

Р. Б. ДОБРОТИН

ЭНЕРГИЯ СВЯЗЕЙ КИСЛОТНОГО ОСТАТКА НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ

Одна из интересных проблем энергетики химических соединений — устойчивость кислотного остатка кислородсодержащих кислот в солях различных металлов. В настоящее время накопленные данные по термодинамике твердых тел, растворов и сложных газообразных соединений позволяют провести сопоставление энергетических характеристик, отвечающих кислотному остатку, в твердых солях, в состоянии бесконечно разбавленного раствора и индивидуального гидрата в газообразном состоянии.

Нами рассматривается один из возможных путей такого сопоставления.

Вопрос об устойчивости аниона кислородной кислоты (мы обозначим его RO_m) в солях рассматривался в литературе неоднократно. Так, была выявлена зависимость между устойчивостью карбонатов и сульфатов и основными свойствами окислов металлов [1]; Сандерсон с сотр. установил связь электроотрицательности с термической устойчивостью сульфатов [2]; известны закономерные изменения устойчивости карбонатов по мере замещения менее основного металла Са на более основной (Na, K) [3]; получены аналогичные данные для систем $Ca(NO_3)_2$ — нитрат щелочного металла [3]; найдена сложная, но вполне определенная связь между положениями полос ИК-спектра, в частности в силикатах, и электроотрицательностью металла [4].

Мы попытались произвести сопоставление данных по устойчивости кислотного остатка RO_m со значениями электроотрицательности связанного с ним в солях металла. В качестве значений электроотрицательности нами были взяты данные так называемой «геометрической электроотрицательности» (ГЭО) [5].

Мерой устойчивости кислотного остатка мы считали сумму энергий связи атомов в группе RO_m , которая рассчитывалась путем вычитания из энергии атомизации твердой соли энергии связи металла с кислородом. Для соблюдения сравнимых условий последняя вычислялась из теплоты атомизации твердого окисла. Избранная нами мера устойчивости группы $RO_m - Q_{RO_m}$ фактически представляла собой разность теплоты образования соли $\Delta H_{f(соли)}^0$ и соответствующего окисла металла $\Delta H_{i(ок)}^0 - \delta$ плюс некоторая постоянная величина, включающая энергию атомизации неметалла R, металла и кислорода ($Q_{ат(R)}$, $Q_{ат(M)}$, $Q_{ат(O)}$ соответственно).

Например, для случая сульфатов типа $MeSO_4$ расчет был таким:

$$Q_{SO_4} = \Delta H_{i(соли)}^0 + Q_{ат(M)} + Q_{ат(S)} + 4Q_{ат(O)} - \Delta H_{i(ок)}^0 - Q_{ат(M)} - Q_{ат(O)} =$$

$$= \Delta H_{i(соли)}^0 - \Delta H_{i(ок)}^0 + Q_{ат(S)} + 3Q_{ат(O)}; \quad (1)$$

$$Q_{SO_4} = \delta_{SO_4} + Q_{ат(S)} + 3Q_{ат(O)}.$$

Соотношение между ГЭО металлов и δ_{SO_4} для сульфатов, а также серной кислоты в парах (точка H) представлено на рис. 1.

Численные данные по ΔH°_f сульфатов и окислов заимствованы у У. Д. Верятина [6], для энергии атомизации — у В. И. Веденеева [7].

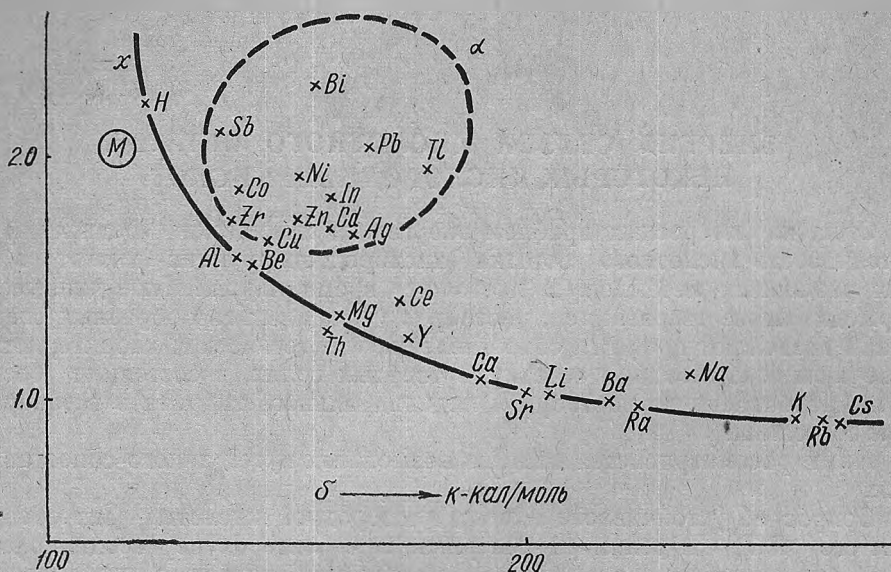


Рис. 1 Зависимость устойчивости группы RO_m от геометрической электроотрицательности металла.

