

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и А. А. ШИДЛОВСКИЙ

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение III

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ГОРЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ БИХРОМАТА И ТРИХРОМАТА АММОНИЯ

Основным методом для определения теплоты образования органических соединений является определение теплоты сгорания в калориметрической бомбе в сжатом кислороде. Следует заметить, что в термохимии неорганических соединений «бомбовая калориметрия» получила гораздо меньшее распространение.

Принципиальным недостатком «бомбовой калориметрии» является то, что искомая величина — теплота образования — представляет собой малую разность больших величин теплот сгорания, а потому надежные данные могут быть получены только в тех случаях, когда теплоты сгорания измеряются чрезвычайно точно. Еще худшие результаты получаются при работе по микстровскому методу окисления — с использованием в качестве окислителя перекиси натрия.

Напротив, при использовании калориметрической бомбы для определения в ней прямым путем теплоты взаимодействия элементов могут быть получены вполне надежные результаты, о чем свидетельствуют серии исследований, выполненные одним из нас совместно с И. А. Коршуновым [1] и с Ю. М. Голутвиным [2]. Однако при всей точности и надежности подобного метода неорганической термохимии, в большинстве случаев превосходящих точность и надежность метода органической термохимии, пользующегося измерениями теплот сжигания для нахождения теплот образования, этот метод имеет ограниченную применимость, так как лишь небольшая часть неорганических веществ способна к прямой реакции образования сложных веществ из простых тел в калориметрической бомбе.

Стремясь расширить применимость «бомбовой методики» в термохимии неорганических веществ и, в частности, в термохимии комплексных соединений, которой посвящен цикл исследований, предпринятых одним из нас совместно с сотрудниками [3—4], мы нашли, что новым и весьма удобным методом определения теплот образование для тех веществ, которые наподобие хроматов аммония способны к внутримолекулярному горению, может явиться прямое определение в калориметрической бомбе теплоты их сгорания за счет внутримолекулярного кислорода без всякого введения в бомбу кислорода.

Общеизвестно, что многие неорганические вещества способны к экзотермическому внутримолекулярному превращению. В числе прочих к таким соединениям относятся аммонийные соли кислородсодержащих кислот: перхлорат, хлорат, бромат, иодат, перманганат, хромат, бихромат, полихроматы, нитрат и нитрит аммония.

В зависимости от условий, при которых осуществляется экзотермическое превращение этих солей, последнее может протекать в форме медленного разложения, горения или взрыва. Темплота внутримолекулярного превращения перечисленных выше солей довольно значительна и составляет от 200 до 800 калорий на 1 г соли.

Для бромата, иодата и полихроматов аммония темплоты образования солей неизвестны. Бихромат и полихроматы аммония устойчиво горят в условиях как атмосферного, так и повышенного давления; изучена зависимость скорости их горения от давления, начальной температуры и плотности вещества [5].

Темплота, выделяющаяся при горении указанных выше аммонийных солей, является следствием соединения в молекулы воды водорода и кислорода, содержащихся в веществе, но пространственно разъединенных.

Мы предприняли разработку метода прямого определения темплоты внутримолекулярного разложения тех аммонийных солей, которые способны к устойчивому горению при обычных условиях температуры и давления, причем в качестве первых объектов исследования нами были выбраны бихромат и трихромат аммония.

I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Калориметр и его калибрация

Сжигание солей производилось нами в калориметрической (гугергрофовской) бомбе из нержавеющей стали объемом в 300 мл, помещенной в калориметрический никелевый стакан, содержащий 2990—3000 мл воды, снабженный пропеллерной мешалкой и, в свою очередь, помещенный в терmostатированную при 20° оболочку. Температура определялась калориметрическим термометром (шкала 15—25°) с точностью до 0,002°, что при наблюдавшихся подъемах температуры 0,3—0,7° отвечало точности в 0,7—0,3%. Водяное число определялось двумя путями: по теплоте сгорания калориметрической бензойной кислоты (температура горения 6324 кал на 1 г) и электрическим методом, путем пропускания измеренного при помощи потенциометра тока за определенное время. Первый метод дал 416, второй — 422. Принято среднее $420 \pm 4 (\pm 1\%)$.

