СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ СОЛЬВАТАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ И ПРИБЛИЖЕННОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ

К. П. Мищенко

Еще в 1887 г. Д. И. Менделеев основывал свои взгляды на растворы на представлении о взаимодействиях между растворенным веществом и растворителем. В 1891 г. И. А. Каблуков в своей диссертации «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии» впервые говорил о сольватации ионов в том смысле, в каком мы принимаем этот термин сейчас.

Фаянс (1) связал наблюдаемую на опыте теплоту растворения электролита при бесконечном разведении с энергией решетки растворяемой соли и с теплотами сольватации соответствующих ионов. Сводку огромного фактического материала, подтверждающего реальность ионной сольватации, а также обзор попыток вычисления энергии сольватации ионов можно найти в статьях [2—9] и др.

В широком смысле под «сольватацией» следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе. В водных растворах доминирующую роль в случае некоторых однозарядных ионов безусловно играет электростатическое притяжение между ионом и диполем растворителя, вполне удовлетворительно, как будет показано ниже, выражающееся простыми формулами электростатики. Однако одновременно должна происходить деформация диполя и иона, различная для различных ионов и растворителей. Несомненно приходится считаться также и с дисперсионным эффектом. Этот эффект в растворах, содержащих ионы типа JO_3^- или большие органические ионы, повидимому, может даже приводить к ассоциации анионов [10]. Оценка этих взаимодействий пока возможна только в качественной, сугубо ориентировочной форме. Очень сложной и трудно учитываемой является и доля энергетического эффекта, связанная с изменением структуры растворителя под влиянием ионов. Н. К. Воскресенская [11], а также К. П. Мищенко и Ю. Я. Каганович [12] показали, что в ряде случаев, в особенности при изменении свойств растворов с температурой, этот фактор играет существенную, а иногда и ведущую роль.

Современная количественная трактовка явлений сольватации возможна с термодинамической и в простейших случаях с чисто электростатической точек зрения. Термодинамическое рассмотрение процесса сольватации подробно проведено в работе Ланге и К. П. Мищенко [13]. Содержание этой работы кратко изложено в обзоре [9]. Энергии сольватации, получаемые из термохимических данных, по терминологии Ланге и К. П. Мищенко называются «химическими».

Для оценки результатов любого теоретического расчета энергий сольватации необходимо иметь достаточно надежный ряд теплот или энергий сольватации отдельных ионов, опирающийся на экспериментальные данные. К сожалению, имеющиеся данные не подвергались критическому пересмотру с 1933 г., когда Бернал и Фоулер [14] построили для некоторых ионов ряд, основанный отчасти на устаревших, отчасти на недостаточно требовательно отобранных термохимических величинах и на допущении равенства теплот сольватации ионов K^+ и F^-. Как будет показано ниже,

последнее допущение безусловно неверно. Все последующие авторы использовали этот ряд. Единственным исключением пока являются многочисленные работы К. Б. Яцимирского [23], в которых использована система разделения теплот гидратации между отдельными ионами, предложенная нами в 1947 г. [52] и подробно обосновываемая в этой статье. Задачей нашей работы является, во-первых, критический отбор опытных данных по теплотам растворения и энергиям решеток электролитов и вычисление наиболее вероятных значений химических теплот сольватации этих электролитов; во-вторых, введение и обоснование наиболее оправданного метода разделения этих теплот между отдельными ионами; наконец, в этой работе вводятся некоторые простейшие представления о строении сольватных оболочек ионов и показывается, что при помощи очень простых расчетов, основанных на немногих допущениях, можно получить совпадение с опытом лучшее, чем у ряда авторов, пользовавшихся весьма сложными представлениями и методами расчета.

Наиболее надежные значения химических теплот сольватации электролитов

В табл. 1 приведены критически отобранные значения энергий решеток ряда солей, а также теплоты растворения этих электролитов при бесконечном или достаточно большом разведении. Некоторые из последних являются результатом новых измерений автора и его сотрудников.

Наиболее надежны термохимические данные для галоидных солей щелочных металлов. Значительно меньше точность данных для остальных солей. Это объясняется в первую очередь недостаточной достоверностью энергий решеток, а для некоторых солей и отсутствием измерений теплот растворения в зоне очень больших разведений. Так как первая теплота растворения ΔH_0 является разностью двух величин $U_{\text{реш.}}$ и химической теплоты сольватации аниона и катиона $\Delta H_h^{\pm}$, достигающих значений в сотни б. калорий, а сама имеет порядок в несколько ккал., редко достигая нескольких десятков ккал., то главным виновником ошибок в значениях $\Delta H_h^{\pm}$ является энергия решетки $U_{\text{реш.}}$. В то время как при измерениях ΔH_0 мы в современных условиях можем считаться с ошибками порядка от 0,1 до 0,5% (в худшем случае), энергии решеток, к сожалению, содержат ошибки порядка 1,5—2% и больше. В случае нитратов, и особенно сульфатов, эти ошибки, несомненно, значительно больше.

Кроме того, сама величина $U_{\text{реш.}}$ термодинамически при 25° не является строго определенной: в термохимический цикл, применяемый для ее вычисления, входит ряд эффектов, причем некоторые из них — теплота растворения, теплота сублимации — являются изменениями энтальпии, другие же (энергия ионизации и сродство к электрону) — изменениями свободной энергии. Поэтому $U_{\text{реш.}}$, строго говоря, представляет собой нечто «промежуточное» между изменением энтальпии и изменением свободной энергии, что накладывает подобную же неопределенность и на вычисляемую химическую теплоту сольватации $\Delta H_h^{\pm}$. На это обстоятельство мы обращали внимание давно, а в последнее время ту же мысль высказал В. А. Плесков [8]. Во всяком случае приведенные в табл. 1 значения $\Delta H_h^{\pm}$ несомненно могут для многих электролитов содержать ошибки более 2%. Для галоидных солей щелочных металлов среднюю ошибку можно оценить в 1—2%. Отдельные замечания сделаны в примечаниях к таблице.

Энергии решеток мы частично заимствовали из сводки А. Ф. Капустинского [15]; частично критически отобрали более старые данные. Для некоторых солей энергии решеток вычислены нами на основании термохимических данных, опубликованных К. Б. Яцимирским [16] и А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским [17]. Вграе 6 табл. 1 для сопоставления мы приводим ранее принимавшиеся значения (Бернал и Фовлер). Мы

Таблица 1

Наиболее надежные в 1952 г. энергии решеток солей, теплоты растворения при больших или бесконечных разведениях и найденные из них $\Delta H_h^{\pm}$. Для сравнения даны $\Delta H_h^{\pm}$ Бернала и Фоулера (1933)

Соль	Энергия решетки $U_{реш.}$ ккал/моль	Теплота растворения ΔH_m ккал/моль	N молей H_2O на моль соли	Химические теплоты сольватации $-\Delta H_h^{\pm}$ Автор	Химические теплоты сольватации $-\Delta H_h^{\pm}$ Б. и Ф.	Различие в % Б. и Ф. и М.
LiF	238,9 (К.)	+ 1,04	∞	238	233	— 2,1
LiCl	192,1 (К.)	— 8,76	∞	201	201	0,0
LiBr	181,9 (К.)	—11,72	∞	194	193	— 0,5
LiJ	169,5 (К.)	—14,76	∞	184	183	— 0,5
NaF	213,8 (К.)	+ 0,6	∞	213	211	— 0,9
NaCl	179,2 (К.)	+ 1,16	∞	178	179	+ 0,6
NaBr	170,5 (К.)	+ 0,2	∞	170	171	+ 0,6
NaJ	159,6 (К.)	— 1,3	∞	161	161	0,0
KF	189,2 (К.)	— 4,24	∞	193	191	— 1,0
KCl	163,2 (К.)	+ 4,29 (М.)	∞	159	159	0,0
KBr	156,6 (К.)	+ 4,91	∞	152	151	— 0,7
KJ	147,8 (К.)	+ 4,98	∞	143	141	— 1,4
RbF	180,6 (К.)	— 5,80	∞	186	184	— 1,1
RbCl	157,7 (К.)	+ 4,5	∞	153	152	— 0,7
RbBr	151,3 (К.)	+ 5,96	∞	145	144	— 0,7
RbJ	143,0 (К.)	+ 6,5	∞	137	134	— 2,2
CsF	171,6 (К.)	— 8,37	∞	180	177	— 1,7
CsCl	147,7 (К.)	+ 4,75	∞	143	145	+ 1,3
CsBr	142,3 (К.)	+ 6,73	∞	136	137	+ 0,7
CsJ	134,9 (К.)	+ 8,25	∞	127	127	0,0
NH_4Cl	161,6 (Б.)	+ 3,53 (М. и П.)	∞	158	(152)	— 3,8
NH_4Br	154,0 (Б.)	+ 4,45 (18°)	200	150	(144)	— 4,0
NH_4J	145,5 (Б.)	+ 3,56 (18°)	200	142	(134)	— 5,7
AgCl	205 (Г. и Г.)	+15,98 (Л. и Ф.)	∞	189	227	+16,5
AgJ	199 (Г. и Г.)	+26,71 (Л. и Ш.)	∞	172	209	+18,0
TlCl	170 (Мей.)	+10,66 (20°)	15000	159	172	+ 8,1
$NaNO_3$	176 (Я.)	+ 5,08 (18°)	6400	171	—	—
KNO_3	159 (Я.)	+ 8,38	∞	151	—	—
$RbNO_3$	152 (Я.)	+ 9,04 (18°)	6400	143	—	—
$CsNO_3$	146 (Я.)	+ 9,90 (18°)	6400	136	—	—
K_2SO_4	407 (Я.)	+ 5,68 (М. и Пр.)	∞	401	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	394 (Я.)	+ 2,75 (18°)	∞	391	—	—
NaCNS	172 (Я.)	+ 1,65	200	170	—	—
KCNS	157 (Я.)	+ 5,79	200	151	—	—
$KMnO_4$	140 (Я. и Б.)	+10,62 (20°)	3900	129	—	—
HCOOK	174 (Я. и Б.)	+ 0,66 (18°)	320	173	—	—
$KClO_4$	142 (Я. и Б.)	+12,11 (18°)	1800	130	—	—
NaOH	205 (Я. и Б.)	—10,18 (18°)	∞	215	—	
KOH	182 (Я. и Б.)	—12,91 (18°)	∞	195		
$MgCl_2$	597 (Г. и Г.)	—38,29 (М. и К.)	∞	635	620	—2,4
$MgBr_2$	567 (Г. и Г.)	—43,67 (18°)	∞	611	604	—1,1
MgJ_2	540 (Г. и Г.)	—50,17 (18°)	∞	590	584	—1,0
$CaCl_2$	513 (Г. и Г.)	—19,52 (М. и К.)	∞	533	540	+1,3
$CaBr_2$	484 (Г. и Г.)	—24,86 (18°)	∞	509	524	+2,95
CaJ_2	459 (Г. и Г.)	—28,00 (18°)	∞	487	504	+3,5
$Ca(NO_3)_2$	517 (Г. и Г.)	— 4,08 (18°)	∞	521	—	—
$CaSO_4$	614 (Г. и Г.)	— 5,14 (18°)	∞	619	—	—
$Sr(NO_3)_2$	487 (Г. и Г.)	+ 4,78 (18°)	∞	482	—	—
$SrSO_4$	581 (Г. и Г.)	— 0,5 (18°)	∞	582	—	—
$BaCl_2$	452 (Г. и Г.)	— 3,17 (Ш.)	∞	455	476	+4,4
$Ba(NO_3)_2$	466 (Г. и Г.)	+10,16 (18°)	∞	456	—	—

Таблица 1 (продолжение)

Соль	Энергия решетки $U_{реш.}$ ккал/моль	Теплота растворения ΔH_m ккал/моль	N молей H_2O на моль соли	Химические теплоты сольватации $-\Delta H_h^+$ Автор	Химические теплоты сольватации $-\Delta H_h^+$ Б. и Ф.	Различие в % Б. и Ф. и М.
$BaSO_4$	559 (Г. и Г.)	+ 5,24 (18°)	∞	554	—	—
$Ba(ClO_4)_2$	415 (Г. и Г.)	+ 2,84 (18°)	∞	412	—	—
$ZnCl_2$	676 (Г. и Г.)	—16,6 (18°)	4000	693	658	— 4,9
$CdCl_2$	635 (Г. и Г.)	— 3,09 (18°)	400	638	592	— 7,2
$CdBr_2$	617 (Г. и Г.)	— 0,44 (18°)	400	617	576	— 6.6
CdJ_2	601 (Г. и Г.)	+ 0,98 (18°)	400	602	556	— 7,6
	475 (К.)	+ 0,98 (18°)	400	476	556	+16,8

Примечание. К.—Капустинский [15]; М. и Пр.—Мищенко и Пронина [37]; М. и П.—Мищенко и Пономарева (публикуется впервые); М. и К.—Мищенко и Курлянкин (публикуется впервые); Б.—Блейк [22]; Г. и Г.—Гримм и Герцфельд [29]; Я.—Яцимирский [23]; Я. и Б.—вычислено из сочетания данных Яцимирского [23] и сводки Брицке и Капустинского [28]; Б. и К.—сводка Брицке и Капустинского [28]; Л. и Ф.—Ланге и Фуосс [31]; Л. и Ш.—Ланге и Шибата [32]; Мей.—Мейер [30]; Ш.—Шварц [35]. В остальных случаях взяты наиболее надежные данные из справочников.

