

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и Б. М. ЯКУШЕВСКИЙ

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение I

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ
КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ
и ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАММИАКАТОВ
ГАЛОГЕНИДОВ КОВАЛЬТА И НИКЕЛЯ**

1. Введение

Создание термохимии комплексных соединений есть одна из первоочередных задач разработки общей теории комплексообразования, что было подчеркнуто в ряде постановлений Всесоюзных совещаний. Цель эта, несмотря на наличие большого числа разрозненных и эпизодических исследований, которые велись в данном направлении, не могла быть достигнута до тех пор, пока отдельные работы не объединились общим принципиальным подходом, позволяющим установить закономерные связи между собственно термохимическими характеристиками комплексных соединений и другими их физико-химическими константами (такими, как константа неустойчивости, растворимость и т. д.), дающим объяснение наблюдаемого и предвидение еще не измеренных величин и, наконец, ведущим к систематизации имеющегося материала.

Можно было предвидеть, что таким общим и притом плодотворным принципиальным подходом будет дальнейшее углубленное изучение энергетики простых неорганических форм, которая развивалась одним из нас на протяжении последних 20 лет. Исходным пунктом теоретических построений служило универсальное уравнение энергии решетки ионных кристаллов [1]. Последовательное и широкое использование представления об энергии кристаллической решетки как теоретической основы термохимии комплексных соединений позволило подойти к успешному решению поставленного выше вопроса, объединило формальный термодинамический подход с модельными представлениями химии, привело к новым обобщениям, позволило представить экспериментальные данные в виде единой системы, стимулировало большое число опытных определений и даже, в некоторых случаях, привело к указанию и осуществлению на практике рациональных путей синтеза новых соединений. Результатом явилась монография К. Б. Яцимирского [2] «Термохимия комплексных соединений» — первая не только в Союзе, но и во всем мире книга в на-

званной области, которую можно рассматривать в качестве труда, оформляющего создание термохимии комплексных соединений как самостоятельного раздела знания, покоящегося на единой теоретической основе и обобщающего и систематизирующего весь известный до настоящего времени экспериментальный материал.

Теперь, когда создание и оформление термохимии комплексных соединений можно считать совершившимся, мы имеем все основания считать, что интерес к этой области химии будет несомненно возрастать, и эта область, в которую, как известно, входят непосредственно лишь теплоты образования сложных соединений, будет все более и более расширяться.

К таким многообещающим для будущего работам, входящим в термохимию комплексных соединений в широком смысле слова, относятся ранее выполненные А. В. Николаевым [3], И. И. Черняевым, В. А. Соколовым, Н. Е. Шмидт и Г. С. Муравейской [4] исследования термических свойств изомеров диамминихлорида платины и других соединений, полярографическое определение энтропий комплексных ионов, проведенное А. Ф. Капустинским и Н. М. Селивановой [5], а также работы К. П. Миценко, И. И. Коршунова, Я. А. Фиалкова, А. К. Бабко и других химиков, работающих в смежном направлении.

Нельзя сомневаться, что уже достигнутые результаты будут стимулировать рост исследований теплот образования комплексных соединений. Точно так же внимание будет привлечено и к дальнейшей разработке теоретических основ термохимии комплексных соединений. Настоящая работа посвящена именно последнему вопросу.

2. Новый метод оценки энергии кристаллических решеток комплексных соединений. Кристаллохимическая электроотрицательность комплексных ионов

К. Б. Яцимирский [2] широко использовал расчеты энергий комплексных кристаллических решеток, опирающиеся на модельные представления (заряды, радиусы и т. д.). Возникает вопрос о возможности установления энергий решетки комплексных соединений на основе иных теоретических представлений, не прибегая к моделированию. Такой метод был развит одним из нас [6] применительно к простым неорганическим соединениям, исходя из представления об электроотрицательности. Подвергнув критике работы Паулинга об электроотрицательности, мы отказались от паулинговской трактовки как неправильной и, не ограничиваясь «негативным» подходом, ввели в химию новую физико-химическую константу — «кристаллохимическую электроотрицательность» ионов, как меру энергии присоединения электрона к иону в кристаллической решетке (x катиона и x аниона). На многих примерах было показано, что энергия кристаллической решетки не аддитивна. Пользование же кристаллохимическими электроотрицательностями разрешает по-новому выразить энергию кристаллической решетки ионной соли U . Не приводя здесь вывода уравнения (1), укажем, что знак Σ означает суммирование ионных связей

$$U = \sum (x_{k^+} - x_{a^-})^2. \quad (1)$$

Исходя из экспериментальных данных по энергиям решетки, мы установили x для 42 простых ионов.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу выяснить возможность распространения этого нового выражения энергии кристаллической решетки на область химии комплексных соединений. Поскольку