Вычисление поправки на радиацию производилось по формуле Реньо—Пфаундлера—Усова. В худших случаях значение поправки не превышало 0,03°, но, как правило, было значительно меньше.

Темплота, вводимая для инициирования реакции горения (тонкая никромовая проволока, накаливаемая электротоком, после опыта оставалась неповрежденной), определялась по показаниям электроизмерительных приборов и ни в одном из опытов не превышала 2,5% от температуры горения соли.

Суммарная точность калориметрических измерений установлена нами в 2%. Учитывая погрешности в определении состава конечных продуктов реакций (см. анализы), можно оценить точность определений в 3—4%. В эту величину вполне укладывается и изменение температуры

реакции с температурой на 5°. Поэтому результаты наших измерений, произведенных при 20°, можно, с указанной точностью, отнести к стандартной температуре 25°. Поправка на теплоту расширения выделившихся при реакции горения газов не превышала 1,0%.

Нами принимались также меры предосторожности, обычные при измерении теплоты горения [6].

Б. Анализы исходных веществ и продуктов горения

Исходными препаратами в наших опытах служили $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч. д. а.) и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, приготовленный нами из бихромата аммония и трехокиси хрома по методу, описанному Егером и Круссом [7]. Трихромат аммония мы анализировали на содержание в нем хрома и аммиака. Хром определяли иодометрически в кислой среде. Выделившийся в результате реакции $\text{Cr}^{6+} + 3\text{J}^- = \text{Cr}^{3+} + 1,5\text{J}_2$ под титровали 0,02 н. раствором тиосульфата натрия, титр которого устанавливали по х. ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Содержание аммиака определяли, как обычно [8], добавлением к исследуемому раствору соли конц. раствора NaOH и отгонкой аммиака в приемник, содержащий 50 мл титрованной 0,1 н. HCl .

Анализ показал следующее.

Найдено: Cr — 44,9%; NH_3 — 9,7%

Вычислено для $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$: Cr — 44,3%; NH_3 — 9,7%

Количество несгоревшей соли определяли обработкой твердого остатка от сжигания соли в бомбе дистиллированной водой, фильтрованием полученного раствора и определением в фильтрате описанным выше способом шестивалентного хрома. Содержание трехвалентного хрома в черной модификации Cr_2O_3 , получавшейся при горении трихромата аммония определяли следующим, разработанным нами на препаратах известного состава способом: предварительно высушенный при 120° и взвешенный твердый остаток (около 0,2 г) растворяли в горячей х. ч. 96%-ной H_2SO_4 . После нейтрализации полученного раствора избытком раствора NaOH окисляли трехвалентный хром в сильно щелочной среде в шестивалентный, добавляя при нагревании 30%-ную H_2O_2 . Избыток перекиси удаляли кипячением. После частичного упаривания раствора Cr^{6+} определяли (в кислой среде) иодометрически.

Отсутствие окислов азота в газообразных продуктах горения в бомбе было установлено титрованием раствором NaOH 10 мл воды, налитой в бомбу перед сжиганием соли.

Аммиак также отсутствовал в продуктах горения.

В. Проведение опытов

Навеску от 3 до 6 г испытуемой соли, предварительно измельченную в агатовой ступке, уплотняли вручную в кварцевой чашечке (высотой 35 и диаметром 20 мм), после чего чашечку помещали в бомбу. Опыты с бихроматом производили в воздушной среде, с трихроматом — в воздушной и в атмосфере азота; исходное давление в бомбе — атмосферное. Поджигание производилось тонкой никромовой проволокой, не вступавшей в реакцию, нагреваемой электротоком. Длительность самой реакции горения не превышала 1—2 мин., продолжительность главного периода в различных опытах колебалась от 8 до 12 мин.