видим, что для солей 1—2-валентных электролитов различия не велики и не имеют принципиального значения. Для 1—2- и 2—2-валентных электролитов разница иногда существенна, так как старые расчеты были основаны на мало надежных данных. Еще раз подчеркиваю, что и в настоящее время мы придаем $\Delta H_h^{\pm}$ для этих солей значение только приближенных данных и в дальнейших теоретических рассуждениях предпочитаем опираться главным образом на галоидные соли щелочных металлов, для которых также и известная формула А.Ф. Капустинского для энергий решеток [15] дает хорошие результаты, совпадающие с опытом.

Разделение теплот сольватации электролитов на величины, относящиеся к отдельным ионам

Лежащие в основе разделения допущения. Разделение экспериментально найденных химических теплот сольватации между ионами соответствующего электролита в принципе возможно только при условии принятия какого-либо допущения, более или менее прочно опирающегося на теоретические основания.

В первом приближении можно было бы предположить, что катионы и анионы с равными радиусами должны быть приближенно одинаково связаны с диполями растворителя. Однако более глубокое обсуждение вопроса приводит к необходимости учета асимметричности строения диполя воды. Как известно, еще Фаянс [1] высказал мысль о несимметрическом расположении диполя в молекуле воды. Эту мысль развили, в частности, ван-Аркель [18], Ланге и К. П. Мищенко [13] и использовали Бернал и Фоулер [14]. Можно считать достоверным, что положительный полюс диполя воды лежит ближе к периферии частицы, чем отрицательный. Поэтому при сольватации центр диполя воды может ближе подойти к центру отрицательного иона, чем к центру положительного. Иначе говоря, при одинаковом радиусе аниона и катиона энергия (и теплота) сольватации аниона должна быть несколько больше. Ван-Аркель оценивает эту асимметрию в 0,12Å [18]. Наши дальнейшие рассуждения и выводы заставляют считать, что она, повидимому, вдвое больше этой величины. На то, что

она, во всяком случае, больше 0,12 Å, между прочим, указывал еще Фаянс [1].

Ланге и К. П. Мищенко [13] в 1930 г. предложили в основу разделения ионных теплот сольватации положить допущение приближенного равенства химических теплот сольватации ионов цезия и иода: $\Delta H_h^{Cs^+} \approx \approx \Delta H_h^{J^-}$. На этом допущении, подкрепленном рядом новых аргументов, основано и наше разделение $\Delta H_h^{\pm}$ в этой работе.

Бернал и Фоулер [14] опираются на допущение, что $\Delta H_h^{K^+} \approx \Delta H_h^{F^-}$, так как радиусы газообразных ионов K^+ и F^- соответственно оба равны ~1,33 Å. Учитывая качественно асимметрию диполя воды, они приписывают $\Delta H_h^{K^+}$ значение —94 ккал и $\Delta H_h^{F^-}$ — значение —97 ккал. В нашем допущении, напротив, взяты два иона с неодинаковыми радиусами ($r_{Cs^+} = 1{,}670$ Å; $r_{J^-} = 2{,}18$ Å) и асимметрия диполя учтена в том смысле, что она компенсирует это неравенство радиусов и приводит к одинаковым теплотам сольватации.

В табл. 2 приводятся теплоты сольватации отдельных ионов щелочных металлов и галогенов, найденные из данных табл. 1, на основе сделанного

Таблица 2

Химические теплоты сольватации отдельных ионов щелочных металлов и галогенов в воде при 25° по данным автора и сравнение их с данными Бернала и Фоулера [14]

Ион	Радиус иона * r_i в Å	Мищенко $-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион	Бернал и Фоулер $-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион
Li^+	0,69	121	136 (137)
Na^+	0,965	98	114 (114)
K^+	1,33	80	94 (95)
Rb^+	1,485	74	87 (88)
Cs^+	1,670	63	80 (79)
F^-	1,345	113	97 (98)
Cl^-	1,86	79	65 (64)
Br^-	1,955	72	57 (57)
J^-	2,18	63	47 (48)

* Радиусы ионов взяты средние из данных Паулинга и Гольдшмидта, так как нет особых оснований отдать предпочтение тем или другим.

нами допущения. Рядом для сравнения показаны приводимые в [14] значения, причем в скобках для большей объективности даны, кроме того, значения, основанные на допущении [14], но исправленные по более новым термохимическим данным нашей табл. 1. Данные для других ионов приводятся и анализируются ниже в табл. 7, так как они безусловно менее надежны.

В следующем параграфе мы ставим своей целью доказать, что наш ряд является более вероятным.

Аргументы в пользу предлагаемого автором ряда теплот сольватации отдельных ионов. Для удобства мы приводим обоснования своего ряда в форме отдельных пунктов.

1. В основу ряда Бернала и Фоулера положены термохимические данные для фтористого калия, что рисковано, так как для фторидов все термохимические величины известны со значительно меньшей точностью, чем для остальных галоидных солей щелочных металлов. Иодистый же цезий изучен достаточно хорошо.

2. Как будет видно ниже, асимметрия диполя воды имеет значение около 0,25 Å. Выбранные Берналом и Фоулером значения $\Delta H_h^{K^+}$ и $\Delta H_h^{F^-}$ заставляют считать ее даже меньше 0,12 Å. В нашем же ряду все различия между ΔH_h^+ и ΔH_h^- при близких значениях радиусов ионов вполне удовлетворительно укладываются в указанные рамки асимметрии.

3. Ван-Аркель ([18], стр. 170) проводит разделение теплоты сольватации KF, опираясь на модель молекулы воды. Найденное им таким путем значение $-\Delta H_h^{F^-} = 112$ ккал практически совпадает с нашим опытным (113 ккал). Таким образом, вызванная асимметрией разница между $-\Delta H_h^{F^-}$ и $-\Delta H_h^{K^+}$ достигает 33 ккал, а не в 10 раз меньшей величины 3 ккал, как это получается у Бернала и Фоулера.

4. Резким возражением против принятия по Берналу и Фоулеру $\Delta H_h^{K^+} \approx \Delta H_h^{F^-}$ является тот факт, что в кристаллогидратах KF практически вся вода связана с ионом F^-, а не равномерно распределена между K^+ и F^-. Этот факт находится в полном соответствии и с развиваемыми нами ниже представлениями о специфичности сольватации иона F^-, а также с доказанными нами явлениями перераспределения сольватной воды в пользу более гидрофильного иона в концентрированных растворах [12, 19].

5. Фаянс [20] показал, главным образом, на обширном материале по изучению кажущихся ионных объемов, что все свойства иона Cl^- в водных растворах очень близки к свойствам иона NH_4^+. В пользу этого говорят и результаты расчетов неидеальной части парциальных молярных энтропий отдельных ионов, произведенные Франком и Робинсоном [21]. Фаянс производит разделение кажущихся ионных объемов на основе допущения равенства $\Phi_0^{Cl^-} \approx \Phi_0^{NH_4^+}$. Равенство кажущихся ионных объемов можно поставить в связь с равенством эффективных ионных радиусов в растворе и ввести добавочное, независимое от предыдущих допущение $-\Delta H_h^{Cl^-} \approx \Delta H_h^{NH_4^+}$. Воспользовавшись, далее, наиболее надежным значением энергии решетки для NH_4Cl, приводимым Блеком [22], и определенной в нашей лаборатории А. М. Пономаревой первой интегральной теплотой растворения NH_4Cl, равной +3,53 ккал/моль, мы получаем для $-\Delta H_h^+$ значение 162—4 = 158 ккал. Деля его пополам, получаем для $-\Delta H_h^{Cl^-}$ значение 79 ккал, точно отвечающее приведенной в нашем ряду и основанной на совершенно ином допущении величине.

6. Аналогичный расчет для NH_4Br с принятым на основании п. 5 значением $-\Delta H_h^{NH_4^+} = 79$ ккал дает для $-\Delta H_h^{Br^-}$ значение 71 ккал, что отличается от принятой нами величины на 1 ккал. Энергия решетки [22] для NH_4Br равна 154 ккал; теплота растворения +4,4 ккал.

7. Такой же расчет для NH_4J с энергией решетки 145,5 ккал [22] и теплотой растворения = + 3,55 ккал дает для $-\Delta H_h^{J^-}$ значение 63 ккал, опять точно совпадающее с нашим.

8. В монографии ван-Аркеля [18] на стр. 169 приводится ряд теплот сольватации, рассчитанный Фаянсом (1932) с учетом асимметрии диполя воды. В этом ряду опять-таки $-\Delta H_h^{J^-} = 63$ ккал.

9. Только в нашем ряду получается, а не допускается, равенство $\Delta H_h^{K^+} = \Delta H_h^{Cl^-}$, что можно поставить в известную связь с близостью подвижностей ионов K^+ и Cl^- в водных растворах.

10. Во всех своих последних работах К. Б. Яцимирский [23] с успехом пользуется предложенным нами значением $-\Delta H_h^{K^+} = 80$ ккал/г-ион в качестве основы для получения индивидуальных теплот гидратации отдельных ионов. Именно при выборе нашей основы им получены закономерные результаты для рядов простых и комплексных ионов.

11. В пользу нашего ряда, наконец, говорит удовлетворительное совпадение с ним результатов теоретических расчетов, приводимых в следующих параграфах.

Каждый из приведенных аргументов в отдельности, разумеется, не может считаться вполне убедительным. Но вся их сумма, как нам кажется, достаточно веско подкрепляет выбранную нами предпосылку и полученный при ее помощи ряд индивидуальных теплот сольватации ионов.

Поэтому при дальнейших расчетах и рассуждениях мы будем основываться на значениях этого ряда.

Асимметрия диполя воды. Для всех дальнейших рассуждений и вычислений нам необходимо установить определенное значение асимметрии диполя воды. Для этого естественно, не вводя никаких новых предпосылок, опереться на уже сделанное выше для разделения $\Delta H_h^{\pm}$ между отдельными ионами допущение $-\Delta H_h^{Cs^+} \approx -\Delta H_h^{J^-}$.

Исходя из такого допущения, аргументированного рядом фактов в предыдущем параграфе, мы можем написать, считая, что для избранной пары расстояния между центрами иона и диполя равны

$$r_{Cs^+} + r_w + \beta \approx r_{J^-} + r_w - \beta, \qquad (1)$$

где r_w — радиус молекулы воды, а β — расстояние от центра диполя до центра молекулы воды.

По соображениям, развиваемым ниже, для воды в сольватных оболочках Cs^+ и J^- мы принимаем $r_w = 1{,}93$ Å, т. е. радиус молекулы в ж и д к о й воде. Тогда: $1{,}67 + 1{,}93 + \beta = 2{,}18 + 1{,}93 - \beta$ и, следовательно, $\beta = 0{,}25$ Å.

Мы видим, что β вдвое превышает значение, принятое в [18], что совпадает с качественными предположениями, высказанными ранее [1].

