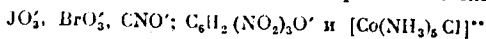


К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ И ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

Применяя ранее рассмотренные методы [1], вычислены термохимические радиусы и теплоты образования в газообразном состоянии ионов:



Используя полученные и ранее вычисленные теплоты образования газообразных ионов, вычислены теплоты гидратации: $\text{ClO}_4^-, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^+, \text{ClO}_3^-, \text{BrO}_3^-, \text{NO}_2^+, \text{HCO}_3^-, \text{CNO}^+, \text{H}_2\text{COO}^+, \text{NO}_2^+, \text{CNS}^+, \text{CN}^+, [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}$.

Показана зависимость теплоты гидратации иона от величины термохимического радиуса. Эта зависимость для анионов типа RO_4^- несколько отличается от таковой для других анионов.

Показана применимость уравнения Канустинского [2] для вычисления энтропий ионов типа RO_4^- в водном растворе.

Теплота растворения солей представлена как функция радиусов ионов, образующих данную соль. Установлены общие закономерности изменения теплот растворения в зависимости от величины радиусов ионов.

Теплота гидратации иона может быть вычислена из уравнения:

$$L = -\Delta H_s + \Delta H_g, \quad (1)$$

где L —теплота гидратации иона; $-\Delta H_s$ —теплота образования иона в водном растворе $-\Delta H_g$ —теплота его образования в газообразном состоянии.

Абсолютные значения теплот образования ионов в водном растворе в настоящее время нельзя считать твердо установленными. Относительные же значения этих величин (принимая, например, теплоту образования H^+ за нуль) определены с большой степенью точности для многих ионов [3].

Вследствие этого и абсолютные значения теплот гидратации ионов не могут считаться в достаточной степени достоверными, в то время как относительные значения для этих величин находятся довольно точно.

В связи с тем, что в последующем изложении речь будет идти лишь об изменении теплот гидратации с изменением ионных радиусов и о сумме теплот гидратации катиона и аниона, мы будем пользоваться относительными значениями теплот гидратации ионов, считая для иона калия L равной 74 ккал¹, как это принимает ряд авторов [4,5,6].

Теплоты образования газообразных ионов металлов достаточно точно могут быть вычислены из термохимических и спектроскопических данных. Теплоты образования в газообразном состоянии остальных типов ионов

¹ Принимая эту величину, мы, повидному, получаем несколько заниженные значения для теплот гидратации катионов. Теплота гидратации $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ составит в этом случае лишь 26 ккал (по уравнению Борна—Бьеррума следовало бы ожидать 55 ккал). Если принять для теплоты гидратации иона калия 96 ккал (или близкую к этому значению величину), как это делает другая группа авторов [7, 8, 9], то слишком заниженные результаты получаются для теплот гидратации анионов. Теплота гидратации ClO_4^- составит лишь 33 ккал, в то время как по уравнению Борна—Бьеррума следовало бы ожидать 70 ккал.

в большинстве случаев находятся из энергии решетки и теплот образования солей, в состав которых они входят.

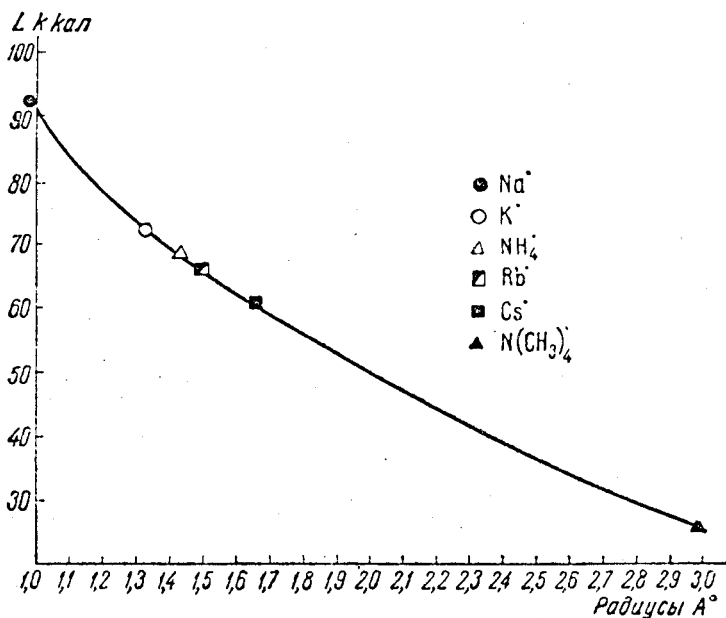
В одном из предыдущих сообщений [1] мы, пользуясь термохимическими данными, нашли радиусы и теплоты образования серии многоатомных и комплексных ионов. Применяя тот же способ дополнительно к ранее вычисленным, найдены термохимические радиусы ионов: JO'_2 , FrO'_2 , CNO' , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}'$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]'$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]''$.

