192-1,250$  рази, тобто на 19,2–25,0% (табл. 2). Зменшення відношення  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  (міри ізотопного ефекту) з підвищенням температури свідчить про руйнування більш структурованого розчинника D<sub>2</sub>O, що створює більш сприятливі умови для сольватації іонів, яка і визначає дифузію.

2. Як і у легкій воді, параметр  $\bar{d}$  однозарядних іонів у важкій воді залежить від температури, структурного радіуса іона (табл. 1) та корелює із сольватованістю іонів за Самойловим [2]. У випад-

ку негативно сольватованих у D<sub>2</sub>O іонів  $\bar{d} < r_i$ ;  $(\bar{d} - r_i) < 0$ , в той час як для позитивно сольватованих іонів  $\bar{d} > r_i$ ;  $(\bar{d} - r_i) > 0$  (табл. 1).

3. Залежність  $(\bar{d} - r_i)$  від  $m_i^{\text{gen}}$  – для важкої води, як і для легкої, для катіонів лужних металів і ТАА носить протилежний характер (рис. 1), що вказує на різну природу уповільнення молекул D<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O) в сольватних оболонках іонів. Цікаво, що мінімальне значення параметра ближньої сольватації  $(\bar{d} - r_i)$  у катіона Cs<sup>+</sup> є від'ємною і майже однаковою величиною у легкій ( $-0,46 \cdot 10^{-10}$  м) і важкій ( $-0,49 \cdot 10^{-10}$  м) воді.

4. Величина  $\bar{d}$  для негативно сольватованих одноатомних іонів у важкій воді при сталій температурі (298,15 К) (табл. 1) залишається приблизно однаковою  $(1,16 - 1,22) \cdot 10^{-10}$  м, як і у легкій воді  $(1,17 - 1,25) \cdot 10^{-10}$  м.

5. На відміну від H<sub>2</sub>O, у D<sub>2</sub>O дослідження впливу температури проведено у вузькому інтервалі температур 283,15–298,15 К. Однак має місце та ж тенденція щодо температурного коефіцієнта (ТК) параметра  $\bar{d}$ : ТК =  $\partial\bar{d}/\partial T$ . Як і для H<sub>2</sub>O, у D<sub>2</sub>O встановлені протилежні знаки ТК [1]:

а)  $\partial \bar{d} / \partial T > 0$  для негативно сольватованих іонів;  
 б)  $\partial \bar{d} / \partial T < 0$  для позитивно сольватованих іонів. Виключення із цієї закономірності становлять іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{IO}_3^-$  та  $\text{Me}_4\text{N}^+$  ( $\partial \bar{d} / \partial T > 0$ ) (табл. 1).

6. Цікавою виявилась залежність  $(\bar{d} - r_i)$  від  $m_i^{\text{gen}}$  для аніонів (рис. 2) у  $\text{D}_2\text{O}$ . Вона характеризується трьома гілками, що сходяться в дещо розтягнутому мінімумі, утвореному іонами  $\text{I}^-$  і  $\text{ClO}_4^-$ . Ліва гілка утворена іонами  $\text{ClO}_4^- - \text{IO}_4^- - \text{OBz}^-$ , права – іонами  $\text{I}^- - \text{Br}^- - \text{Cl}^- - \text{F}^-$ , а середня – іонами  $\text{ClO}_4^- - \text{ClO}_3^- - \text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ .

