

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ ИОНОВ И ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ

На основе кристаллохимии и термохимии расширены данные по так называемым «термохимическим ионным радиусам», ранее предложенным А. Ф. Капустинским; приведены значения для одиннадцати анионов. Полученный материал использован для ревизии теплот образования 110 солей. Экспериментально определены теплоты образования четырех простых и трех комплексных солей. На основе приведенных в настоящей работе данных внесены исправления в принятые в настоящее время значения теплот образования роданистого рубидия и семи аммиакатов тяжелых металлов.

Теплота образования соли КА из элементов в стандартном состоянии может быть вычислена по уравнению

$$H_{KA}^{\circ} = H_K^{\circ} + H_A^{\circ} - U_{KA}, \quad (1)$$

где H_{KA}° — теплота образования соли; H_K° , H_A° — теплоты образования ионов в газообразном состоянии; U_{KA} — энергия решетки соли.

Энергия решетки солей (в том числе и комплексных) может быть вычислена по уравнению А. Ф. Капустинского [1], для этого достаточно знать радиусы ионов и их заряды.

Радиусы простых ионов, а также радиусы комплексных ионов, приближающихся по форме к шару ($[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и т. д.), вычисляются непосредственно из данных рентгеновского анализа или из плотности соли. Радиусы ионов, значительно отклоняющихся по форме от шара (NO_2^+ , CNS^+ , NO_3^+ и т. д.), могут быть оценены этими методами лишь грубо приближенно.

А. Ф. Капустинский [2] впервые показал возможность вычисления ионных радиусов, исходя из энергетических показателей, и назвал значения, полученные таким путем, «термохимическими радиусами» ионов. Для сферических и приближающихся к ним по форме ионов «термохимические радиусы» совпадают со значениями, найденными другими путями. Для ионов другой формы термохимические радиусы представляют собой инкременты, при помощи которых можно вычислить энергию решетки (а возможно и другие термохимические данные) с довольно большой точностью.

Термохимические радиусы ионов мы вычисляли из разности теплот образования двух солей с одинаковым ионом. Из уравнения (1) для такой пары солей получаем:

$$H_{K_1A}^{\circ} - H_{K_2A}^{\circ} = H_{K_1}^{\circ} - H_{K_2}^{\circ} - U_{K_1A} + U_{K_2A} \quad (2)$$

Обозначая разность теплот образования солей через ΔH_{KA} , а разность теплот образования катионов через ΔH_K , и подставляя значения U_{KA} из уравнения А. Ф. Капустинского, получаем:

$$\Delta H_{KA} = \Delta H_K - A \left[\frac{1}{r_{K_1} + r_{A'}} \left(1 - \frac{0,345}{r_{K_1} + r_{A_1}} \right) - \frac{1}{r_{K_2} + r_{A'}} \left(1 - \frac{0,345}{r_{K_2} + r_{A'}} \right) \right]. \quad (2a)$$

(A — постоянная величина для солей с одинаковыми зарядами и числом ионов).

Из уравнения (2a) представляется возможным вычислить неизвестное значение радиуса аниона (или, соответственно, радиуса катиона для солей с одинаковыми анионами). Подставляя в это уравнение значения теплот образования солей щелочных металлов (данные Быховского и Россини [3]) и тщательно проверенные значения теплот образования катионов, мы вычислили термохимические радиусы и теплоты образования 11 анионов (теплоты образования вычислялись по уравнению (1)). Полученные таким путем значения приводятся в табл. 1. В этой же таблице приводятся еще некоторые значения радиусов ионов, найденные В. М. Гольдшмидтом и другими авторами из данных рентгеновского анализа и молекулярных объемов.