Уравнения реакций горения:



Количество несгоревшей соли (методику определения см. в разделе Б) составляло для бихромата 1—1,5% и для трихромата 2—3% от взятой навески. Во всех опытах с бихроматом получалась зеленая модификация окиси хрома с незначительными включениями черной модификации. Последнюю получали при сгорании трихромата; содержание хрома в ней составляло 63,2%, тогда как в соответствие с формулой $Cr_2 O_3$ должно быть 68,4%. Такое пониженное значение содержания хрома в черной модификации $Cr_2 O_3$ можно объяснить наличием в ней некоторого количества прочно химически связанный и трудно удаляемой воды. При двухчасовом пакаливании до красного каления черная модификация $Cr_2 O_3$ переходила у нас в зеленую, теряя при этом в весе 5—6%.

Г. Результаты опытов

В табл. 1 приведены результаты опытов.

Таблица 1

Сводка калориметрических определений теплоты внутримолекулярного горения хроматов при 20°

№ опыта	Навеска соли, г	Поправка на радиацио-	Исправленный подъем темперы, °С	Выделенное коли-	Характеристика			Теплота залива-	Теплота горения	Количество сгорев-	Теплота горения	Отклонение от сред-
					i	v	τ	ции	соли	1 г соли	1 г соли, кал	него значения
Бихромат аммония												
1	2,788	+0,001	0,364	1230	1,5	10	1	4	1225	2,750	445	-4
2	5,650	+0,030	0,740	2525	1,5	10	1	4	2520	5,592	451	+2
3	5,327	+0,017	0,695	2370	1,5	10	2	8	2360	5,273	447	-2
4	6,402	+0,024	0,856	2920	2,0	19	5	45	2880	6,352	454	+5

Трихромат аммония

5	5,454	+0,015	0,435	1485	1,4	13	8	36	1450	5,354	271	-6
6	5,352	+0,001	0,435	1485	2,6	6	4	13	1470	5,242	280	+3
7	5,125	-0,010	0,410	1405	2,4	10	5	26	1380	4,946	279	+2

Средняя величина теплоты горения в калориях на 1 г для бихромата 449 ± 5 и для трихромата 277 ± 5 .

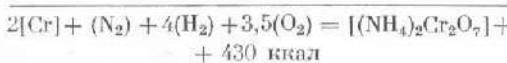
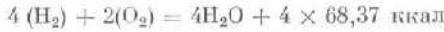
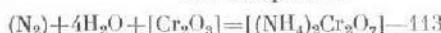
Это показывает хорошую воспроизводимость опытов, так как указанные колебания меньше установленной нами погрешности определения.

П. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

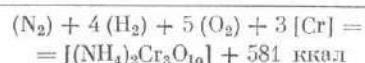
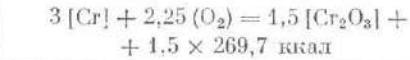
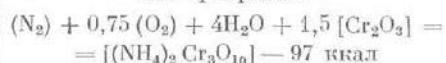
1. Стандартные теплоты образования бихромата и трихромата аммония

Полученные экспериментальные данные позволяют установить величину теплоты образования бихромата и трихромата аммония из элементов в стандартном состоянии суммированием тепловых эффектов следующих реакций:

для бихромата



для трихромата



Для всех указанных выше веществ за исключением Cr_2O_3 теплоты образования известны [9] с точностью, значительно превышающей принятую в настоящем исследовании.

Что же касается Cr_2O_3 , то термохимические данные на протяжении ряда лет подвергались неоднократным ревизиям. В результате критического рассмотрения имеющихся данных рекомендуется значение $\Delta H_{298} = -269,7$ [10]. В опытах с трихроматом получается черная модификация Cr_2O_3 , однако, данные рентгеновского анализа показали, что последняя идентична по своей структуре с обычной формой, отличаясь лишь плотностью и степенью дисперсности и соответственно теплосодержанием, по нашему предположению, опирающемуся на существующие аналогичные примеры,— не более чем на 2 ккал на 1 г-моль. Поскольку эта величина лежит в пределах ошибок опыта, мы не принимаем ее во внимание*.