7. Певну несподіваність викликала поведінка величини  $\bar{d}$ , а, відповідно, і її відхилення від ЗСЕ  $(\bar{d} - r_i)$ , яке з урахуванням знака відхилення становить критерій сольватованості іона. Параметр  $\bar{d}$  виявився близьким у  $\text{D}_2\text{O}$  до знайденого у  $\text{H}_2\text{O}$ . Відношення  $\bar{d}_\text{H} / \bar{d}_\text{D}$  та  $(\bar{d}_\text{H} - r_i) / (\bar{d}_\text{D} - r_i)$  як міра ІЕР, на відміну від  $D_{\text{IH}}^0 / D_{\text{ID}}^0$ ,  $\lambda_{\text{IH}}^0 / \lambda_{\text{ID}}^0$ ,  $V_\text{H} / V_\text{D}$ , опинилися близькими до 1 (табл. 2). Відхилення ІЕР від 1 знаходиться на межі похибки експериментальних даних. Максимальна величина відхилення для катіона  $\text{Cs}^+$  становить 2,6%, в той час як максимальне відхилення від 1 того ж ефекту для  $D_{\text{IH}}^0 / D_{\text{ID}}^0$ ,  $\lambda_{\text{IH}}^0 / \lambda_{\text{ID}}^0$ ,  $V_\text{H} / V_\text{D}$  на порядок вище і становить 25,8% при температурі 298,15 К (табл. 2). При цьому встановлена різна величина відхилення від 1: для негативно сольватованих іонів  $\bar{d}_\text{H} / \bar{d}_\text{D} > 1$ , а для позитивно –  $\bar{d}_\text{H} / \bar{d}_\text{D} < 1$ , крім іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{IO}_3^-$ . До речі величина відхилення від 1 залежить від температури. Зниження температури на 15 К майже вдвічі підвищує максимальне відхилення від 1 (у катіона  $\text{Cs}^+$  величина становить 4,7%) (табл. 2).

8. Внаслідок заміни у  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H} \rightarrow \text{D}$  зростає характерний час трансляційного зміщення однозарядних іонів. Відношення  $\tau_\text{H} / \tau_\text{D} < 1$  свідчить про те, що за однакових умов гальмуюча дія іона в  $\text{D}_2\text{O}$  більша, ніж у  $\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2). Цікаво звернути увагу на те, що  $\tau_\text{D}$ , як і  $\tau_\text{H}$  для одноатомних негативно сольватованих іонів є близьким і становить відповідно:  $\tau_\text{D} = 1,30 - 1,52$  пс;  $\tau_\text{H} = 1,10 - 1,33$  пс [1].

9. Найбільшу швидкість трансляційного зміщення ( $V$ ) у дифузійному режимі у  $\text{D}_2\text{O}$ , як і у  $\text{H}_2\text{O}$ , мають негативно сольватовані одноатомні іони: у  $\text{D}_2\text{O}$  (80,4–89,2 м/с, див. табл. 1); у  $\text{H}_2\text{O}$  (94,1–106,7 м/с) [1]. Зі зростанням температури швидкість однозарядних іонів у  $\text{D}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  збільшується (табл. 1). Заміщення протію на дейте-

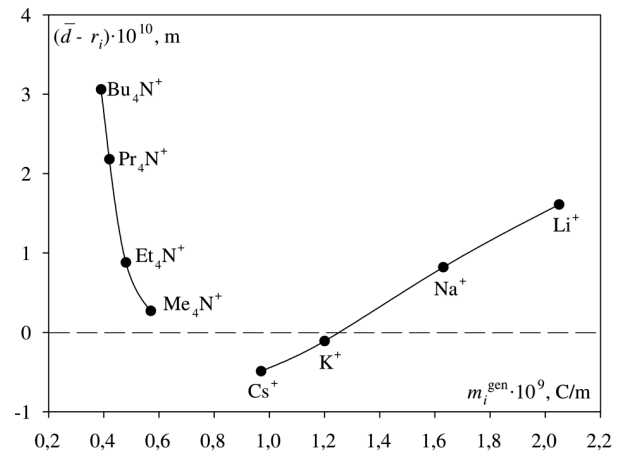


Рис. 1. Залежність параметра  $(\bar{d} - r_i)$  від  $m_i^{\text{gen}}$  для катіонів у важкій воді при 298,15 К

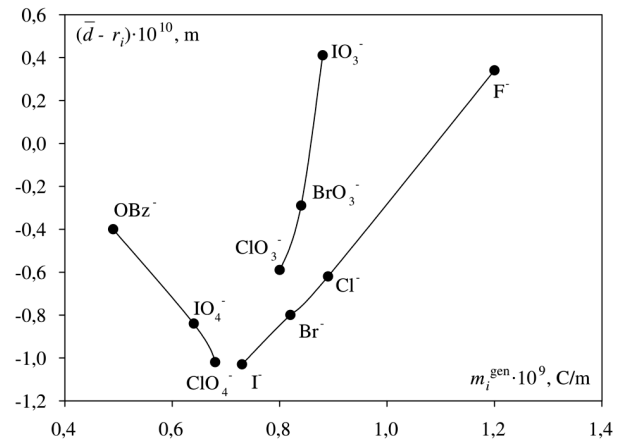


Рис. 2. Залежність параметра  $(\bar{d} - r_i)$  від  $m_i^{\text{gen}}$  для аніонів у важкій воді при 298,15 К

рій  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  у  $\text{H}_2\text{O}$  при 298,15 К призводить до зменшення швидкості трансляційного зміщення: у  $V_\text{H} / V_\text{D} = 1,163 - 1,259$  рази (табл. 2).

