

ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

К. Б. Яцимирский

Мы определяем энергию решетки комплексной соли, как разность внутренней энергии сильно разреженного ионного газа (состоящего из комплексных ионов) и внутренней энергии ионов в кристалле.

Это определение совпадает с определением А. Е. Ферсмана [1] для энергии решетки солей с комплексным анионом, но отличается от определения В. Бильца и Г. Гримма [2].

Для вычисления энергии решетки по любому из рассмотренных нами ранее методов [3] необходимо знать величину радиусов ионов, составляющих данную соль. По аналогии с понятием об атомной концентрации, предложенной И. И. Заславским [4], мы вводим понятие об ионной концентрации, понимая под последней концентрацию ионов в литре твердой соли:

$$J = \frac{1000 \, dn}{M}, \quad (1)$$

где J — ионная концентрация, выраженная в числах Авогадро; d — плотность соли, n — число ионов в „молекуле“ соли, а M — молекулярный вес.

Из выражения (1) можно вычислить объем, приходящийся на один ион:

$$v = \frac{1000}{NJ}. \quad (2)$$

Здесь N — число Авогадро.

Отсюда находим среднее межионное расстояние:

$$r_m = \frac{10}{N^{1/3} J^{1/3}}.$$

Переходя к численным значениям и выражая r_m в ангстремах, получаем:

$$r_m = \frac{11.85}{J^{1/3}}. \quad (4)$$

Это выражение должно строго оправдываться для солей, построенных по типу каменной соли. Тем не менее, по этому способу получаются точные значения межионных расстояний для солей, построенных по типу Ca_2F и близкие к истинным для некоторых других типов.

Из исследований И. И. Заславского вытекает, что действительные межионные расстояния во всех случаях для солей данного типа будут пропорциональны нашим „средним расстояниям“.

По уравнению (4) можно точно вычислить межионные расстояния для ряда простых солей, а также для гидратов и аммиакатов. Для солей других типов (сульфатов, нитратов, гидроокисей и т. д.) в большинстве случаев точных значений не получается, вероятно, вследствие многообразия типов кристаллической решетки и сильно выраженной контраполяризации.

По полученным из уравнения (4) межионным расстояниям мы находим эффективные радиусы комплексных ионов (табл. 1). Точность полученных значений подтверждается отсутствием расхождений, превышающих 1% для радиусов ионов, вычисленных из различных солей (хлоридов, сульфатов, нитратов и т. д.).

Точность абсолютных значений эффективных радиусов комплексных ионов подтверждается справедливостью уравнения (4) для простых солей, а также сравнением с рентгенометрическими данными.

Расстояние $\text{Mg} - \text{OH}_2$ в соли $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, определенное рентгенографически, составляет $2.01 - 2.07 \text{ \AA}$, найденное же нами значение радиуса $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{++}$ равно $2.35 \text{ \AA}$.

Пользуясь полученными значениями радиусов комплексных ионов, представляется возможным для гидратов и аммиакатов вычислять плотность с точностью до третьего знака. Более точные вычисления возможны при установлении зависимости между суммой радиусов и реальным межионным расстоянием.

Рассмотрение значений радиусов аквоионов, приведенных в табл. 1, показывает, что молекула воды сжимается тем сильнее, чем больше заряд центрального иона. Это видно из следующего сравнения: радиус $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6^{++}$ составляет $2.35 \text{ \AA}$, а радиус $\text{P}_3(\text{OH}_2)_6^{+} \dots 2.18 \text{ \AA}$ ($\text{P}_3 = \text{J, Yb, Gd}$). Для аммиакатов это явление было отмечено ранее другими авторами [5].

Подставляя приведенные значения радиусов ионов в рассмотренные нами ранее [3] уравнения для теплоты гидратации:

$$Q_i = \frac{165.5 \text{ м}^2}{r + b} \quad (5)$$

мы вычисляли теплоту гидратации комплексных ионов. При этом для „b“ приняты следующие значения: катионы одновалентные — $b = 0.95$, двухвалентные $b = 0.8$, анионы $b = 0.3$.

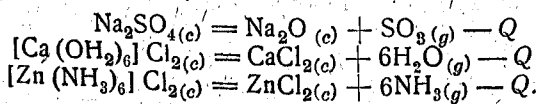
Воспользовавшись полученными значениями теплот гидратации ионов и экспериментальными значениями теплот растворения комплексных солей, мы вычислили энергию решетки ряда комплексных солей по уравнению:

$$U = Q_k + Q_A - L; \quad (6)$$

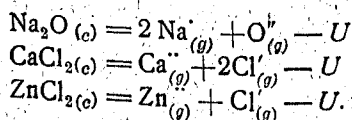
здесь L — теплота растворения соли в воде.

