



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Е. Ферсман, Применение эков для определения энергии решеток,  
*Известия Академии наук СССР. VII серия. Отделение математических и естественных наук*, 1935, выпуск 10, 1425–1430

<https://www.mathnet.ru/im4888>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.172

21 мая 2025 г., 23:44:48



ПРИМЕНЕНИЕ ЭКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОК

А. Е. ФЕРСМАНА

Общие положения

В ряде своих докладов я указал на методику вычисления энергии решеток путем сложения эквов (энергетических констант ионов в решетке). В ряде таблиц (Доклады АН, 1935, II, стр. 560) мною были даны средние эффективные эки, которые должны быть положены в основание таких расчетов и которые позволяют легко и быстро решать задачу о величине  $U$  с точностью, однако, не больше  $\pm 10\%$ . Величины эквов были мною расчислены на основании большого количества относительно простых соединений бинарного типа, и потому в первую очередь могли удовлетворять расчетам этих более простых химических соединений. Одновременно с этим они отвечали условию полной недеформируемости ионов, т. е., носили такой же характер, как ионные радиусы В. М. Гольдшмидта, которые являются тоже средними величинами. Между тем совершенно очевидной являлась необходимость уточнения этих величин путем введения поправок на поляризацию и вообще на антураж.

Таким образом возникал вопрос, применимы ли полученные мною средние эффективные эки к более сложным многоатомным соединениям и можно ли хотя бы грубо эмпирически наметить поправки величин  $U$  на антураж? Настоящая статья посвящена выяснению лишь первого вопроса.

Привожу анализ ряда примеров<sup>1</sup>.

Энергия решеток  $H_2O$  и эки  $H^{-1}$ ,  $H^{+1}$ ,  $[OH]^{-1}$  и  $[SH]^{-1}$ . Я хочу очень кратко на примере важнейшего соединения—воды—указать на удобство пользоваться моими эками, даже если они и получены косвенно и без большой точности.

$EK_H^{-1}$  получается достаточно точно из гидратов металлов, что видно из следующего сопоставления:

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
По Шерману . . . . .	219	192	169	163	156
По экам . . . . .	223	197	174	167	159

<sup>1</sup> В дальнейшем изложении мною приняты величины эквов, согласно моей статье «Система эквов». Доклады АН, 1935, II, стр. 560. Изменены лишь: K—0.37 (вместо 0.32); Mg—2.10 (вместо 2.20); Si—8.60 (вместо 9.00).

Очень характерно влияние поляризации и особенно «radius ratio» Паулинга, который, как показали мои вычисления, сводит путем поправок отклонения до  $\pm 2$  б. калорий.

Получаем достаточно точно среднюю величину  $EK_{H^{-1}} = 0.32$ . Если расчитать его, приняв  $R_i = 1.54$  согласно Гольдшмидту по моей формуле  $\frac{W^2}{2R}$ , то получаем полное совпадение. В больших калориях —  $EK$  отриц.,  $H-82$  б. калорий.

$EK^{+1}$  — непосредственных определений нет, а между тем это несомненно исключительной важности величина; к ней можно подойти косвенно и при том двумя путями. Прежде всего  $EK$  легко растворимых ионов, как мы знаем, вообще близок по величине к энергии гидратации, которая для  $H^{+1}$  по Фаянсу и другим равна 260 калориям, в переводе на масштаб экв примерно 1 ( $260 : 256.4$ ). С другой стороны, верхним пределом экв катионов является  $J$ , выраженный в б. калориях, или в переводе на эки  $\frac{23 \cdot i}{256 \cdot 4}$ , из величины потенциала ионизации — 13.53 — получаем величину 1.22.

Исходя из обычных соотношений с величиной  $J$ , мы должны ориентировочно принять  $EK_{H^{+1}}$  около 1.1 (в б. калориях 282); размер иона  $H^{+1}$  ничтожен, так как он представляет голое ядро, однако практическая (расчетная) величина «радиуса» приводит к условному  $R = 0.10 \text{ \AA}$ .

$EK[OH]^{-1}$  как комплексного иона пока неизвестен, но косвенно можно его принять на основании величины гидратации (которая равна 90—97 б. калорий) значит около 0.37 (~95 кг. кал.)<sup>1</sup>.