#### 4. Обговорення результатів

При обговоренні результатів розрахунку  $D_i^0$  і МХТЗ 18 однозарядних іонів у легкій і важкій воді та установлених закономірностей виходили із того, що  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{D}_2\text{O}$  є сильно структурованими за рахунок  $\text{H}$ - та  $\text{D}$ -зв'язків розчинниками. Їх молекули мають близькі геометричні параметри та електронну структуру, але відрізняються масою. Заміна атома протію на атом дейтерію  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  призводить до збільшення приблизно у 2 рази приведеної маси всієї молекули  $\text{D}_2\text{O}$  у порівнянні з  $\text{H}_2\text{O}$  [23],

що зумовлює зміну частот усіх коливань, у тому числі і нульових. Останнє позначається на енергії дисперсійних міжмолекулярних взаємодій [23]. При розгляді ближньої сольватації іонів вважали, що ключова роль належить Н(Д)-зв'язаному розчиннику. Зменшення коефіцієнта самодифузії ( $D_s$ ) при заміні Н→Д [24] свідчить про зростання структурованості D<sub>2</sub>O: ІЕР коефіцієнта самодифузії  $D_{sH}/D_{sD} > 1$ , в результаті чого збільшується в'язкість  $\eta_0^D/\eta_0^H > 1$  [15]. При цьому обидва відношення, що характеризують розчинники, за величиною близькі і при температурі 298,15 К дорівнюють 1,23 [15, 24] та є ІЕР. При підвищенні температури ІЕР зменшуються:  $D_{sH}/D_{sD}$  від 1,23 (303,15 К) до 1,00 ( $\approx 673,15$  К) [24],  $\eta_0^D/\eta_0^H$  від 1,283 (283,15 К) до 1,225 (298,15 К) [15].

Про більшу структурованість D<sub>2</sub>O свідчить і величина ІЕР коефіцієнта дифузії іонів  $D_{iH}^0/D_{iD}^0 > 1$  (табл. 2), що пояснюється зростанням гальмівної дії досліджених іонів більш структурованим розчинником D<sub>2</sub>O. При нагріванні від 283,15 К до 298,15 К ізотопний ефект розчинника  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  зменшується, але для досліджених іонів залишається більше 1 (табл. 2), що є результатом руйнування в першу чергу більш структурованого розчинника. Руйнування більш міцних Д-зв'язків створює умови для зростання ближньої сольватації іонів та відбивається на коефіцієнтах дифузії. Їх величина в важкій воді при  $T = \text{const}$  досліджених іонів менша, ніж у легкій. Проте деструктуризація H<sub>2</sub>O і D<sub>2</sub>O може відбуватися і під впливом іонів. Ізотопний ефект розчинника  $D_{iH}^0/D_{iD}^0 > 1$  (табл. 2) і: а) зменшується зі зростанням радіусів в рядах однотипних іонів: Li<sup>+</sup> – Na<sup>+</sup> – K<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>; F<sup>–</sup> – Cl<sup>–</sup> – Br<sup>–</sup> – I<sup>–</sup>; ClO<sub>4</sub><sup>–</sup> – IO<sub>4</sub><sup>–</sup> та б) збільшується зі зростанням радіусів в рядах Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> – Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> – Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> – Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>; IO<sub>3</sub><sup>–</sup> – BrO<sub>3</sub><sup>–</sup> – ClO<sub>3</sub><sup>–</sup>. Безумовно рухомість молекул розчинника залежить не тільки від іонів, а і від міцності Н- та Д-зв'язків. Мірою дії іонів на розчинник можна розглядати ІЕР. Цікаво, що ІЕР розраховані з використанням властивостей ( $\eta_0$ ,  $D_s$ ) розчинників (H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O) та розчинів в них іонів частіше за все за величиною не співпадають. По відхиленню величин ізотопного ефекту розчинника  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  від ІЕР  $\eta_0^D/\eta_0^H$  в'язкості вивчені іони можна розділити на дві групи (див. табл. 2):

