

К. В. ЯЦИМИРСКИЙ

ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНЫХ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

На основании использования уравнения Капустинского [1] и квантово-механических представлений выводится уравнение для вычисления энергии решетки галогенидов, роданидов, цианидов, формиатов, нитратов и гидроокисей металлов побочных групп периодической системы. Оценены факторы, определяющие тип химической связи в рассматриваемых соединениях. Применяя вычисленные значения энергии решетки и цикл Габера—Борна, оценены теплоты образования 31 соединения.

Экспериментально определены теплоты растворения нитрата и роданида кадмия и теплоты реакции формиатов никеля и кобальта с 1 *N* раствором HCl. На основании этих данных найдены теплоты образования перечисленных соединений, совпадающие со значениями, вычисленными теоретически.

Энергия решетки ионных соединений (соли, образованные ионами с конфигурацией благородного газа, сочетания комплексных ионов и т. д.) может быть не только оценена, но и вычислена с достаточной степенью точности при помощи уравнения Капустинского [1]. Между тем, это уравнение, как и все остальные уравнения, оперирующие с пространственными характеристиками, позволяет лишь приближенно оценить энергию решетки солей со значительной долей ковалентной связи.

Поляризационные представления в этом случае позволяют качественно объяснить наблюдаемые отступления; количественный подход к явлению с этой точки зрения, насколько нам известно, никто не осуществил.

Ряд авторов в последнее время объясняет наблюдаемые отступления по сравнению с ионным кристаллом наличием энергии резонанса, вследствие появления известной доли ковалентной связи. Такой подход в отличие от предыдущего позволяет не только качественно объяснить происходящее явление, но и, как будет показано ниже, наметить пути к количественному решению задачи.

Уолл [2] показал, что в том случае, когда соединение описывается волновой функцией ψ , представляющей собой линейную комбинацию волновой функции ионного состояния (ψ_i) и ковалентного состояния (ψ_c), энергия образования соединения (W) может быть представлена уравнением:

$$W = \frac{W_c - a^2 W_i}{1 - a^2}; \quad (1)$$

где W_c и W_i — энергии образования, соответственно, ковалентной и ионной структуры, а a множитель в уравнении:

$$\psi = \psi_c + a\psi_i. \quad (2)$$

Несколько преобразуя уравнение (1), получаем:

$$W = W_i - \frac{1}{1 - a^2} (W_c - W_i). \quad (1a)$$

Затем мы вводим новую переменную b , определяемую из соотношения

$$b = \frac{1}{1+a}$$

и подставляем ее в уравнение (1а). В результате этой подстановки получаем:

$$W = W_i - \frac{b^2}{1-2b} (W_c - W_i). \quad (4)$$

Анализ уравнений (3) и (4) показывает, что b и $1-b$ выражают доли, соответственно ковалентной и ионной связи.

Применяя уравнение (4) для вычисления энергии решетки соли, получаем:

$$U = U_i - \frac{b^2}{1-2b} (U_c - U_i), \quad (5)$$

где U — энергия решетки, U_i и U_c — энергия решетки, соответственно, ионной и ковалентной структуры.

Для решения уравнения (5) необходимо знать три величины: U_i , U_c и b . Впрочем, b (доля ковалентной связи) в конечном счете определяется соотношением между U_i и U_c и не является независимым переменным. Решение задачи сводится к нахождению U_i и U_c и зависимости b от этих величин.

Энергия решетки ионной структуры, как указывалось выше, с достаточной степенью точности может быть найдена при помощи уравнения Капустинского [1]:

$$U = 287,2 \frac{\sum n \cdot z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0,345}{r_1 + r_2} \right). \quad (6)$$

В этом уравнении $\sum n$ — число ионов, образующих молекулу данной соли; z_1 и z_2 — заряды ионов; r_1 и r_2 — ионные радиусы.

Энергию решетки ковалентной структуры можно рассматривать как сумму изменений энергии при следующих процессах:

1. Сублимация соли MX :

$$MX_{(c)} = MX_{(g)} - s. \quad (I)$$

Энергия сублимации (s) для гипотетической ковалентной структуры MX представляет собой величину незначительную по абсолютному значению и в дальнейшем нами не учитывается.