Рассматривая рис. 1, мы видим, что точки, соответствующие устойчивости SO_4 , располагаются в пределах, ограниченных с одной стороны соединением с максимально электроотрицательным аддитом — водородом в газообразном гидрате (минимум устойчивости), с другой — минимально электроотрицательным заместителем — цезием (максимум устойчивости).

Общий ход устойчивости ограничивается «главной линией M ». На ней лежат точки, отвечающие в основном соединениям элементов главных подгрупп Периодической системы.

Можно предположить, что разброс остальных точек происходит (если отвлечься от неточности опытных данных) из-за несравнимости величин электроотрицательности, взятых для некоторых элементов. Действительно, расчет ГЭО по данным [5] основан на эффективном заряде изолированных атомов в основном состоянии и величинах ковалентных радиусов. Однако валентное состояние, в котором находятся металлы в сульфатах, не соответствует этому состоянию. Но можно предположить, что по крайней мере для большинства S и P элементов ГЭО коррелирована с электроотрицательностью, отвечающей возбужденным валентным состояниям (так называемой «орбитальной электроотрицательности» — ОЭО [8]). Иными словами, в этом случае между ГЭО и ОЭО можно ожидать соответствия. В то же время такое соответствие должно нарушаться для d -элементов и в некоторых случаях S - и P -элементов (низшие валентности Pb , Bi , Sb).

Поскольку выяснение реальных соотношений валентных состояний элементов и ОЭО затруднительно, мы пошли обратным путем.

Принимая в качестве «нормальной» закономерности кривую M (рис. 1), мы попытались рассчитать величину электроотрицательности, ко-

торой должны были бы обладать металлы, если бы для них эта нормальная закономерность выполнялась.

Полученные таким образом значения представляют собой эмпирически найденные ОЭО для ряда элементов. Численные данные ГЭО и ОЭО приведены в табл. 1. Полученные этим способом значения ОЭО приводят к общему виду зависимости для солей ряда кислот.

Таблица 1

Геометрические (ГЭО) и эмпирические орбитальные электроотрицательности (ОЭО)

Элемент	ГЭО	ОЭО	Элемент	ГЭО	ОЭО
Cs	0,84	—	Mn(II)	1,68	1,35
Rb	0,86	—	Mg	1,34	—
K	0,89	—	Cd	1,70	1,29
Na	1,08	0,94	Fe(II)	1,77	1,32
Ra ¹	0,96	—	Ni(II)	1,95	1,34
Ba	0,99	—	Zn	1,73	1,38
Sr	1,00	—	Co(II)	1,86	1,35
Li	0,99	1,05	Cu	1,66	1,44
Ca	1,05	—	Be	1,55	—
Tl(I)	1,84	1,16	Al	1,59	1,49
Y	1,24	—	Sb(III)	2,06	1,56
Pb(II)	2,02	1,24			
Ag	1,65	1,26			

Пользуясь рассмотренной зависимостью, мы рассчитали устойчивость и теплоту образования солей некоторых кислот по ходу кривой ОЭО δ и провели сравнение полученных величин с экспериментом. Для удобства расчета криволинейная зависимость была заменена путем построения графика функции:

$$\lg \delta RO_m = a + b(1/x), \quad (2)$$

где x — значение ОЭО.

Данные для солей некоторых кислот приведены в табл. 2. Сходимость рассчитанных опытных величин вполне удовлетворительная, что подтверждает общность закономерности, управляющей устойчивостью кислотного остатка RO_m для кислородных кислот. Отдельные индивидуальные отклонения, разумеется, не исключены.

Таким образом, даже если не признавать реального физического смысла за ОЭО, эту величину можно рассматривать как своеобразный параметр в корреляционном уравнении. М. Х. Карапетьянц [9] называет его «параметром вещества». Ясно, что решая совместно два уравнения типа (2), мы получим, исключив параметр, линейное уравнение, которое отвечает, по М. Х. Карапетьянцу, первому методу сравнительного расчета свойств веществ (сравнение значений данного свойства в двух рядах веществ).