1) іони, у яких переважає ІЕР в'язкості над ізотопним ефектом розчинника коефіцієнта дифузії

іонів  $\eta_0^D/\eta_0^H > D_{iH}^0/D_{iD}^0$  (негативно сольватовані іони);

2) іони з перевагою ІЕР коефіцієнта дифузії іонів над ІЕР в'язкості  $D_{iH}^0/D_{iD}^0 > \eta_0^D/\eta_0^H$  (позитивно сольватовані).

При сталій температурі ізотопний ефект розчинника  $\eta_0^D/\eta_0^H = \text{const}$ , а ІЕР  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  є змінна величина, яка для негативно сольватованих іонів менша від  $\eta_0^D/\eta_0^H$ , а для позитивно сольватованих – навпаки більша, чим відношення в'язкості  $\eta_0^D/\eta_0^H$ .

Запропонований у [1] параметр  $\bar{d}$ , як чутлива кількісна характеристика ближньої гідратації іонів, проявив себе таким же і у D<sub>2</sub>O. Заміна Н→Д за результатами нашого дослідження вказує майже на еквівалентність сольватованості іонів у H<sub>2</sub>O та D<sub>2</sub>O, що зумовлюється близькими параметрами молекул [23]: довжинами зв'язків ( $l_{OH} \approx l_{OD}$ ), валентними кутами ( $\angle HOH \approx \angle DOD$ ), тетраедричністю структури, однаковою електронною будовою. Таким чином, ці молекули мають майже однакові властивості, крім маси [23]. На думку [25], нееквівалентність Н і Д зумовлена одночасною дією локальних і дисперсійних сил міжмолекулярної взаємодії, енергія яких по-різному залежить у легкій та важкій воді від температури та тиску. Примітним є той факт, що за величиною відхилення відношення  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  від 1 досліджуваних іонів можна поділити на негативно ( $\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1$ ) та позитивно ( $\bar{d}_H/\bar{d}_D < 1$ ) сольватовані. До цього необхідно додати, що у випадку ІЕР  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$ ,  $\lambda_{iH}^0/\lambda_{iD}^0$ ,  $V_H/V_D$  відхилення від 1 становить до 26% при температурі 298,15 К.

Розглядаючи  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  як ізотопний ефект розчинника, що характеризує ближню сольватацію досліджених іонів у легкій та важкій воді, цей цікавий і дещо несподіваний факт ( $\bar{d}_H/\bar{d}_D \approx 1$ ) можна пояснити на підставі рівняння (4) закону Стокса–Ейнштейна. Підставивши у відношення  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  праву частину рівняння (4), одержимо вираз:

$$\frac{\bar{d}_H}{\bar{d}_D} = \frac{\eta_0^D D_{iD}^0}{\eta_0^H D_{iH}^0}, \quad (8)$$

де індекси Н і Д відносяться відповідно до легкої та важкої води. З рівняння (8) витікає, що відношення зворотне відношенню добутку Пісаржевського–Вальдена [15] у D<sub>2</sub>O та H<sub>2</sub>O. Його можна записати у вигляді добутку співмножників, які характеризують міру внесків ізотопних ефектів в'язкості

важкої та легкої води та коефіцієнта дифузії іонів в них:

$$\frac{\bar{d}_H}{\bar{d}_D} = \left( \frac{\eta_0^D}{\eta_0^H} \right) \left( \frac{D_{iD}^0}{D_{iH}^0} \right). \quad (8a)$$

Згідно з рівнянням (8a) ізотопний ефект ближньої сольватації  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  дорівнює добутку обернено пропорційних відношень в'язкості розчинників і коефіцієнтів дифузії іонів в них, тобто добутку зворотних ІЕР в'язкості та коефіцієнта дифузії іонів в них.