2. Разрыв ковалентной связи между атомами в газообразной молекуле MX

$$MX_{(g)} = M_{(g)} + X_{(g)} - D. \quad (II)$$

Энергия этого процесса, по Паулингу [3], может быть представлена, как средне-арифметическое из энергий диссоциации $M-M$ и $X-X$ связей:

$$D = \frac{1}{2} D_{M-M} + \frac{1}{2} D_{X-X}. \quad (7)$$

3. Ионизация газообразного атома металла и присоединение электрона к газообразному атому (группе) X

$$M_{(g)} + X_{(g)} = M'_{(g)} + X'_{(g)} - J + F, \quad (III)$$

где J — потенциал ионизации металла; F — электронное сродство атома (группы) X .

Суммируя изменение энергии при процессах (I), (II) и (III), получаем:

$$U_c = J + \frac{1}{2} \cdot D_{M-M} - F + \frac{1}{2} D_{X-X}. \quad (8)$$

Величины I , F и D_{X-X} , по крайней мере для простейших случаев, хорошо известны и определялись многими авторами. Сводка этих величин по последним данным приводится в табл. 1 и 2.

Энергия связи между атомами металла до сих пор определена лишь для единичных случаев и весьма неточно. Ряд авторов [4, 5] указывает

Таблица 1

Энергетическая характеристика двухзарядных катионов металлов побочных групп периодической системы

Ионы	Радиусы ионов по Гольдшмидту	Суммарный потенциал иониз. в ккал	Тепл. сублим. в ккал	Характеристическая темп.	$E_M = J_1 + J_2 + 1/4 \theta$	Теплота образования газообразного иона в ккал
Hg ²⁺	1,12	670,3	14,5	96	694	—684,8
Cu ²⁺	(0,82)	643,2	81,5	315	722	—724,7
Zn ²⁺	0,83	628,2	31,2	250	691	—659,4
Ni ²⁺	0,78	593,3	91	375	687	—684
Co ²⁺	0,82	579,8	94	385	676	—674
Cd ²⁺	1,03	594,7	26,7	172	638	—621,5
Fe ²⁺	0,83	553,2	96,7	420	658	—649,9
Mn ²⁺	0,91	531,6	68,7	350	619	—600,3
Pb ²⁺	1,32	615,6	46,5	88	537	—562,0

Примечание. Радиус иона Си взят из данных Капустинского [14]. Теплоты сублимации для всех металлов, за исключением Ni и Co взяты из сводки Келли [15]; значения для Ni и Co взяты из сводки Рабиновича и Тило [16]; характеристические температуры заимствованы из сводки Зейтца [17].

Таблица 2

Энергетическая характеристика однозарядных анионов

Ионы	Радиусы ионов	Теплоты образования газообразного аниона	Электронное сродство группы	Энергия диссоциации	$E_X = F + 1/2 D_{X-X}$
J'	2,20	53,0	78,6	36,2	60,5
Br'	1,96	58,9	85,8	46,0	62,8
Cl'	1,81	62,5	91,4	57,8	62,5
F'	1,33	66,9	98,7	63,4	67,0
CNS'	1,95	11,6	84	—	56
NO ₃ '	1,89	80,0	93	—	69
CN'	1,82	—12,8	47,2	—	37
HCO ₂ '	1,58	107,6	75	—	43
OH'	1,40	40,5	41,1	—	9

на наличие определенной зависимости между собственной частотой колебаний в решетке металла и прочностью связи между его атомами. Принимая существование подобной зависимости, мы предположили наличие прямой пропорциональности между характеристической температурой (пропорциональной собственной частоте) и энергией связи между атомами металла:

$$D_{M-M} = 1/2 \theta \quad (9)$$

Таблица 3

Энергии решетки солей металлов побочных групп периодической системы

Соединения	Энергии решетки по уравнению Каусти-ского	Доля ковалентной связи по уравнению (13)	Энергия решетки по уравнению Габера-Борна	Соединения	Энергии решетки по уравнению Каусти-ского	Доля ковалентной связи по уравнению (13)	Энергия решетки по уравнению Габера-Борна
Hg J ₂	465	0,72	604	Co Cl ₂	570	0,46	626
Hg (CN) ₂	518	0,70	650	Co (NO ₃) ₂	556	0,46	617
Hg (CNS) ₂	498	0,67	610	Cd J ₂	476	0,58	563
Hg Br ₂	496	0,64	599	Cd (CN) ₂	531	0,57	612
Hg Cl ₂	519	0,60	608	Cd Br ₂	510	0,50	578
Cu J ₂	506	0,70	628	Cd (OH) ₂	606	0,53	673
Cu Br ₂	542	0,61	635	Cd Cl ₂	532	0,46	588
Cu (OH) ₂	655	0,60	744	Fe J ₂	505	0,56	568
Cu (HCO ₂) ₂	609	0,55	686	Fe Br ₂	540	0,48	592
Cu Cl ₂	570	0,55	647	Fe (OH) ₂	654	0,47	705
Cu (NO ₃) ₂	556	0,56	635	Fe Cl ₂	569	0,42	607
Zn J ₂	505	0,63	604	Mn J ₂	492	0,51	544
Zn (CN) ₂	569	0,59	657	Mn Br ₂	529	0,43	573
Z Br ₂	540	0,55	616	Mn (OH) ₂	630	0,44	682
Zn (OH) ₂	656	0,51	720	Mn (HCO ₂) ₂	596	0,38	629
Zn (HCO ₂) ₂	610	0,49	670	Mn Cl ₂	554	0,38	588
Zn Cl ₂	570	0,49	630	Mn (NO ₃) ₂	539	0,38	575
Ni J ₂	511	0,61	605	Pb J ₂	441	0,45	497
Ni Br ₂	550	0,52	619	Pb (CNS) ₂	471	0,41	508
Ni (OH) ₂	666	0,51	731	Pb Br ₂	470	0,38	510
Ni Cl ₂	578	0,47	633	Pb (OH) ₂	552	0,43	603
Ni (NO ₃) ₂	564	0,47	627	Pb (HCO ₂) ₂	522	0,36	553
Co J ₂	506	0,60	595	Pb Cl ₂	489	0,34	522
Co Br ₂	542	0,52	609	Pb (NO ₃) ₂	479	0,34	508
Co (OH) ₂	656	0,50	719	Pb F ₂	566	0,17	587

(θ —характеристическая температура, а $1/8$ —эмпирически найденный коэффициент пропорциональности).

После подстановки равенства (9) в уравнение (8) находим:

$$U_c = J + 1/8 \theta - F + 1/2 \cdot D_{X-X} \quad (10)$$

Объединяя величины, обусловленные природой металла и природой атома (группы) X, получаем:

$$U_c = E_M - E_X, \quad (11)$$

где

$$E_M = J + 1/8 \theta, \quad (11a)$$

$$E_X = F - 1/2 D_{X-X}, \quad (11b)$$

Полученные уравнения мы решили использовать для вычисления энергии решетки солей типа MX_2 , так как для других групп солей необходимые данные либо несовершенны, либо вовсе отсутствуют.

Уравнение (11a) для этого частного случая будет иметь вид:

$$E_M = I_1 + I_2 + 2 \cdot 1/8 \theta, \quad (11в)$$

где I_1 и I_2 —первый и второй потенциалы ионизации.

Сочетая для решения поставленной задачи уравнения (5) и (11), получаем:

$$U = U_i - \frac{b^2}{1-2b} (E_M - 2E_X - U_i). \quad (12)$$

Сводка величин E_M и E_X приводится в табл. 1 и 2. Выше мы указывали, что величина b должна зависеть от соотношения между U_c и U_i . Вычислив для нескольких солей энергию решетки по уравнению Габера-Борна и подставив полученные значения в уравнение (12), мы нашли для b следующую полуэмпирическую зависимость

$$b = 0,5 + 0,002 (E_M - 2E_X - U_i). \quad (13)$$

При $U_c = U_i$, $b = 0,5$; в этом случае обе структуры имеют равный вес.