При расчете энергетики иодат-, бромат- и цианат-ионов использованы данные Быховского и Россини [3]. Для расчета энергетики пикрат-иона использована теплота растворения пикриновой кислоты, пикратов щелочных и щелочноземельных металлов [10] и теплота сгорания $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ [11]. Термохимический радиус $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]'$ вычислен из теплот растворения галогенидов тетраметиламмония [12, 13], а для расчетов, связанных с энергетикой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]''$, использованы наши неопубликованные данные. Сводка полученных значений для перечисленных ионов приводится в табл. 1.

Таблица 1

Термохимические радиусы и теплоты образования некоторых ионов

Ионы	Термохимич. радиус	Теплота образования иона в ккал	Ионы	Термохимич. радиус	Теплота образования в ккал
JO'_2	1,82	80,7	CNO'	1,59	47,4
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}'$	2,23	132	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]'$	3,00	—
FrO'_2	1,91	44,5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]''$	2,36	-257



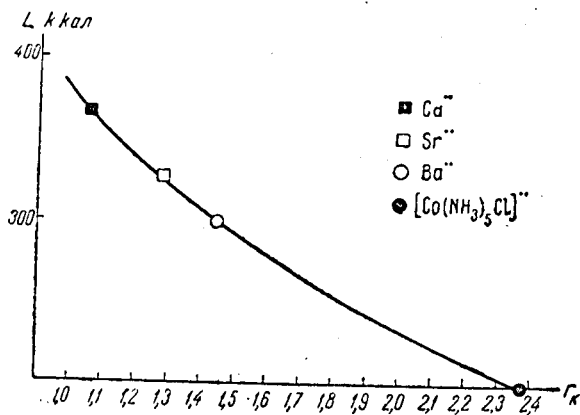
Фиг. 1. Теплоты гидратации однозарядных катионов

Теплоты гидратации катионов вычислялись нами ранее [14], теперь эти данные пополнены значениями для теплот гидратации $[N(CH_3)_4]^+$ и $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (см. табл. 2). На фиг. 1 и 2 показана зависимость теплот гидратации катионов от их радиусов. Эта зависимость может быть выражена полуэмпирическими уравнениями или, как сделано в этом сообщении, графически.

Таблица 2

Теплоты гидратации ионов

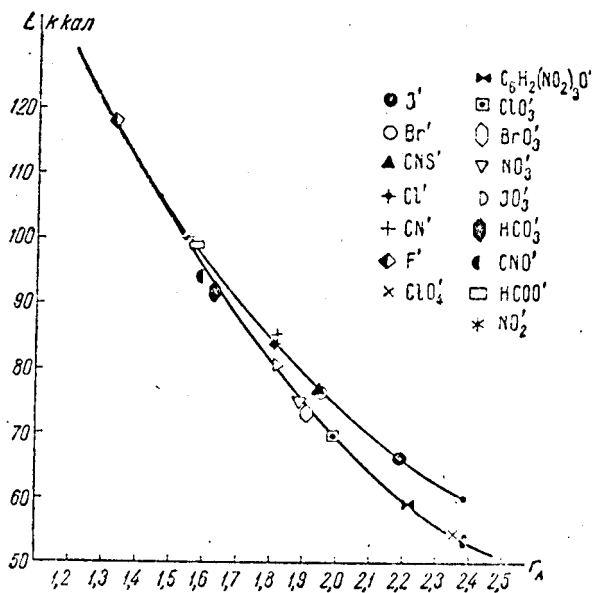
Ионы	Термохи-мич. радиус	Теплота гидратац. в ккал	Ионы	Термохи-мич. радиус	Теплота гидратац. в ккал
J^+	2,20	67	BrO_3^-	1,91	74
Br^+	1,96	77	NO_3^-	1,89	75
CNS^+	1,95	77	JO_3^-	1,82	81
CN^+	1,82	85	HCO_3^-	1,63	92
Cl^+	1,81	84	CNO^+	1,59	92
F^+	1,33	118	$HCOO^+$	1,58	99
ClO_4^-	2,36	55	NO_2^-	1,55	100
$C_6H_5(NO_2)_3O^-$	2,23	60	$N(CH_3)_4^+$	3,00	26
ClO_3^-	2,00	70	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	2,36	199