Вычисленные значения приводятся в табл. 2. Энергию решетки комплексной соли можно вычислять также из цикла, напоминающего цикл Габера-Борна (для аммиакатов этот цикл был рассмотрен ранее В. Бильцем и Гриммом [2]).

1. Комплексная соль разлагается на простую соль и адденды, при этом затрачивается теплота образования комплексной соли Q — например:



2. Простая соль разлагается на газообразные ионы с затратой энергии решетки простой соли — U , например:



3. К одному из простых газообразных ионов присоединяются адденды с выделением энергии образования комплексного иона — E (Anlagerungsarbeit).

лю. Бильцу, [2]) — например:

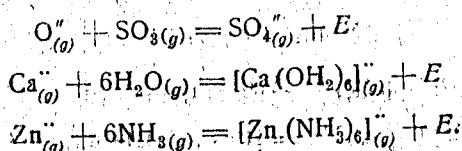


ТАБЛИЦА 1

Энергетическая характеристика комплексных ионов

Ион	Эффективный радиус из уравнения (4)	Теплота гидратации по уравнению (5)	Энергия образования иона из газообразных атомов и катиона	Ион	Эффективный радиус из уравнения (4)	Теплота гидратации по уравнению (5)	Энергия образования иона из газообразных атомов и катиона
NO_3'	2.05	70.4	—	$[Ca(H_2O)_2]''$	1.52	284.7	99
$[Ni(H_2O)_6]''$	2.29	214.2	323	$[Ni(NH_3)_6]''$	2.58*	—	364
$[Zn(H_2O)_6]''$	2.35	210.2	327	$[Zn(NH_3)_6]''$	2.64	—	362
$[Co(H_2O)_6]''$	2.34	210.8	315	$[Co(NH_3)_6]''$	2.60	—	350
$[Mg(H_2O)_6]''$	2.35	210.2	300	$[Fe(NH_3)_6]''$	2.63	—	384
$[Mn(H_2O)_6]''$	2.34	210.8	288	$[Mn(NH_3)_6]''$	2.65	—	320
$[Ba(H_2O)_2]''$	1.68	266.9	57	$[Cd(NH_3)_6]''$	2.66	—	311
$[Ca(H_2O)_4]''$	2.11	227.5	176	$[Mg(NH_3)_6]''$	2.63	—	320
$[Sr(H_2O)_4]''$	2.10	228.3	137	$[Ca(NH_3)_6]''$	2.67	—	238

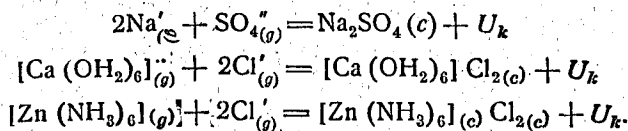
ТАБЛИЦА 2

Энергия решетки гидратов и аммиакатов

Соль	U по уравнению (7)	U по уравнению (6)	U по уравнению (8)	Соль	U по уравнению (7)	U по уравнению (7)	U по уравнению (8)
$[Mg(H_2O)_6]Cl_2$	375	375	380	$[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$	357	—	362
$[Mg(H_2O)_6](NO_3)_2$	357	—	360	$[Mn(H_2O)_6](NO_3)_2$	358	—	362
$[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$	376	375	380	$[Zn(H_2O)_6](NO_3)_2$	357	—	361
$[Sr(H_2O)_4](NO_3)_2$	381	381	381	$[Zn(NH_3)_6]Br_2$	—	348	347
$[Ba(H_2O)_2]Cl_2$	444	443	415	$[Zn(NH_3)_6]J_2$	—	335	331
$[Ba(H_2O)_2]Br_2$	429	429	428	$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	—	357	351
$[Ni(H_2O)_6]Cl_2$	383	383	385	$[Co(NH_3)_6]Br_2$	—	350	349
$[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$	363	—	365	$[Fe(NH_3)_6]Br_2$	—	351	347
$[Co(H_2O)_6]Cl_2$	381	381	381	$[Cd(NH_3)_6]Br_2$	—	347	345
$[Co(H_2O)_6]Br_2$	—	367	368	$[Cd(NH_3)_6]J_2$	—	333	330

* Аналогичные значения радиусов гексааммионионов были получены Беджер-Несс и Гасселем [3].

