

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. В. ГОРБАЧЕВ и П. А. ЗАГОРЕЦ

**О СВЯЗИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ
СМЕЩЕНИЯ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННЫХ
ИОНОВ И ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 1 X 1951)

Энергетическое воздействие между ионом и молекулами растворителя, лежащее в основе гидратной теории растворов Д. И. Менделеева, наиболее четко проявляется в спектрах растворов электролитов. Резкое смещение области спектров поглощения гидратированных ионов по сравнению со спектрами поглощения свободных ионов, как показал А. Н. Теренин (1), не может быть объяснено простым деформационным эффектом и связано с образованием между ионом и молекулами воды новой электронной системы с собственными уровнями энергии, которые значительно отличаются от уровней энергии свободного иона.

В настоящее время можно считать установленным, что полосы поглощения гидратированных ионов в ультрафиолетовой области спектра связаны с определенными процессами окисления — восстановления, осуществляемыми за счет переноса электронов от молекулы воды к центральному иону или, наоборот, от иона — к молекуле воды гидратной оболочки. Энергия кванта, необходимая для протекания такого процесса, определяется в первую очередь энергией гидратации иона.

Повышение температуры вызывает дезориентацию диполей и ослабление связей в системе ион — гидратная оболочка. В соответствии с этим будет смещаться и полоса поглощения гидратированного иона. В ряде работ (2-7) было показано, что нагревание во всех случаях сопровождается смещением спектра поглощения в сторону меньших частот. Однако эти наблюдения ограничиваются небольшим числом объектов и в большинстве случаев имеют только качественный характер.

В настоящей работе были изучены спектры поглощения гидратированных ионов Ag^+ , Tl^+ , Cu^{++} , Hg^{++} , Fe^{+++} , J^- при температурах 20, 40, 60 и 80° методом фотографической спектрофотометрии. Источником ультрафиолетового излучения служила водородная лампа конструкции Остроумова. Ослабление светового потока осуществлялось вращающимся сектором с переменными углами раскрытия.

Экспериментальные результаты показывают, что полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра всех исследованных ионов при повышении температуры смещаются в сторону более длинных волн. Это смещение максимально для длинноволновой границы спектра и уменьшается по мере приближения к максимуму. Полосы поглощения смещаются равномерно по мере повышения температуры, т. е. величины сдвигов в каждом интервале температур (20—40°, 40—60° и 60—80°) равны между собой.

Исключение составляет полоса поглощения гидратированного иона Fe^{+++} , нижние ветви которой заметно изгибаются по направлению к видимой области спектра при повышенных температурах (60 и 80°). Это обстоятельство связано, повидимому, с увеличением степени гидролиза

Таблица 1

	Температурный интервал в °	Смещение полосы ν , см ⁻¹	Температурный коэф. $\Delta E/\Delta T$, кал/моль·град
Ag^+	20—80	450	21,4
Tl^+	20—80	390	18,5
Cu^{++}	20—80	1300	61,8
Hg^{++}	20—80	1030	49,2
Fe^{+++}	20—80	2240	106,6
Cl^- (3)	17—75	—	70
Br^- (4)	0—98	2360	67,4
I^-	20—80	1285	61,1
NO_3^- (7)	20—80	985	46,9

при более высоких температурах даже в сильнокислых растворах (концентрация $HClO_4$ 1—2 моля в литре).

Так как длинноволновая граница спектра отвечает минимуму энергии, необходимой для осуществления электронного переноса внутри аквокомплекса, то наибольший интерес представляет величина смещения этой границы при повышении температуры. Смещение полос поглощения

в интервале температуры 20—80° получено непосредственно по кривым поглощения экстраполяцией до $lg \epsilon = 0$ (ϵ — коэффициент поглощения).

Величина смещения полосы поглощения гидратированного иона Fe^{+++} , вследствие отмеченных выше причин, определена экстраполяцией от участков кривых поглощения, имеющих прямолинейный характер и снятых при небольших концентрациях соли в растворе. На основании полученных данных рассчитаны температурные коэффициенты смещения полос поглощения. Для гидратированных ионов Cl^- , Br^- , NO_3^- величины смещения при повышении температуры заимствованы из работ (3, 4, 7). Данные представлены в табл. 1.

Температурные коэффициенты смещения полос поглощения гидратированных ионов непосредственно связаны с изменением энергии гидратации ионов при нагревании растворов. Этот коэффициент зависит от параметров иона — его заряда и радиуса, которые определяют и другие термодинамические свойства иона. На рис. 1 представлена зависимость $\Delta E/\Delta T$ от обобщенного момента (z/r).