Перший множник рівняння (8a) при  $T = \text{const}$  є сталою величиною, яка не залежить від природи і властивостей іона, а характеризує розчинники ( $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{D}_2\text{O}$ ) на макроскопічному рівні. Множник  $D_{iD}^0/D_{iH}^0$  навпаки залежить від розміру та заряду іона, характеризує і іон, і розчинник. Обидва множники рівняння (8a) змінюються при зміні температури. При цьому відношення  $\eta_0^D/\eta_0^H$  зі зростанням температури зменшується, а  $D_{iD}^0/D_{iH}^0$  – збільшується, що свідчить про протилежний характер впливу цих співмножників на величину відхилення  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  від 1. Близьке до 1 і відношення  $(\bar{d}_H - r_i) / (\bar{d}_D - r_i)$ .

Занижені величини ізотопного ефекту розчинника  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  і  $(\bar{d}_H - r_i) / (\bar{d}_D - r_i)$  є результатом компенсації І-М та М-М взаємодій, які визначають ближню сольватацію іонів і свідчать про значний вплив розчинника на останню. Повний компенсації М-М та І-М взаємодій в розчинах однозарядних іонів у легкій та важкій воді задовільняє умова  $\bar{d}_H/\bar{d}_D = 1$  або зрівноважування складових рівняння 8a:  $\eta_0^D/\eta_0^H = D_{iD}^0/D_{iH}^0$ , що підтверджується в експерименті (табл. 2):  $\bar{d}_H/\bar{d}_D = 1.00$  для іона  $\text{Me}_4\text{N}^+$  при 298,15 К. У випадку негативно сольватованих іонів  $\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1,00$  (зв'язки І-М слабкіші, ніж зв'язки М-М) виконується умова  $\eta_0^D/\eta_0^H > D_{iD}^0/D_{iH}^0$  (див. табл. 2). Це узгоджується з уявленням Рабіновича [18], згідно з яким  $\text{D}_2\text{O}$  є більш структурованим розчинником, ніж  $\text{H}_2\text{O}$ . Причиною більшої структурованості  $\text{D}_2\text{O}$  є більш міцні D-зв'язки [18], чим H-зв'язки. Зростання структурованості  $\text{D}_2\text{O}$  при заміні  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  у воді зумовлює підвищення в'язкості у  $\eta_0^D/\eta_0^H = 1,225$  рази (при 298,15 К). При перевазі ж іон-молекулярної взаємодії над міжмолекулярною у випадку позитивної сольватації іонів реалізується нерівність  $\eta_0^D/\eta_0^H < D_{iD}^0/D_{iH}^0$ . Ця умова підтверджується ре-

зультатами для позитивно сольватованих іонів, крім  $\text{Na}^+$  та  $\text{IO}_3^-$ .

## 5. Висновки

Найбільш важливим результатом дослідження впливу однозарядних іонів на рухомість найближчих молекул легкої та важкої води було встановлення та пояснення низьких значень міри ізотопного ефекту розчинника  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  ближньої сольватації. Заміна  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  вказувала майже на еквівалентність сольватованості іонів у  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{D}_2\text{O}$ , параметр  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  опинився близьким до 1. Максимальне відхилення від 1 при 298,15 К становить 2,5–2,6% для іонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  (табл. 2) і знаходиться на межі похибки експериментальних даних. Цікаво, що у випадку ізотопних ефектів розчинника дифузії іонів  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  або швидкості трансляційного зміщення іонів  $V_H/V_D$  відхилення від 1 становить до 25,0–25,9% (табл. 2). З другого боку, спостерігається чіткий поділ іонів за величиною відхилення від 1 на негативну ( $\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1$ ) та позитивну ( $\bar{d}_H/\bar{d}_D < 1$ ) сольватованість (табл. 2), крім іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{IO}_3^-$ . Для пояснення цих дещо несподіваних фактів у рамках закону Стокса-Ейнштейна було одержано рівняння 8a, згідно з яким ізотопний ефект розчинника  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  є добутком зворотних ІЕР в'язкості  $\eta_0^D/\eta_0^H$  і коефіцієнта дифузії іонів  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$ .

Враховуючи протилежний характер впливу цих співмножників на ІЕР встановлено, що низькі його значення (деяка нееквівалентність H і D [25]) є результатом компенсації М-М та І-М взаємодій, які визначають ближню сольватацію однозарядних іонів у  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{D}_2\text{O}$  і свідчать про значний вплив на останню розчинника.

