

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ и А. А. АСТАШЕВА
ТЕРМОХИМИЯ АКВОСОЛЕЙ МАРГАНЦА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 19 IX 1949)

В предыдущих сообщениях (1,2) на основании теоретических расчетов с использованием термохимических радиусов ионов одним из нас обнаружены ошибки в данных Быховского и Россини (3) для теплот образования $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{J}_2$. Теплоты образования для этих солей были вычислены упомянутыми авторами на основании опытных данных Лекера (4) по измерению упругости их диссоциации.

В связи с этим возник вопрос о необходимости проверки и других данных для аквосолей марганца, полученных на основании опытов Лекера. Для расчетов по предложенным нами способам необходимо знать теплоту образования хотя бы одной соли данного ряда. К сожалению, для тетрааквосолей марганца достоверные данные отсутствовали. Так, например, по Томсену (5) теплота растворения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ составляет 1,54 ккал., и отсюда теплота образования этой соли равна 400,7 ккал., по более же поздним данным Перрё (6) теплота растворения тетрааквоманганохлорида равна -4,81 ккал. С целью устранения этого противоречия и получения достоверного значения мы решили экспериментально определить теплоту растворения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ и вычислить отсюда теплоту образования этой соли. На основании полученных данных можно вычислить, как будет показано ниже, термохимический радиус иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ и установить, что в случае $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{J}_2$ данные Лекера (4) также ошибочны.

Экспериментальная часть

Теплота растворения тетрааквоманганохлорида. Тетрааквоманганохлорид был получен путем двукратной перекристаллизации продажного продукта. Чистота препарата контролировалась химическим анализом. Препарат, полученный при перекристаллизации, характеризовался несколько завышенным содержанием воды, не удалявшейся при высушивании на воздухе. При высушивании в эксикаторе происходила дальнейшая потеря воды. В связи с этим обстоятельством мы произвели 11 определений теплоты растворения для препаратов с различным содержанием воды (возможно более близким к требуемому) и интерполяцией нашли теплоту растворения тетрааквосоли.

Все измерения производились в калориметре, представляющем собою сосуд Дьюара емкостью 0,5 л, погруженный почти доверху в термостат, в котором поддерживалась температура $25,0 \pm 0,05^\circ$. В калориметре находилась вращающаяся мешалка, термометр Бекмана и тонкостенная стеклянная ампула с навеской соли. По истечении

предварительного периода ампула раздавливалась. Отсчет температуры продолжался 10—15 мин. по окончании главного периода. В связи с тем, что главный период не превышал 3 мин., поправка на радиацию находилась графическим методом. Водяное число калориметра находилось по теплоте растворения химически чистого хлористого калия. Теплоемкость растворов вычислялась по данным А. Ф. Капустинского (?). Все измерения производились при 25°. Полученные значения для теплоты растворения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Теплота растворения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

Соединение	Навеска в г	Разведение	Изменение температуры в ° с поправ. на радиацию	Поправка на радиацию	Теплоемкость калориметра в кал.	Теплота растворения в кал.	Средн. значение теплоты растворения в кал.
$\text{MnCl}_2 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$. . .	1,7237	3020	0,052	0,000	558,3	3418	} 3400
То же . . .	1,9805	2805	0,059	0,002	558,5	3386	
$\text{MnCl}_2 \cdot 4,05\text{H}_2\text{O}$. . .	2,3712	2329	0,075	0,002	558,6	3529	} 3510
То же . . .	2,3210	2379	0,073	0,000	558,5	3494	
$\text{MnCl}_2 \cdot 4,03\text{H}_2\text{O}$. . .	1,0592	5211	0,033	0,000	558,3	3527	} 3550
То же . . .	1,0451	5280	0,033	0,000	558,3	3571	
» » . . .	1,3985	3945	0,044	0,001	558,4	3549	
$\text{MnCl}_2 \cdot 3,92\text{H}_2\text{O}$. . .	1,3085	4170	0,043	0,003	558,4	3589	3590
$\text{MnCl}_2 \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$. . .	1,7710	3020	0,064	0,001	558,7	3898	} 3890
То же . . .	2,1932	2439	0,079	0,001	558,5	3998	
» » . . .	2,0329	2631	0,073	0,000	558,4	3884	

На основании полученных данных мы нашли интерполяцией теплоту растворения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ равной 3560 кал., т. е. получили значение, отличающееся от данных предыдущих исследователей (^{5,6}). Отсюда для тетрааквоманганохлорида $\Delta H_{298}^0 = 398,7$ ккал.

Теплоты растворения тетрааквосолей марганца и гексааквоманганобромида. Тетрааквоманганобромид и гексааквоманганобромид получены кристаллизацией продажного препарата при различных температурах. Первый кристаллизовался при комнатной температуре (18—20°), второй при температуре 2—5° (⁸). Чистота обеих солей контролировалась химическим анализом на содержание брома.

