

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

А.Г. Рябухин

Усовершенствованы математические модели расчетов энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации ионов введением коэффициента, учитывающего электронное строение иона-комплексообразователя. На примере галидов гексамминов 3d-элементов показана количественная взаимосвязь кристаллографии и термодимии.

Ключевые слова: d-элементы, структурные характеристики, ионные радиусы, энтальпия кристаллической решетки, энтальпия гидратации ионов.

Математическая модель должна базироваться на признанных международных справочных данных, на независимых физико-химических методах исследования различных свойств веществ и на единой исходной теоретической базе (последнее является основной сложностью). В результате были созданы модели химических связей с введением различных понятий, терминов и, естественно, подгоночных коэффициентов для согласования с экспериментальными величинами, что принципиально не соответствует требованиям математической модели.

В последние годы (1963–2010 гг.) мной на базе электромагнитного взаимодействия между любыми вещественными частицами атомно-молекулярного уровня разработаны математические модели расчета структурных и термических характеристик различных частиц и веществ в различных агрегатных состояниях (твердое, газ, раствор).

В качестве основы взята модель строения атома Резерфорда (последующие улучшения Бора, Зоммерфельда, Хунда и других не меняет сути), то есть электромагнитное (кулоновское) взаимодействие между частицами. Именно это является главным в образовании химической связи, которая едина. Взаимодействие между частицами помимо зарядов определяется расстоянием (размер частиц, межчастичное расстояние), свойствами среды и т. д., но стержневым является расстояние.

Существующие в настоящее время системы ионных радиусов (Гольдшмидта, Полинга, Бацанова, Шеннона и других) не согласуются с рентгеновскими измерениями параметров решеток. По расчетам С.С. Бацанова общепринятое суммирование ионных радиусов дает среднее отклонение от рентгеновского определения межъядерных расстояний $\pm 0,05 \text{ \AA}$, в то время как для большого числа веществ точность рентгеновского измерения составляет $\pm 0,00001 \text{ \AA}$, то есть в 5000 раз точнее. Именно это заставило меня начать исследования, опираясь на рентгеновские параметры решеток, и, учитывая только электромагнитное взаимодействие между любыми частицами рассматриваемых веществ.

На этой основе разработаны три главные модели: эффективных ионных радиусов, энтальпии кристаллической решетки, энтальпии гидратации ионов [1]. Были использованы свойства многочисленных веществ различных пространственных групп кубической сингонии, содержащих частицы с электронным строением s^2p^6 . Показано количественное согласие расчетов по уравнениям моделей с имеющимися надежными экспериментальными данными. Это важный шаг для перехода от описательной кристаллохимии к расчетной, что характеризует естественные науки.

Однако большой научный и практический интерес имеют вещества, содержащие d-элементы, имеющие непарные электроны. Особое место среди этих веществ принадлежит комплексным соединениям. Они играют важную роль в разнообразных технологиях (получение, разделение, очистка ионов), в научных исследованиях (химические взаимодействия, аналитическая химия, теория растворов и расплавов), в биологии и биохимии и т. д.

В данном исследовании представлены результаты расчетов структурных и энтальпийных характеристик комплексных соединений галидов ($G = \text{Cl, Br, I}$) гексамминов 3d-элементов (Mn, Fe, Co, Ni) – $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{G}_3$ и $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{G}_2$.

В расчетах использованы справочные данные [2–4]. Линейные размеры выражены в ангстремах (10^{-8} см), термодимические характеристики – в кДж·моль $^{-1}$.