У випадку негативно сольватованих іонів  $\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1$  переважає міжмолекулярна взаємодія над іон-молекулярною:  $\eta_0^D/\eta_0^H > D_{iD}^0/D_{iH}^0$ , а для позитивно сольватованих іонів  $\bar{d}_H/\bar{d}_D < 1$  навпаки – іон-молекулярна взаємодія над міжмолекулярною:  $\eta_0^D/\eta_0^H < D_{iD}^0/D_{iH}^0$ .

Повний компенсації М-М та І-М взаємодій відповідає виконання умови  $\bar{d}_H/\bar{d}_D = 1$ , за якої  $\eta_0^D/\eta_0^H = D_{iD}^0/D_{iH}^0$  (табл. 2, катіон  $\text{Me}_4\text{N}^+$  при 298,15 К). Ці умови підтверджуються в експерименті (табл. 2) та узгоджуються з уявленнями Самойлова [2] та Рабіновича [18] про ближню сольватацію.

Не менш значимі результати були отримані і при дослідженні впливу іонів на ізотопний ефект

розчинника  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  коефіцієнтів дифузії іонів у легкій та важкій воді. Установлено, що величина  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  змінюється не лише при нагріванні, а і під впливом іонів. В силу різних механізмів впливу на розчинник іони суттєво змінюють його структуру, що проявляється в експерименті (табл. 2). Як видно з табл. 2, величина  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  зменшується в рядах однотипно сольвофільно сольватованих іонів:  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$ ,  $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^- - \text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^- - \text{BrO}_3^- - \text{ClO}_3^-$  зі зменшенням узагальненого моменту  $m_i^{\text{gen}}$ , що характеризує сили електростатичної взаємодії в іон-молекулярних системах. В той самий час у випадку сольвофобно сольватованих іонів відношення  $D_{iD}^0/D_{iH}^0$  збільшується при зменшенні  $m_i^{\text{gen}}$  в ряді  $\text{Me}_4\text{N}^+ - \text{Et}_4\text{N}^+ - \text{Pr}_4\text{N}^+ - \text{Bu}_4\text{N}^+$ , що свідчить про неелектростатичний характер утворення сольватних оболонок у цій групі іонів.

1. В.І. Булавін, І.М. В'юнник. Дифузія і мікроскопічні характеристики довжини, часу та швидкості переносу однозарядних іонів у гранично розбавлених водних розчинах. *УФЖ* **62**, 765 (2017).
2. О.Я. Самойлов. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, 1957).
3. В.І. Булавін, І.М. В'юнник, В.О. Мінаков. Дифузія і мікроскопічні характеристики довжини, часу і швидкості трансляційного зміщення однозарядних іонів в гранично розбавлених розчинах в формаміді. В: *XI Всеукр. наукової конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2019"* (Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, 2019) С. 27–28.
4. V.I. Bulavin, I.M. Vyunnik, V.O. Minakov. The near solvation of singly charged ions in solvents with a spatial network of H-bonds at 298.15 K. *XX Українська конференція з неорганічної хімії* (ЛІРА, 2018) С. 161.
5. Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер. *Современные проблемы химии растворов* (Наука, 1986).
6. В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, А.В. Крамаренко, А.И. Русинов, В.А. Минаков. Ближняя сольватация ионов тетраалкиламмония в этиленгликолі і у воді. *Вісник націон. технічн. ун-ту "ХП" Серія: Хімія, хім. технологія та екологія* № 2, 63 (2019).
7. Y. Marcus. Are ionic Stokes radii of any use? *J. Solut. Chem.* **41**, 2082 (2012).
8. Y. Marcus. *Ions in Solution and Their Solvation* (John Wiley and Sons, 2015).
9. Р. Белл. *Протон в химии* (Мир, 1977).
10. М. Родникова. Пространственная сетка водородных связей в жидкостях и растворах. *Сб. избр. трудов IV Междунар. конгресса "Слабые и сверхслабые поля и измерения в биологии и медицине"* (2006) С. 100–108.

