

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ АКВОИОНОВ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 VI 1947)

Еще в 1934 г. А. Ф. Капустинским <sup>(1)</sup> был предложен метод вычисления радиусов ионов, исходя из термодимических данных. Существо этого метода заключается в нахождении величины энергии решетчатой из термодимических и спектроскопических данных по уравнению:

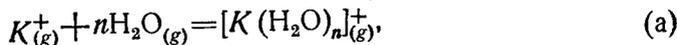
$$U = -\Delta H_k - \Delta H_x + \Delta H_{kx}, \quad (1)$$

где  $U$  — энергия решетки,  $-\Delta H_k$ ,  $-\Delta H_x$  и  $-\Delta H_{kx}$ , соответственно, теплота образования газообразного катиона, газообразного аниона и твердой соли. Так как энергия решетки по А. Ф. Капустинскому <sup>(2)</sup> является функцией только зарядов и радиусов ионов, то, зная упомянутые три теплоты образования и радиус одного из ионов, можно вычислить неизвестный радиус иона. Этот метод впервые был применен для вычисления радиуса  $\text{Sn}^{++}$ , а значения радиусов ионов, полученные по этому способу, были названы „термодимическими радиусами ионов“.

Таблица 1

Аквоионы	Радиусы ионов в Å	Теплота образований газообразных ионов в ккал.	Энергия гидратации газообразного иона в ккал.	
			по нашим данным	по Элей и Эвансу
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	2,35	90	300	317
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	2,29	-8	323	315
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	2,34	-3	315	306
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	2,35	35	288	284
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	2,35	18	327	303

Элей и Эванс <sup>(3)</sup>, исходя из последних данных о строении молекулы воды, рассчитали для ряда ионов энергию процесса:



где  $K_{(g)}^+$  — газообразный катион, а  $[K(\text{H}_2\text{O})_n]_{(g)}^+$  — газообразный аквакатион. При своих расчетах Элей и Эванс не учитывали энергию взаимного отталкивания дипольных молекул воды, что, однако, мало сказалось на точности полученных данных.

В одном из предыдущих сообщений <sup>(4)</sup> мы, исходя из плотности соли, определили радиусы гексааквоионов и, применяя уравнение (1),

определили их энергию образования в газообразном состоянии. Отсюда можно вычислить энергию процесса (а) и сопоставить с данными Элей и Эванса. Из рассмотрения данных, помещенных в табл. 1, можно заключить, что даже для катионов побочных групп периодической системы с небольшими радиусами эти два независимых метода дают аналогичные результаты. Тем более мы вправе ожидать хорошего совпадения с опытными данными значений, вычисленных Элей и Эвансом для катионов главных групп с большими радиусами ионов.

Зная энергию процесса (а), можно вычислить теплоту образования газообразного акваиона и, применяя уравнение (1), по методу Капустинского найти термодимические радиусы для серии акваионов. При всех вычислениях мы пользовались термодимическими данными, взятыми из „Термохимии“ Быховского и Россини (5), проверяя их по первоисточникам.

В ходе этой проверки нами обнаружен ряд ошибок для теплот образования гидратов в упомянутом справочнике. Ошибочны данные для  $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Ba(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ; приведенные данные на самом деле относятся к  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$  и  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . Ошибочны также значения, вычисленные по данным Лекёра для упругости пара в случае  $MgBr_2 \cdot 6H_2O$  и  $MnJ_2 \cdot 6H_2O$ ; исправленное значение для  $MgBr_2 \cdot 6H_2O$  сообщалось уже нами ранее (4), а для  $MnJ_2 \cdot 6H_2O$  —  $\Delta H = 490$  ккал., а не 465 ккал., как указано в упомянутом справочнике. Значение 490 ккал. вычислено нами из термодимических радиусов ионов и их теплот образования, оно соответствует теплоте растворения  $MnJ_2 \cdot 6H_2O$  — 4 ккал., а не +21 ккал., как это следовало бы из значения, приведенного в справочнике.

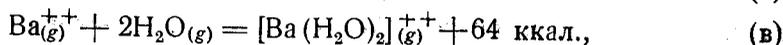
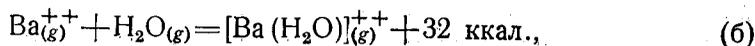
Таблица 2

Соединение	$[Ba(H_2O)]Cl_2$	$[Ba(H_2O)]Br_2$	$[Ba(H_2O)]I_2$	$[Ba(H_2O)](NO_2)_2$	$[Ba(H_2O)](CN)_2$	$[Ba(H_2O)](ClO_3)_2$
Теплота образования соединения . . .	278	255	221	256	130	249
Теплота образования газообразного аниона . . . . .	62,5	59	53	33	-13	53
Энергия решетки по уравнению (1) . . .	451	439	413	488	454	431
Сумма радиусов ионов . . . . .	3,43	3,54	3,80	3,15	3,42	3,61
Радиус иона . . . . .	1,62	1,58	1,60	1,60	1,60	1,61

Среднее значение  $r_{[Ba(H_2O)]^{++}} = 1,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

В качестве примера вычисления термодимических радиусов рассмотрим расчеты для акваослей бария. Если бария дают два ряда устойчивых гидратов:  $BaX_2 \cdot H_2O$  и  $BaX_2 \cdot 2H_2O$ . Мы предположили, что в первом случае в кристаллической решетке присутствует акваион  $[Ba(H_2O)]^{++}$ , а во втором  $[Ba(H_2O)_2]^{++}$ .