Выражая $E_M - 2E_X - U_i$ через b и подставляя полученное значение в уравнение (12), получаем:

$$[U = U_i + 250b^2; \quad (14)$$

$$U = U_i + 250 [0,5 + 0,002 (E_M - 2E_X - U_i)]^2. \quad (14a)$$

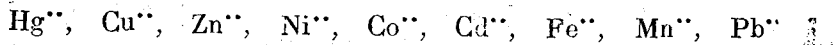
Уравнение (14a) использовано нами для вычисления энергии решетки 50 солей. Сводка полученных значений приводится в табл. 3. В этой таблице приводятся значения не только для энергии решетки галогенидов, но и для роданидов, нитратов, формиатов, цианидов и гидроокисей. Значения E_X во всех этих случаях подбирались эмпирически, а значения радиусов перечисленных ионов были найдены нами ранее [6].

Значения энергии решетки, вычисленные по уравнению (14a) и найденные при помощи цикла Габера-Борна, совпадают друг с другом, как правило, в пределах 1—2%. Лишь в трех случаях (FeJ_2 , MnJ_2 и PbF_2) расхождения превышают этот предел, не достигая, впрочем, 3%. При подобного рода расчетах возможны ошибки и в исходных данных по теплотам образования (в целях единообразия мы во всех случаях пользовались данными, собранными в «Термохимии» Биховского и Россини [7]). Так, например, использование данных Гибера и Вернера [8] для FeJ_2 приводит к лучшим результатам.

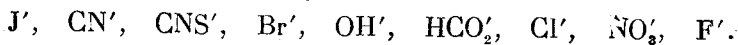
Анализ полученных данных показывает также, что как катионы, так и анионы можно примерно расположить в известные ряды по убывающей тенденции к образованию ковалентной связи. Подобные ряды, конечно,

дают лишь первое приближение к действительности, так как из приведенных уравнений следует вывод о возможности некоторых изменений в ряду в зависимости от размера иона противоположного заряда. Такие ряды имеют следующий вид:

Для катионов:



для анионов:



Примерно в этой же последовательности должна убывать и тенденция к образованию комплексных соединений с преобладающей ковалентной связью внутри комплексного иона.

Наконец, приведенные нами уравнения позволяют также оценить факторы, благоприятствующие увеличению доли ковалентной связи. К числу таких факторов относятся, в первую очередь, потенциал ионизации атома, электронное сродство группы и радиусы ионов. Увеличение потенциала ионизации, уменьшение электронного сродства и увеличение ионных радиусов приводит к возрастанию доли ковалентной связи. Соединения платины (II), палладия (II), ртути (II) с этой точки зрения должны ближе всего подходить к ковалентному типу (высокий потенциал ионизации и значительные размеры).

В ряде случаев энергия решетки солей металлов побочных групп не может быть вычислена с применением цикла Габер-Борна из-за отсутствия данных по теплотам их образования. Выше было показано, что при помощи уравнения (14а) энергию решетки можно вычислить с точностью до $\pm 3\%$. Это обстоятельство позволяет применять уравнение (14а) в подобных случаях. Особенно интересным нам представляется применение уравнения (14а) для расчета энергии решетки тех соединений, синтез которых до сих пор не был осуществлен. Применяя в этом случае цикл Габер-Борна, можно приближенно оценить теплоту образования данного соединения.

В табл. 4 мы приводим вычисленные по уравнению (14а) значения энергии решетки для 31 соли, теплоты образования которых неизвестны. В этой же таблице приводятся и вычисленные при помощи цикла Габер-Борна значения теплот образования упомянутых солей (данные, необходимые для этих расчетов, приводятся в табл. 1 и 2). Приведенные значения теплот образования следует рассматривать, конечно, как довольно грубую оценку (в предельном случае ± 15 ккал), так как отклонения между вычисленными и найденными значениями энергии решетки могут доходить до $\pm 3\%$.

Экспериментальная часть

С целью проверки некоторых из полученных нами в табл. 4 цифр, а также с целью пополнения термохимических данных для соединений рассматриваемого здесь типа, мы решили определить теплоты образования формиатов никеля и кобальта, нитрата и роданида кадмия. Для решения этой задачи определялись теплоты реакций $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2$ и $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2$ с раствором HCl и теплоты растворения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{CNS})_2$.