11. Г.А. Крестов. *Термодинамика ионных процессов в растворах* (Химия, 1984).
12. Ю.В. Ергин, Л.И. Кострова. Магнетохимическое исследование сольватации ионов галоидных солей щелочных металлов в одноатомных спиртах. *ЖСХ* **11**, 762 (1970).
13. О.Я. Самойлов, П.С. Ястремский. Изменение сольватации ионов при переходе от растворов в  $\text{H}_2\text{O}$  к растворам в  $\text{D}_2\text{O}$ . *ЖСХ* **12**, 379 (1971).
14. О.Я. Самойлов. К основам кинетической теории гидрофобной гидратации в разбавленных водных растворах. *ЖФХ* **52**, 1857 (1978).
15. C.G. Swain, D.F. Evans. Conductance of ions in light and heavy water at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 383 (1966).
16. D.F. Evans, R.L. Kay. The conductance behavior of the symmetrical tetraalkylammonium halides in aqueous solution at 25 °C and 10 °C. *J. Phys. Chem.* **70**, 366 (1966).
17. T.L. Broadwater, R.L. Kay. The temperature coefficient of conductance for the alkali metal, halide, tetraalkylammonium, halate, and perhalate ions in  $\text{D}_2\text{O}$ . *J. Solut. Chem.* **4**, 745 (1975).
18. И.Б. Рабинович. *Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей* (Наука, 1968).
19. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Химия, 1991).
20. Y. Tada, M. Ueno, N. Tsuchihashi, K. Shimizu. Pressure and temperature effects on the excess deuteron and proton conductance. *J. Solut. Chem.* **21**, 971 (1992).
21. D.K. Chatterjee, B.K. Seal. Viscosity B-coefficients of sodium salts of some orthosubstituted benzoic acids in relation to hydrogen bonding and electronegativity. *Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **104**, 409 (1992).
22. М.И. Шахпаронов. *Введение в молекулярную теорию растворов* (Гос. изд-во техник.-теорет. лит-ры, 1956).
23. Г.Н. Зацепина. *Физические свойства и структура воды* (Изд-во МГУ, 1998).
24. K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara. A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light and heavy water in sub- and supercritical conditions. *J. Chem. Phys.* **123**, 164506 (2005).
25. М.И. Шахпаронов. *Введение в современную теорию растворов* (Высшая школа, 1976).

Одержано 09.10.20

V.I. Bulavin, I.N. Vyunnik

#### COMPENSATION OF ISOTOPE EFFECTS AT THE NEAR SOLVATION OF SINGLY CHARGED IONS IN LIGHT AND HEAVY WATERS

The diffusion coefficients  $D_i^0$  and the microscopic characteristics of the diffusional displacement length  $\bar{d}$ , time  $\tau$ , and velocity  $V$  of 18 singly charged ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ , and  $\text{OBz}^-$ ) in heavy and light waters at temperatures of 283.15 and 298.15 K have been calculated on the basis of literature data concerning the limiting molar



electric conductivity of those ions. Using the proposed parameter  $(\bar{d} - r_i)$ , where  $r_i$  is the structural radius of an ion, the type of the solvation of those ions is determined: it is positive, if  $(\bar{d} - r_i) > 0$ , and negative, if  $(\bar{d} - r_i) < 0$ . The solvent isotope effects (SIEs) – namely, the variations of the ion diffusion coefficient,  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$ , the length,  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$ , time,  $\tau_H/\tau_D$ , and velocity,  $V_H/V_D$ , of the translational ion displacement, and the solvent viscosity,  $\eta_0^D/\eta_0^H$ , as a result of the substitution  $H \rightarrow D$  in  $H_2O$  – are calculated and analyzed. It is found that, in the case of SIE, the deviation of  $D_{iH}^0/D_{iD}^0$  or  $V_H/V_D$  from 1 can be up to 25.0–25.9%, whereas, for the near solvation SIE, the deviation of  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  from 1 is an order of magnitude

lower. These facts are explained on the basis of a derived equation, where the SIE  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$  is the product of the inverse SIEs  $\eta_0^D/\eta_0^H$  and  $D_{iD}^0/D_{iH}^0$ . The low  $\bar{d}_H/\bar{d}_D$ -values are obtained due to the opposite effect of the indicated factors, which points to the compensation of the intermolecular and ion-molecular interactions. Hence, since those interactions govern the near solvation of singly charged ions in  $H_2O$  and  $D_2O$ , the results obtained testify to a significant solvent effect on this process.

*Keywords:* solvent isotope effect, singly charged ions, diffusion, electrical conductivity, short-range solvation, negative solvation.