ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1948, № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНИДОВ ПРИ ПОМОЩИ УРАВНЕНИЯ КАПУСТИНСКОГО

Потенциалы ионизации лантанидов изучены недостаточно. Значения полных потенциалов ионизации ни для одного из лантанидов достоверно неизвестны. Некоторые данные имеются лишь для полного потенциала ионизации лантана, но и они вызывают сомнение (в сводке Ландольта-Бернштейна [1] приводится значение 36,05 э.-в., а в сводке Латимера [2] величина потенциала ионизации La оценивается в 37,4 э.-в.). Для остальных же лантанидов полные потенциалы ионизации вообще никем не определялись.

При помощи уравнения Капустинского [3] можно довольно точно оценить энергию решетки данного кристаллического соединения, если доля ковалентной связи в нем незначительна. Наличие данных о ионных радиусах лантанидов позволяет применить в случае окислов, галогенидов и солей кислородных кислот этих элементов уравнение Капустинского. Наличие же термохимических данных для перечисленных соединений позволяет вычислить энергию образования газообразных ионов лантанидов и отсюда оценить полные потенциалы ионизации, так как энергия образования газообразных ионов представляет собой сумму потенциала ионизации и теплоты сублимации.

Для решения этой задачи мы рассматриваем процесс:

$$M_nX_{m(c)} = nM^{+p}_{(g)} + mX^{-l}_{(g)},$$

где $MnXm_{(c)}$—твердое кристаллическое соединение, а $M^{+p}_{(g)}$ и $X^{-l}_{(g)}$ — газообразные ионы. Энергия процесса представляет собой энергию решетки соединения M_nX_m.

Обозначая через $\Delta H^\circ_м$ и ΔH°_x—теплоты образования газообразных ионов, через ΔH°_{MnXm}—теплоту образования кристаллического соединения и через U—энергию решетки, находим выражение для теплоты образования газообразного иона:

$$\Delta H^\circ_ж = \frac{1}{n}\left(\Delta H^\circ_{M_nX_m} - m\Delta H^\circ_x + U\right). \qquad (1)$$

Теплоты образования кристаллических соединений лантанидов взяты из «Термохимии» Быховского и Россини [4]; теплота образования газообразного аниона O^{--} вычислена на основании данных Капустинского, Маколкина и Кришталин [5] ($\Delta H^\circ_0 = +209{,}3$); для газообразных ионов Cl^-, OH^- и SO_4^{--} значения ΔH были вычислены нами ранее [6].

Методику расчета можно проиллюстрировать на примере La_2O_3. Теплота образования этого соединения составляет 457,0 ккал. Радиусы ионов La^{+++} и O^{--}, соответственно, равны 1,22 и 1,32 Å и отсюда по уравнению Капустинского энергия решетки La_2O_3 составляет 2930 ккал (при вычислении этой величины мы ограничиваемся тремя достоверными знаками). Подставляя эти значения в уравнение (1), находим для $La^{+++}_{(g)}$ $\Delta H^\circ = 920$ ккал. Совершенно аналогичный расчет с использованием термохимических данных для $LaCl_3$ приводит к близкому значению ΔH° (940 ккал). Отсюда получаем среднее значение $\Delta H^\circ = 930 \pm 10$ ккал.

Теплота сублимации лантана составляет 90 ккал [4] и, следовательно, полный потенциал ионизации лантана равен 840 ккал или 36,4 эл. вольт, что находится в согласии со значениями, полученными прямым путем.

Аналогичным способом найдены теплоты образования газообразных ионов Cl^{+++}, P_2^{+++}, Nd^{+++}, Sm^{+++} и Er^{+++}. Учитывая близость свойств лантанидов, мы приняли теплоту сублимации для всех этих элементов равной 90 ккал. Сводка полученных данных приведена в табл. 1.

Таблица 1

Потенциалы ионизации некоторых лантанидов

Ионы	Исходные соединения	Энергия решетки исходного соединения по ур-нию Капустинского	Теплота образования газообразного иона по ур-нию (1)	Среднее значение теплоты образования газообразн. иона	Полный потенциал ионизации в ккал	Полный потенциал ионизации в электроно-вольтах
Ce^{+++}	$CeCl_3$	1 019	— 945	— 945	855	37,1
Pr^{+++}	Pr_2O_3	2 995	— 960	— 957	867	37,7
	$PrCl_3$	1 022	— 954			
Nd^{+++}	Nd_2O_3	3 000	— 970	— 970	880	38,2
	$NdCl_3$	1 030	— 970			
	$Nd_2(SO_4)_3$	2 240	— 980			
Sm^{+++}	Sm_2O_3	3 015	— 960	— 970	880	38,2
	$SmCl_3$	1 035	— 980			
Er^{+++}	$Er(OH)_3$	1 215	—1 010	—1 020	920	40,0

Анализируя полученные цифры, можно совершенно отчетливо заметить закономерное увеличение потенциала ионизации в ряду лантанидов.

Таблица 2

Последовательные потенциалы ионизации лантанидов в электроно-вольтах

Элемент	Потенциалы ионизации		
	1-го электрона	2-го электрона	3-го электрона
La	5,6	11,4	19,4
Ce	6,54	14,8	15,8
Sm	6,55	11,4	20,2

Известный интерес представляет сопоставление потенциалов ионизации по отдельным ступеням для лантана, церия и самария (данные для остальных лантанидов, к сожалению, отсутствуют), приведенное нами в табл. 2. Особое положение среди этих трех элементов занимает церий, отличаясь высоким значением потенциала ионизации второго электрона и сравнительно низким значением потенциала ионизации третьего электрона.

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

Ивановский химико-технологический институт

Поступило 5.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. III Egbd. (1935).
2. W. Latimer, Oxydation Potentials, N. Y. (1938).
3. А. Ф. Капустинский, ЖОХ **13**, 497 (1943).
4. F. Bichowsky, F. Rossini, Thermochemistry, N. Y. (1936).
5. А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин, Л. И. Кришталин, ЖФХ **21**, 125 (1947).
6. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН 461 (1947).