Таблица 1

Радиусы и теплоты образования в газообразном состоянии некоторых ионов

Ионы	Радиусы ионов	Теплота образования иона	Ионы	Радиусы ионов	Теплота образования иона
HN_2^+	1,30*	-41,5	Cs^+	1,65	-106,3
OH^-	1,40*	$40,5 \pm 0,5$	Ca^{++}	1,06	-452,6
NO_2^+	1,55*	31,7	Sr^{++}	1,27	-413,3
HCOO'	1,58*	107,6	Ba^{++}	1,43	-387,7
$\text{CH}_3\text{COO}'$	1,59*	122,0	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,58	-248
HCO_3'	1,63*	$180,0 \pm 1,0$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,60	-249
CN^-	1,82*	-12,8	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,63	-247
NO_3^-	1,89*	$80,0 \pm 0,1$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,64	-228
HS^-	1,65*	27,8	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,65	-220
CNS^-	1,65*	11,6	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,66	-245
ClO_3^-	2,00*	$57,8 \pm 0,5$	$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,63	-171
F'	1,33	66,9	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	2,60**	-277
Cl'	1,81	62,5	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	2,35**	-90
Br'	1,96	58,9	$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{O})_6]^{++}$	2,29**	-8
S'	2,20	53,0			
Na^+	0,68	-143,7			
K^+	1,33	-121,0			
Kb^+	1,49	-113,5			

* Значения, найденные из термохимических данных.

** Значения, найденные по плотности соли.

Пользуясь данными, приведенными в табл. 1, представилось возможным вычислить теплоту образования 223 реально существующих солей. При этом для огромного большинства соединений (теплоты образования которых были известны) расхождение не превышает ± 3 ккал.

Во всех случаях вычисленные и экспериментальные данные тем лучше совпадают между собой, чем больше радиусы соответствующих ионов.

Значительные расхождения наблюдаются для некоторых гексаминов, теплоты образования которых приводятся Быховским и Россини [3].

В табл. 2 сопоставлены теплоты образования 23 гексаминов, вычисленные по уравнению (1), по данным В. Бильца и сотрудников [5] и данным, помещенным в «Термохимии» Быховского и Россини [3]. Совпадению вычисленных нами значений с данными В. Бильца во всех 23 случаях

позволяет нам утверждать, что для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$; $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$; $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$; $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$; и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ данные, приведенные Быховским и Россини [3], не соответствуют действительности.

Таблица 2

Теплоты образования некоторых гексаминов

Соединения	№, вычислен. по уравн. (1)	№ по данным В. Бильца	№ по данным Быховского и Россини
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	(239)	238,8	239,1
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	220,5	222,0	221,7
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	192,3	—	191,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	(236)	236,5	239,0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	218,1	218,2	230
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	189,4	—	188,6
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	(235)	236,1	246,6
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	217,0	220,2	219,8
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	150,5	—	188,9
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	(255)	255,0	255,3
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	236,3	237,4	246,7
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	208,6	210,0	209,8
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	(261)	260,9	268,9
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	243,2	246,4	256,1
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	215,3	211,9	201,8
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	(235)	235,2	235,1
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	217,9	219,8	219,3
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	150,4	194,2	151,0
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	312	—	312,7
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	294,0	—	292,4
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	266,5	—	267,0
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	208,1	209,4	217
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	(190)	190,0	193,2

Таблица 3

Теплоты растворения некоторых солей

Соединения	Навеска в г	Разведение	Изменение температуры	Теплота растворения в ккал/мол	Среднее значение
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$	2,0092	4040	+0,034	2,641	2,64
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$	4,5844	1750	+0,077	2,630	
RbCNS	1,0160	3920	-0,110	-8,323	-8,31
RbCNS	1,0943	3630	-0,118	-8,298	
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$	2,6300	—	+0,676	+45,13	+45,3
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$	1,1476	—	+0,506	+45,48	
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_3)_2$	2,6120	3540	-0,013	-6,370	-6,41
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_3)_2$	3,7682	2450	-0,136	-6,446	
$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	4,1864	1690	-0,028	-0,913	-0,91
$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	3,4750	2030	-0,023	-0,901	
CH_3COOLi	2,6152	700	+0,317	+4,280	+4,30
CH_3COOLi	2,0550	890	+0,248	+4,320	
HCOOLi	4,2417	340	+0,235	+1,541	+1,53
HCOOLi	2,5100	570	+0,137	+1,520	

* В таблице указана теплота растворения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$ в 1/100 N растворе H_2SO_4 .