В результате теплоты образования получаются равными:

для бихромата аммония

$$\Delta H_{298} = -430 \pm 6 \text{ ккал}$$

и для трихромата аммония

$$\Delta H_{298} = -580 \pm 6 \text{ ккал}$$

Установленные здесь пределы погрешностей меньше, чем в наших определениях в связи с тем, что измеренный нами тепловой эффект составляет в общем балансе для бихромата аммония лишь около 25%, а для трихромата аммония — всего лишь около 17%.

В литературе имеются работы [9], посвященные термохимии бихромата аммония, выполненные путем измерения соответствующих теплот растворения ($\Delta H_{298} = -423,6$ ккал/моль). Эта величина отличается от нашей только на 1,5%, и потому можно считать, что результаты, полученные нами описаным в настоящей статье методом, практически не отличаются от найденных ранее.

Не так обстоит дело с трихроматом аммония. Имеется указание [11], что теплоту образования этой соли можно считать равной 678 ккал/моль; значение это получено при помощи весьма сомнительного по своим

* Наличие в черном Cr_2O_3 некоторого количества химически связанный воды (см. раздел Б) также не отражается на данных термохимических расчетов, так как содержание воды в черной модификации Cr_2O_3 невелико и, согласно данным анализа, не превышает $Cr_2O_3 \cdot 0,7H_2O$. Проводя в соответствии с имеющимися данными о теплотах образования [9] расчет теплоты дегидратации гидроокиси хрома с учетом содержания химически связанный воды в нашем продукте, получаем величину 3,5 ккал, которая также лежит в пределах ошибок опыта.

приемам и не объясненного до конца термохимического расчета, основанием для которого послужила аналогия в свойствах данной соли и $K_2Cr_3O_{10}$.

С 1927 г. и до настоящего времени авторы не возвращались вновь к этому вопросу. Ни в одном из термохимических справочников эта ориентировочная оценка, как не заслуживающая никакого доверия, не приводилась. Ее можно считать грубо ошибочной и резко завышенной. Приводимые нами для теплоты образования трихромата аммония данные являются, таким образом, впервые оценивающими правильное значение этой термохимической константы.

2. Гомологические ряды (гомологические циклы) в химии комплексных соединений

Представление о гомологических рядах сыграло существенную роль в развитии органической химии. Этот важный классификационный принцип, объединяющий большое число индивидуальных соединений в определенные классы по числу накапливаемых в молекуле однородных групп (например, ряд метана C_nH_{2n+2}), был распространен как на область элементоорганических соединений, так и для собственно неорганических соединений, например, для кремневодородов и бороводородов. Было бы целесообразно распространить его и на область химии комплексных молекул.

В этом отношении особый интерес представляют изополи- и гетерополисоединения, образуемые повторением одинаковых атомных (ионных) групп. В табл. 2 приведены формулы соответствующих гомологических рядов, где n — число атомов в соединении, относящемся к данному гомологическому ряду. Рассматривая эту таблицу, можно убедиться в том, что такое распространение идеи о «гомологии» в области химии комплексных соединений является столь же полезным объединяющим классификационным принципом, как и для химии углеродных соединений.

Таблица 2
Гомологические ряды в химии комплексных соединений¹

Класс соединений	Вольфрамовые бронзы	Изополимолибдаты	Изополихроматы
Формула гомологического ряда	$M_2W_nO_{3n}$	$M_2Mo_nO_{3n+1}$	$M_2Cr_nO_{3n+1}$
Соединение	$Me_2W_2O_6$; $Me_2W_3O_9$; $Me_2W_4O_{12}$; $Me_2W_5O_{15}$; $Me_2W_6O_{18}$; $Me_2W_7O_{21}$	$Me_2Mo_2O_7$; $Me_2Mo_3O_{10}$; $Me_2Mo_4O_{13}$; $M_2Mo_6O_{19}$; $Me_2Mo_8O_{25}$	Me_2CrO_4 ; $Me_2Cr_2O_7$; $Me_2Cr_3O_{10}$; $Me_2Cr_4O_{13}$; $Me_2Cr_5O_{16}$

¹ Циклическое строение изополисоединений отвечает термину «гомологические циклы». Мы пользуемся здесь термином «ряд», так как он лучше отвечает уже принятой терминологии.