Минимальные радиусы анионов галогенов [1]:

Г	Cl	Br	I
$r^\circ(\Gamma^-)$	1,69182	1,81898	1,98995

Методика вычислений и результаты расчетов

1. Галиды гексамминов трехзарядных 3d-элементов $[Me(NH_3)_6]\Gamma_3$

Кристаллография

В расчетах использованы следующие значения радиусов трехзарядных катионов 3d-элементов [1]:

Me	Mn	Fe	Co	Ni
$r(Me^{3+})$	0,62881	0,72510	0,61105	0,60652

Рассмотрим последовательность расчетов структурных характеристик [1] на примере хлорида гексаммина кобальта (III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Параметр решетки $a = 10,2095$ [2], структурная постоянная $\alpha = \frac{\sqrt{2}}{3} = 0,4714045$ [1].

Межструктурное расстояние $[Me(NH_3)_6]^{3+}-\Gamma$ для соединения $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ составит

$$r_p = \alpha a = 0,4714045 \cdot 10,2095 = 4,81281. \quad (1)$$

Галиды гексамминов трехзарядного кобальта (вероятно также железа и марганца) кристаллизуются в пространственной группе сфалерита ZnS ($F\bar{4}3m-4$), поэтому дебаевский радиус экранирования катиона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

$$r_{Dн} = r_D^\circ(ZnS) f(z) f(c). \quad (2)$$

Здесь $f(z) = (1 + \sqrt{z_K z_A - 1})$ и $f(c) = (f_{ОЦК} - f_{прим}) f_{ГЦК}$. Тогда радиус экранирования наружной сферы равен

$$r_{Dн} = 17,58176 (1 + \sqrt{3 \cdot 3 \cdot 1 - 1}) (\sqrt{3} - 1) \frac{\sqrt{2}}{2} = 34,842487.$$

Радиус комплексного катиона $[Me(NH_3)_6]^{3+}$ рассчитывается по формуле

$$r\left([Me(NH_3)_6]^{3+}\right) = \frac{1}{2} \left\{ r_p - r^\circ(\Gamma^-) + \left[r^\circ(\Gamma^-) \right]^2 \frac{1}{r_{Dн}} \right\} + \sqrt{\left\{ r_p - r^\circ(\Gamma^-) + \left[r^\circ(\Gamma^-) \right]^2 \frac{1}{r_{Dн}} \right\}^2 - r_p \left[r^\circ(\Gamma^-) \right]^2 \frac{1}{r_{Dн}}}. \quad (3)$$

После подстановки численных значений в уравнение (3), получим

$$r\left([Co(NH_3)_6]^{3+}\right) = 3,07455.$$

Внутренняя сфера имеет октаэдрическое строение, поэтому дебаевский радиус экранирования иона-комплексообразователя Co^{3+}

$$r_{Dвн} = r_D^\circ(NaCl) f(z) f(c) = 18,159935 (1 + \sqrt{9 - 1}) \frac{3}{4} = 52,142991, \quad (4)$$

где $f(c) = f_{ОЦК} f_{ГЦК} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{4}$.

На примерах шпинелей [1] показано, что дебаевский радиус экранирования внутренней сферы частично компенсируется $r_{Dн}$ наружной сферы, то есть

$$r_D = r_{Dвн} - r_{Dн} = 52,142991 - 34,842487 = 17,300504. \quad (5)$$

Это позволяет вычислить минимальный радиус дипольной молекулы NH_3 (как и других дипольных частиц или катионов, входящих во внутреннюю сферу комплекса) по уравнению

$$r^\circ(\text{NH}_3) = -\frac{r(\text{Me}^{3+})r_D}{2(r_p - r(\text{Me}^{3+}))} + \left[\left(\frac{r(\text{Me}^{3+})r_D}{2(r_p - r(\text{Me}^{3+}))} \right)^2 + r(\text{Me}^{3+})r_D \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Подставив в уравнение (6) данные для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, получим $r^\circ(\text{NH}_3) = 1,74991$.