величина χ устанавливается из экспериментальных энергий решеток, поскольку задачу можно было бы считать решенной и, соответственно, уравнение (1) применимым, если бы можно было показать, что не только для простых ионов (что было сделано одним из нас [6] ранее), но и для комплексных ионов значение χ для данного иона постоянно, независимо от того, из какой соли данного иона мы исходили в расчете.

Из уравнения (1) следует, что для любого комплексного аниона χ_a может быть найдено, если известны χ катиона и экспериментальная энергия решетки соответствующей соли. Первые величины были даны нами ранее [6]. Вторые находятся из результатов цикла

$$U = \Delta H_{\text{газ}}^{k+} + \Delta H_{\text{газ}}^{a-} - Q, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{газ}}^{k+}$ и $\Delta H_{\text{газ}}^{a-}$ — теплоты образования газообразных ионов, а Q — теплота образования их кристаллического соединения. В настоящее время в литературе имеется достаточно констант, необходимых для решения этой задачи как для анионов, так и для катионов [7, 8, 2].

Беря, например, перхлораты любых катионов, для которых χ известно, мы находим значение $\chi_{\text{СIO}_4^-} = +3,0$. Исходя из любого перхлората, всегда получаем одну и ту же постоянную величину, приведенную выше; ее постоянство соблюдается с точностью до 0,1, т. е. до 3%. В других случаях мы имеем несколько большие колебания, но всегда лежащие в пределах точности оценок энергий решеток и χ катионов. В приводимой ниже табл. 1 собраны полученные таким образом значения χ для 79 комплексных ионов. Для вычислений был взят весь имеющийся термохимический материал для нескольких сотен соединений. В том же столбце приведены пределы (\pm), в которых колеблются χ , полученные из различных соединений, около среднего значения; одна цифра означает, что доступным для расчета было одно только соединение. В столбце 3 приведены радиусы соответствующих ионов, выраженные в ангстремах [2].

Рассматривая табл. 1, приходим к выводу, что кристаллохимическая электроотрицательность комплексного иона постоянна для любых солей с участием данного иона и что, следовательно, энергии кристаллической решетки комплексных соединений действительно могут быть подсчитаны по уравнению (1).

3. Правильность в изменении кристаллохимической электроотрицательности в ряду аммиакатов и гидратов ионов

Обширный материал, которым мы располагаем для χ различных аммиакатов и гидратов (58 комплексных ионов), позволяет прийти к некоторым интересным выводам.

Для гексаммиакатов двузарядных ионов Mg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ (см. табл. 1) получается одно и то же значение $\chi = 15,6 \pm 0,1$. Это постоянство, в пределах меньших 1%, имеет место, несмотря на то, что радиусы центральных ионов-комплексообразователей меняются в весьма широких пределах, а именно от 0,78 Å (Mg²⁺, Ni²⁺) до 1,03 Å (Ca²⁺), т. е. на 25%. Отсюда очевидно, что комплексный ион в кристалле действительно ведет себя как монолитная единичная сфера, размер которой определяется радиусом комплексной сферы, а заряд — зарядом центрального иона-комплексообразователя. В самом деле, из определения понятия кристаллохимической электроотрицательности $\chi^2 = \frac{e^2}{2r}$ следует, что для