Раствор иодида марганца получался при пропускании в водную суспензию карбоната марганца газообразного иодистого водорода. Затем раствор упаривался на водяной бане и кристаллизовался при комнатной температуре. Чистота полученного тетрааквоманганоиодида контролировалось химическим анализом на содержание иода. Методика определения теплот растворения описана нами выше. Теплота растворения гексааквоманганобромида определялась при 9° в связи с тем, что выше 13° данная соль разрушается (⁸). Результаты определений теплот растворения этих трех солей приводятся в табл. 2.

Принимая теплоты образования MnBr_2 и MnJ_2 в водном растворе равными сумме теплот образования соответствующих ионов, мы нашли теплоты образования всех трех кристаллических аквосолей: для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$ $\Delta H_{298}^0 = -376,1$ ккал., для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{J}_2$ $\Delta H_{298}^0 = -341,0$ ккал. и для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ $\Delta H_{282}^0 = -517,2$ ккал.

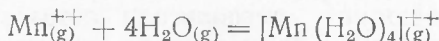
Первые два значения существенно отличаются от фигурирующих в литературе, теплота образования гексааквоманганобромида определяется впервые.

Теплота растворения аквосолей марганца в воде

Соединение	На-веска в г	Раз-веде-ние	Изменени ^е темпе-ратуры в ° с поправ-кой на ра-диацию	Поправка на радиа-цию	Теплоем-кость кал-оримет-ра в кал.	Теплота раство-рения в кал.	Средн. значение теплоты раство-рения в кал
[Mn(H ₂ O) ₄]Br ₂ . . .	1,9402	8200	0,049	0,003	555,0	4020	} 4020
То же . . .	2,8435	5550	0,072	0,000	556,2	4070	
» » . . .	2,2765	7000	0,057	0,000	555,3	3990	
[Mn(H ₂ O) ₆]Br ₂ . . .	2,6469	6770	-0,008	0,000	556,0	-540	} (-400)
То же . . .	2,6742	6700	-0,006	0,004	556,0	-400	
» » . . .	3,0977	5860	-0,006	0,010	556,3	-360	
[Mn(H ₂ O) ₄]J ₂	2,6265	8050	0,105	0,002	556,1	8470	} 8490
То же	2,1889	9650	0,088	0,002	553,6	8510	

Обсуждение результатов

Теплота, выделяющаяся при присоединении 6 газообразных молекул воды к газообразному иону марганца, равна 288 ккал. (2). На основании расчетов Эли и Эванса (9) можно предположить, что при присоединении 4 газообразных молекул воды к газообразному иону марганца, т. е. при реакции:



выделится 192 ккал. (4/6 от «энергии присоединения» 6 молекул воды). Отсюда мы нашли теплоту образования газообразного иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]_{(г)}^{++}$ $\Delta H_{298}^0 = 177$ ккал.

Так как энергия решетки комплексной соли представляет собой разность энергий газообразных ионов и твердой соли (10), то, применяя полученные нами значения теплоты образования $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl}_2$, мы нашли энергию решетки этой соли (450,7 ккал.) и затем, применяя уравнение А. Ф. Капустинского (11), вычислили термодимический радиус иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$, оказавшийся равным 1,62 Å.

Применяя описанные ранее методы (1,2), мы нашли следующие значения для теплот образования исследованных солей: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Br}_2$ $\Delta H_{298}^0 = -375$ ккал.; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{J}_2$ $\Delta H_{298}^0 = -340$ ккал.; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Br}_2$ $\Delta H_{298}^0 = -520$ ккал.

Полученные теоретические значения теплот образования перечисленных солей хорошо согласуются с найденными экспериментально, но существенно отличаются от значений Быховского и Россини, вычисленных по данным Лекера. Для тетрааквоманганобромида расхождение составляет 12,7 ккал., для тетрааквоманганоиодида 11,4 ккал.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность А. Ф. Капустинскому за внимание, проявленное к этой работе и ценные советы.

Ивановский химико-технологический институт

Поступило
17 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 К. Б. Яцимирский, ДАН, 58, 1407 (1947). 2 К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 453 (1947). 3 F. Bichowsky and F. Rossini, The Thermochemistry, № 9 (1936). 4 H. Lescoeur, Ann. chim. phys., 25, 423 (1892). 5 J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Stuttgart, 1906. 6 M. J. Perreu, C. R., 199, 48 (1934). 7 А. Ф. Капустинский, Acta Physicochim. URSS, 14, 503 (1941). 8 П. Кузнецов, ЖРФХО, 29, 330 (1897). 9 D. D. Eley and D. D. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093 (1938). 10 К. Б. Яцимирский, ЖОХ, 17, 2019 (1947). 11 А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943).