Проведенные аналогичным образом расчеты по параметрам решеток других галидов гексаммина кобальта (III) и бромид гексаммина железа (III) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ дали минимальный радиус молекулы аммиака $r^\circ(\text{NH}_3) = 1,74991_{(1)}$. Это, во-первых, подтверждает основной принцип модели ионных радиусов – адекватность результатов расчетов экспериментальным данным; во-вторых, позволяет произвести предсказательные вычисления для сходных соединений. Результаты расчетов для галидов кобальта и $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ представлены в табл. 1. Порядок обратного расчета выглядит следующим образом.

1. Вычисление радиуса комплексного катиона $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [1, ур. 1.1, г]

$$r([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = r(\text{Me}^{3+}) + \frac{r(\text{Me}^{3+})r_D r^\circ(\text{NH}_3)}{r(\text{Me}^{3+})r_{D\text{H}} - (r^\circ(\text{NH}_3))^2}.$$

2. Вычисление межструктурного расстояния r_p $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}-\Gamma$ [1, ур. 1.1, в]

$$r_p = r([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) + \frac{r([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+})r_{D\text{H}} r^\circ(\Gamma^-)}{r([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+})r_{D\text{H}} - [r^\circ(\Gamma^-)]^2}.$$

3. Вычисление параметра решетки a $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_3$

$$a = \frac{r_p}{\alpha}.$$

Представим приведенную выше схему обратного расчета структурных характеристик на примере комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

1. $r([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = r(\text{Fe}^{3+}) + \frac{r(\text{Fe}^{3+})r_D r^\circ(\text{NH}_3)}{r(\text{Fe}^{3+})r_{D\text{H}} - (r^\circ(\text{NH}_3))^2} =$

$$= 0,72510 + \frac{0,72510 \cdot 17,300504 \cdot 1,74991}{0,72510 \cdot 17,300504 - (1,74991)^2} = 3,04011.$$

2. $r_p = r([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) + \frac{r([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+})r_{D\text{H}} r^\circ(\text{Cl}^-)}{r([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+})r_{D\text{H}} - [r^\circ(\text{Cl}^-)]^2} =$

$$= 3,04011 + \frac{3,04011 \cdot 34,842486 \cdot 1,69182}{3,04011 \cdot 34,842486 - [1,69182]^2} = 4,77892.$$

3. $a([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3) = \frac{r_p([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+})}{\alpha} = \frac{4,77892}{0,4714049} = 10,1376.$

Полученные размерные характеристики позволяют рассчитать некоторые энтальпийные величины по уравнениям моделей энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации ионов.

Таблица 1

Структурные характеристики галидов гексамминов 3d-элементов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_{3(\kappa)}$

№	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_3$	a , [2]	r_p , (ур. 1)	$r\left([\text{Me}(\text{NH}_3)_6\right]^{3+}$, (ур. 3)	$r^\circ(\text{NH}_3)$, (ур. 6)
	1	2	3	4	5
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	10,2095	4,81281	3,07455	1,74991
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	10,5037	4,95151	3,07754	1,74990
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	10,9055	5,14089	3,07456	1,74992
4	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3^*$	10,1376	4,77892	3,04011	1,74991
5	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	10,4321	4,91774	3,04011	1,74991
6	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3^*$	10,8343	5,10734	3,04011	1,74991
7	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	10,1880	4,80268	3,06426	1,74991
8	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	10,4823	4,94141	3,06426	1,74991
9	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	10,8842	5,13086	3,06426	1,74991
10	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	10,2158	4,81577	3,07755	1,74991
11	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	10,5100	4,95444	3,07755	1,74991
12	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	10,9117	5,14381	3,07755	1,74991

* Данные получены обратным ходом расчета.

В модели эффективных ионных радиусов обоснованы и приняты два критерия адекватности расчетов экспериментальным данным: постоянство радиуса катиона при различных анионах и (или) постоянство минимального радиуса аниона при различных катионах [1]. В рассматриваемом случае выполняются оба критерия (табл. 1, колонки 4 и 5), что позволяет считать полученные структурные характеристики r_p и $r\left([\text{Co}(\text{NH}_3)_6\right]^{3+}$ достаточно точными и позволяет проводить расчеты термодимических характеристик рассмотренных соединений.