Получив таким образом нужные величины экв, мы можем определить:  $H_2O$  как  $2H^{+1} + O^{-2}$

$$M = 960 \text{ б. калорий} (= 41.3 \text{ эл. вольта}) \text{ соответственно} \\ M \text{ для } H_2S = 845 \text{ б. калорий.}$$

По данным сложных вычислений (по модели)  $M$  воды равна 37.0; 38.3; эл. вольт, исходя из цикла Габера-Борна = 44.0 эл. вольт; как видно, совпадение величин вполне приемлемое.

$$\text{компл. } H_2O \text{ как } H^{+1} + (OH)^{-1} \text{ компл.} = 371.0 \text{ калорий.}$$

Расчислим энергию для некоторых летучих углеводородов и вообще для галогидных соединений углерода и кремния, для которых  $U$  можно приравнять к  $M$

	$SiH_4$	$SiJ_4$	$CH_4$	$CCl_4$	$CF_4$	$SiCl_4$
Эксперим. . . . .	2 622	2 116	3 887	3 400	3 380	2 231
По экв. . . . .	2 530	2 386	3 452	3 380	3 380	2 305

Средний эк для углерода 12.20<sup>2</sup>.

Для кремния всюду примем условный средний эк 8.60.

<sup>1</sup> Интересно отметить, что исходя из данных С. D. West (1935), нужно принять  $EK$  для  $[SH]^{-1}$  около 0.23 (59 б. калорий) или несколько меньше (до 0.20), что приводит к  $M$  для  $H_2S$  около 340 б. калорий против 338 экспериментальных (при расчете  $H^{+1} + [HS]^{-1}$ ).

<sup>2</sup> Мы видим на этом примере, что, зная пределы колебаний экв (для углерода 11.9—13.2, для  $Ag$  0.53—0.69), можно принимать в расчет соответствующую величину  $EK$ , в зависимости от поляризуемости и антуража. Этим намечается путь для поправок на поляризацию.

Энергия сложных соединений тройных систем

Шерман дал интересные определения нескольких довольно сложных систем перовскитовой структуры. Очень интересно было сравнить его экспериментальные величины и подсчеты по величине эквов, что сведено в нижеследующей табличке:

	По Шерману		По Ферману
	Эксперимен.	Вычисл.	По теории эквов
KMgF <sub>3</sub> . . . . .	878	887	915
KNiF <sub>3</sub> . . . . .	923	893	934
KZnF <sub>3</sub> . . . . .	909	884	937
CsCdCl <sub>3</sub> . . . . .	738	709	781
CsHgCl <sub>3</sub> . . . . .	762	684	807
CaSnO <sub>3</sub> . . . . .	3 652	3 648	3 662

Первая десятичная расчетов Шермана мною опущена в виду точности расчетов не больше  $\pm 1$  б. калория. Теплоты процессов определены им по сумме входящих бинарных соединений (что конечно условно).

При несомненной сложности соединений мы должны признать точность расчетов по средним эффективным эквам вполне достаточной. Вообще симметричность построек требует уменьшения суммы, что явно видно из результатов моих вычислений. Очевидно, случайным является совпадение величин  $U$  для последней соли.

Энергия сложных силикатов (из простых ионов)

Мы не имеем, к сожалению, достаточных термохимических данных, чтобы по циклу Габера-Борна расчислить энергию сложных силикатов, и должны ограничиваться примерными подсчетами Шибольда, который на основании косвенных соображений (весьма малой точности) пришел к следующим величинам энергии решеток для некоторых наиболее важных силикатов:

Минерал	Формула	По Шибольду		По Ферману	
		По окисл.	По расчету	По эквам	
				при эке 9.0	при эке 8.0
Кварц . . . . .	SiO <sub>2</sub>	—	2 662	3 099	2 842
Нефелин . . . . .	NaAlSiO <sub>4</sub>	4 325	(4 434)	5 352	5 096
Калиофиллит . . . . .	K	4 270	-55	-23	—
Эвкрипит . . . . .	Li	4 341	+16	+26	—
Лейцит . . . . .	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6 932	7 052	8 423	7 911
Альбит . . . . .	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9 649	(9 780)	11 550	10 780
Ортоклаз . . . . .	K	9 594	-55	-23	—
Петалит . . . . .	LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	12 327	(12 469)	14 640	13 650