Аналогичная классификация возможна и для других классов комплексных кислот и солей, если привести их стехиометрические формулы к сравнимому состоянию, т. е. к однаковому числу катионов в молекуле.

Так, для солей орто-, пиго- и метафосфорных кислот $\text{Na}_{12}\text{P}_4\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{12}\text{P}_6\text{O}_{21}$, $\text{Na}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ имеем $M_{12}\text{P}_n\text{O}_{2,5n+6}$, для боратов $\text{Na}_6\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_9\text{B}_6\text{O}_{12}$, $\text{Na}_6\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ — $M_6\text{B}_n\text{O}_{1,5n+3}$ и т. д., хотя здесь «гомология» приобретает условный и формальный характер.

Гомологические ряды в химии комплексных соединений не являются неограниченно протяженными, как в углеродных цепях; сферический или замкнутый характер координационных соединений имеет своим следствием ограниченность этих рядов.

Для гомологического ряда изонолихроматов аммония, образуемых накоплением CrO_3 -групп в молекуле, получаем следующие значения для их термохимических характеристик.

Таблица 3

Стандартные теплоты образования ($-\Delta H_{298}$)
в гомологическом ряду $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$
(при 25° и 1 атм.)

Формула	<i>n</i>	$-\Delta H_{298}$, ккал/моль
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	1	276,9
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2	430 ± 6
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	3	580 ± 6
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$	4	Неизвестна (730 ± 10)

Как будет показано в нашем следующем сообщении, свойства комплексных соединений в гомологическом ряду, в том числе и термохимические свойства, закономерно меняются по мере роста *n*, чем можно пользоваться для экстраполяции и интерполяции. В табл. 3 в скобках дана приближенная экстраполяционная оценка ΔH_{298} для тетрахромата аммония, измерение которой связано с известными экспериментальными затруднениями.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод определения теплот реакции в калориметрической бомбе, основанный на измерении теплоты, выделяемой при внутримолекулярном горении (окислении) богатых кислородом комплексных соединений (аммонийных солей — нитрата, хлората, перманганата, полихроматов аммония, и т. д.).

2. При помощи нового метода определены теплоты горения и образования бихромата и трихромата аммония. Для

$$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \Delta H_{298} = -430 \pm 6 \text{ ккал/моль}$$

и для

$$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} \Delta H_{298} = -580 \pm 6 \text{ ккал/моль.}$$

3. Рассмотрено представление о гомологических рядах в химии комплексных соединений. Для гомологического ряда полихроматов аммония табулированы теплоты образования.

Поступило в редакцию
13 января 1954 г.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и И. А. Коршунов. Журн. физ. химии, 1938, **11**, вып. 2, 220; 1939, **13**, вып. 2, 276, 278; Acta Physicochim. URSS, 1939, **10**, № 2, 259.
2. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 2, 192; Журн. физ. химии, 1951, **25**, 6, 719.
3. А. Ф. Капустинский и Б. М. Якушевский. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 152.
4. А. Ф. Капустинский и С. И. Дракин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 160.
5. А. А. Шидловский. Журн. прикл. химии, 1953, **26**, вып. 1, 25.
6. Физические методы органической химии. Под ред. А. Вайсбергера, т. II. Изд-во иностранной литературы, М., 1952.
7. E. Jäger, G. Kruss. Ber., 1889, **22**, 2034.
8. И. Колтгоф и Е. Сендэл. Количественный анализ. М.—Л. Госхимиздат, 1948, стр. 497.
9. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. И. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова и Б. И. Аиваер. Термические константы неорганических веществ. М., Изд-во АН СССР, 1949.
10. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Yaffe. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Washington, 1952.
11. H. Kast, A. Haid, K. Meyer. Z. Schiessu. Sprengstoffw., 1927, **22**, 6.