Формиаты никеля и кобальта готовились из водных формиатов по способам, описанным Эфраимом [9] с той, однако, разницей, что время нагревания гидратов было значительно увеличено (48—60 час). Безводный нитрат кадмия готовился по способу, предложенному Васильевым [10],

Таблица 4

Энергия решетки и теплота образования некоторых соединений металлов побочных групп периодической системы

Соединения	Доля ковалентной связи по уравнению (13)	Энергия решетки по уравнению (14a)	Теплота образования, вычисленная из цикла Габера-Борна	Соединения	Доля ковалентной связи по уравнению (13)	Энергия решетки по уравнению (14a)	Теплота образования, вычисленная из цикла Габера-Борна
Hg F ₂	0,41	646	96	Ni (CN) ₂	0,58	659	-51
Cu F ₂	0,33	701	111	Co (CN) ₂	0,57	649	-51
Zn F ₂	0,27	690	164	Fe (CN) ₂	0,53	639	-37
Ni F ₂	0,24	698	148	Mn (CN) ₂	0,49	610	-16
Co F ₂	0,24	689	149	Pb (CN) ₂	0,45	538	-46
Cd F ₂	0,27	638	151	Hg (HCO ₂) ₂	0,60	647	178
Fe F ₂	0,20	681	165	Ni (HCO ₂) ₂	0,47	674	205
Mn F ₂	0,17	658	192	Co (HCO ₂) ₂	0,46	664	205
Cu (CNS) ₂	0,63	642	-59	Cd (HCO ₂) ₂	0,46	625	219
Zn (CNS) ₂	0,58	626	-10	Fe (HCO ₂) ₂	0,42	654	219
Ni (CNS) ₂	0,55	627	-34	Hg (OH) ₂	0,67	702	99
Co (CNS) ₂	0,54	616	-35	Hg (NO ₃) ₂	0,60	596	72
Cd (CNS) ₂	0,53	581	-17	Zn (NO ₃) ₂	0,50	616	116
Fe (CNS) ₂	0,51	606	-21	Cd (NO ₃) ₂	0,46	573	111
Mn (CNS) ₂	0,45	580	3	Fe (NO ₃) ₂	0,46	601	111
Cu (CN) ₂	0,66	677	-73				

Таблица 5

Теплоты реакции формиатов никеля и кобальта с N раствором HCl

Соединения	Навеска в г	Изменение темп. в ° с учетом поправки на радиацию	В том числе поправка на радиацию	Теплоемкость калорим. в кал	Теплота реакции в кал	Среднее значение теплоты реакции в кал
Ni (HCO ₂) ₂	1,1761	0,115	0,008	519,0	7 550	7 540
Ni (HCO ₂) ₂	1,1690	0,114	0,004	519 0	7 530	
Co (HCO ₂) ₂	0,8075	0,079 ₅	0,004	519,0	7 620	7 670
Co (HCO ₂) ₂	0,7772	0,077	0,003	518,2	7 720	

Таблица 6

Теплоты растворения нитрата и роданида кадмия в воде

Соединения	Навеска в г	Разведение	Изменение темп. в ° с учетом поправки на радиацию	В том числе поправка на радиацию	Теплота калориметра в кал	Теплота растворения в кал	Средн. значение теплоты растворения в кал
Cd (NO ₃) ₂	2,8435	2 320	0,185	0,005	549,6	8 450	8 450
Cd (NO ₃) ₂	2,3816	2 750	0,15	0,012	550,0	8 463	
Cd (CNS) ₂	1,0503	6 060	-0,030	0,008	549,5	-5 990	-5 970
Cd (CNS) ₂	1,1571	5 500	-0,035	0,000	550,2	-5 980	
Cd (CNS) ₂	0,8275	7 930	-0,039	0,005	550,1	-5 930	

а $\text{Cd}(\text{CNS})_2$ по способу, предложенному Спаку и Воическу [11]. Чистота полученных препаратов контролировалась химическим анализом на один из компонентов.