Можно возразить, что равенство (1) ненадежно, так как доли входящих в $\Delta H_h^{\ddagger}$ эффектов, не зависящих от асимметрии (дисперсионный эффект и поляризация молекул воды вне первого слоя), могут быть у Cs^+ и J^- различными. Однако при подробном расчете энергий сольватации ионов нами показано, что именно в случае этой пары ионов указанные эффекты наиболее близки.

Укажем также, что если воспользоваться приводимой в работе [14] моделью молекулы воды, то при помощи сравнительно простого расчета можно получить значение $\beta \approx 0{,}22$ Å, что весьма близко к нашему результату.

Приближенные элетростатические вычисления

Основываясь на том,что в случае водных растворов доминирующая роль должна принадлежать изменению энергии, связанному с чисто кулоновским взаимодействием «ион-диполь», мы пытались вычислить химические энергии сольватации упрощенным путем. Так как при этом получились неожиданно удовлетворительные результаты и так как рассмотрение привело к некоторым соображениям о природе сольватации отдельных ионов, мы решили опубликовать и этот упрощенный путь расчета, тем более что некоторые, вытекающие из него соображения помогли нам в проведении более строгого анализа. Необходимо отметить, что предлагаемый здесь упрощенный путь оказался совершенно не пригодным для растворов тех же ионов в метиловом и этиловом спиртах, в чем резко выявилась специфика неводных растворов.

В отличие от большинства предшественников, в наших рассуждениях и вычислениях мы везде, где это возможно, пытались учитывать индивидуальность как отдельных ионов, так и растворителя.

Координационные числа ионной сольватации. Координационным числом данной частицы называют число ближайших соседних частиц, отвечающее термодинамически наиболее выгодной (устойчивой) структуре, т. е. минимуму свободной энергии. В нашем случае речь идет о числе диполей воды, сгруппированных около данного иона в водном растворе в первом, ближайшем к иону слое сольватной оболочки. Для одновалентных ионов мы в дальнейших рассуждениях делаем допущение, что практически вся химическая энергия (теплота) сольватации связана с взаимодействиями ион-диполя воды в этом первом слое. В пользу этого говорят некоторые энергетические соображения (см., например, [18], стр. 171) и, особенно убедительно, данные Стюарта [24] по изучению рассеяния рентгеновских лучей в растворах солей. Ниже мы увидим, что наши опытные результаты и расчеты в случае воды подтверждают обоснованность подобного допущения, в особенности для ионов с достаточно большим радиусом (исключением является, например, Li^+).

Координационные числа, как известно, зависят от относительных размеров центральной частицы и окружающих ее частиц. Пределы устойчивости различных координационных чисел были вычислены Магнусом и могут быть найдены в любом учебнике по кристаллографии. Для определения наиболее вероятных координационных чисел ионов галоидных солей щелочных металлов нами были взяты отношения радиусов газовых ионов к радиусу молекулы воды r_i/r_w. Для радиусов ионов мы во всей работе пользуемся средними значениями из данных авторов [25] и [26], так как не можем найти оснований, чтобы отдать предпочтение тем или другим из них. Эти средние радиусы мы будем обозначать в дальнейшем через r_i. Они приведены в табл. 3.

Таблица 3

Координационные числа ионной сольватации, вытекающие из отношений радиусов газовых ионов к радиусу жидкой и «ледяной» воды

Ион	r_i в Å	$\frac{r_i}{1{,}93}$	$n_{1,93}$	$\frac{r_i}{1{,}38}$	$n_{1,38}$
Li^+	0,69	0,36	~ 4	0,50	~ 6
Na^+	0,965	0,50	~ 6	0,70	~ 6—8
K^+	1,33	0,69	~ 8	0,96	~ 8
Rb^+	1,485	0,77	~ 8	1,07	> 8
Cs^+	1,67	0,86	~ 8	1,21	> 8
F^-	1,345	0,69	~ 6	0,97	~ 8
Cl^-	1,86	0,96	~ 8	1,35	> 8
Br^-	1,955	1,00	~ 8	1,41	> 8
J^-	2,18	1,13	~ 8	1,59	> 8

Возникает вопрос — какой радиус следует приписать молекуле воды? Бернал и Фоулер [14], а вслед за ними ряд других авторов, во всех случаях пользуются $r_w = 1{,}38$ Å, т. е. радиусом молекулы льда, основываясь на представлении о «вмерзании» молекул воды в сольватную оболочку. Как будет видно ниже, такое «вмерзание» с некоторым основанием можно допустить только в случае ионов Li^+, F^- и, до некоторой степени, Na^+. Во всех остальных случаях щелочных и галоидных ионов мы, повидимому, имеем дело с мало измененными молекулами жидкой воды, имеющими эффективный радиус, близкий к 1,93 Å.

Эффективный радиус молекулы воды, равный 1,93 Å, получен нами из следующих рассуждений: зная плотность г-моля воды при 25°, можно найти эффективный объем, присущий одной молекуле H_2O в жидкой фазе.

Равная статистическая вероятность направлений смещения колеблющейся молекулы воды позволяет допустить сферическую форму этого эффективного объема. Вычисление радиуса этой сферы приводит к $r_w = 1{,}93$ Å. Разумеется, такой расчет по существу нельзя считать теоретически обоснованным. Однако, как будет видно ниже, этот радиус оказался единственным эмпирически оправданным.

Разумный ряд координационных чисел мы получаем только при использовании этого радиуса, который пока может быть обоснован только эмпирически. В табл. 3 приводятся отношения $\frac{r_i}{1{,}93}$ и $\frac{r_i}{1{,}38}$ и вытекающие из них координационные числа ($n_{1{,}93}$ и $n_{1{,}38}$).

Из таблицы видно, что ряд с $r_w = 1{,}38$ Å не выдерживает критики. Ряд же с $r_w = 1{,}93$ Å, напротив, весьма логичен, и в основном отвечает поведению тех же ионов в кристаллических решетках солей. Для иона K^+ значение n получается между 6 и 8. Из соображений, развиваемых ниже, мы приписываем ему координационное число 8. Таким образом, для дальнейшего мы принимаем следующие координационные числа ионов в сольватных оболочках в разбавленном водном растворе:

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
n	4	6	8	8	8
Ион	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	
n	6	8	8	8	

В этом мы резко расходимся с Берналом и Фоулером [14], которые на основании весьма, с нашей точки зрения, нетвердых и тенденциозных соображений приписывают всем одновалентным ионам координационное число 4, тем самым стирая их индивидуальность. Их рассуждения основаны на весьма условном вычислении максимумов потенциальной энергии. При этом, получив, например, для Li^+ значение $n = 6$, они в примечании указывают сами, что кристаллографические и термохимические данные заставляют предполагать, что $n = 4$.

В качестве предварительного аргумента в пользу наших координационных чисел можно привести также один из результатов исследования Н. М. Барон, выполненного в моей лаборатории [27]. При изучении высаливания спирта бромистым натрием из водно-метанольных растворов было обнаружено, что в 29 и в 50% растворах спирта понижение его активности, т. е. вступление его в сольватные оболочки, начинается тогда, когда число молекул воды на моль NaBr становится меньше 14, т. е. меньше суммы наших координационных чисел для Na^+ и Br^-. Повидимому, совпадение с опытом ряда выводов, сделанных автором на основе введенного им понятия «граница полной сольватации», опирающегося на эти же координационные числа, также подтверждает их реальность (см. [12] и [19]).

Вычисление теплоты взаимодействия иона с одной молекулой воды

Относя, в первом приближении, всю химическую энергию (теплоту) сольватации к одному, ближайшему к иону слою молекул воды, мы можем приведенные в табл. 2 теплоты сольватации отдельных ионов разделить на соответствующие координационные числа. Полученные значения,

которые мы будем обозначать Δh_h, будут иметь смысл химических теплот взаимодействия данного иона с одной молекулой воды.

В основе такого рассуждения лежит предположение, что все координированные в первом слое молекулы воды закреплены одинаково прочно. Такое допущение вполне резонно. При этом, разумеется, очевидно, что последовательное удаление их из сферы действия иона было бы сопряжено с различной затратой энергии.

В табл. 4 приводятся рассчитанные таким путем теплоты в ккал/г-ион.

Таблица 4

Химические теплоты взаимодействия одной молекулы воды в сольватной оболочке с ионом (в ккал/г-ион). Получены делением ΔH_h^i табл. 2 на координационные числа

Ион	$-\Delta h_h^i$	Ион	$-\Delta h_h^i$
Li^+	30,2	F^-	18,8
Na^+	16,3	Cl^-	9,9
K^+	10,0	Br^-	9,0
Rb^+	9,2	J^-	7,9
Cs^+	7,9		

При рассмотрении таблицы бросаются в глаза резко повышенные значения $-\Delta h_h^i$ для Li^+ и F^-. Ион Na^+ занимает промежуточное положение. Все остальные ионы имеют $-\Delta h_h^i$ в общем одного и того же порядка, 8—10 ккал/г-ион.

Характерно, что ряд полученных чисел, несмотря на совершенно неритмичный ход значений n и сложную связь между ΔH_h^i и n, оказывается закономерной функцией радиусов ионов и вполне удовлетворительно укладывается в уравнения:

$$\lg \Delta h_h^a = \frac{1{,}38}{r_a} + 0{,}25; \quad \lg \Delta h_h^k = \frac{0{,}70}{r_k} + 0{,}47 \tag{2}$$

и

$$\frac{1}{\Delta h_h^a} = 0{,}1 \cdot r_a - 0{,}085; \qquad \frac{1}{\Delta h_h^k} = 0{,}1 \cdot r_k - 0{,}035.$$

Это кажется нам одним из веских аргументов как в пользу реальности значений n, так и в пользу допустимости в первом приближении учета одной только первой сферы в водных сольватных оболочках ионов щелочных металлов и галогенов.

Попытка расчета из простых электростатических представлений энергии взаимодействия одной молекулы воды в сольватной оболочке с ионом

Напряженность поля при взаимодействии иона и диполя с моментом μ при расстоянии r между центром иона и центром противоположного заряда диполя и при длине диполя l равна

$$E = -\frac{2\mu r}{(r^2 - l^2/4)^2}. \tag{3}$$

Если r значительно больше l, то выражение упрощается

$$E = -\frac{2\mu}{r^3}. \tag{4}$$

Изменение энергии при приближении диполя к одновалентному иону с зарядом e из бесконечности на расстояние r будет

$$\Delta f = -\int_{r}^{\infty} \frac{2\mu r e}{(r^2 - l^2/4)^2}\, dr = -\frac{\mu e}{(r^2 - l^2/4)^2}. \qquad (5)$$

Когда r значительно больше l, это выражение упрощается в

$$\Delta f = -\frac{\mu e}{r^2}. \qquad (6)$$

Если придать r смысл расстояния от центра диполя до центра иона ($r = r_i + r_w \pm \beta$) и если умножить выражение для Δf на число Авогадро N, то полученное изменение энергии будет в первом приближении эквивалентно рассчитанной на одну молекулу воды в первом сольватационном слое химической энергии сольватации Δf_h^i, выраженной в эргах. Переводя эрги в б. калории, получаем при подстановке численных значений для одновалентных ионов

$$-\Delta f_h^i \approx -\frac{\Delta F_h^i}{n} = \frac{6{,}022\cdot 10^{23}\cdot 4{,}8\cdot 10^{-10}\cdot 1{,}84\cdot 10^{-18}\cdot 2{,}389\cdot 10^{-8}}{(r_i + r_w \pm \beta)^2\cdot 10^{-16}\cdot 10^3} =$$
$$= \frac{127{,}06\cdot 10^{-16}}{(r_i + r_w \pm \beta)^2} \text{ ккал / г-ион.} \qquad (7)$$

В этом приближенном расчете пренебрежение членом $l^2/4$ вполне оправдано, так как даже в случае наименьшего из рассматриваемых ионов (иона Li^+) различие в результате вычисления по полной и по упрощенной формуле меньше 2%, т. е. не превышает ошибок в значениях энергии решетки, а следовательно, и теплот сольватации. Для остальных ионов эта разница с ростом радиуса быстро становится исчезающе малой.