Фиг. 2. Теплоты гидратации двухзарядных катионов

Теплоты гидратации анионов вычислены для ClO_4^- , $C_6H_5(NO_2)_3O^-$, ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , CNO^- , CN^- , CNS^- , HCO_3^- (см. табл. 2). Для сравнения в этой же таблице приводятся вычисленные ранее теплоты гидратации анионов J^- , Br^- , Cl^- , F^- . На фиг. 3 показана зависимость теплот гидратации анионов от их термохимических радиусов. По изменению теплот гидратации, в зависимости от термохимического радиуса, анионы типа RO_n^- (к ним примыкает и пикрат-ион) несколько отличаются от других анионов. Это различие сказывается тем более сильно, чем больше термохимический радиус аниона.

Подобные же отличия анионов типа RO_n^- наблюдаются и при рассмотрении зависимости энтропии иона в водном растворе от термохимического



Фиг. 3. Теплоты гидратации однозарядных анионов

радиуса. Энтропия иона в водном растворе, по Капустинскому [2], выражается уравнением:

$$S = A - \frac{B}{r}, \quad (2)$$

где S — энтропия иона в растворе, r — его радиус, а A и B для данного типа ионов — постоянные величины.

Для одновалентных анионов это соотношение имеет вид:

$$S = 76 - \frac{109,2}{r}. \quad (2a)$$

Энтропия анионов типа RO_n' может быть выражена аналогичным уравнением, однако постоянная A будет иметь другое значение:

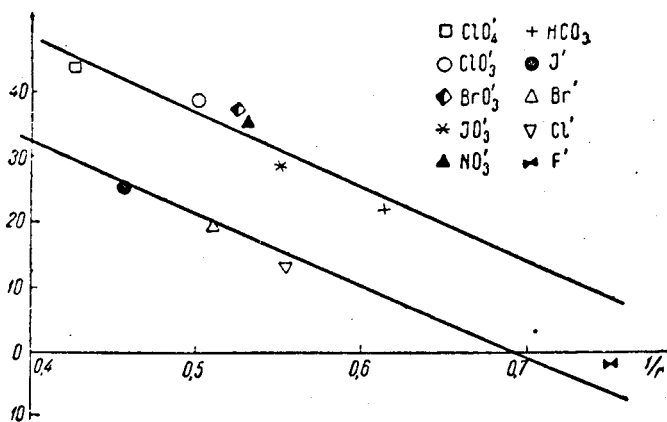
$$S = 93 - \frac{109,2}{r}. \quad (2b)$$

Зависимость энтропии одновалентных анионов в водном растворе от термохимических радиусов представлена на фиг. 4 (экспериментальные данные, взятые из сводки Латимера и сотрудников [15]).

Теплота растворения соли может быть выражена уравнением:

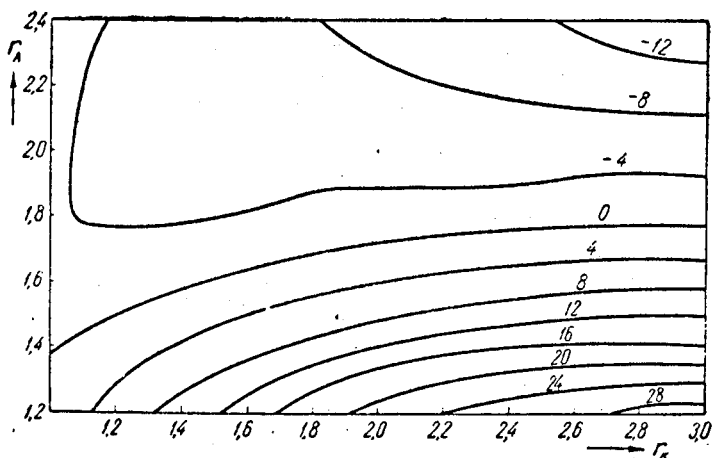
$$\lambda = L_K + L_A - U_{KA},$$

где λ — теплота растворения, L_K и L_A — теплоты гидратации ионов, а U_{KA} — энергия решетки. Энергия решетки солей с незначительной долей ковалентной связи определяется по уравнению Капустинского [16] только зарядами