Значительные расхождения между полученными нами значениями и данными, приведенными Быховским и Россини, наблюдаются также для $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ и RbCNS . Теплота образования $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ вычислена авторами, исходя из данных по упругости диссоциации Лекёра [7], а теплота образования RbCNS , исходя из «оцененного» авторами значения теплоты растворения этой соли.

С целью проверки этих расхождений, а также для проверки применимости описываемого метода к различным группам соединений был поставлен ряд опытов по определению теплот растворения.

Экспериментальная часть*

Измерение теплот растворения производилось в калориметре, изготовленном из сосуда Дьюара емкостью в 1 л. Изменение температуры определялось по термометру Бекмана с точностью до $0,001^\circ\text{C}$. Постоянная калориметра определялась по изменению температуры, вызванному нагреванием платиновой спирали, находящейся в калориметре, строго определенным количеством тока, и по изменению температуры, вызванному добавлением строго определенного количества воды при 0° (около 20 г). Вес жидкости всегда был 500 г. Все измерения производились при 25° . Результаты опытов приводятся в табл. 3.

Теплота образования вычислялась по теплотам образования конечных продуктов, значения для которых были взяты из «Термохимии» Быховского и Россини [3]. Во всех случаях проверка указанных значений производилась также по оригинальным данным. Сводка полученных значений теплот образования солей приводится в табл. 4.

Таблица 4

Теплота образования некоторых солей

	Теплота образов., вычисл. по уравнению(1)	Теплота образов., эксперим. найденная	Теплота образов. по Быхов- скому и Рос- сини
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$	575,8	575,15	558
RbCNS	48,2	50,4	56
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$	214,8	214,2	—
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_3)_2$	476,4	473,28	—
$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	173,7	172,45	—
CH_3COOLi	170,2	180,29	—
HCOOLi	156,4	164,9	—

Обсуждение результатов

Полученные нами значения теплот образования $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ и RbCNS довольно хорошо совпадают с вычисленными по уравнению (1), но отличаются от значений, приведенных Быховским и Россини [3]. Повидимому, и в данном случае в указанный справочник необходимо внести соответствующие исправления.

Удовлетворительное совпадение вычисленных и экспериментальных значений теплот образования для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ еще раз подтверждает применимость рассматриваемого метода для вычисления теплот образования ряда комплексных соединений и соединений, образованных ионами щелочно-земельных металлов.

В случае солей лития вычисленные и экспериментальные значения значительно отличаются друг от друга. Повидимому, рассматриваемый метод применим лишь к солям, образованным ионами, радиусы которых превышают $1\text{\AA}$ (соли натрия, калия, рубидия, цезия, кальция, стронция, бария и комплексных катионов).

* Выполнена в Ивановском химико-технологическом институте.

ВЫВОДЫ

1. Вычислены термохимические радиусы и теплоты образования ионов: NH' , OH' , NO' , HCOO' , $\text{CH}_3\text{COO}'$, HCO'_2 , CN' , NO'_2 , HS' , CNS' , ClO'_2 .

2. При помощи термохимических радиусов ионов и их теплот образования проверены значения теплот образования 110 солей.

3. Экспериментально определены теплоты растворения теплоты образования: RbCNS , $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_3)_2$, CH_3COOLi и HCOOLi .

4. Исходя из полученных нами значений теплот образования, необходимо внести исправления в «Термохимию» Быховского и Россини для следующих веществ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ и RbCNS' .

В заключение выражаю искреннюю благодарность А. Ф. Капустинскому за ценные советы и внимательное отношение к этой работе.

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

Поступило
29. VIII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, ЖОХ 13, 497 (1943).
2. А. Ф. Капустинский, ЖФХ 5, 73 (1934).
3. F. K. Bichowsky a. F. D. Rossini, The thermochemistry of the chemical substances, New York, 1936.
4. G. Böttker-Naess u. O. Hassel, Z. phys. Chem. Abt. B. 22, 471 (1934).
5. W. Biltz, K. A. Klatte u. E. Rahlfs, Z. anorg. Chem. 166, 345 (1927).
6. H. Lescœur, Ann. chim. phys. [7] 2, 78 (1894).