4. Полученные газообразные комплексные ионы образуют кристаллы комплексной соли с выделением энергии решетки — U_k . Система при этом возвращается в исходное состояние, например:



Из рассмотренного цикла вытекает:

$$U_k = U + Q - E. \quad (7)$$

Энергия образования комплексного акваиона из газообразного иона и H_2O (жидкой) представляет собой разность между теплотами гидратации простого и комплексного иона. Для комплексных ионов величина E вычислялась по одному из значений энергии решетки, найденной по уравнению (6) или (8). Вычисленные таким путем энергии образования комплексных ионов приводятся в табл. 1, а энергии решетки комплексных солей, вычисленные по уравнению (7), приводятся в табл. 2.

Величина E , как это вытекает из самого определения, характеризует устойчивость данного комплексного иона. Так, например, энергия образования иона SO_4'' из SO_3 и O'' равна 293 ккал, а энергия образования иона CO_3'' из CO_2 и O'' составляет, примерно, лишь 160 ккал. Устойчивость акваионов, как видно из табл. 1, убывает в ряду Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , а аммиачных ионов в ряду: Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} . Последний ряд за исключением Zn^{2+} совпадает с рядом устойчивости аммиакатов, найденным Эфраимом [6].

Уравнение (7) может быть использовано для определения теплоты образования комплексной соли, а также для вычисления энергии решетки простой соли.

Наконец, энергия решетки комплексной соли может быть вычислена по универсальному уравнению, предложенному А. Ф. Капустинским: [7]

$$U = \frac{287.2n}{r_k + r_A} m_k m_A \left(1 - \frac{0.345}{r_k + r_A}\right), \quad (8)$$

где n — число ионов, входящих в „молекулу“ комплексной соли, r_k и r_A — радиусы ионов, а m_k и m_A — заряды ионов.

Вычисленные по этому уравнению значения приводятся в табл. 2. Сравнение полученных данных с вычисленными по уравнениям (6) и (7) показывает, что почти во всех случаях наблюдается удовлетворительное совпадение. Для вычисления энергии решетки по уравнению (8) не требуется знания каких-либо экспериментальных величин за исключением радиусов ионов. Благодаря этому, пользуясь этим уравнением, можно приближенно вычислять энергию решетки (а следовательно, и теплоту растворения и образования) малоустойчивых солей и даже солей, существование которых сомнительно. Примеры таких расчетов приведены для солей бария и магния в табл. 3. Используя значение U_k , найденные по уравнению (8), величины E , из табл. 1 и величины U , мы по уравнению (7) находили теплоты образования комплексных гидратов.

Отрицательные значения для $[\text{Ba}(\text{OH}_2)_2]\text{F}_2$ и $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]\text{F}_2$ указывают на невозможность существования этих солей при обычных условиях.

Аналогичные расчеты могут быть произведены для всех солей, образуемых теми ионами, данные для которых приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 3

Теплоты образования некоторых гидратов из безводной соли и жидкой воды

Формула соли	Теплота гидратации по уравнению (7) в ккал	Теплота гидратации экспериментальная в ккал	Формула соли	Теплота гидратации по уравнению (7) в ккал	Теплота гидратации экспериментальная в ккал
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2] \text{J}_2$	13	—	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{J}_2$	51	—
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Br}_2$	9	9	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Br}_2$	47	—
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$	7	7	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_2$	38	33
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2] \text{F}_2$	—0.5	—	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{F}_2$	—10	—

Выводы

1. Вычислены значения радиусов комплексных ионов по плотности соответствующих солей.
2. Вычислены теплоты гидратации и энергии образования комплексных ионов.
3. Вычислена энергия решетки комплексных солей тремя различными методами: по теплоте растворения соли в воде, по теплоте ее образования и по радиусам ионов, образующих данную соль.
4. Показаны пути для вычисления неизвестных теплот растворения комплексных солей, а также теплот их образования.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность А. Ф. Капустинскому и И. И. Заславскому за ценные советы и проявленное внимание к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Е. Ферсман. Геохимия. Т. III. Л. 1937, стр. 129.—[2] W. Biltz и H. G. Grimm, Z. allg. anorg. ch., 145, 63 (1925).—[3] К. Б. Яцимирский, ЖОХ, 17, 169 (1947).—[4] И. И. Заславский. Атомная концентрация твердых тел. Доклад, прочитанный на химическом отделении Академии Наук СССР в мае 1941 г.—[5] W. Biltz, Z. allg. anorg. ch., 146, 245 (1925).—[6] F. Ephraïm, Ber., 59, 1219 (1926).—[7] А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 487 (1943).—[8] B. d'iker, Naess и O. Hassel, Z. allg. anorg. Ch., 211, 21 (1933).

Поступило в Редакцию
23 октября 1945 г.