Интересно провести сравнение рассчитанных по уравнению (7) изменений энергии с величинами Δh_h^i, полученными на основе термохимических опытных данных и приведенными в табл. 4. Строго говоря, эти значения Δf_h^i и Δh_h^i отличаются друг от друга на величину $T\cdot\Delta s_h^i$, где Δs_h^i — химическая энтропия сольватации, рассчитанная на одну молекулу воды.

Так как энтропии сольватации в разбавленных растворах отрицательны, то значения Δf_h^i, полученные нами из электростатического расчета, несколько менее экзотермичны, чем соответствующие Δh_h^i. Это значит, что вычисленные значения для сравнения должны быть численно немного увеличены.

Расчет показывает, что для наших целей достаточно сравнить опытные данные по теплотам сольватации с непосредственным результатом электростатического расчета, пренебрегая несоответствием Δf_h^i и Δh_h^i *. Такое сопоставление сделано в табл. 5, где во второй графе приведены термохимические данные, в третьей — результаты электростатического расчета по уравнению (7) с $r_w = 1{,}38$ Å, т. е. для «ледяной» воды, и в четвертой графе — результаты такого же расчета с $r_w = 1{,}93$ Å, т. е. для жидкой воды.

Кроме того, при обоих расчетах принята во внимание асимметрия диполя воды 0,25 Å. Эта величина добавлена к r_i в случае катионов и вычтена в случае анионов. Экспериментальные значения табл. 4 округлены до десятых долей б. калории. То же сделано и с расчетными данными.

* Следует также напомнить, что вообще опытные значения Δh_h^i страдают термодинамической неопределенностью, так как $U_{\text{реш.}}$ есть величина, составленная из ΔH и ΔF (см. стр. 1737).

Таблица 5

Сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнению (7) значений Δh^i_h и Δf^i_h (в ккал/г-ион). В третьей графе $r_w = 1{,}93$ Å; в четвертой: $r_w = 1{,}38$ Å. Учтена асимметрия диполя воды 0,25 Å

Ион	$-\Delta h^i_h$ опыт.	$-\Delta f^i_h$ выч. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f^i_h$ выч. $r_w = 1{,}38$ Å	Ион	$-\Delta h^i_h$ опыт.	$-\Delta f^i_h$ выч. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f^i_h$ выч. $r_w = 1{,}38$ Å
Li^+	30,2	15,4	24,0	F^-	18,8	13,6	21,0
Na^+	16,3	12,9 Среднее (15,9)	18,9	Cl^-	9,9	10,1	14,0
K^+	10,0	10,2	14,5	Br^-	9,0	9,6	13,4
Rb^+	9,2	9,4	13,1	J^-	7,9	8,5	11,6
Cs^+	7,9	8,6	11,7				

Внимательное рассмотрение табл. 5 показывает следующее. Во-первых, совершенно очевидно, что во всех случаях, кроме ионов Li^+ и F^-, совпадение с опытом значительно лучше при $r_w = 1{,}93$ Å, чем при $r_w = 1{,}38$ Å. Для K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^- и J^- оно достаточно хорошее. Это кажется нам весьма существенным аргументом в пользу вводимых нами координационных чисел, входящих в опытные значения Δh^i_h, в пользу высказываемого нами положения, что вода в сольватных оболочках перечисленных ионов находится в мало измененном виде, и в пользу возможности отнесения львиной доли энергетического эффекта сольватации к первой сфере диполей.

Для ионов Li^+ и F^-, напротив, совпадение получается значительно лучше при использовании $r_w = 1{,}38$ Å. Это позволяет считать, что связь с диполями воды в сольватных оболочках этих маленьких ионов значительно более прочна (что видно и из абсолютных величин Δh^i_h) и диполи воды, повидимому, сжаты до объема, близкого к «ледяным» молекулам. В соответствии с представлениями Бернала [14] и других названных выше авторов, здесь имеет место «вмерзание» воды. В противоположность широко распространенному представлению такого «вмерзания» в случае остальных рассматриваемых ионов нет.

По мнению Фаянса [20], из температурной зависимости кажущегося объема Li^+ в растворах можно сделать заключение о вероятности существования $Li \cdot H_2O^+$, литония, как его можно назвать по аналогии с гидронием H_3O^+. Что касается F^-, то он, как известно, столь сильно смещает протон соседней молекулы воды, что получается заметный гидролиз растворов фторидов. Эти факты также говорят в пользу специфического характера взаимодействия ионов Li^+ и F^- с водой.

На рис. 1 полученные нами результаты изображены графически. На ординате отложены наши опытные значения $\frac{1}{\Delta h^i_h} \cdot 10^2$, на абсциссе $(r_i + r_w \pm \beta)^2$ с учетом асимметрии диполя воды. Сплошная линия представляет собою теоретическую прямую [уравнение (7)]. Данные для K^+, Rb^+, Cs^+ и Cl^-, Br^-, J^- нанесены для $r_w = 1{,}93$ Å. Для Li^+, Na^+ и F^- нанесено по две точки: а) для $r_w = 1{,}93$ Å и б) для $r_w = 1{,}38$ Å. Из рисунка видно, что все анионы вполне удовлетворительно ложатся вблизи теоретической прямой. При этом F^- ложится лучше при подстановке радиуса «ледяной» воды, остальные требуют радиуса жидкой воды. Катионы, если учесть ошибки опыта, разделения и т. д., также достаточно хорошо следуют тео-

рии, причем Li^+ требует радиуса «ледяной», K^+, Rb^+ и Cs^+ — жидкой воды. Ион Na^+ располагается в зависимости от подстановки того или иного r_w либо слишком вправо, либо слишком влево от прямой. Это можно истолковать, как результат того, что в отношении характера сольватной оболочки он занимает положение, промежуточное между типично «вмерзшей» оболочкой Li^+ и F^- и рыхлыми оболочками остальных ионов. Ниже будет видно, что, повидимому, вообще при таком подходе естественнее говорить не о двух состояниях воды в сольватных оболочках (ледяном и водяном), а о различных степенях ее сжатия между этими крайними значениями.

На рис. 2 для сравнения нанесены данные [14]. Черными кружками отмечены данные, пересчитанные из [14] при помощи наших n с учетом асим-

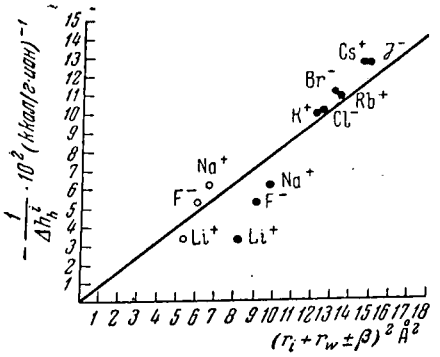


Рис. 1. Черные кружки — r_w = 1,93 Å, светлые кружки — r_w = 1,38 Å

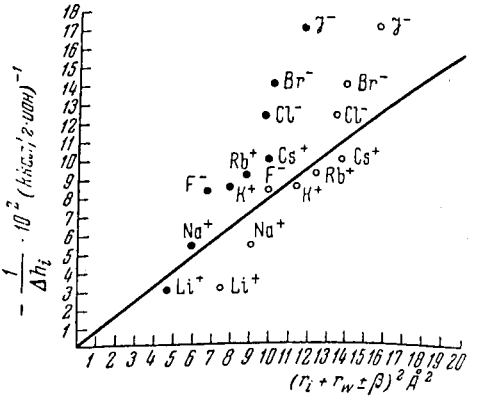


Рис. 2. Черные кружки — r_w = 1,38 Å; светлые кружки — r_w = 1,93 Å

метрии диполя воды и при $r_w = 1{,}38$ Å; светлыми кружками — результаты такого же пересчета, но с $r_w = 1{,}93$ Å.

Отклонения от уравнения (7) везде значительно больше, чем у нас. Кроме того, если расчет с нашими координационными числами дает для K^+, Rb^+, Cs^+ и для Cl^- и J^- какую-то закономерность в распределении точек, расчет с универсальным $n = 4$ вообще не дает никаких логичных результатов.

Это еще раз заставляет нас считать наш принцип разделения ΔH_h^+ между ионами, и наши координационные числа более близкими к истине, чем предложенные Берналом и Фоулером. По инерции последние широко применяются до сих пор различными авторами. Повидимому, ряд выводов этой в общем превосходной работы [14] нуждается в критическом пересмотре.

Обобщая наши данные по сольватации ионов щелочных металлов и галогенов в водных растворах, мы можем сформулировать следующие положения: энергия химической сольватации для этих ионов в основном связана только с первой сферой сольватной оболочки и удовлетворительно может быть охарактеризована в первом приближении при помощи простейших электростатических представлений. Ионам присущи определенные координационные числа, неодинаковые для различных ионов рассматриваемого ряда. Состояние воды в первом слое сольватной оболочки в случае Li^+ и F^- резко отличается от состояния ее в оболочках остальных ионов. Повидимому, для Li^+ и F^- характерно «вмерзание» воды в оболочку, для остальных — сохранение свойств молекул воды, обычных для ее жидкого состояния. Ион Na^+ занимает в этом отношении промежуточное положение.

В связи с этим приходится говорить о различии сольватации небольших ионов (например, Li^+, F^-), с одной стороны, и ионов большего размера, —

с другой. Первые, что видно и из абсолютных значений Δh_h^i, сравнительно прочно удерживают сольватную оболочку и, возможно, транспортируют ее при движении сквозь раствор. Вторые, вероятно, только в среднем статистически имеют около себя n молекул воды, сравнительно слабо связанных. При движении сквозь раствор и те и другие, вероятно, могут заменять своих спутников, сохраняя их число. Некоторые добавочные теоретические аргументы в пользу этого приводятся ниже.

Последний вывод находится в известном согласии с представлениями [14] о «перманентной» сольватации Li^+, Na^+, K^+ и F^- (только мы совершенно исключаем из этого ряда K^+ и даем промежуточное положение Na^+). Однако мы считаем неудачной формулировку авторов [14], называющих ионы с «перманентной» сольватацией гидратированными, а остальные — негидратированными. Для такого разграничения мы не видим оснований.

В заключение этого раздела в табл. 6 мы приводим некоторые данные, подчеркивающие специфичность поведения Li^+ и F^- в ряду рассмотренных ионов и промежуточное положение иона Na^+. В таблице даны энтропии растворенных ионов (при $\bar{S}^0_{H^+} = 0$) по данным сводки Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского [28], абсолютные энтропии ионов в растворе (принимая $\bar{S}^0_{H^+} = -4{,}8$ э. е.), энтропии сольватации, вычисленные нами на основе данных этой же сводки; кажущиеся ионные объемы, пересчитанные нами в Å³/ион по данным [20], и подвижности ионов.

Таблица 6*

Некоторые свойства ионов щелочных металлов и галогенов в водных растворах при 25 °С

Ион	$\bar{S}^0_{aq}$ ($\bar{S}^0_{H^+} = 0$)	$\bar{S}^0_{aq}$ ($\bar{S}^0_{H^+} = -4{,}8$ э. е.)	ΔS^0_h округл.	Ф°Å³/ион	U_i 18° С
Li^+	4,6	— 0,2	—26	—1,49	33,0
Na^+	14,0	9,2	—20	—2,82	43,2
K^+	24,2	19,4	—11	13,95	64,3
Rb^+	28,7	23,9	— 9	22,75	67,6
Cs^+	31,8	27,0	— 7	35,04	67,5
F^-	— 2,3	2,5	—26	—2,99	—
Cl^-	13,5	18,3	—12	29,89	65,3
Br^-	19,7	24,5	— 8	41,68	67,4
J^-	25,3	30,1	— 4	60,95	66,3

* Относительные ($\bar{S}^0_{H^+} = 0$) энтропии гидратированных ионов взяты из сводки Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. [28]. Они пересчитаны в абсолютные, принимая величину абс. энтропии иона хлора в растворе (+ 18,3 э. е.) по [50]. Это значение недавно экспериментально подтверждено Крокфордом [51], и мы считаем его наиболее надежным. Оно приводит к абс. энтропии H^+-иона в водном растворе $\bar{S}^0_{H^+} = -4{,}8$ э.е.

