

О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ

В литературе описано большое количество приближенных методов расчета энтальпий образования галогенидов, однако применение большинства из них возможно лишь для сравнительно узких групп близких по природе соединений. Необходимым условием для использования этих методов обычно является наличие энтальпий образования достаточно большого числа соединений такой группы. Это условие далеко не всегда выполняется даже для хлоридов, что же касается бромидов, йодидов и особенно фторидов, то здесь данные сравнительно немногочисленны. Как отмечается в [1], даже известные в литературе значения энтальпий образования фторидов часто малонадежны, так как определялись косвенными методами и иногда без учета важных факторов, влияющих на результаты. Проведенные в последние годы новые работы дали в некоторых случаях значения, отличающиеся от принятых ранее на десятки килокалорий [2—6].

Представляют интерес поиски достаточно универсальных методов оценки энтальпий образования галогенидов, которые позволили бы опираться на характеристики соединений по возможности более широкого

Таблица 1

Энтальпии образования тригалогенидов р. з. э. ($-\Delta H^{\circ}_{248}$ ккал/моль)

Элементы	Фториды					Бромиды, расчет	Йодиды		Хлориды [15—18]
	I метод	II метод	III метод	среднее $\pm 10-15$ ккал	эксперимент		расчет	[10]	
La	411	393	393	399	404* 405 [11]	220	168	167,4	255,9
Ce	408	391	390	396	402*	217	165	163,4	252,8
Pr	406	393	389	396	401,5* 401 [11]	216	164	161,5	252,1
Nd	399	381	383	388	398,5* 395 [11]	210	158	158,3	245,6
Pm	398	381	382	387	—	209	157	—	(245)
Sm	396	382	381	386	399* 390*	208	156	—	244,2
Eu	394	374	376	381	374* (396*)	206	154	—	(241)
Gd	393	383	379	385	397,5* 389 [11]	204	151	147,6	240,1
Tb	390	377	376	381	—	199	145	—	(236)
Dy	387	370	371	376	—	197	144	144,5	(233)
Ho	385	369	371	375	—	194	140	141,8	(231)
Er	382	367	370	373	389* 378 [11]	192	138	140,1	229,1
Tu	378	363	366	369	—	189	135	137,8	(226)
Yb	375	359	363	366	382*	186	132	—	(223)
Lu	372	357	365	365	—	183	128	133,2	(221)
Y	387	371	370	376	396*	197	145	143,2	232,7

* См. статью Р. Б. Добротина, Ю. К. Копдратьева и др. в настоящем сборнике.

круга элементов в разных валентных состояниях. С этой точки зрения перспективными представляются методы сравнительного расчета [7].

Во втором столбце табл. 1 приведены значения энтальпий образования фторидов р. з. э., рассчитанные на основании энтальпий образования хлоридов по графику (рис. 1) зависимости

$\Delta H_{298}^0 MF_n$ от $\Delta H_{298}^0 MCl_n$ (в расчете на грамм-эквивалент).

Другой метод основан на сопоставлении энтальпий образования галогенидов по ряду фторид-хлорид-бромид-йодид с ионными радиусами галогенионов (здесь и далее используются ионные радиусы по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию [8]).

Рассмотрим уравнение для вычисления энтальпии образования по циклу Борна-Габера:

$$-\Delta H_{298}^0 = U + \frac{n}{2} (2E - D) - (\sigma + \Sigma J), \quad (1)$$

где U — энергия кристаллической решетки; n — валентность катиона; E — сродство атома галогена к электрону; D — энергия диссоциации молекулы галогена; σ — теплота сублимации металла; ΣJ — сумма потенциалов ионизации атома металла до данного валентного состояния. Здесь величина $\sigma + \Sigma J$ как характеристика металла является постоянной, разность $2E - D$ меняется не очень заметно при переходе от фторидов к йодидам [9], а обратная зависимость U от r может быть представлена в интересующем нас интервале значений r -линейной функцией радиуса галоген-иона (рис. 2). Поэтому можно ожидать, что для галогенидов будет наблюдаться близкая к линейной зависимость энтальпий образования от радиуса аниона.