Таблица 1

Ион	\times	Радиус иона, Å	Ион	\times	Радиус иона, Å			
Однозарядные анионы								
NH_2^-	$0,9 \pm 0,1$	1,30	CO_3^{2-}	$-0,2 \pm 0,3$	1,85			
OH^-	$1,0 \pm 0,1$	1,40	CrO_4^{2-}	$0,9 \pm 0,1$	2,4			
NO_2^-	$1,5 \pm 0,1$	1,55	SiF_6^{2-}	$0,9 \pm 0,2$	2,45			
HCO_3^-	$1,6 \pm 0,1$	1,58	SO_4^{2-}	$1,2 \pm 0,3$	2,3			
CH_3COO^-	$1,6 \pm 0,1$	1,59	MoO_4^{2-}	$1,3 \pm 0,2$	2,54			
CN^-	$1,9 \pm 0,5$	1,82	WO_4^{2-}	$1,5 \pm 0,3$	2,57			
CNS^-	$2,1 \pm 0,3$	1,95	PtCl_6^{2-}	$1,7 \pm 0,3$	2,88			
NO_3^-	$2,3 \pm 0,3$	1,89						
ClO_3^-	$2,7 \pm 0,3$	2,00						
ClO_4^-	$3,0 \pm 0,4$	2,36						
ThOCl_3^-	$2,9 \pm 0,4$	2,40	Двухзарядные анионы					
MnO_4^-	3,0	2,40	CO_3^{2-}	$-0,2 \pm 0,3$	1,85			
AlBr_4^-	$4,2 \pm 0,4$	3,10	CrO_4^{2-}	$0,9 \pm 0,1$	2,4			
Катионы								
			SiF_6^{2-}	$0,9 \pm 0,2$	2,45			
			SO_4^{2-}	$1,2 \pm 0,3$	2,3			
			MoO_4^{2-}	$1,3 \pm 0,2$	2,54			
			WO_4^{2-}	$1,5 \pm 0,3$	2,57			
			PtCl_6^{2-}	$1,7 \pm 0,3$	2,88			
Гидраты								
$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^{+}$	$15,6 \pm 0,1$	0,88	$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$17,4 \pm 0,3$	1,60			
$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$	$15,4 \pm 0,1$	1,45	$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$16,7 \pm 0,4$	1,79			
$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$	$14,8 \pm 0,1$	1,37	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$15,9$	2,35			
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$	$14,6 \pm 0,2$	1,46	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$17,4 \pm 0,4$	—			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$17,6 \pm 0,1$	—	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$18,5 \pm 0,1$	2,43			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$15,8 \pm 0,2$	2,35	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$18,0 \pm 0,1$	2,33			
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$18,5 \pm 0,2$	1,08	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$18,3 \pm 0,4$	—			
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	17,2	1,59	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$17,1 \pm 0,1$	1,61			
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$15,9 \pm 0,1$	2,35	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$15,9$	2,35			
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$17,9 \pm 0,1$	1,27	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	18,5	—			
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	17,3	1,52	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	17,3	—			
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$16,3 \pm 0,1$	2,07	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	18,6	—			
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$15,2 \pm 0,1$	2,8	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$16,0 \pm 0,1$	2,34			
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$17,3 \pm 0,1$	1,49	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	18,7	—			
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$16,9 \pm 0,2$	1,70	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	17,4	—			
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$16,4 \pm 0,2$	2,17	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$16,4 \pm 0,4$	2,29			
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$15,2 \pm 0,1$	2,8						
Аммиакаты								
$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	15,8	2,38	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,5 \pm 0,0$	2,63			
$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,5 \pm 0,1$	2,67	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,5 \pm 0,4$	2,60			
$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$	$14,8 \pm 0,1$	3,2	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,7 \pm 0,1$	2,58			
$[\text{Sr}(\text{NH}_3)]^{2+}$	16,5	1,95	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,5 \pm 0,1$	—			
$[\text{Sr}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$16,2 \pm 0,1$	2,1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$	$16,0 \pm 0,4$	—			
$[\text{Sr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	15,5	2,70	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$15,9 \pm 0,1$	2,36			
$[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$	$14,8 \pm 0,1$	3,2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}]^{2+}$	15,6	2,57			
$[\text{Ba}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	16,2	2,2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$	$15,8 \pm 0,4$	2,40			
$[\text{Ba}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$15,8 \pm 0,1$	2,47	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$17,9 \pm 0,3$	2,4			
$[\text{Ba}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	15,3	2,87	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	$-0,5 \pm 0,3$	—			
$[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$	$14,8 \pm 0,1$	3,2						
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,5 \pm 0,1$	2,63						
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,5 \pm 0,1$	2,64						
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,6 \pm 0,3$	2,66						
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$15,6 \pm 0,4$	2,65						

равнозарядных и равновеликих ионов \times должно быть одним и тем же [6]. Поскольку для всех перечисленных выше двузначных ионов \times постоянно, поскольку размеры этих комплексов должны быть практически одинаковыми, несмотря на резкое изменение размеров центральных ионов. Отметим, что в согласии с этим находятся установленные К. Б. Яцимицким [2] величины ионных радиусов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ca(NH_3)_6]^{2+}$, а именно 2,58 и 2,67 Å, отличающиеся от среднего значения только на $\pm 0,05$ Å, или на 2%.