Изменения энтропии при сольватации газовых ионов вычислены, как разность $\bar{S}^0_{aq} - \bar{S}^0_{газ}$, причем $\bar{S}^0_{газ}$ рассчитаны по известному уравнению Закура.

О сольватации в воде других ионов

Приведенные на стр. 1738 в табл. 1 данные позволяют с известной степенью приближения оценить химические теплоты сольватации и для ряда одно- и двухвалентных катионов и анионов, не относящихся к наиболее надежной группе ионов щелочных металлов и галогенов, имеющих структуру инертных газов. Однако здесь нужно считаться со значительно меньшей

точностью результатов. Прежде всего для соответствующих солей значительно хуже известны энергии решеток.

В этом можно убедиться, хотя бы сравнивая $U_{\text{реш.}}$ для AgCl, приводимые Бернало и Фоулером (без указания автора), А. Ф. Капустинским [15], Гриммом и Герцфельдом [29] и Мейером [30]. Эти авторы соответственно дают 243,0; 186,1; 205,0; 205,7 ккал/моль. Для AgJ значение, принятое Бернало и Фоулером, отличается от опять-таки близких друг другу значений Гримма и Мейера почти на 18%, а значение А. Ф. Капустинского на 12%. Для TlCl Мейер приводит значение 170, а А. Ф. Капустинский 158. Для CdJ_2 Гримм и Герцфельд дают $U_{\text{реш.}}=601$, а А. Ф. Капустинский 475. В других случаях совпадения лучше, но, как видно из табл. 1, расхождения между принятыми нами суммарными теплотами сольватации и суммами Бернала и Фоулера в среднем значительно больше, чем в ряду ионов щелочных металлов и галогенов.

Меньшая точность рассматриваемых величин связана и с тем, что не всегда можно при расчете использовать первые теплоты растворения ΔH_0, а иногда приходится довольствоваться интегральными теплотами растворения, относящимися к 1 молю соли в 400, 300 и даже 200 молях воды. Кроме того, некоторые ΔH_0, по необходимости, взяты из сводки Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского и др. [28], где экстраполяция к $m = 0$ иногда спорна, и значения относятся к 18°. Правда, как указывалось выше, неточности в ΔH_0 вносят в $\Delta H_h^{\pm}$ сравнительно небольшую ошибку, подавляющуюся ошибками в энергиях решеток.

При обсуждениях с электростатической точки зрения дело осложняется меньшей надежностью ионных радиусов. В некоторых случаях кристаллографические радиусы приходится заменять «термохимическими», рассчитанными при помощи термохимических данных и уравнения А. Ф. Капустинского (см. ниже стр. 1754). Несомненно, и доля участия некулоновских сил больше в случае этих ионов. Доля участия ковалентной связи, повидимому, иногда также не может быть оставлена без внимания. Сложная, несферическая форма многих ионов делает проблематичным и учет влияния асимметрии диполя воды при расчетах.

Тем не менее расчет ΔH_h^i для ряда ионов нами осуществлен и индивидуальные теплоты сольватации приведены в табл. 7. Спорность выбора расчетных данных заставляет нас кратко остановиться на характеристике каждого из приведенных в табл. 7 значений. Все использованные для расчета данные можно найти выше в табл. 1.

Ион NH_4^+. При расчете использованы экспериментальные $U_{\text{реш.}}$ для NH_4Cl, NH_4Br и NH_4J Блека [22]. Теплоты растворения NH_4Br и NH_4J, взятые в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. [28], относятся к 18°. Значение ΔH_0 для NH_4Cl измерено в нашей лаборатории при 25° и экстраполировано к $m = 0$; два остальных относятся к неопределенному количеству воды. Оценить качество принятых $U_{\text{реш.}}$ трудно, так как других значений энергий решеток в литературе мы не обнаружили. Некоторым указанием на надежность данных может служить совпадение расчетов, приведенных выше на стр. 1741 и основанных на предположении о приближенном равенстве $-\Delta H_h^{NH_4^+} \approx -\Delta H_h^{Cl^-}$ с результатами для ионов Cl^-, Br^- и J^-, полученными другим путем (стр. 1740), а также превосходное совпадение трех значений для $-\Delta H_h^{NH_4^+}$, полученных из расчета по трем различным солям (соответственно 79, 78, 79 ккал).

Ион Ag^+. Для расчета здесь могут быть использованы энергии решеток AgCl и AgJ. Для AgBr нет никаких данных по теплоте растворения. Для AgCl мы располагаем превосходными измерениями ΔH_0 Ланге и Фуосс [31], для AgJ Ланге и Шибата [32]. Хуже обстоит дело с энергиями решеток. А. Ф. Капустинский дает для AgCl и AgJ соответственно 186,1 и 174,7 ккал, в то время как де-Бур и Фервей [33] дают 209 и 203 ккал, Гримм и Герцфельд [29] дают 205 и 192 ккал, а Мейер в хорошем согласии с ними,— 206 и 199 ккал. Нами взяты средние значения из данных двух последних работ. Мы руководствовались, во-первых, хорошим совпадением; во-вторых, тем, что рассчитанное из данных А. Ф. Капустинского значение $-\Delta H_h^+$ (в среднем 88 ккал) никак не укладывается ни в один из мыслимых рядов теплот сольватации. Кроме того, $-\Delta H_h^+$, рассчитанные из выбранных нами энергий решеток, практически совпадают (110 ккал из AgCl и 109 ккал из AgJ), в то время как $U_{\text{реш.}}$ Капустинского дают соответственно для $-\Delta H_h^+$ значения 91 и 85. Расхождение совершенно необычное. Как наиболее вероятное значение для $-\Delta H_h^{Ag^+}$ мы приняли 109 ккал / г-ион.

Подробностей расчета не приводим, так как они очевидны из предыдущего и из данных табл. 1.

Ион Tl^+. Теплотой растворения мы располагаем только для TlCl. Это данные Батлера и Хискокса [34], относящиеся к 20°C и к растворению моля соли в 15 000 молей воды. Поэтому приведенное в табл. 1 значение с хорошим приближением можно принять за ΔH_0. Для $U_{\text{реш.}}$ TlCl Капустинский [15] дает 158,1 и Майер [30] 170,1 ккал, де-Бур и Фервей [33] 173 ккал. Не имея здесь никаких возможностей сопоставления, мы, руководствуясь простой последовательностью, пользуемся значением Мейера. Оно приводит к $-\Delta H_h^+ = 89$ ккал/г-ион. Значение $U_{\text{реш.}}$ Капустинского дает 68 ккал. Интересно отметить, что самые низкие из теоретически вычисленных значений $-\Delta H_h^+$ для Tl^+ лежат между 81 и 110 ккал. Таким образом, основанное на $U_{\text{реш.}}$ Мейера значение 80 более вероятно. В пользу этого говорят и наши теоретические расчеты (см. ниже).

Ион Mg^{++}. Для $MgCl_2$ мы можем использовать результат точных измерений теплот растворения, проведенных в адиабатическом калориметре при 25° автором и И. А. Курляпкиным и еще не публиковавшихся. Впервые приводимое здесь значение ΔH_0 для этой соли при 25° равно $-38{,}29$ ккал/моль. Для $MgBr_2$ и MgJ_2 взяты значения ΔH_0 из сводки Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., полученные путем экстраполяции сводных данных при 18° [28]. Энергии решеток по Гримму и Герцфельду [29] соответственно равны для $MgCl_2$, $MgBr_2$ и MgJ_2: 597, 567, 540 ккал. Других внушающих доверие данных мы не нашли. Использование упомянутых значений приводит к значениям $-\Delta H_h^+$ для Mg^{++}, соответственно равным: 477 (из $MgCl_2$), 467 (из $MgBr_2$) и 464 ккал (из MgJ_2). Расхождения показывают, что здесь результат менее точен, чем в большинстве ранее рассмотренных случаев. Не имея никаких оснований отдавать предпочтение какой-либо из трех величин, мы принимаем значение среднее из них — 470 ккал/г-ион.

Ион Ca^{++}. Теплота растворения $CaCl_2$ также измерена автором и И. А. Курляпкиным. При 25° $\Delta H_0 = -19{,}52$ ккал/моль. Для $CaBr_2$ и CaJ_2 использованы экстраполяционные данные сводки Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., относящиеся к 18°. Наиболее надежными мы считаем $U_{\text{реш.}}$ Гримма и Герцфельда [29], соответственно для $CaCl_2$, $CaBr_2$ и CaJ_2 равные: 513, 484 и 459 ккал. Кроме того, для $CaSO_4$ и $Ca(NO_3)_2$ мы могли произвести расчет $U_{\text{реш.}}$ по термохимическим данным А. Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского [16,17]. Этот расчет приводит к энергиями решеток, соответственно равным 614 и 517 ккал.

Значения $-\Delta H_h^+$, вычисленные при помощи этих данных, получаются: 375 (из $CaCl_2$), 365 (из $CaBr_2$), 361 (из CaJ_2), 376 (из $CaSO_4$) и 377 ккал [из $Ca(NO_3)_2$]. Нами взято взвешенное среднее из этих значений, равное 375 ккал/г-ион.

Ион Sr^{++}. Теплоты растворения солей стронция изучены недостаточно хорошо. Данные отрывочны и неточны. Поэтому здесь пришлось использовать только экстраполяционные значения, собранные в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. В сводке $U_{\text{реш.}}$ у А. Ф. Капустинского [15] для $SrCl_2$ мы находим значение 492 ккал. В комбинации с ΔH_0, приводимыми Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинским, для $-\Delta H_h^+$ получается величина 345 ккал. Мы отдаем предпочтение двум совпадающим значениям, полученным нами из термохимических данных для $SrSO_4$ и $Sr(NO_3)_2$. Первые теплоты растворения для этих солей по таблицам Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. соответственно равны $+4{,}78$ и $-0{,}5$ ккал/моль. Энергии решеток вычислены из критически отобранных А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским [16,17] термохимических данных и соответственно равны 581 и 487 ккал/моль. При помощи этих значений и химических теплот сольватации анионов SO_4^{--} и NO_3^-, найденных нами из других данных (см.стр. 1752 и 1753 табл.6), получаем для $-\Delta H_h^+$ величины 338 (из $SrSO_4$) и 339 ккал (из $Sr(NO_3)_2$). Как наиболее вероятное значение $-\Delta H_h^{Sr^{++}}$ принято 338 ккал/г-ион.

Ион Ba^{++}. Для $BaCl_2$ мы располагаем точными непосредственными измерениями теплот растворения, проведенными при 25° — $\Delta H_h^{Sr^{++}}$ [35]. Для ΔH_0 они дают значение — 3,167 ккал/моль. Данные по теплотам растворения $BaBr_2$ и BaJ_2 весьма ненадежны, так как расчеты Биховского и Россини, использованные в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., основаны здесь на отрывочных и неточных результатах одиночных измерений *. Для $BaSO_4$ и $Ba(NO_3)_2$ цифры Биховского и Россини внушают большее доверие, так как здесь учтены точные данные по теплотам разведения, полученные в области сильного разбавления методами сов-

* На примере $BaCl_2$ можно видеть, как велики иногда ошибки данных, использованных при пересчетах Биховского и Россини, основанных на старых и случайных измерениях. Вместо точного значения —3,167 ккал/моль в [28] приводится экстраполированное значение первой теплоты растворения, равное — 2,45 ккал/моль. Правда, такое недопустимое с современной «калориметрической» точки зрения расхождение при вычислении $\Delta H_h^{\pm}$ из ΔH_0 и $U_{\text{реш.}}$ практически не играет никакой роли.