Приведем для примера разницу между теплотами образования двух рядов сходных соединений, данную по корреляционной формуле и по нашему соотношению:

	корреляц.	наши данные
сульфиты—селениты	$31 \pm 3,0$	31
сульфат—селенат	70,84	71

Таблица 2

Опытные и расчетные теплоты образования некоторых солей

Элемент	Силикаты			Карбонаты			Селениты		
	расчет- ные	опыт- ные	Δ	расчет- ные	опытные	Δ	расчет- ные	опытные	Δ
Cs	359	—	—	272	267,4	+4,6	230	—	—
Rb	358	—	—	270	269,6	+0,4	228	—	—
K	360	372,5	-12,5	268	273,9	+5,1	224	—	—
Na	367	372,1	-5,1	269	271,6	+2,6	226	230,1	-4,1
Ra	394	389,2	+4,8	294	—	—	251	—	—
Ba	394	389,2	+4,8	292	290,0	+2,0	248	249,3	-1,3
Sr	395	390,1	+4,9	292	291,1	+0,9	247	250,6	-3,6
Ca	399	391,0	+8,0	292	288,4	+3,6	257,5	(240)	± 17
Ag	240	—	—	126	121,0	+5,0	84	83,2	+0,8
Mn	324	315,6	+8,4	211	313,9	-2,9	168	165,9	+2,1
Mg	375	370,2	+4,8	261	262,0	-1,0	218	213,0	+5,0
Cd	287	—	—	174	178,7	-4,7	131	137,0	-6,0
Fe(II)	293	288,4	+4,6	179	178,7	+0,3	137	—	—
Ni	386	—	—	172	162,7	+9,3	129	(129)	—
Zn	308	307,0	+1,0	194	194,2	-0,2	152	(150—156)	+2—4
Cu	258	—	—	144	142,2	+1,8	102	104,7	-2,7
Be	362	—	—	246	—	—	205	—	—
Al	351	—	—	235	—	—	194	—	—

Нам кажется, однако, что главный интерес в указанных соотношениях представляет не столько возможность сравнительного метода расчета, сколько весь ряд устойчивости и его крайние члены.

Пользуясь формулой (2), легко рассчитать Q_{RO_m} для случаев максимальной и минимальной устойчивости.

Рассмотрим в первую очередь группу RO_m в состоянии минимальной устойчивости.

Поскольку устойчивость RO_m падает с ростом электроотрицательности металла, соединение с водородом ($OEO=2,1$) будет наименее устойчиво. В твердом гидрате H_nRO_m большой вклад в энергетику вносят водородные связи, поэтому удобнее воспользоваться данными по термодинамике газообразных гидратов.

Таблица 3

Минимальная устойчивость радикала RO_m , ккал/моль

Метод оценки	CO ₂	NO ₂	PO ₄	SO ₄	ClO ₄
Формулы (1), (2)	389	269	419	354	(215)
По аддитивности	381	—	403	364	—
Газообразный гидрат	(375)	266	(426)	364	217
Эфиры и свободные радикалы	—	275	402	—	222
		262	406		

Примечание. В скобках даны значения по твердым гидратам.

Результаты экстраполяции по формуле (2) на значение $x=2,1$ (OEO водорода) приведены в табл. 3. Даны расчетные (графа 2) и опытные значения Q_{RO_m} . Последние получены из теплоты образования газообразных гидратов, оценок по аддитивности связей и для ряда случаев

по данным для сложных эфиров и свободных радикалов (типа NO_3). Принимая во внимание приближенность экстраполяционного метода, совпадение можно считать удовлетворительным.

Совокупность имеющихся сведений дает основание предположить, что, кроме солей цезия, максимальная устойчивость RO_m может реализоваться в бесконечно разбавленном растворе. Однако непосредственное использование данных по теплотам образования соответствующих анионов требует принятия специальных предположений ввиду несравнимости стандартных состояний термодинамических величин в растворе и в виде чистых веществ.

Мы применили следующий прием: по аналогии с газом определили устойчивость радикала $\text{RO}_m(Q_{\text{RO}_m})$ в растворе, отвлекаясь от того факта, что он представляет собой ион типа $\text{RO}_m^{-y} \cdot aq$. Расчет Q_{RO_m} в растворе мы провели на основе данных по энергии атомизации гидрата H_nRO_m в бесконечно разбавленном растворе и некоторой гипотетической константы (γ). Последняя характеризует долю энергии, приходящуюся на связь с водородом, и формально аналогична энергии связи $E(\text{H}-\text{O})$ газообразного гидрата. Константа γ не поддается прямому определению, так как не отвечает реальному процессу разрыва связи (в растворах процесс отщепления водорода сопровождается образованием ионов). Тем не менее, мы можем определить γ путем косвенного расчета, например по данным о теплоте образования H_2SO_4 в растворе, предполагая, что здесь реализуется состояние максимальной устойчивости радикала.