Рассматривая процессы



мы нашли для  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})]_{(g)}^{++} - \Delta H = -298$  ккал. и для  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++} - \Delta H = 208$  ккал.

Таблица 3

Соединение	$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$	$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CN})_2$
Теплота образования соединения . . . . .	349	326	292	200
Теплота образования газообразного аниона . . . . .	62,5	59	53	-13
Энергия решетки по уравнению (1) . . . . .	432	416	394	433
Сумма радиусов ионов . . . . .	3,60	3,76	4,00	3,60
Радиус иона . . . . .	1,79	1,80	1,80	1,78

Среднее значение  $r_{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}} = 1,79 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Подставляя полученные значения в уравнение (1) и используя известные термохимические данные, мы находили значения энергии решетки. Из полученных значений энергии решетки по уравнению Капустинского находилась сумма радиусов ионов, вычитанием из которой величины известного термохимического радиуса получалась искомая величина. Все вычисления для этих двух рядов солей сведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 4

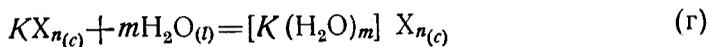
Аквоионы	Термохимические радиусы	Теплота образования газообразного иона	Аквоионы	Термохимические радиусы	Теплота образования газообразного иона
$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^+$ . . . . .	$0,88 \pm 0,02$	-78,0	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ . . . . .	$1,70 \pm 0,01$	-225
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^+$ . . . . .	$1,27 \pm 0,03$	-352	$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ . . . . .	$1,79 \pm 0,01$	-208
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ . . . . .	$1,49 \pm 0,03$	-319	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . . . . .	$1,37 \pm 0,05$	89,3
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ . . . . .	$1,60 \pm 0,02$	-298	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ . . . . .	$2,07 \pm 0,02$	-50
$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . . . . .	$1,15 \pm 0,02$	7,2	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ . . . . .	$2,17 \pm 0,04$	-36
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ . . . . .	$1,03 \pm 0,02$	-342	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ . . . . .	$2,8 \pm 0,1$	151
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . . . . .	$1,46 \pm 0,2$	17,2	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ . . . . .	$2,8 \pm 0,1$	152
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ . . . . .	$1,52 \pm 0,04$	-251			

Совершенно аналогичным способом найдены термохимические радиусы и теплота образования газообразных аквоионов:

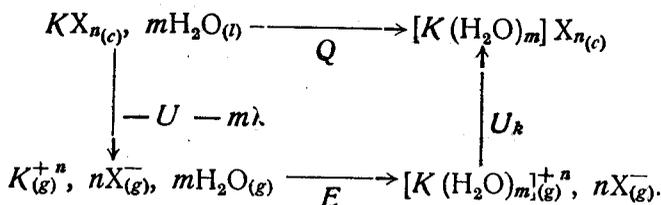
- $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ,  
 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ ,  
 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ ,  
 $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ ,  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ ,  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ .

Полученные значения приводятся в табл. 4.

Из приведенных данных можно вычислить теплоту гидратации ряда солей, т. е. энергию процесса:



независимо от существования данной аквосоли. Для вычисления теплоты гидратации рассмотрим следующий термохимический цикл:



Из этого цикла получаем:

$$Q = U_k - U - m\lambda + E, \quad (2)$$

где  $Q$  — теплота гидратации соли,  $U$  и  $U_k$  — энергия решетки, соответственно, исходной соли и гидрата,  $\lambda$  — теплота испарения воды,  $E$  — энергия процесса (а).

Так как энтропия гидрата в большинстве случаев складывается из энтропии исходной соли и энтропии воды, то и величина  $Q$  практически не отличается от свободной энергии гидратации. Следовательно, уравнение (2) позволяет оценить вероятность образования различных неизвестных гидратов. Так например, для теплот гидратации  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$  и  $NaF$  по уравнению (2) получаются отрицательные значения.

В величине термохимических радиусов аквоионов можно установить некоторые закономерности. Присоединение первой молекулы  $H_2O$  увеличивает термохимический радиус иона на 0,2 Å, двух молекул на 0,45 Å ( $[Mg(H_2O)_2]^{++}$  и  $[Ba(H_2O)_2]^{++}$  не подчиняются этому правилу), трех на 0,7 Å, четырех на 0,95 Å и шести на 1,57 Å. Пользуясь этими правилами, можно рассчитать теплоты гидратации ряда солей, для которых аквоионы вообще неизвестны. Для некоторых солей щелочных металлов, например, получаем следующие значения:  $KClH_2O$   $Q = -1,6$  ккал,  $KJH_2O$   $Q = -0,2$  ккал,  $RbClH_2O$   $Q = -3,4$  ккал.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность А. Ф. Капустинскому за проявленное внимание и ценные советы.

Поступило  
18 VI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Ф. Капустинский, ЖФХ, 5, 73 (1934). <sup>2</sup> А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943). <sup>3</sup> D. D. Eley and M. G. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093 (1938). <sup>4</sup> К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1947). <sup>5</sup> F. R. Bichowsky and F. D. Rossini, The Thermochemistry, N. Y. 1936. <sup>6</sup> H. Lescoeur, Ann. chim. phys., (7), 2, 78 (1894).