Мы видим вполне приемлемое совпадение величин, причем однако необходимо отметить, что в то время как различия между силикатами с разными катионами близки к расчетам по эквам, общие величины, расчисленные по эквам: 9.0 на 15—20% выше, а по эку 8.0—на 10% выше расчетов Шибольда. Хотя это расхождение постоянно и в общем термо-

химически неприемлемо<sup>1</sup>, тем не менее вообще является ценной возможностью применения эквов к расчету энергии очень сложных комплексов, хотя бы в пределах первой точности.

### Энергия соединений с комплексными ионами

Всякую нейтральную молекулу, содержащую комплексный ион, мы можем рассматривать как энергетическую систему или из самостоятельных простых ионов или из комплексных. Так, в простейшем случае  $U$  полное для  $KCN$  будет равно сумме эквов  $K^{+1} + C^{+4} + N^{-5}$  или же  $U_K$  будет равняться сумме эка  $K^{+1} + \text{эк} [CN]$ . Нет никакого сомнения, что именно последняя величина нас будет интересовать, поскольку именно комплексные ионы мы будем считать исходными при построении решетки, и их присутствие мы принимаем в растворах. Приведем несколько примеров на основании нижеследующей таблички эквов:

	Эки exper.	Эки вычисл.		Экспер.	По экам
$[CN]^{-1}$ . . . . .	0.21—0.26	0.25	NaCN	170	179
$[NO_2]^{-1}$ . . . . .	—	0.18	KCN	156	156
$[NH_4]^{+4}$ . . . . .	0.34—0.37	0.36	RbCN	150	140
$[SO_4]^{-2}$ . . . . .	—	0.70	CsCN	142	136
$[CO_3]^{-2}$ . . . . .	—	0.65	NH <sub>4</sub> F	177	181
$[SiO_4]^{-4}$ . . . . .	—	2.75	NH <sub>4</sub> Cl	153	156
			NH <sub>4</sub> Br	147	141
			NH <sub>4</sub> I	144	136

### Энергия легколетучих соединений

Нет никакого сомнения, что для соединений с очень низкой температурой кипения, т. е. легко летучих газов, так называемая молекулярная энергия ( $M$ ) должна быть близка к энергии решетки, причем:  $M = U - S$  (теп-лота сублимации). Эта термохимическая близость иллюстрируется очень хорошо нижеследующей табличкой:

Соединения	HF	HCl	HBr	HI
$M$ термохим. определ. . . . .	364	324	317	304
$U$ по экам . . . . .	371	345	333	328

Хотя точность совпадения и не очень велика, и для термохимии недостаточна, все же таблица показывает совпадение порядков величин, несмотря на весьма вероятную сильную поляризацию молекул.

Приведем еще несколько более сложный пример:  $NH_3$ , принимаем вместе с ван-Аркелем за  $3H^{+1} + N^{-3}$ ; эк  $H^{+1}$  определен как 1.1; эк  $N^{-3}$  мною расчислен косвенно (экстраполирован по ряду  $C^{-4} N^{-3} O^{-2} P^{-1}$ ) и должен иметь величину примерно 3.5 (по диаграмме Мозели получается 3.6).

<sup>1</sup> Причина расхождения должна лежать в слишком высоком эке кремния, что видно из энергии решетки кварца; частично зависит от того, что в расчетах Шибольда не достаточно учтена энергия, выделяемая при соединении окислов. Эк 9.0 вычислен мною из величины экспериментальных 3 097 б. калорий, что вероятно преувеличено; но и меньший эк 8.0 тоже не вполне уничтожает разницу.

Получаем по экам  $M=U=1741$  б. калорий; ван-Аркель дает по круговому процессу 80 эл. вольт, по моделям 84 и 78, причем на основании расчетов электрического момента дает предпочтение последней модели с  $M=78$  эл. вольт  $=1794$  б. калорий. Совпадение полное.