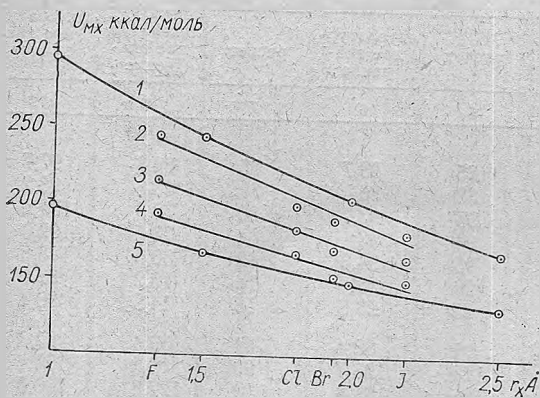


Рис. 2. Зависимость энергии кристаллической решетки от радиуса аниона. 1, 5 — расчет по формуле А. Ф. Капустинского [24] для $r_K = 0,5$ и $1,5$ Å; 2, 3, 4 — по [13] для LiX, NaX, KX.

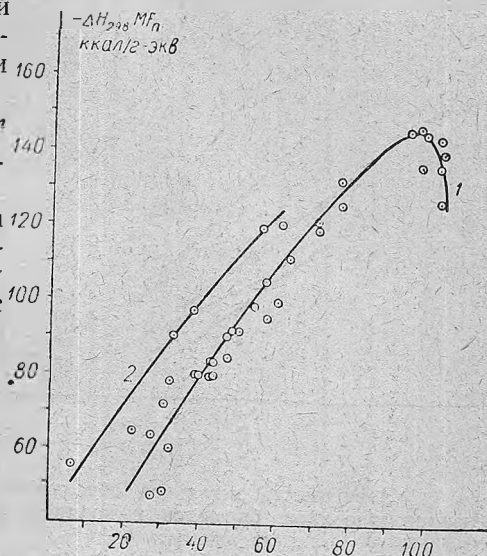


Рис. 1. Сопоставление энтальпий образования фторидов и хлоридов. Правая ветвь кривой: 1 — щелочные металлы; 2 — легкие элементы.

Это предположение было проверено на 43 системах галогенидов с одно-, двух-, трех- и четырехзарядными катионами. Обнаружено, что оно удовлетвори-

тельно соблюдается для многих элементов. Однако в случае катионов с большим формальным зарядом лучшие результаты дает использование линейной функции обратного радиуса аниона. Поэтому при расчетах в качестве аргумента было выбрано более сложное

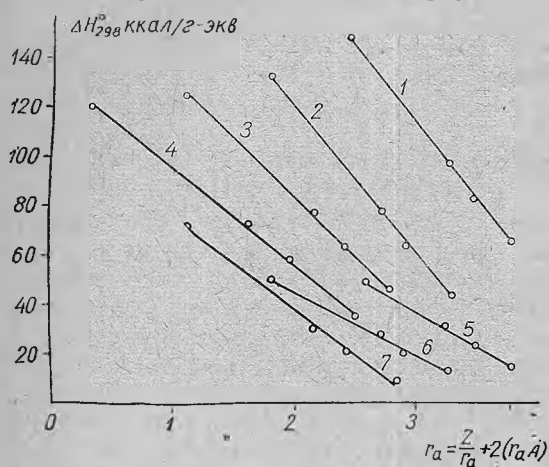


Рис. 3. Зависимость энтальпий образования фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов от радиуса аниона:

1 — Li; 2 — Mg; 3 — Pu (III); 4 — Th (IV); 5 — Ag;
6 — Hg (II); 7 — Sb (III).

1. Для большинства рассмотренных галогенидов указанная закономерность хорошо соблюдается, а отклонения от прямолинейной зависимости не превышают 1—3 ккал/г-эков.

выражение $r_A - \frac{z}{r_A} + 2$, где z — заряд катиона; r_A — радиус галоген-иона, а постоянное слагаемое введено с целью избежать отрицательных значений аргумента. Графики зависимости энтальпии образования галогенидов от радиуса аниона для нескольких катионов с разными зарядами приведены на рис. 3.