Следующая интересная особенность, учитывая сказанное выше, заключается в том, что присоединение первой молекулы NH_3 дает больший эффект, чем последующих молекул (см. табл. 1). То же мы имеем и для гидратов. С ростом числа молекул воды, координирующих около данного иона, и, следовательно, с ростом радиуса координационной сферы уменьшается кристаллохимическая электроотрицательность комплексного иона, причем молекулы воды проявляют, с хорошим приближением, аддитивность. «Инкремент» каждой H_2O равен 0,6. Для гидратов получаем

$$\chi_{[Me(H_2O)_n]^{2+}} = z_{Me^{2+}} - n \cdot 0,6, \quad (3)$$

где n — число молекул воды.

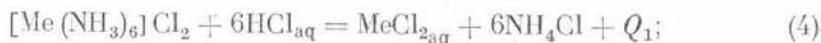
Для Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} χ варьирует мало и равно $20,0 \pm \pm 0,3$. Для гексаммиакатов этих же ионов среднее значение χ равно 15,6. Отсюда, на долю $6NH_3$ приходится $20,0 - 15,6 = 4,4$, или на одну молекулу аммиака «инкремент» равен $4,4 : 6 = 0,7 (\pm 0,1)$. Отсюда можно вывести заключение, что, по крайней мере в первом приближении, нейтральные молекулы воды и аммиака в электростатике сольватов ведут себя одинаково.

4. Экспериментальное определение теплот образование гексаммиакатов галогенидов никеля и кобальта

Для вычисления электроотрицательностей необходимо знание теплот образования в стандартных условиях. Гексаммиакаты галогенидов никеля и кобальта изучены в этом отношении недостаточно. Для большинства названных соединений непосредственные калориметрические определения отсутствуют, теплоты образования устанавливались лишь косвенным путем из результатов тензиметрических определений упругости диссоциации при повышенных температурах. Эти измерения, позволяющие дать лишь приближенную оценку теплот образование, были выполнены Эфраимом [9] и продолжены Бильцом и Феткенгейером [10], причем последние исследователи для двух соединений, а именно для $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, применили калориметрический метод.

Для восполнения указанного пробела в термохимии комплексных соединений мы предприняли непосредственные калориметрические определения теплот образования ряда гексаммиакатов, а именно $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, $[Co(NH_3)_6]Br_2$, $[Co(NH_3)_6]J_2$, $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ и $[Ni(NH_3)_6]J_2$.

Это было осуществлено при помощи установления (при 25°) теплот растворения гексаммиакатов и соответствующих галогенидов в 0,1 н. растворе соляной кислоты



Если в обоих определениях концентрации MeCl_2 одинаковы, то разность тепловых эффектов $Q_1 - Q_2$ для (4) и (5) в сочетании с хорошо известными теплотами образования MeCl_2 (твердый) и растворов NH_4Cl и HCl [7] используемых концентраций позволяет определить искомую теплоту образования $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

$$\Delta H^{298} = 6\Delta H_{\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}} - 6\Delta H_{\text{HCl}_{\text{aq}}} + \Delta H_{\text{MeCl}_{\text{тв}}} + (Q_1 - Q_2). \quad (6)$$

Разумеется, таков же путь определения теплот образования соответствующих бромидов и иодидов.

Синтез и проверка чистоты исходных препаратов производились согласно описанной в литературе методике [9—12].

Таблица 2

№ опыта	Соединение	Q_1	Q_2
		кикал/моль	кикал/моль
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	46,4	19,4
2		45,9	19,1
3		46,0	19,4
4		46,1	19,2
	Среднее 46,4		19,4
5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	45,9	19,4
6		46,4	19,3
7		45,9	19,3
8		46,0	19,3
	Среднее 46,0		19,3
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	40,6	19,5
10		41,4	19,4
11		41,2	19,3
12		40,7	19,4
	Среднее 41,0		19,4
13	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	39,6	19,9
14		40,8	20,2
15		40,3	20,1
16		40,3	20,2
	Среднее 40,2		20,1
17	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	35,9	20,4
18		36,4	20,4
19		35,6	20,3
20		35,9	20,4
	Среднее 36,0		20,4

Анализ на аммиак производился посредством растворения комплексного соединения в 0,1 н. HCl и последующего оттитровывания избытка кислоты 0,1 н. KOH. Как правило, содержание аммиака в полученных комплексных соединениях было не меньше 99,5% теоретической величины.