Фиг. 4. Энтропии однозарядных анионов в водном растворе

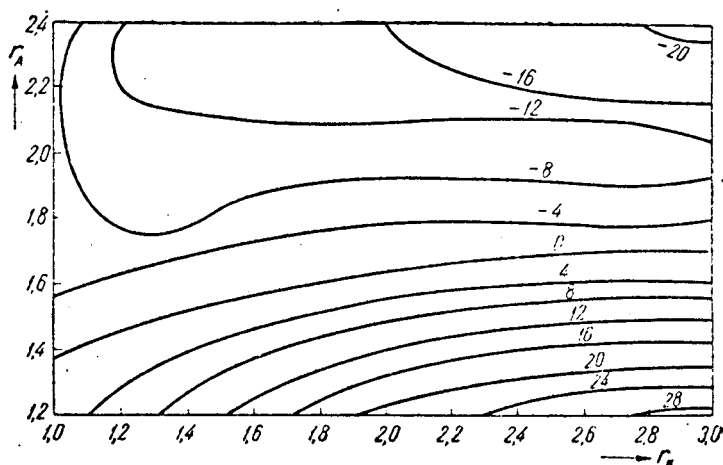
и термодинамическими радиусами ионов, образующих данную соль. Теплота гидратации ионов данного типа также однозначно определяется их зарядами и радиусами. Таким образом, и теплота растворения солей может быть выражена как функция двух переменных: радиуса катиона и радиуса аниона. Для соли данного типа с заданными радиусами ионов находится подстановкой в уравнение (3) значений L_K и L_A , найденных графической интерполяцией (см. фиг. 1, 2 и 3), и значений U_{KA} , вычисленных по уравнению Капустинского.



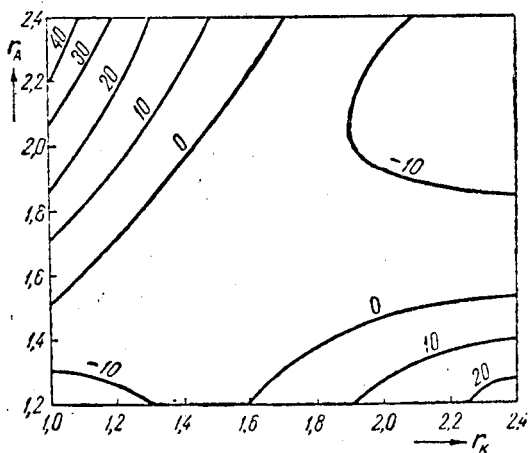
Фиг. 5. Теплоты растворения солей типа MX

Зависимость теплот растворения солей от радиусов образующих их ионов можно выразить графически при помощи соответствующих диа-

грамм (фиг. 5, 6, 7 и 8). На приведенных диаграммах отложены по оси абсцисс величины радиусов катионов в ангстремах, а по оси ординат — радиусы анионов. Верхние пределы радиусов ионов на диаграммах обусловлены максимальными найденными термохимическими радиусами, ниж-



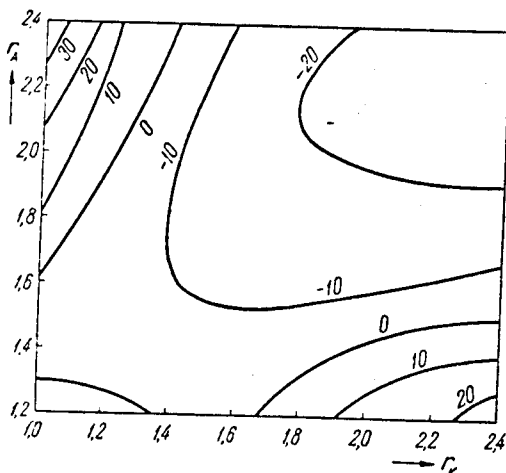
Фиг. 6. Теплоты растворения солей типа MRO_n