Обращает на себя внимание тот факт, что катионы и анионы образуют две самостоятельные линии с разными углами наклона. Общим для этих двух линий остается их закономерный ход к началу координат — температурный коэффициент снижается по мере увеличения радиуса иона и уменьшения его заряда.

Полученные эмпирические уравнения

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = 24,8 \frac{z}{r} \text{ для катионов,}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = 126 \frac{z}{r} \text{ для анионов}$$

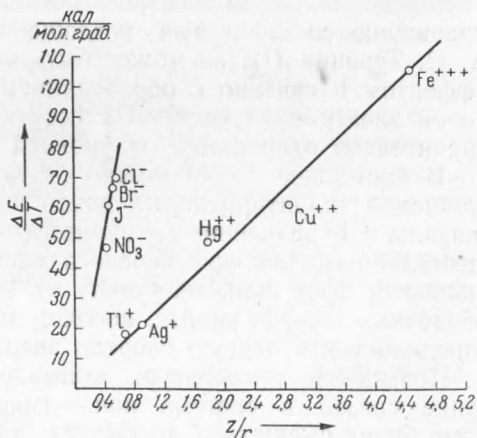


Рис. 1

позволяют приближенно определить температурный коэффициент смещения полосы поглощения гидратированного иона в ультрафиолетовой области спектра по заряду z и кристаллохимическому радиусу r .

Так как смещение полосы поглощения при увеличении температуры означает ослабление связей между ионом и диполями воды, то есть основание принять, что экспериментально определенные коэффициенты смещения полос поглощения являются непосредственным выражением энтропий гидратации.

На рис. 2 приводится зависимость температурных коэффициентов и энтропий гидратации от энтропий ионов. Данные по энтропиям ионов заимствованы из сводки (9), а энтропии гидратации взяты из работы (8). Как

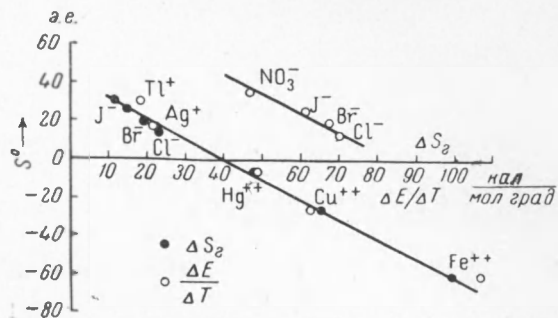


Рис. 2

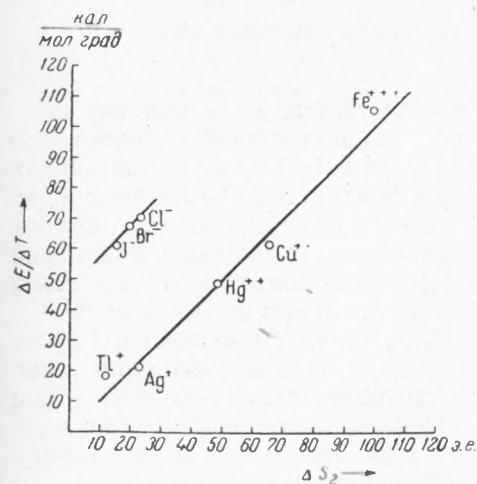


Рис. 3

видно из графика, опытные данные укладываются на две прямые. Первая из них представляет функциональную зависимость $\Delta E/\Delta T = f(S_2)$ для катионов, вторая — для анионов. Из этого рисунка непосредственно вытекает, что температурные коэффициенты смещения полос поглощения катионов идентичны энтропиям гидратации, а анионов — величины им прямо пропорциональные.

Установленная связь между температурными коэффициентами смещения полос поглощения и энтропиями гидратации нагляднее всего видна на рис. 3, на котором представлена зависимость между температурными коэффициентами и энтропиями гидратации.

Катионы и анионы образуют две параллельные линии, отстоящие друг от друга на 44 э. е. Линия катионов проходит через начало координат и при одинаковом масштабе для ΔS_2 и $\Delta E/\Delta T$ образует с осью абсцисс угол 45° .

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
26 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, 17, 1 (1937). ² S. Datta and M. M. Debb, Phil. Mag., 23, 1005 (1937). ³ G. Scheibe, Zs. Elektrochem., 34, 497 (1928). ⁴ А. Н. Зайдель, Докторская диссертация, 1944. ⁵ А. Н. Зайдель, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 111 (1941). ⁶ M. R. Trehin, C. R., 216, 558 (1943); Journ. Phys. Rad., 4, 440 (1933). ⁷ J. Darmon, C. R., 223, 663 (1946). ⁸ Е. Н. Галон, ЖФХ, 21, 1057 (1947). ⁹ Термические константы неорганических веществ, Сборн. под ред. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского, изд. АН СССР, М.—Л., 1949.