ременной калориметрии Ланге, Мессмером, Стреком и др. Для $BaSO_4$ дано $\Delta H_0 = -5{,}14$ ккал/моль, для $Ba(NO_3)_2 = -4{,}08$ ккал/моль. Для энергии решетки $BaCl_2$ в [29] дается значение 452 ккал, повидимому, слишком низкое. Расчет по $BaCl_2$ приводит к $-\Delta H_h^+ = 297$ ккал. Для $BaSO_4$ и $Ba(NO_3)_2$ последние критические расчеты Капустинского и Яцимирского, основанные на наиболее достоверных термохимических данных [16,17], дают $U_{\text{реш.}}$, соответственно равные 559 и 466 ккал. Отсюда с нашими значениями ΔH_h^- для ионов SO_4^{--} и NO_3^- мы получаем $-\Delta H_h^+$, равные 311 (из $BaSO_4$) и 312 ккал (из $Ba(NO_3)_2$). Как будет видно ниже, расчет из $Ba(ClO_4)_2$ также приводит к значению 312 ккал. Это значение логично укладывается в остальные расчеты и сопоставления по сольватации, в то время как значение 297 ккал безусловно слишком мало. В результате для иона Ba^{++} мы принимаем $-\Delta H_h^+ = 312$ ккал/г-ион.

Ион Zn^{++}. Для этого иона термохимические данные еще более шатки и бедны. Теплоты растворения по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., основанные, за исключением $ZnCl_2$, на очень старых данных при 18°, для $ZnCl_2$ (4000 H_2O), $ZnBr_2$ (400 H_2O) и ZnJ_2 (650 H_2O) соответственно равны $-16{,}6$; $-15{,}0$ и $-11{,}6$ ккал/моль. Ошибка значений для $ZnBr_2$ и ZnJ_2 неопределенна и может быть очень большой, особенно в отношении пересчета к $m = 0$. Кроме того, при вычислениях использован ряд косвенных данных (например, упругости паров) и метод аналогий. Гримм и Герцфельд [29] дают для $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnJ_2 энергии решеток, соответственно равные 676, 654 и 638 ккал/моль. На основании этих данных для иона Zn^{++} мы находим $-\Delta H_h^+$ равной 535 (из $ZnCl_2$), 525 (из $ZnBr_2$) и 524 ккал (из ZnJ_2). Не имея никаких оснований для того, чтобы отдать предпочтение одному из этих значений, мы принимаем пока для $-\Delta H_h^+ Zn^{++}$-иона среднее значение 528 ккал/г-ион.

Ион Cd^{++}. Для $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 мы воспользовались также $U_{\text{реш.}}$ [29], соответственно равными 635, 617 и 601 ккал/моль. Для теплот растворения, с теми же оговорками, что и в случае иона Zn^{++}, мы берем из сводки Брицке, Капустинского и др. приближенные данные, относящиеся к концентрации 400 H_2O на моль соли. Эти эффекты соответственно равны $-3{,}1$; $-0{,}4$ и $+1{,}0$ ккал/моль. Для $-\Delta H_h^+$ иона Cd^{++} получается ряд чисел: 480 (из $CdCl_2$), 473 (из $CdBr_2$) и 475 ккал (из CdJ_2). Принято среднее значение 476 ккал/г-ион.

Для остальных катионов термохимические данные пока настолько неполны и часто недостоверны, что мы не сочли целесообразным включать их в рассмотрение в этой работе.

Кроме того, нами получены значения ΔH_h^- для нескольких анионов.

Ион NO_3^-. Для расчета химической теплоты сольватации иона NO_3^- мы воспользовались термохимическими данными для NaN_3, KNO_3, $RbNO_3$ и $CsNO_3$. Первые теплоты растворения этих солей при 18° по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. соответственно равны $+5{,}08$; $+8{,}66$; $+9{,}04$; $+9{,}90$ ккал/моль. Для $NaNO_3$ и KNO_3 удовлетворительно известны температурные коэффициенты (см., например, [12]). Они невелики. Так, например, значение ΔH_0 для KNO_3 при 25° равно $+8{,}38$ ккал, т. е. с точки зрения расчетов теплоты сольватации идентично значению при 18°.

Энергии решеток рассчитаны из критически отобранных К. Б. Яцимирским и А. Ф. Капустинским [16,17] термохимических данных и равны соответственно 176; 159; 152 и 146 ккал/моль. Из этих данных мы получаем с нашими значениями теплот сольватации ионов Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ (см. выше) для теплоты сольватации иона NO_3^-: $-\Delta H_h^- = 71$ (из $NaNO_3$), 73 (из KNO_3), 69 (из $RbNO_3$) и 73 ккал (из $CsNO_3$).

Из термохимических данных для $Ca(NO_3)_2$ получаем $-\Delta H_h^{NO_3^-} = 72{,}5$ и из $Ba(NO_3)_2 = 72$. Мы принимаем для иона NO_3^- среднее значение $-\Delta H_h^- = 72$ ккал/г-ион.

Ион $HCOO^-$. Для теплоты растворения муравьинокислого калия HCOOK мы имеем в сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. значение $\Delta H_m = 0{,}66$ ккал/моль, относящееся к концентрации 320 молей H_2O на моль соли и 18° (измерения Бертло). Энергия решетки HCOOK вычислена нами по критически отобранным К. Б. Яцимирским и А. Ф. Капустинским [16,17] термохимическим данным. $U_{\text{реш.}} = 174{,}1$ ккал/моль. В комбинации с теплотой растворения эта величина приводит к теплоте сольватации иона HCOO, равной $-\Delta H_h^- = 93$ ккал/г-ион. Аналогичные расчеты для HCOONa и $(HCOO)_2Ca$ приводят к $U_{\text{реш.}}$, соответственно равным 194 и 566 ккал/моль. Ориентировочные теплоты растворения HCOONa и $(HCOO)_2Ca$ для концентраций соответственно 150 H_2O и 360 молей H_2O на моль соли по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. равны $+0{,}4$ и $-0{,}7$ ккал/моль. Эти значения приводят к теплотам сольватации иона $HCOO^-$, равным 95 ккал (из HCOONa) и также 95 ккал (из $(HCOO)_2Ca$). Нами принято значение $-\Delta H_h^- = 94$ ккал/г-ион.

Ион CNS^-. Теплота сольватации этого иона рассчитана нами из термохимических данных для NaCNS и KCNS. Комбинируя данные А.Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского [16,17] для теплот образования газовых ионов K^+ (121,0), Na^+ (143,7) и CNS^- (—11,6 ккал) с теплотами образования соответствующих солей по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. (— 47,40 ккал для KCNS; — 40,36 ккал для NaCNS), мы получаем энергии решеток, соответственно равные 156,8 и 172,46 ккал/моль. Теплоты растворения экстраполированы нами на основании довольно надежных измерений Партингтона и Сонера [36] при 25°. Соответствующие ΔH_0 равны для KCNS : +5,79 и для NaCNS : +1,65 ккал/моль. Эти величины приводят к значениям — ΔH_h^-, равным 72 ккал (из NaCNS) и 71 ккал (из KCNS). Нами принято значение $-\Delta H_h^- = 72$ ккал/г-ион.

Ион SO_4^{--}. Нами использованы здесь термохимические данные для двух солей: K_2SO_4 и $CaSO_4$ $U_{\text{реш.}}$ на основании расчета, опирающегося на критически отобранные [16,17] термохимические данные, равны соответственно 407 и 614 ккал/моль. Теплота растворения K_2SO_4 изучена автором и М. З. Прониной [38] при 25°, причем экстраполяция к $m = 0$ осуществлена на основе точных измерений в ультракалориметре Ланге. Для K_2SO_4 при 25° первая теплота растворения $\Delta H_0 = +5{,}677$ ккал/моль.

Теплота растворения $CaSO_4$, уже использованная выше, также известна достаточно хорошо: $\Delta H_0 = -5{,}14$ ккал/моль. Эти данные приводят для $-\Delta H_h^-$ иона SO_4^{--} к значениям 241 (из K_2SO_4) и 244 ккал (из $CaSO_4$). Нами принято среднее значение 243 ккал/г-ион.

Ион H^+. Для оценки значения химической теплоты сольватации протона мы воспользовались новыми нашими и литературными экспериментальными данными по термохимии HNO_3 и ее водных растворов и построили следующий цикл:

$$\begin{array}{ccc} HNO_3\,(г) & \xrightarrow{\Delta H_J} & H^*\,(г) + NO_3'\,(г) \\ \lambda \uparrow & & \downarrow \Delta H_h^+ \\ HNO_3\,(ж) & \xleftarrow{-\Delta H_0} & H^*\,(aq) + NO_3'\,(aq) \end{array}$$

Отсюда $\Delta H_h^+ = -\lambda - \Delta H_J + \Delta H_0$. Теплота испарения λ при 25° равна 9,36 ккал/моль (39). Теплоту ионизации HNO_3 (г) ΔH_J мы вычислили из теплоты образования HNO_3 (г), равной —31,99 ккал/моль [39], и теплот образования H^+ (га (365,6 ккал по сводке Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др.) и NO_3^-(г) (— 80,0 ккал по Яцимирскому [16]). $\Delta H_J = 317{,}6$ ккал/моль. Первая теплота растворения HNO_3 (ж) по нашим данным, подтвержденным измерениями Форсайта и Джнака [38], равна $\Delta H_0 = -7{,}97$ ккал/мол. Отсюда суммарная химическая теплота сольватации ионов H^+ и NO_3^- равна —335 ккал/моль. Аналогичное значение получается при вычислении из теплот образования газообразных и гидратированных ионов H^+ и OH^- по К. Б. Яцимирскому [23]. Вычитая из этой суммы принятое нами выше значение $\Delta H_h^{NO_3^-} = -72$ ккал/г-ион, получаем $-\Delta H_h^{H^+} = 263$ ккал/г-ион.

Старые значения 262 (Фаянс), 250 (Уэбб), 255 (Гаррик) (см. [18]). Теплоту гидратации протона вычисляли также Бофан [39] и Бриглеб [40]. Их расчеты отчасти основаны на данных, подвергшихся в последнее время пересмотру*. Если внести соответствующие исправления, то по Бофану — $\Delta H_h^{H^+}$, полученные из циклов с HF, HCl, HBr и HJ, соответственно равны 263, 266, 260 и 274 ккал/г-ион. Среднее значение 266 ккал/г-ион. Если же исключить наименее надежный, по мнению самого Бофана, цикл с HJ, то получаем 263 ккал/г-ион. Исправленные нами значения Бриглеба из трех циклов равны, соответственно, 264, 267 и 260 ккал, что дает в среднем 264 ккал/г-ион. В качестве наиболее вероятного мы принимаем $-\Delta H_h^{H^+} = 263$ ккал/г-ион.

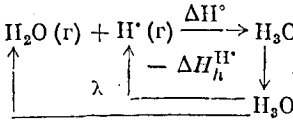
Воспользуемся здесь случаем, чтобы сообщить также и исправленные нами в соответствии с новыми опытными данными значения сродства к протону NH_3, H_2O и OH^-, приводимые в указанной работе Бриглеба. $P_{NH_3} = -217{,}3$ ккал/моль (вместо — 212); $P_{H_2O} = -183$ ккал/моль (вместо — 184); $P_{OH^-} = -402$ ккал/г-ион (вместо — 392).

Ион OH^-. Расчет теплоты сольватации этого иона из термохимических данных для NaOH, KOH и RbOH [23] приводит к значениям $-\Delta H_h = 117$; 115 и 115 ккал/г-ион. Исправленные нами в соответствии с новыми данными вычисления Гаррика [18] дают 117 ккал/г-ион. В работе А. Ф. Капустинского, И. А. Маколкина и Л. Кришталик [42]

* В частности, в этих работах использован подвергнутый нами выше критике прием разделения теплот сольватаций ΔH_h^+ на основе допущения равенства теплот сольватации ионов K^+ и F^-.

приводится цикл, включающий в себя испарение моля воды, его диссоциацию на газовые ионы H^+ и OH^-, сольватацию этих ионов и их рекомбинацию в жидкую воду. При подстановке в этот цикл нашего значения $\Delta H_h^{H^+}$ получаем $-\Delta H_h^{OH^-} = 117$ ккал/г-ион. Мы принимаем, как наиболее вероятное, значение $-\Delta H_h^{OH^-} = 116$ ккал/г-ион.

Ион H_3O^+. Использовав цикл



и принимая по ван-Аркелю [18] теплоту реакции образования газообразного иона H_3O^+ из H_2O (г) и H^+ (г) равной — 165 ккал, получаем с таким значением для $\Delta H_h^{H^+}$ и λ=10,5 ккал/моль теплоту сольватации иона H_3O^+ равной $-\Delta H_h^{\cdot}$=110 ккал/г-ион.