Действительно, для случая SO_4

$$\gamma = \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{SO}_4 aq + 2Q_{\text{ат}}(\text{H}) + Q_{\text{ат}}(\text{S}) + 4Q_{\text{ат}}(\text{O}) - Q_{\text{SO}_4}(\text{max}). \quad (3)$$

Здесь первые четыре слагаемые формально отвечают энергии атомизации серной кислоты в растворе. Последнее слагаемое есть максимальная устойчивость группы SO_4 (но не аниона), вычисленная из $\Delta H_f^0 \text{Cs}_2\text{SO}_4$; подстановка данных в формулу (3) дает $\gamma = 108$ ккал.

Интересно, что численно γ оказывается очень близкой к энергии диссоциации молекулы водорода ($\gamma - 2Q_{\text{ат}}(\text{H}) \approx 4$ ккал).

Имея в виду, что в соответствии с общепринятым выбором стандартного состояния ($\Delta H_f^0(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0$) теплота образования H_2SO_4 в растворе равна $\Delta H_f^0(\text{SO}_4 aq)$, формулу (3) можно переписать так:

$$Q_{\text{SO}_4}(\text{max}) = \Delta H_f^0 \text{SO}_4^{-} aq + Q_{\text{ат}}(\text{S}) + 4Q_{\text{ат}}(\text{O}) - 4. \quad (4)$$

Иными словами, устойчивость радикала SO_4 в растворе оказывается численно очень близкой к энергии атомизации иона $\text{SO}_4 = aq$ (сумму первых трех слагаемых формулы (4) можно считать энергией атомизации иона $\text{SO}_4^{-} \cdot aq$).

Вполне оправдано сравнение максимальной устойчивости группы RO_m , рассчитанной по экстраполяционной формуле (2) (приняв $x = \text{ОЭО}$ для цезия) и энергии атомизации иона $\text{RO}_m^{-y} aq$ в растворе. Последняя равна:

$$Q_{\text{RO}_m} \approx \Delta H_f^0 \text{RO}_m^{-y} aq + Q_{\text{ат}}(\text{R}) + mQ_{\text{ат}}(\text{O}) \quad (5)$$

(величиной в 4 ккал мы пренебрегли).

Табл. 4 содержит результаты такого сравнения. В ней также приведены другие оценки $Q_{\text{RO}_m}(\text{max})$. Рассчитанные по ОЭО величины макси-

мальной устойчивости группы RO_m для многих кислот довольно близки друг к другу. Устойчивость IO_4 , ClO_4 ввиду недостатка данных для применения экстраполяционной формулы (2) оценена приближенно. Для слабых кислот опытные величины заметно больше вычисленных. Такое положение может быть понято, если допустить, что величина γ , зависящая от связи водорода в кислоте, для слабых кислот должна быть существенно больше (в формуле (4) последний член может быть больше 4).

Таблица 4

Максимальная устойчивость радикала RO_m , ккал/моль

Метод оценки	CO_3	NO_3	PO_4	SeO_4	ClO_4	IO_4
Формула (1), (2)	487	355	563	434	(310)	(267)
По солям цезия и рубидия	482	342	—	422	304	260
По растворам	511	341	620	431	298	259

Итак, во всех случаях состояние группы RO_m в растворе занимает крайнее положение, ограничивая область максимальной устойчивости рассматриваемых атомных группировок.

Литература

- [1] H. Flood, T. Förland. Acta Chem. Scand., 1, 592 (1947). [2] Ostroff, Sanderson I. Inorg. Nucl. Chem., 9, 45 (1959). [3] Т. Ферланд. Сб.: Строение расплавленных солей. М., 1966. [4] И. И. Плюснина. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967. [5] С. С. Бацанов, Р. А. Звягина. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов, т. 1. Новосибирск, 1966. [6] У. Д. Верятин и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965. [7] В. И. Веденеев и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1962. [8] I. Hinz, H. Jafft, 84, 4, 540 (1962). [9] М. Х. Каранстьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., 1965. [10] Р. В. Добротин. Проблемы современной химии координационных соединений, 1. Л., 1966. [11] С. М. Гаджиев. Автореф. канд. дисс. Л., 1966. [12] В. И. Кондратьев. Усп. хим., 26, 8, 861 (1967).