Фиг. 7. Теплоты растворения солей типа MX_2

ний предел обусловлен тем обстоятельством, что при помощи уравнения Капустинского точные значения энергии решетки получаются лишь при радиусах ионов, превышающих 1 Å. Теплота растворения по уравнению (3) вычислялась для 70—80 точек диаграммы, а затем точки с одинаковыми значениями соединялись линиями, проведенными для солей с одновалентными катионами через 4 ккал, а для солей с двухвалентными кати-

онами через 10 ккал. На диаграммах 5 и 7 приведены теплоты растворения для солей типа MX и MX_2 . Соли с анионами типа RO'_n в соответствии с установленными выше особенностями этих ионов выделены в отдельную группу и для них значения λ приводятся на диаграммах 6 и 8.



Фиг. 8. Теплоты растворения солей типа $\text{M}(\text{RO}_n)_2$

Анализируя полученные значения теплот растворения, можно установить ряд общих закономерностей для рассмотренных четырех типов солей.

В случае солей типа MX_2 и $\text{M}(\text{RO}_n)_2$ λ достигает максимального значения в точке с наибольшим значением радиуса катиона и наименьшим значением радиуса аниона, и наоборот (верхний левый и нижний правый углы диаграммы). Теплота растворения солей, образованных ионами с одинаковыми радиусами, достигает максимального значения при $r_K = r_A = 1,4 \text{ Å}$, уменьшаясь как при увеличении, так и при уменьшении радиусов ионов.

Теплота растворения солей типа MX и MRO_n достигает максимального значения в точке, где радиус катиона наибольший, а радиус аниона наименьший (нижний правый угол диаграммы). Минимальное значение λ достигается в точке, где радиусы обоих ионов принимают максимальное значение (верхний правый угол диаграммы). При радиусе аниона $1,8\text{--}1,9 \text{ Å}$ теплоты растворения почти не зависят от радиуса катиона. Теплоты растворения солей, образованных ионами с одинаковыми радиусами, закономерно убывают с увеличением радиусов ионов.

Выводы

1. Вычислены термохимические радиусы и теплоты образования в газообразном состоянии для ионов: JO' , BrO' , CNO' , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, O' и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (см. табл. 1).
2. Найдены теплоты гидратации ионов: ClC' , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}'$, BrO' , NO' , HCO' , CNO' , HCOO' , NO' , CNS' , CN' , $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^{+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (см. табл. 2). Показана зависимость теплоты гидратации ионов от величины термохимических радиусов.

3. Показана применимость уравнения Капустинского для вычисления энтропий ионов типа RO_3^- в водном растворе.

4. Вычислена теплота растворения солей как функция радиусов ионов, образующих данную соль, и найден ряд закономерностей в изменении этой величины в зависимости от радиусов ионов.

В заключение выражаю глубокую благодарность А. Ф. Капустинскому за ценные советы и внимание, проявленное к этой работе.

Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
11. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Изв. ОХН АН СССР, 461 (1947).
2. А. Ф. Капустинский, Acta Phys. chim. 14, 503 (1941).
3. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, The thermochemistry, New York (1936).
4. A. Voet, Trans. Far. Soc. 32, 1301 (1936).
5. W. M. Latimer, K. S. Pitzer, C. M. Slansky, J. Chem. phys. 7, 108 (1939).
6. O. Rice, Electronic structure and chem. binding, New York (1940).
7. C. D. West, J. phys. chem. 39, 493 (1935).
8. O. Klein, E. Lange, Z. Electrochem. 43, 570 (1937).
9. D. D. Eley, M. G. Evans, Trans. Far. Soc. 34, 1093 (1938).
10. Tscheltzow, C. 770 (1885).
11. P. Walden, Z. phys. Chem. 58, 479 (1907).
12. F. A. Askew, E. Bullock, H. T. Smith, R. K. Tinkler, O. Gatty, I. H. Wolfenden, J. Chem. Soc. (1936), 1938.
13. Int. crit. tables.
14. К. Б. Яцимирский, ЖОХ XVII, 169 (1947).
15. W. M. Latimer, K. S. Pitzer, W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 60, 1829 (1938).
16. А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943).