Нами проведены также расчеты для ионов ClO_4^- и MnO_4^-. Они приводят к значениям теплот сольватации, соответственно равным — 50 ккал/г-ион (для ClO_4^-) и — 49 ккал/г-ион (для MnO_4^-). Этим числам мы приписываем приближенный характер и заключаем их в таблице в квадратные скобки.

В табл. 7 сведены химические теплоты сольватации рассмотренных ионов. Так же как и в табл. 2, для сравнения даны значения, принятые Берналом и Фоулером и (в круглых скобках) основанные на более новых термохимических данных значения, полученные методом разделения, принятым Берналом и Фоулером.

Таблица 7

Химические теплоты сольватации отдельных ионов в воде по данным автора и сравнение их с данными Бернала и Фоулера (см. выше в табл. 2 — аналогичные данные для ионов щелочных металлов и галогенов)

Ион	Радиус иона кристалл. или термохимич. (×) Å	$-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион		Ион	Радиус иона кристалл. или термохимич. (×) Å	$-\Delta H_h^i$ ккал/г-ион	
		автор	Бернал и Фоулер			автор	Бернал и Фоулер
NH_4^+	1,43	79	87 (94)	H^+	—	263	276
Ag^+	1,13	109	162 (125)	H_3O^+	1,12	110	—
Tl^+	1,49	80	107 (108)	OH^-	1,53	116	—
Mg^{++}	0,78	470	490 (499)	NO_3^-	1,89*	72	—
Ca^{++}	1,06	375	410 (405)	ClO_4^-	2,36	[50]	—
Sr^{++}	1,27	338	376 (368)	CNS^-	1,95*	72	—
Ba^{++}	1,43	312	346 (328)	MnO_4^-	(2,40*)	[49]	—
Zn^{++}	0,83	528	528 (564)	$HCOO^-$	1,58*	93	—
Cd^{++}	1,08	476	462 (506)	SO_4^{--}	2,30*	243	—

Попытка расчета теплот сольватации, рассмотренных в предыдущем параграфе ионов, из энергии взаимодействия иона и диполя, координационных чисел сольватации и переменного радиуса молекулы воды

В этом параграфе мы делаем попытку распространить рассуждения и расчеты, проведенные на стр. 1743—47 для ионов щелочных металлов и галогенов, на только что рассмотренные ионы. Для анионов при этом получаются неожиданно хорошие результаты. Для одновалентных катионов расхождения с опытом оказываются значительно меньше, чем это можно было ожидать. В частности, в противоположность обычно высказываемому мнению, удовлетворительно укладываются в нашу схему ионы Ag^+ и Tl^+.

Значительное и притом своеобразное отклонение от простого электростатического расчета обнаруживают только двухвалентные ионы Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}.

Для ионов Ag^+, Tl^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Zn^{++} и Cd^{++} мы находим достаточно надежные значения радиусов в кристаллическом состоянии в сводках [26] и [25]. В табл. 7 эти радиусы приведены без всякой пометки. Для ионов NO_3^-, CNS^-, $HCOO^-$, SO_4^{--} кристаллографические радиусы нам неизвестны. Поэтому при расчетах нами использованы «термохимические» радиусы этих ионов, найденные нами методом, предложенным А. Ф. Капустинским [46] и К. Б. Яцимирским [47]. В таблице они отмечены звездочкой.

В результате такого расчета нами, например, получено и принято значение $r_{NH_4^+} = 1{,}43$ Å. Паулинг [44] приводит значение 1,48 Å; Б. В. Некрасов [45]—значение 1,43 Å.

Имеющиеся в литературе значения радиуса иона OH^- сильно расходятся между собою, колеблясь между 1,34 и 1,53 Å. Ван-Аркель путем расчета приходит к значению 1,34 Å [18], но этот расчет отягчен рядом допущений. К. Б. Яцимирский [47] дает «термохимический радиус» 1,40 Å, но выше мы видели, что энергетические данные для гидроксидов, повидимому, не очень надежны. А. Ф. Капустинский [48] косвенно вычисляет $1{,}4 \pm 0{,}1$ Å из энтропийных данных. Указываемая ошибка $\pm 0{,}1$ позволяет считать возможным и значение 1,5 Å. Наиболее надежным кажется нам значение 1,53 Å, полученное Тейхертом и Клеммом [50] путем рентгеновского исследования высокотемпературной формы (300°) KOH, кристаллизующейся по типу NaCl, принятому за стандарт Гольдшмидтом.

Использовав указанные в табл. 7 радиусы ионов, мы провели расчет энергии взаимодействия одного диполя воды с ионом тем же путем, как это было сделано на стр. 1746 для ионов щелочных металлов и галогенов. И здесь расчет произведен дважды для каждого иона: принимая радиус молекулы воды равным 1,93 Å (жидкая вода) и 1,38 Å («ледяная» вода). Для диполя воды принята та же величина асимметрии 0,25 Å, что и в предыдущем расчете, т. е. при расчете для катионов к радиусу молекулы воды добавлялась, а в случае анионов вычиталась величина 0,25 Å.

Координационные числа рассматриваемых ионов, как и на стр. 1744, найдены из отношений радиусов иона к радиусам жидкой и «ледяной» воды. Рассмотрение полученных результатов привело нас к принятию следующего ряда координационных чисел в водном растворе:

Ион	Ag^+	Tl^+	NH_4^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	Zn^{++}	Cd^{++}	H_3O^+
n_h	6	8	8	6	6	6	6	6	6	8
Ион	OH^-	NO_3^-	CNS^-	$HCOO^-$	SO_4^{--}					
n_h	8	8	8	8	8					

В табл. 8 в графе 2 приводятся химические теплоты взаимодействия — Δh_h одной молекулы воды в сольватной оболочке с ионом, в ккал/г-экв., полученные делением — ΔH_h^i табл. 7 на соответствующие координационные числа. Для двухвалентных ионов эти значения разделены, кроме того, пополам. В графах 3 и 4 приведены значения — Δf_h^i, вычисленные по уравнению (7) для одновалентных ионов, а для двухвалентных по аналогичному уравнению:

$$-\Delta f_h^i = \frac{-\Delta F_h^i}{n} = -\frac{z\mu eN}{R^2} = -\frac{2 \cdot 127{,}06 \cdot 10^{-16}}{(r_i + r_w \pm \beta)^2} \text{ ккал / г-ион.} \qquad (8)$$

Графа 3 рассчитана с $r_w = 1{,}93$ Å, графа 4 — с $r_w = 1{,}38$ Å; в обоих случаях учтена асимметрия диполя воды $\beta = 0{,}25$ Å.

Таблица 8

Сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнениям (7) и (8) значений химических теплот взаимодействия некоторых ионов с одной молекулой воды (в ккал/г экв)

Ион	$-\Delta h_h$ опытн.	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}38$ Å	Ион	$-\Delta h_h$ опытн.	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}93$ Å	$-\Delta f_h$ вычисл. $r_w = 1{,}38$ Å
NH_4^+	9,88	9,75	18,57	Cd^{++}	39,75×2	24,66	35,92
				H_3O^+	13,75	**11,67**	16,80
Ag^+	18,17	11,60	**16,68**	OH^-	14,50	**12,33**	17,96
Tl^+	10,00	**9,43**	13,05	NO_3^-	9,00	9,97	13,94
Mg^{++}	39,16·2	29,00	**43,76**	CNS^-	9,00	9,64	13,40
Ca^{++}	31,25·2	24,21	35,12	$HCOO^-$	11,62	**11,95**	17,30
Sr^{++}	28,17·2	21,35	**30,22**	SO_4^{--}	15,18·2	**16,04**	21,60
Ba^{++}	26,00·2	19,50	**27,14**				
Zn^{++}	44,00·2	28,05	**41,99**				

На рис. 3 значения $-\frac{1}{\Delta h_h}\cdot 10^2$ из второго столбца табл. 8 нанесены как функция $(r_i + r_w \pm \beta)^2$. Прямые линии представляют собой теоретические прямые соответственно для уравнений (7) и (8).

Отклонения от прямой для одновалентных ионов в общем того же порядка, что и для ионов щелочных металлов и галогенов.

Отклонения для Ag^+ и Tl^+ значительно меньше отмечавшихся другими авторами [14, 42], базировавшимися для Ag^+ на преувеличенном значении опытного — ΔH_h Бернала и Фоулера (162 ккал вместо нашего 109 ккал). Несмотря на то, что эти ионы не относятся к ионам типа инертных газов, они удовлетворительно укладываются в нашу простую схему расчета.

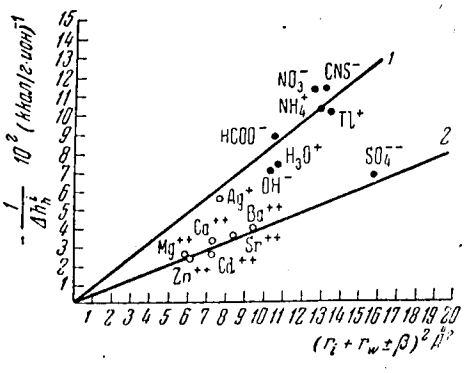


Рис. 3. *1* — теоретическая прямая для одновалентных ионов; *2* — теоретическая прямая для двухвалентных ионов. Черные кружки — $r_w = 1{,}93$ Å; светлые кружки — $r_w = 1{,}38$ Å

Из сравнения значений в столбцах 2, 3 и 4 следует, что для всех одновалентных ионов, включенных в таблицу, за исключением Ag^+, совпадение порядков опытных и вычисленных — Δh_h получается при введении в уравнение (7) радиуса жидкой воды $r_w = 1{,}93$ Å. В случае Ag^+, напротив, вода ближе к «ледяному» состоянию.

О двухвалентных ионах необходимо сделать следующие замечания. Значения — $\Delta h_{h(\text{оп.})}$ в столбце 2 табл. 8 относятся к 1 г-экв. ионов, т. е. при переходе к 1 г-иону должны быть умножены на два. В то же время значение — Δf_h [по уравнению (7)] в столбце 4 по смыслу уравнения относятся к 1 г-иону двухвалентных ионов (в уравнение введено $z = 2$). Именно эти значения удовлетворительно совпадают с опытными.

Формально это было бы объяснимо либо в том случае, если бы в уравнении (8) фигурировало z^2, либо если бы для этих ионов координационные числа сольватации были вдвое больше (т. е. $n = 12$ для ионов щелочно-земельных металлов и $n = 16$ для SO_4^{--}).

Первое предположение никак не может быть обосновано электростатически; второе — не может быть принято буквально из-за пространственных соображений.

Тем не менее, факт остается фактом: расчет дает приемлемые результаты для двухвалентных ионов только при удвоении вычисленных по уравнению (8) эффектов. При этом совпадение с опытом получается значительно лучше, чем в сложных вычислениях [14] и [41].

В табл. 9 сопоставлены вычисленные по уравнениям (7) и (8) и умноженные на соответствующие координационные числа химические энергии сольватации ионов с опытными значениями — ΔH_h^i. Сравнение с опытными энергиями — ΔF_h^i здесь не имеет смысла, так как различие лежит в пределах ошибки расчета и средние отклонения в процентах оказываются одинаковыми.