Измерения производились на ранее описанной установке [13], причем для термостатирования применялся ультратермостат, позволяющий поддерживать температуру $25 \pm 0,05^\circ$. Теплоемкость калориметра определялась методом Вревского — пропусканием электрического тока через ртутную спираль.

В результате были получены значения Q_1 и Q_2 , приведенные в табл. 2.

Для первого соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в литературе имеются калориметрические измерения Бильца [10], который нашел Q_1 и Q_2 соответственно равными 46,3 и 18,0 ккал/моль, что находится в согласии с нашими данными.

Сводка полученных нами результатов для теплот образования гексаммиакатов галогенидов кобальта и никеля в стандартных условиях (25° , 1 атм.) из элементов приведена в табл. 3.

Таблица 3

Комплексное соединение	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$
ΔH^{298}	-239,2	-217,6	-191,9	-222,6	-196,1

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод вычисления энергии кристаллической решетки комплексных соединений, представляющий собой распространение разработанного ранее для простых неорганических форм уравнения

$$U = \sum (z_{\text{k}^+} - z_{\text{a}^-})^2$$

на область термохимии комплексных соединений и заключающийся в суммировании квадратов разностей кристаллохимических электроотрицательностей катионов и анионов. Метод позволяет заранее оценивать энергию решеток, без пользования зарядами ионов и межчастичными расстояниями.

2. Метод проверен при помощи установления постоянства величин χ , получаемых различными путями (из термических констант различных соединений, содержащих один и тот же комплексный ион).

Необходимые для применения уравнения физико-химические константы — кристаллохимические электроотрицательности вычислены для 79 комплексных ионов.

3. На основании рассмотрения кристаллохимической электроотрицательности 33 кристаллогидратов и 25 кристаллоаммиакатов показано, что:

а) в расчетах энергии решетки комплексный ион в решетке действительно может рассматриваться как монолитная сфера;

б) присоединение первого нейтрального аддента сопряжено с большим эффектом сравнительно с последующими;

в) влияние нейтральных аддендов — воды и аммиака на кристаллохимическую электроотрицательность практически одинаково (0,6 и 0,7);

г) кристаллохимическая электроотрицательность гидратированного иона может быть приближенно вычислена из таковой же иона металла и n молекул воды, обладающих одним и тем же «инкрементом» (0,6):

$$\chi_{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}} = \chi_{\text{Me}^{2+}} - n \cdot 0,6.$$

4. Экспериментально, прямым калориметрическим путем при стандартных условиях (25° и 1 атм.) определены теплоты образования в ккал для следующих аммиакатов:



Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР
Москва

Поступило в редакцию
8 декабря 1951 г.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский. ЖОХ, 1943, 13, вып. 7—8, стр. 497.
2. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
3. А. В. Николаев. ДАН СССР, 1939, 20, 577.
4. И. И. Черняев, В. А. Соколов, Н. Е. Шмидт, Г. С. Муравейская. ДАН СССР, 1948, 62, № 2, 235.
5. А. Ф. Капустинский и Н. М. Селиванова. ЖФХ, 1949, 23, № 12, 1508.
6. А. Ф. Капустинский. ДАН СССР, 1949, 67, № 3, 467; ДАН СССР, 1949, 67, № 4, 663.
7. Термические константы неорганических веществ. Составили: Э. В. Брикке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анивер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
8. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский. ЖОХ, 1949, 19, 2191.
9. F. Ephraim. Z. phys. Chem., 1913, 81, 513.
10. H. Biltz u. Fetkenheuer. Z. f. anorg. Chem., 1913, 83, 163; 1914, 89, 97.
11. K. Peters. Z. f. anorg. Chem., 1912, 77, 137.
12. H. Biltz u. W. Biltz. Примеры для упражнений по неорганической экспериментальной химии. Одесса, 1908.
13. А. Ф. Капустинский и В. Р. Клокман. Изв. АН СССР, ОХН, 1944, № 4, 259; А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 4, 337.