### Явления поляризации

Как видно из предыдущего, мы строим все наши расчеты на аддитивность некоторых средних эквов, которыми пользовались по таблице так же, как мы пользуемся в кристаллохимии радиусами ионов по таблице В. М. Гольдшмидта. Но и те и другие величины зависят еще от антуража (двойного отталкивания) и от явления поляризации, которое основано на сложной активной поляризации катионами и пассивной поляризуемости по преимуществу анионов. Детальный анализ колебаний величин эквов в решетках с разной поляризационной силой позволяет точнее связать экспериментальные эки с антуражем и получить ряд очень ценных выводов. Должен однако оговориться, что, поскольку мои средние для катионов заимствованы из экспериментальных данных деформированных решеток, они для катионов большой поляризационной способности уже заключают в себе влияние этого фактора, т. е. могут рассматриваться как эффективные эки при условном однако отнесении всех отклонений к катиону. Усиление поляризации ведет к усилению  $U$ , соответствующему увеличению  $EK$ , пониженной растворимости по отношению к простым ионам и более сложным взаимоотношениям с комплексными анионами, где усиленная поляризация лишь до известного предела ведет к укреплению решетки, а далее или ее деполаризует полностью или частично или ведет к легучим комплексам замкнутого типа. Несомненная закономерность всех этих процессов позволяет внести в геохимический анализ ряд очень важных моментов, о чем речь в следующем исследовании.

### Общие выводы

Мы можем следующим образом резюмировать наши выводы.

1. Применение при изучении энергии природных процессов величин, названных мною эками, представляет несомненное методологическое удобство для определения энергии решеток даже весьма сложных соединений.
2. Пользование таблицей средних эффективных эквов дает возможность в первом приближении решать вопрос об энергии решеток как простых, так и более сложных ионных и атомных соединений.
3. Аддитивность эквов при выводе  $U$  ограничивается явлениями поляризации, которые грубо количественно позволяют подходить с большой точностью к решению задачи в каждом конкретном случае, если мы знаем пределы колебаний эквов.
4. Помимо эквов простых ионов возможно (с малой точностью) определить эки комплексных анионов, благодаря чему мы можем различать  $U$  из простых ионов и  $I_K$  из комплексных ионов согласно с характером их диссоциации в растворах и расплавах.
5. Оставляя для дальнейшего обсуждения вопрос о физическом значении понятия эквов и вопрос о правильности выбора соотношений между эками анионов и катионов, мы все же можем подчеркнуть, что приведенные подсчеты показывают удобство пользоваться для ряда задач средними эффективными показателями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sherman J., Crystal Energies of Ionic Compounds, Chem. Review, 1932, XI, p. 93—170.
2. Ван-Аркель, Химическая связь с электростатической точки зрения, Л., 1934, стр. 85—90.
3. Schiebold E., Über die Isomorphie der Feldspatmin., Neues Jahrb. f. Min., 1931, Festband Brauns, p. 282—293.
4. Ферсман А. Е., Энергетическая характеристика геохимических процессов., Доклады Акад. Наук, 1935, II, стр. 263—269.
5. Ферсман А. Е., Система эков, Доклады Акад. Наук, 1935, II, стр. 559—566.
6. Леммлейн Г. Г., Порядок выделения силикатов и энергия их кристаллической структуры, Доклады Акад. Наук, 1936, I, стр. 29—31.

## A. E. FERSMAN. THE USE OF EKS IN DETERMINING CRYSTAL ENERGIES

## SUMMARY

The general conclusions of this paper may be summarized as follows:

1. In studying natural processes, the application of the values, which the author terms eks, is indoubtedly a convenient method of determining the crystal energy of very complex compounds.
2. The table of average effective eks enables one to solve to a first approximation problems of the crystal energy of both simple and more complex ionic and atomic compounds.
3. The additivity of eks in calculating  $U$  is limited to polarization phenomena, which permit a roughly quantitative solution of the problem in every individual case provided the limits of variation of the eks are known.
4. Besides eks of simple ions, it is also possible to determine (with low accuracy) eks of complex anions, and therefore  $U$  of simple ions and  $U$  of complex ions ( $U_K$ ) should be distinguished according to their dissociation in solutions and melts.
5. Leaving both the problem of the physical significance of the ek notion and the problem of choosing the relations between the eks of anions and cations for future discussion, the calculations given in the paper demonstrate in a number of problems the convinience of using mean effective indices.