

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. В. ЯНИНСКИЙ

ПРОТОННОЕ СРОДСТВО НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ

Под протонным сродством аниона понимают энергию процесса: $x_{(g)}^- + H_{(g)}^+ = Hx_{(g)}$, где $x_{(g)}^-$ — газообразный анион, $H_{(g)}^+$ — газообразный протон и $Hx_{(g)}$ — газообразный гидрид. Энергия этого процесса при стандартных условиях может быть найдена из уравнения:

$$K = -\Delta H_{Hx} + \Delta H_{H^+} + \Delta H_{x^-} \quad (1)$$

где K — протонное сродство, $-\Delta H_{Hx}$ — теплота образования газообразного гидрида, $-\Delta H_{H^+}$ — теплота образования газообразного протона (сумма энергии ионизации атома водорода и половина энергии диссоциации молекулы H_2) и теплота образования газообразного аниона.

Для вычисления последней величины необходимо знание энергии решетки солей с данным анионом, т.е. энергии процесса:

$$Mx_{(s)} = M_{(g)}^+ + x_{(g)}^-$$

Энергия этого процесса может быть представлена уравнением

$$u = -\Delta H_{Mx} + \Delta H_M + \Delta H_{x^-}$$

В этом уравнении: u — энергия решетки (во всех случаях вычислена нами по уравнению А.Ф. Каустинского [1]), ΔH_{Mx} — теплота образования данной соли и ΔH_M — энергия образования газообразного иона металла (сумма теплоты сублимации и энергии ионизации данного металла).

В одной из предыдущих статей [2] мы вычислили теплоту образования ряда газообразных анионов, применив термохимические радиусы ионов. По этому же методу мы нашли энергию образования газообразных ClO_4^- и HSO_4^- ионов. Бедткер—Нес и Гассель [3] нашли радиус перхлоратаниона равным 2,36 Å. Используя теплоты образования $KClO_4$, $NaClO_4$, $RbClO_4$ и $Ba(ClO_4)_2$ [4,5] и энергию решетки этих солей, мы нашли $-\Delta H_{ClO_4(g)} = 91,5 \pm 1$ ккал.

Сравнивая теплоты образования $KHSO_4$ и $NaHSO_4$, мы нашли термохимический радиус гидросульфат-иона равным 2,06 Å. Отсюда по энергиям решетки и теплотам образования гидросульфатов калия, натрия, рубидия и цезия найдено $-\Delta H_{HSO_4(g)} = 246,2 \pm 1$ ккал.

Значения теплот образования газообразных HI , HBr , HNO_3 , HCl , H_2S , $HCOOH$, HCN , HF , H_2O и NH_3 взяты из «Термохимии» Быховского и Россини. Из этого же источника взято $-\Delta H_{H^+} = -365,6$ ккал.

Теплота образования жидкой $HClO_4$ по данным Бертело [6] 19,3 ккал. Теплота испарения $HClO_{4(l)}$ вычислена по приближенному уравнению Клапейрона—Клаузиуса, исходя из температуры кипения хлорной кислоты при 18 мм [7] и 56 мм [8] ртутного столба, и оказалась равной 8,9 ккал. Отсюда $-\Delta H_{HClO_4(g)} = 10,4$ ккал. и протонное сродство $ClO_4^- + 285$ ккал.

Теплота испарения $H_2SO_{4(l)}$ по данным Томаса и Рамзая [9] приблизительно равна 17 ккал, откуда $-\Delta H_{H_2SO_4(g)} = 176,7$ ккал и протонное сродство $HSO_4^- - 296$ ккал.

Остальные значения протонного сродства найдены простой подстановкой в уравнение (1) перечисленных данных. Сводка вычисленных значений K приводится в таблице. В этой же таблице для сравнения помещены данные, вычисленные Юза [10], Эстем [12], Бриглебом [11] и Каустинским [13].

Таблица 1

Протонное сродство анионов

№ по пор.	Анионы	Протонное сродство	Протонное сродство			
			По Уэсту [12]	По Юза [10]	По Бриггсу [11]	По Капустинскому [13]
1	ClO_4^-	285	—	—	—	—
2	HSO_4^-	296	—	—	—	—
3	I^-	307	307	315	309—313	—
4	Br^-	315	314	312	318—322	—
5	NO_2^-	320	—	—	—	—
6	Cl^-	323	326	327	321—328	—
7	HS^-	343	338	—	—	347
8	HCOO^-	347	—	—	382	—
9	CN^-	348	338	—	—	—
10	F^-	368	361	366	334—337	—
11	OH^-	368	373	370	392	386
12	NH_2^-	419	—	380	—	—

Протонное сродство ClO_4^- , HSO_4^- и NO_2^- вычислено нами впервые. Для протонного сродства I^- , Br^- , Cl^- , F^- , HS^- , CN^- и OH^- получены данные, примерно совпадающие со значениями, вычисленными другими авторами.

Значительное расхождение между нашими данными и данными Юза [11] наблюдается в случае NH_2^- . Протонное сродство амид-иона Юза вычислил, исходя из допущения о равенстве энергии решетки соответствующих хлоридов и амидов. Наши вычисления показывают, что энергии решетки амидов значительно больше, чем энергии решетки хлоридов. Протонное сродство NH_2^- по Юза мало отличается от протонного сродства по нашим же данным $\text{K}_{\text{NH}_2^-}$ превышает K_{OH^-} .

Протонное сродство HCOO^- , вычисленное нами, отличается от значения, найденного Бриггсом. Мы полагаем, что приведенное нами значение $\text{K}_{\text{HCOO}^-} = 347$ ккал, ближе соответствует действительности, чем значение Бриггса $\text{K}_{\text{HCOO}^-} = 382$ ккал, мало отличающееся от протонного сродства OH^- .

Выводы

1. Вычислена энергия образования газообразных анионов ClO_4^- и HSO_4^- из величины энергии решетки и теплот образования соответствующих солей $-\Delta H_{\text{ClO}_4(g)} = -91,5 \pm 1$ ккал. $-\Delta H_{\text{HSO}_4(g)} = 246,3 \pm 1$ ккал.

2. Вычислено протонное сродство анионов: ClO_4^- , HSO_4^- , I^- , Br^- , NO_2^- , Cl^- , HS^- , HCOO^- , CN^- , F^- , OH^- и NH_2^- (см. таблицу).

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

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

Поступило
24. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943).
2. К. В. Яцимирский, См. следующие номера Известий АН СССР, ОХН.
3. G. Böttcher-Naess, O. Hassel, Zbl. 1, 3404 (1933).
4. F. Richowsky, F. D. Kossini, «The Thermochemistry» New-York (1936).
5. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 60, 1828 (1938).
6. N. Berthelot, Thermochimie, Paris, II (1897).
7. H. J. Van Wyk, Ztschr. anorg. Chem. 48, 1 (1905).
8. D. Vorländer, R. V. Schilling, Lieb. Ann. 310, 369 (1900).
9. J. S. Thomas, A. G. Ramsay, J. Chem. Soc. 123, 3256 (1923).
10. R. Jusa, Ztschr. anorg. Chem. 231, 126 (1937).
11. G. Briegleb, Naturwissensch. 1942, 30, 136.
12. C. D. West, J. Phys. Chem. 39, 493 (1935).
13. А. Ф. Капустинский, Н. А. Маколкин, Л. Н. Кристалли, ЖОХ, XXI, 125 (1947).