Аппаратура и методика определений не отличались существенно от описанных нами ранее [12]. Единственное отличие заключалось в том, что навеска исследуемого вещества заранее вносилась в тонкостенной стеклянной трубочке в калориметрическую жидкость и после установления строго определенного температурного хода в калориметре трубочка раздавливалась. Все измерения производились при 25° . Результаты опытов приводятся в табл. 5 и 6.

Обсуждение результатов

Воспользовавшись значениями теплот образования исходных и конечных продуктов, помещенными в «Термохимии» Биховского и Россини [7], мы вычислили теплоты образования формиатов никеля и кобальта. Теплоты образования $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{CNS})_2$ в водном растворе были взяты из того же источника [7], как сумма теплот образования соответствующих ионов в водном растворе, и отсюда вычислены теплоты образования этих двух солей кадмия. При этом получены следующие значения: $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2(\text{c})$ — $-\Delta H^\circ_{298} = 209,66$ ккал; $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2(\text{c})$ — $-\Delta H^\circ_{298} = 208,48$ ккал; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{c})$ — $-\Delta H^\circ_{298} = 107,6$ ккал; $\text{Cd}(\text{CNS})_2(\text{c})$ — $-\Delta H^\circ_{298} = 14,3$ ккал.

Значение теплоты образования $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2$ довольно хорошо совпадает со значением, найденным Ерофеевым [13] по теплоте растворения этой соли (автор не указывает метода определения теплоты растворения). Значение $-\Delta H^\circ_{298} = 77$ ккал для $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{c})$, приведенное Биховским и Россини как сомнительное, явно не соответствует действительности.

Вместе с тем следует отметить, что полученные нами экспериментальные значения $-\Delta H^\circ_{298}$ для всех четырех солей довольно близко совпадают с теоретически вычисленными. Ни в одном из четырех случаев расхождение не превышает 5 ккал. Это обстоятельство позволяет нам со значительной долей уверенности высказать положение о близости вычисленных нами значений теплот образования к опытным и в остальных 27 случаях.

ВЫВОДЫ

1. Предложено уравнение для вычисления энергии решетки солей металлов побочных групп периодической системы, выведенное на основании квантово-механических представлений и уравнения Капустинского [1]. При помощи выведенного уравнения оценены факторы, обуславливающие тип химической связи в рассматриваемых соединениях.

2. Вычислены значения энергии решетки для 81 соединения и на основании полученных данных при помощи цикла Габера-Борна оценены неизвестные теплоты образования для 31 соединения.

3. Экспериментально определены теплоты растворения нитрата и роданида кадмия и теплоты реакции формиатов никеля и кобальта с 1 *N* раствором HCl . На основании полученных данных вычислены теплоты образования перечисленных четырех солей. Экспериментальные данные находятся в удовлетворительном совпадении с предсказанными теоретически значениями.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943).
2. F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc. 61, 1051 (1939).
3. L. Pauling, The Nature of the chemical bond, N. Y. 1940.
4. А. Е. Ферсман, Геохимия, т. III, Ленинград (1937).
5. A. Einstein, Ann. Phys. 4, 34, 170 (1910).
6. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН 5, 461 (1947).
7. F. Bichowsky, F. Rossini, The thermochemistry, N. Y. 1936.
8. W. Nieber, H. Appel, A. Woerner, Z. Electrochem. 40, 262 (1934).
9. F. Ephraim, 51, 134 (1918); 46, 3111 (1913).
10. А. М. Васильев, ЖРФ-ХО, 42, 562 (1910).
11. G. Sprau, P. Voichescu, Z. anorg. allg. Chem. 227, 385 (1936);
12. К. Б. Яцимирский, Л. Л. Панкова. ЖОХ, 18, вып. 12 (1948).
13. Б. В. Ерофеев, ЖФХ 14, 1217 (1940).
14. А. Ф. Капустинский, ДАН 32, 59 (1942).
15. Keley, U. S. Departm. Bur. of Mines. Bull. 383, 1935.
16. Е. Рабинович и Э. Тило, Периодическая система элементов, М.—Л., 1933.
17. F. Seitz, The modern theory of solids, N. Y.—London 1940.