Термодимические расчеты. Энтальпия кристаллической решетки

В соответствии с моделью, разработанной для частиц с электронным строением s^2p^6 , основное уравнение, проверенное на параметрах многочисленных соединений различных пространственных групп, имеет вид [1]:

$$\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 114,174 z_{\text{K}}^2 z_{\text{A}}^2 f_1 + 103,7074 A_{\text{M}} z_{\text{K}} z_{\text{A}} \text{кч} f_2 r_p^{-1}.$$

Здесь числовые коэффициенты – комбинации фундаментальных констант; A_{M} – постоянная Маделунга; кч – координационное число; f_1 и f_2 – структурные коэффициенты.

Однако для сложных веществ (в частности, комплексных соединений), включающих частицы с иным электронным строением, имеющие непарные электроны (d -элементы в различных степенях окисления), необходимо введение поправок, то есть требуется усовершенствование модели.

Предлагаю ввести в выражение для слагаемого $\Delta H_{\text{вз}}$ в качестве дополнительного коэффициента относительную магнитную восприимчивость μ [5]:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}, \quad (7)$$

где n – число непарных электронов. При $n = 0$, $\mu \approx 1$.

Уравнение для расчета энтальпии кристаллической решетки можно теперь записать так

$$\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 114,174 z_{\text{K}}^2 z_{\text{A}}^2 f_1 + 103,7074 A_{\text{M}} z_{\text{K}} z_{\text{A}} \text{кч} \mu f_2 r_p^{-1}. \quad (8)$$

Коэффициенты f_1 и f_2 представляют собой произведение трех структурных постоянных. Первая из них определяется пространственной направленностью «лепестков» магнитной восприимчивости, вторая – структурой внутренней сферы, третья – структурой самого комплекса. В работе [6] рассмотрены структурные константы для характерных пространственных групп.

Опорными «точками» в расчетах являются галиды гексамминов кобальта (III), так как именно для них в литературе приводятся наиболее достоверные данные. У Co^{3+} четыре непарных электрона, то есть $\mu = \sqrt{4(4+2)} = 4,898980$. Наиболее вероятно направление лепестков маг-

Химия твердого тела

нитной восприимчивости в вершины тетраэдра, поэтому первая структурная постоянная равна

$$f_{\text{тетр}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3 \text{ или } f_{\text{тетр}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3.$$

Внутренняя сфера включает шесть нейтральных частиц – молекул NH_3 , расположенных октаэдрически (ГЦК), тогда структурная постоянная, отвечающая за строение внутренней сферы (вторая) – это $f_{\text{ГЦК}} = \frac{1}{2}$ или $f_{\text{ГЦК}} = 2$.

Согласно справочным данным галиды гексамминов трехзарядных кобальта (вероятно железа и марганца) кристаллизуются в пространственной группе сфалерита, следовательно, третья структурная постоянная будет равна $f_{\text{тетр}} = \frac{3}{8} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2$ или $f_{\text{тетр}} = \frac{8}{3} = 2 \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2$.

В результате структурные функции f_1 и f_2 уравнения (8) рассчитаем следующим образом

$$f_1 = f_{\text{тетр}} \cdot f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ZnS}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = 1,1547005.$$

$$f_2 = f_{\text{тетр}} \cdot f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ZnS}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{8} = 0,288675.$$

Рассмотрим порядок термодинамических расчетов на примере $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Величина межструктурного расстояния r_p взята из табл. 1.