Рассмотрение подобных графиков для 34 катионов, приведенных в табл. 2, а также дополнительно для H, Hg (I), Au (I), U (III), Pu (III), В, Bi (III), U (IV) и С, позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 2

Результаты сравнительного расчета энтальпий образования галогенидов по третьему методу ($-\Delta H^{\circ}_{298}$ ккал/моль)

Заряд катиона	Элементы	Фториды		Бромиды		Йодиды		Хлориды, литературное значение
		расчет	литературное значение	расчет	литературное значение	расчет	литературное значение	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	Li	143	146,3	85	83,7	65	64,8	97,7
	Na	136	136	88	86	71	68,8	98,2
	K	137	134,5	95	93,7	80	78,3	104,2
	Rb	133	131,3	94	93	81	78,5	102,9
	Cs	133	126,9	95	94,3	82	80,5	103,5
	Cu	55	60	26	25,1	16	16,2	32,2
	Ag	48	48,5	25	23,8	18	14,9	30,4
II	Be	241	241,2 [4]	91	88,4	44	39,4	122,3
	Mg	250	263,5	128	123,7	90	86,8	153,4
	Ca	281	290,3	166	161,3	130	127,8	190,0
	Sr	286	290,3	175	171,1	141	135,5	198,0
	Ba	289	286,9	184	180,4	151	144,6	205,6
	Ti	220	198	95	95	55	61	120,6
	Mn	198	189	93	90,7	60	59,3	115,3
	Zn	178	182,7 [19]	79	78,2	48	50	99,4

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Cr	184	181	71	(74)	36	(43)	94,6
	Cd	162	167,4 [20]	75	75,1	48	48	93
	Fe	170	168	58	60	23	30	81,5
	Sn	163	(158)	63	63,6	31	34,4	83,6
	Pb	147	158,5	70	66,2	45	41,8	85,8
	Ni	165	159,5	52	54,2	17	20,5	75,5
	Co	166	159	55	55,5	20	24,4	77,8
	Cu	133	126,9	33	33,2	1	1,7	53,4
	Hg	103	95	42	40,5	23	25,2	55
III	Ti	315	315	133	132	78	80	170,7
	Cr	277	265,2	97	91	43	—	134,6
	Ga	266	(255)	89	92,4	35	51,2	125,4
	In	247	250	96	96,5	47	55	128,4
	Fe	237	235	60	(65)	6	—	96,8
	Sb	221	217,2	57	62,1	8	23	91,3
	Al	316	357 [3]	130	125,8	73	75,2	168,6 [21]
IV	Th	452	482 [22]	244	227,1	183	146 [23]	285,2
	Si	372	386 [6]	98	95,1	19	31,6 _{ТВ}	153
	Ti	371	370	149	155	85	102	193,4

2. Эта закономерность справедлива не только для твердых галогенидов, но и для жидких и газообразных, в том числе с типично кова-

Таблица 3

Значения $tg \alpha$ и ΣJr_k для некоторых элементов

Заряд катиона	Элементы	$tg \alpha$		ΣJr_k , э. в. Å	Заряд катиона	Элементы	$tg \alpha$		Σk , э. в. Å
		по рис. 3	по формулам (2)				по рис. 3	по формулам (2)	
I	Li	82	78	3,7	II	Sn	62	66	22,3
	Na	68	65	5,0		Pb	58	51	28,2
	K	56	57	5,8		Ni	69	74	19,1
	Rb	53	53	6,2		Co	69	73	19,4
	Cs	47	51	6,4		Cu	58	66	22,4
	Cu	34	39	7,6		Hg	36	40	32,7
	Ag	35	30	8,5		III	Ti	78	79
II	Be	101	98	9,4	Cr		76	78	34,8
	Mg	89	80	16,8	Ga		68	77	35,4
	Ca	82	75	18,7	In		66	69	48,4
	Sr	78	72	20,0	Fe		74	77	36,6
	Ba	73	69	21,0	Sb		65	71	45,1
	Ti	70	82	15,9	Bi		65	59	62,7
	Mn	67	69	21,0	Al	97	81	30,3	
	Zn	66	65	22,7	La	—	75	37,7	
	Cr	71	74	19,2	IV	Te	47	47	86,2
	Cd	59	57	25,7		Si	88	88	40,2
Fe	69	73	19,3	Mo		64	64	67,2	

лентной связью. При таком сопоставлении все галогениды данного элемента необходимо рассматривать в одинаковом агрегатном состоянии.

