

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. И. КРЕЧ

**О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ РАДИУСАМИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
В ОКИСЯХ, ИХ СТРОЕНИЕМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ
НАЧАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИХ ОКИСЕЙ С ХЛОРОМ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 23 III 1951)

При систематическом изучении процессов взаимодействия хлора с высшими окисями металлов в зависимости от места металлов (образовавших окись) в подгруппах периодической системы Д. И. Менделеева была замечена новая зависимость между размерами радиусов ионов металлов в окисях, их строением и температурой начала реакции с хлором.

Указанная зависимость может быть выражена двумя правилами.

Первое правило. Температура начала взаимодействия высших окисей, образованных металлами неосновных подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева, повышается с увеличением числа оболочек

Таблица 1

№ групп периодической системы	Металл	Радиус иона металла (r) в кристалле окиси в Å	Формула окиси	Электронная структура ионов металла и окиси	Т-ра начала взаимодействия окиси с хлором в °
6	Cr ⁶⁺	0,52	CrO ₃	2, 8, 8	~ 200 (Креч)
6	Mo ⁶⁺	0,62	MoO ₃	2, 8, 18, 8	~ 500 (2)
6	W ⁶⁺	0,83 (?)	WO ₃	2, 2, 18, 32, 8	> 500 (2, 3)
5	V ⁵⁺	0,59	V ₂ O ₅	2, 8, 8	~ 450 (Креч)
5	Nb ⁵⁺	0,70	Nb ₂ O ₅	2, 8, 18, 8	< 950 (3)
5	Ta ⁵⁺	0,68	Ta ₂ O ₅	2, 8, 18, 32, 8	~ 1250 (3)
4	Ti ⁴⁺	0,68	TiO ₂	2, 8, 8	~ 850 (3)
4	Zr ⁴⁺	0,80	ZrO ₂	2, 8, 18, 8	~ 1000 (4)
2	Zn ²⁺	0,74	ZnO	2, 8, 18	350 (3, 5)
2	Cd ²⁺	0,97	CdO	2, 8, 18, 18	~ 250 (3)
2	Hg ²⁺	1,10	HgO	2, 8, 18, 32, 18	20 (6)
2	Be ²⁺	0,31	BeO	2	~ 1100 (3)
2	Mg ²⁺	0,65	MgO	2, 8	~ 500 (7)
2	Ca ²⁺	0,99	CaO	2, 8, 8	< 500 (8)
2	Sr ²⁺	1,13	SrO	2, 8, 18, 8	< 100 (9)
2	Ba ²⁺	1,52	BaO	2, 8, 18, 18, 8	< 100 (9)
3	B ³⁺	0,20	B ₂ O ₃	2	> 900 (3)
3	Al ³⁺	0,50	Al ₂ O ₃	2, 8	800 (10)
4	C ⁴⁺	15	CO ₂	2	не взаимодейств. с Cl ₂
4	Si ⁴⁺	0,41	SiO ₂	2, 8	950 (11)

в том случае, если ионы металлов имеют на наружной оболочке* 8 электронов.

Данные, приведенные в табл. 1, указывают на существование отмеченной зависимости в неосновных подгруппах 6-й, 5-й и 4-й групп периодической системы. Кроме того, видно, что при значительных колебаниях температур начала взаимодействия окисей с хлором в каждой подгруппе указанных групп наблюдаются только небольшие изменения величин радиусов ионов металлов — в пределах 0,1—0,2 Å.

Второе правило. Если у металла неосновной подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева после образования высшей окиси на наружной оболочке остается 18 электронов, то температура начала взаимодействия этих окисей понижается с увеличением числа оболочек у ионов этих металлов, так же как и в основных подгруппах, где на наружной оболочке металла остается 8 или 18 электронов.

Величины, приведенные в табл. 1, подтверждают наличие указанной зависимости в неосновной и основной подгруппах 2-й группы. Такая же взаимосвязь намечается и в основных подгруппах 3-й и 4-й групп.

Величины, приведенные в табл. 1, показывают также, что при значительных колебаниях температур начала хлорирования окисей в каждой подгруппе указанных групп наблюдаются значительные колебания в размерах ионных радиусов от 0,3 Å в подгруппе цинка до 1,21 Å в подгруппе, начинающейся бериллием. Этим отличаются окиси, описанные вторым правилом, от окисей, описанных первым.

Метод исследования систем окисел — хлор с применением указанных двух правил предлагается назвать «методом ионных радиусов».

Поступило
16 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Цит. по Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М., 1950, стр. 165.
² R. Wasmuth, Zs. angew. Chem., 43, 98, 125 (1930). ³ W. Kangro u. R. Jahn, Zs. anorg. Chem., 210, 325 (1933). ⁴ R. Schwarz u. H. Deisler, Ber., 52, 1896 (1919),
⁵ W. A. Roth, Arch. f. Eisenhüttenwes., 2, 245 (1928) (цит. по ³). ⁶ A. Michael and A. Murphy, Am. Chem. Journ., 44, 365, 378 (1910). ⁷ Weber, Pogg. Ann., 112, 621 (1861). ⁸ П. П. Будников и Э. И. Креч, Укр. хим. журн., 4, 188 (1937).
⁹ Davy, Phil. Trans., 101, 12 (1811); Ann. Chim. Phys., 78, 321 (1811); 79, 17.
¹⁰ В. И. Спицин и О. М. Гвоздева, Хлорирование окислов и природных соединений, М., 1931. ¹¹ П. П. Будников и Э. М. Креч, ЖПХ, 7, 1225 (1936).

* Имеется в виду общее число электронов на наружной оболочке без учета размещения электронов на уровнях этой оболочки.