Таблица 9

Сравнение химических энергий сольватации, вычисленных по уравнениям (7) и (8), с опытными значениями теплот сольватации (набранные жирным шрифтом значения вычислены с $r_w = 1{,}38$ Å; остальные с $r_w = 1{,}93$ Å. Для Na^+ взято среднее из таких двух значений)

Ион	$-\Delta F_h$ выч. ккал	$-\Delta H_h$ оп. ккал	Разность в ккал	Разность в %	Ион	$-\Delta F_h$ выч. ккал.	$-\Delta H_h$ оп. ккал	Разность в ккал	Разность в %
Li^+	96	121	—25	21	Ba^{++}	326	312	+14	4,5
Na^+	95	98	— 3	3	Zn^{++}	504	528	—24	4,5
K^+	82	80	+ 2	2,5	Cd^{++}	431	476	—45	9
Rb^+	75	74	+ 1	1	Ag^+	100	109	— 9	8
Cs^+	69	63	+ 6	10	Tl^+	75	80	— 5	6
F^-	126	113	+13	12	NH_4^+	78	79	— 1	1
Cl^-	81	79	+ 2	2,5	H_3O^+	93	110	—17	15
Br^-	77	72	+ 5	7	OH^-	99	116	—17	14
J^-	68	63	+ 5	8	NO_3^-	80	72	+ 8	11
Mg^{++}	525	470	+55	12	CNS^-	77	72	+ 5	7
Ca^{++}	421	375	+46	12	$HCOO^-$	96	93	+ 3	3
Sr^{++}	363	338	+25	7	SO_4^{--}	257	243	+14	6

Среднее отклонение ΔF_h, вычисленных в [14], достигает 17%, в [41] 18 — 19% от опытных значений. В нашем случае среднее отклонение — 7,8%, т. е. вдвое меньше. При этом оно особенно велико у Li^+, F^-, Mg^{++}, Ca^{++}, H_3O^+ и OH^-, т. е. у ионов, о специфичности сольватации которых говорилось выше. Таким образом, расчет, основанный на простейших соображениях и до некоторой степени учитывающий индивидуальность ионов, приводит к неожиданно удовлетворительным результатам.

В табл. 10 мы приводим аналогичное табл. 6 сопоставление некоторых свойств ионов, рассмотренных в этом параграфе (см. стр. 1758).

Не исключена возможность, что подобно иону Na^+, рассмотренному выше (рис. 1), ионы щелочно-земельных металлов в своих сольватных оболочках имеют воду в состоянии, промежуточном между жидким и «ледяным». В пользу этого говорит, например, и то, что подвижность иона $\frac{1}{2}Mg^{++}$ близка к подвижности иона Na^+ (45,0 и 43,2), а подвижности $\frac{1}{2}Ca^{++}$, $\frac{1}{2}Sr^{++}$ и $\frac{1}{2}Ba^{++}$ отличаются от подвижности $\frac{1}{2}Mg^{++}$ далеко не так сильно, как подвижности K^+, Rb^+ и Cs^+ от подвижности Li^+ и Na^+. Повидимому, и в природе их сольватации нет такого резкого различия, как в случае Li^+, с одной стороны, и остальных ионов щелочных металлов — с другой.

Нам кажется, что приближенные рассуждения и вычисления этого параграфа могут быть использованы для качественной характеристики особенностей сольватных оболочек различных ионов еще и следующим

Таблица 10

Некоторые свойства ионов, рассмотренных в этом параграфе, при 25°С в водных растворах

Ион	$\bar{S}^0_{aq}$ [29] ($S_{H^+}=0$)	$\bar{S}^0_{aq}$ $\bar{S}_{H^+}=-4{,}8$э.е.	ΔS^0_h (округл.)	U_i 18° С	Ион	$\bar{S}^0_{aq}$ [29] ($S_{H^+}=0$)	$\bar{S}^0_{aq}$ $\bar{S}_{H^+}=-4{,}8$э.е.	ΔS^0_h (округл.)	U_i 18° С
Ag^+	17,54	12,74	—21	53,9	Zn^{++}	—25,7	—35,3	—66	2·45,6
Tl^+	30,5	25,7	—10	65,5	Cd^{++}	—15,6	—25,2	—61	2·45,9
NH_4^+	26,4	21,6	—	64,5	OH^-	—2,49	2,3	—	173,8
Mg^{++}	—32,7	—42,3	—72	2·45,0	NO_3^-	35,0	39,8	—	61,7
Ca^{++}	—12,7	—22,3	—53	2·51,6	CNS^-	—	—	—	56,6
Sr^{++}	— 6,3	—15,9	—49	2·54,0	$HCOO^-$	—	—	—	46,7
Ba^{++}	2,3	— 7,3	—42	2·55,0	SO_4^{--}	4,4	14,0	—	2·67,9

Примечание. См. примечание к табл. 6. Для ионов Mg^{++}, Ca^{++} и Sr^{++} значения $\bar{S}^0_{aq}$ в сборнике Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. исправлены в соответствии с работами [53] и А. Ф. Капустинского и И. П. Дезидерьевой [54]. Для многовалентных ионов $\bar{S}^0_{газ.}$ не могут быть вычислены удовлетворительно, поэтому $\Delta \bar{S}^0_h$ не приведены.

Таблица 11

Эффективные радиусы молекул воды (r_w эфф.) в сольватных оболочках различных ионов как характеристика сжатия или рыхлости сольватной оболочки (r_w в жидк. воде = 1,93 Å; r_w во льду = 1,38 Å)

Ион	r_w эфф. Å	Подвижн. U_i	Характер оболочки	Ион	r_w эфф. Å	Подвижн. U_i	Характер оболочки
Li^+	1,11	33	Сильное сжатие	F^-	1,50	—	Сжатие
				Cl^-	1,98	65,3	Нет сжатия
Na^+	1,57	43,3	Сжатие	Br^-	2,05	67,4	Разрыхление
K^+	1,98	64,3	Нет сжатия	J^-	2,09	66,3	
Rb^+	1,97	67,6		OH^-	1,68	174	Сжатие
Cs^+	2,10	65,5	Разрыхление	NO_3^-	2,12	61,7	Значительное разрыхление
NH_4^+	1,91	64,5	Нет сжатия	CNS^-	2,06	56,6	Разрыхление
H_3O^+	1,92	—	То же	$HCOO^-$	1,98	46,7	Нет сжатия
				SO_4^{--}	2,04	67,9×2	Разрыхление
Ag^+	1,26	53,9	Сильное сжатие				
Tl^+	1,82	65,5	Нет сжатия				
Mg^{++}	1,52	45,0·2	Сжатие				
Ca^{++}	1,54	51,6·2					
Sr^{++}	1,48	54,0·2					
Ba^{++}	1,45	55,0·2					
Zn^{++}	1,33	45,6·2	Сильное сжатие				
Cd^{++}	1,25	45,9·2					

образом: если отклонения вычисленных нашим упрощенным методом химических теплот сольватации от опытных значений условно отнести только за счет того, что радиус молекул воды r_w в различных сольватных оболоч-

ках неодинаков, то можно вычислить по уравнениям (7) и (8) значения r_w, приводящие при расчете к опытным данным.

Результаты такого вычисления приводятся в табл. 11.

Здесь $r_{w\,эфф}$ — эффективный радиус молекулы воды в первом слое сольватной оболочки данного иона. Для сопоставления в столбце 3 приведены подвижности.

Значения колеблются от 1,11 и 1,26 Å в случае Li^+ и Ag^+ до 2,12 Å в случае NO_3^-. В последнем столбце охарактеризовано состояние воды в оболочках: от «сильного сжатия» у Li^+ и Ag^+ через ряд промежуточных градаций до «значительного разрыхления» у NO_3^-, H_3O^+, CNS^-, J^-, Br^-, Cs^+.

В свете развитых выше представлений табл. 11 дает, с нашей точки зрения, логичную картину. В пределах возможностей приближенного расчета и схематической модели в эту картину удовлетворительно укладываются и различия в подвижностях ионов.

Выводы

1. На основе критически пересмотренных термохимических данных вычислены суммарные химические теплоты сольватации 57 пар ионов в водных растворах при бесконечном разведении и 25°.

2. Введено и различными путями обосновано положение о равенстве химических теплот сольватации ионов иода и цезия. На этой основе дан ряд теплот сольватации 27 отдельных ионов.

3. Вычислена асимметрия диполя молекулы воды, равная $\beta = 0{,}25$ Å.

4. Введены координационные числа сольватации, различные для разных ионов. Их реальность обоснована рядом аргументов.

5. Введено представление о переменном «эффективном» объеме молекул воды в сольватных оболочках ионов.

6. Показано, что при помощи простейшей формулы для энергии взаимодействия ион — диполь при использовании указанных выше представлений можно рассчитать химические энергии сольватации отдельных ионов, получая среднее отклонение от опытных данных около 8%.

7. Высказаны соображения об индивидуальных особенностях сольватации отдельных ионов.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета и
Технологический институт
им. В. М. Молотова

Поступила
6.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Fajans, Verhandl. Deutsch. phys. Ges., 21, 539, 703, 1919; Naturwiss., 9, 729, 1921.
2. E. W. Washburn, J. Rad., 493, 1908.
3. N. K. Dahr, Zs. Elektroch., 20, 57, 1914.
4. R. Fricke, Zs. Elektroch., 28, 161, 1922.
5. И. А. Казарновский, Сообщ. о научно-технич. работах в республике, 127, 187, 1930.
6. J. Baborovsky, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 10, 542, 1938.
7. E. Jozefowicz, Prezemysl. Chem., 23, 77, 1939.
8. В. А. Плесков, Усп. хим., 16, 254, 1947.
9. M. E. Darmois, Mém. des Sc. Phys., 48, Paris, 1946.
10. G. Körtum, Zs. Elektroch., 42, 287, 1936.
11. Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, ДАН, 45, 5, 1944; Журн. физ. химии, 20, 433, 1946; Н. К. Воскресенская и Г. П. Янковская, Сборник работ по физ. хим., стр. 263, Изд-во АН СССР, 1947.
12. Ю. Я. Каганович, и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 21, 28, 1951; ДАН, 87, 89, 1952.
13. Е. Ланге и К. П. Мищенко, Zs. phys. Chem., A 149, 1, 1930.
14. J. Bernal a. P. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 8, 1933.
15. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 13, 497, 1943.
16. К. Б. Яцимирский, Изв. АН. СССР, ОХН, № 5, 453, 1947.

17. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, 19, 2191, 1949.
18. Ван-Аркель, Химич. связь с электростатич. точки зрения, ОНТИ, 1934, стр. 169—176.
19. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 26, 203, 1951.
20. K. Fajans a. O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.
21. H. S. Frank a. A. L. Robinson, Journ. Chem. Phys., 8, 933, 1940.
22. Bleik, Journ. Chem. Phys., 2, 160, 1934.
23. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 648, 1949; Журн. общ. химии, 20, 2134, 1950 и др. См. также его монографию Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951.
24. G. Stewart, Journ. Chem. Phys., 7, 869, 1939.
25. L. Pauling, Journ. Amer. Chem., Soc., 49, 765, 1927.
26. V. M. Goldschmidt, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 60, 1270, 1927.
27. Н. М. Барон и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 18, 2067, 1948.
28. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
29. Grimm u. Herzfeld, Zs. Phys., 19, 149, 1923.
30. J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys., 1, 270, 1933.
31. E. Lange u. R. Fuoss, Zs. phys. Chem., 125, 431, 1926.
32. E. Lange u. Z. Schnibata, Zs. phys. Chem., 149, 465, 1930.
33. J. de Boer a. E. Verwey, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 55, 448, 1936.
34. Butler a. Hiscocks, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 128, 2554, 1926.
35. E. Schwartz u. H. Coblans, Zs. phys. Chem., A 176, 430, 1936.
36. J. Partington a. Soper, Phil. Mag., 7, 209, 1929.
37. К. П. Мищенко и М. З. Пронина, Журн. общ. химии, 6, 85, 1936.
38. W. Forsythe a. W. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 48, 1942.
39. E. Boughan, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 1403, 1940.
40. Briegleb, Naturwiss., 30, 469, 1940.
41. D. Eley a. M. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093, 1938.
42. А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин и Л. Кришталик, Журн. физ. химии, 21, 125, 1947.
43. Butler, Electrocapillarity, London, 1940.
44. Л. Паулинг, Природа химич. связи, ГНТИ, 1947.
45. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 8-е изд. ГНТИ, 1948.
46. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, 5, 73, 1934.
47. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 453, 1947; № 4, 398, 1948.
48. А. Ф. Капустинский, ДАН, 32, 59, 1941.
49. Teichert u. Klemm, Zs. anorg. Chem., 246, 3, 1937.
50. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 292, 1928.
51. H. D. Crockford a. J. L. Hall, Journ. Phys. a. Coll. Chem., 54, 731, 1950.
52. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, изд. 8, 1948, стр. 209.
53. C. Btephenson, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1436, 1944; 68, 721, 1946.
54. А. Ф. Капустинский и И. П. Дезидерьева, Trans. Farad. Soc., 52, 69, 1946.