В третьем столбце табл. 1 приведены рассчитанные таким способом энтальпии образования фторидов р.з.э., в предпоследнем столбце — использованные при этом значения энтальпий образования йодидов [10].

Третий сравнительный метод основан на использовании энтальпии образования одного галогенида и тангенса угла наклона ($\text{tg } \alpha$) прямой на рис. 3. Ниже предлагается эмпирический метод оценки последнего. Значения $\text{tg } \alpha$

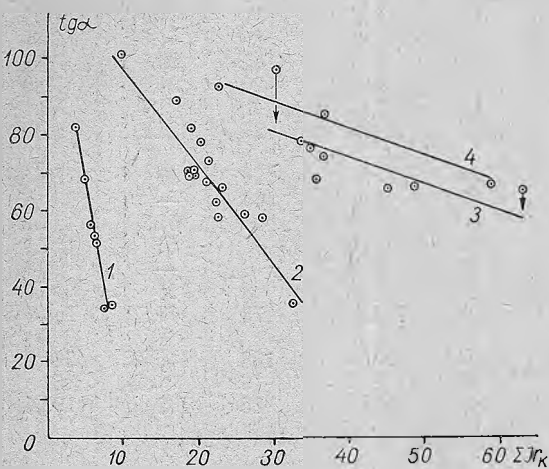


Рис. 4. Зависимость $\text{tg } \alpha$ от $\Sigma I r_k$ для катионов разного заряда:

1 — M^+ ; 2 — M^{2+} ; 3 — M^{3+} ; 4 — M^{4+} .

(в килокалориях на г-экв), рассчитанные по графикам рис. 3 для 35 катионов, приведены в третьем столбце табл. 3.

Сопоставляя значения $\text{tg } \alpha$ с характеристиками катионов, мы обнаружили, что зависимость $\text{tg } \alpha$ от $\Sigma I r_k$ (r_k — ионный радиус катиона) можно приближенно представить в виде линейной (рис. 4). В уравнениях (2 а—г) коэффициенты рассчитаны по данным табл. 1 методом наименьших квадратов:

$$MX \dots \text{tg } \alpha = 115 - 10,0 \Sigma I r_k; \quad (2 \text{ а})$$

$$MX_2 \dots \text{tg } \alpha = 122 - 2,52 \Sigma I r_k; \quad (2 \text{ б})$$

$$MX_3 \dots \text{tg } \alpha = 101 - 0,68 \Sigma I r_k; \quad (2 \text{ в})$$

$$MX_4 \dots \text{tg } \alpha = 124 - 0,89 \Sigma I r_k. \quad (2 \text{ г})$$

В табл. 3 приведены значения энтальпий образования галогенидов для 34 катионов, рассчитанные третьим методом на основе энтальпий образования хлоридов. Выбор хлоридов объясняется тем, что данные по их энтальпиям образования являются обычно более полными и более точными. В этой же таблице приведены использованные в данной работе литературные значения энтальпий образования галогенидов, взятые в основном из [12—14] (в скобках указаны ссылки на список литературы).

Сопоставление рассчитанных по формулам (2) и литературных значений энтальпий образования галогенидов позволяет оценить среднюю квадратичную ошибку такого расчета. Она составляет для фторидов $\pm 3,4$, для бромидов $\pm 1,3$ и для йодидов $\pm 2,5$ ккал/г·экв. Таким образом, несмотря на ряд существенных недостатков, этот метод (отсутствие достаточного теоретического обоснования, некоторая неопределенность самого понятия ионного радиуса и т. д.) позволяет оценить неизвестные энтальпии образования с удовлетворительной точностью.

В табл. 1 приведены энтальпии образования фторидов р.з.э., рас-

считанные тремя описанными методами, а также энтальпии образования бромидов и йодидов, рассчитанные по третьему методу. В качестве ΣI использованы значения, полученные по циклу Борна—Габера и уравнению А. Ф. Капустинского [24] из энтальпий образования хлоридов р.з.э. [15—18].

Полученные значения энтальпий образования фторидов лантана и иттрия совпадают в пределах указанной погрешности со значениями, рассчитанными ранее М. Х. Карапетьянцем [25]. Удовлетворительное согласие наблюдается также для бромидов и йодидов р.з.э. В шестом столбце табл. 3 для сравнения приведены экспериментальные значения энтальпий образования фторидов р.з.э. Для первых элементов наблюдается в общем неплохое соответствие, однако у более тяжелых р.з.э. разница между расчетными и наиболее надежными экспериментальными* величинами достигает 15—20 ккал/моль.

Сопоставление полученного значения энтальпии образования PrF_3 с литературными данными показывает, что величина, предложенная ранее Перросом [26], близка к этому значению. Перрос рассчитал энтальпии образования PrF_3 и PrF_4 (-402 ± 10 и -478 ± 20 ккал/моль) на основании сопоставления энтальпий образования фторидов и хлоридов урана, нептуния и празеодима, но сделанный им вывод об устойчивости PrF_4 впоследствии не подтвердился [27].

Таким образом, ошибочность сделанного им вывода об устойчивости PrF_4 происходит не из-за неточности оценки энтальпии образования PrF_3 , а из-за крупной погрешности в расчете энтальпии образования PrF_4 (более 70 ккал/моль). Причина этого заключается в том, что относительная устойчивость трех- и четырехвалентного состояния для актинидов оказывается несопоставимой с аналогичными соотношениями для р.з.э. ввиду различия в энергиях ионизации.

Выводы

1. Предложено три универсальных сравнительных метода оценки энтальпий образования галогенидов и рассчитаны стандартные энтальпии образования галогенидов для 50 катионов, включая р.з.э.
2. Предположение об устойчивости PrF_4 , сделанное Перросом на основании сравнительных расчетов, является необоснованным ввиду большой ошибки в расчете энтальпии образования PrF_4 .

Литература

- [1] И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956. [2] А. Ф. Воробьев, С. М. Скуратов. ЖНХ, 5, 1938 (1960). [3] В. П. Колесов, А. М. Мартынов, С. Н. Скуратов. ЖНХ, 6, 2623 (1961). [4] В. П. Колесов, М. М. Попов, С. М. Скуратов. ЖНХ, 4, 1233 (1959). [5] S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hufferd. J. Phys. Chem., 65, 2157 (1961). [6] S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard. J. Phys. Chem., 66, 381 (1962). [7] М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., 1965. [8] Г. Б. Бокий. Кристаллохимия. 2-е изд. М., 1960. [9] В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1962. [10] E. Hohnapp, H. Vommer. Z. anorg. allg. Chem., 248, 383 (1941). [11] О. Г. Поляченко. ЖНХ, 2, 851 (1957). [12] The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials (ed. L. L. Gill), 1950. [13] Справочник химика, 2-е изд., 1. Л.—М., 1962. [14] Selected Values of

* См. статью Р. Б. Добротина, Ю. К. Кондратьева и др. в настоящем сборнике.

Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Circular 500, 1952. [15] F. H. Spedding, C. F. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4195 (1952). [16] F. H. Spedding, J. P. Flynn. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1474 (1954). [17] R. L. Montgomery, T. D. Hubert. *U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, № 5522 (1959) (С. А., 1960, 4134 f). [18] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. *Усп. хим.*, **33**, 732 (1964). [19] E. Rudritsis, R. Terry, H. M. Feder, W. N. Hubbard. *J. Phys. Chem.*, **68**, 617 (1964). [20] E. Rudritsis, H. M. Feder, W. N. Hubbard. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2388 (1963). [21] J. P. Conghlin. *J. Phys. Chem.*, **62**, 419 (1958). [22] A. J. Darnell. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 359 (1960). [23] А. Н. Зеликман. *Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана*. М., 1961. [24] А. Ф. Капустинский. *ЖОХ*, **13**, 497 (1943). [25] М. Х. Карапетьянц. *ЖФХ*, **30**, 593 (1956). [26] T. P. Perros, T. R. Munson, C. R. Naeser. *J. Chem. Ed.*, **30**, 402 (1953). [27] В. В. Cunningham, D. C. Feay, M. A. Rollier. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3361 (1954).