Энтальпия кристаллической решетки хлорида гексаммина кобальта (III) в соответствии с уравнением (8)

$$\Delta H_{\text{кр}} = 114,174 \cdot 3^2 \cdot 3 \cdot 1^2 \cdot 1,1547005 + 103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 4,89898 \cdot 0,288675 \cdot 0,207779 = 3559,593 + 2695,566 = 6255,159.$$

По определению энтальпия кристаллической решетки рассчитывается из энтальпий образования фрагментов и соединения с учетом его стехиометрического состава.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{кр}} \left(\left[\text{Me}(\text{NH}_3)_6 \right] \Gamma_3 \right) &= \\ &= \Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Me}(\text{NH}_3)_6 \right]^{3+}, \Gamma \right) + 3 \Delta_f H^\circ \left(\Gamma^-, \Gamma \right) - \Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Me}(\text{NH}_3)_6 \right] \Gamma_3, \kappa \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Тогда, используя справочные данные, можно вычислить неизвестную ранее величину $\Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Me}(\text{NH}_3)_6 \right]^{3+}, \Gamma \right)$.

Энтальпии образования газообразных галогенид-ионов [4]:

Г	Cl	Br	I
$\Delta_f H^\circ \left(\Gamma^-, \Gamma \right)$	$-233,670 \pm 0,030$	$-219,034 \pm 0,030$	$-195,035 \pm 0,030$

Для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ энтальпия образования газообразного комплексного иона будет равна

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{3+}, \Gamma \right) &= \\ &= \Delta H_{\text{кр}} \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3 \right) - 3 \Delta_f H^\circ \left(\text{Cl}^-, \Gamma \right) + \Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] \Gamma_3, \kappa \right). \end{aligned}$$

После подстановки справочных данных [4] и рассчитанного ранее по уравнению (8) значения $\Delta H_{\text{кр}}$, получим

$$\Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{3+}, \Gamma \right) = 6255,159 + 3 \cdot 233,670 - 1132,902 = 5823,267.$$

Такие же вычисления выполнены для бромида и йодида гексамминов кобальта (III). В табл. 2 приведены некоторые справочные данные и результаты расчетов.

Таблица 2

Энтальпии кристаллической решетки галидов гексамминов 3d-элементов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_3$, к

№	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_3$	r_p , (табл. 1)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (8)	$-\Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_3, \text{к})$, [3]	$\Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{г})$, ур. (9)
	1	2	3	4	5
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4,81281	6255,159	$1132,902 \pm 2,510$	5823,267
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	4,95151	6179,650	$1012,95 \pm 2,41$	5823,811
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	5,14089	6083,132	$843,91 \pm 8,37$	5824,327
4	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4,77892	5751,475	$958,309^{**}$	
5	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	4,91774	5623,655	$829,27 \pm 5,27$	5451,496
6	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	5,10734	5557,838	$648,767^{**}$	
7	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4,80268	6260,842	$1435,169^* \pm 7,314$	
8	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	4,94141	6185,005	$1335,169^* \pm 7,314$	5526,684
9	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	5,13086	6088,065	$1146,486^* \pm 7,314$	

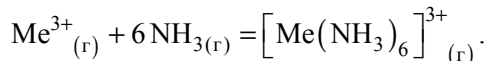
* Данные получены обратным ходом расчета.

** Данные получены обратным ходом расчета с использованием предсказанных значений межструктурных расстояний (табл. 1).

Из данных колонки 5 следует их хорошее согласие: $\Delta_f H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{г}) = 5823,802 \pm 0,356$.

Постоянство $\Delta_f H^\circ$ катиона или аниона является критерием адекватности при термодимических расчетах.

Исходя из состава комплексного катиона, можно записать условную схему его образования из иона-комплексообразователя и молекул-лигандов внутренней сферы:



Тогда, согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции разрушения (диссоциации) комплексного иона ΔH рассчитывается как

$$\Delta H = \Delta_f H^\circ(\text{Me}^{3+}, \text{г}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{г}) - \Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{г}). \quad (10)$$

После подстановки имеющиеся справочных данных ($\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{3+}, \text{г})$ [3] и $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{г}) = -45,940 \pm 0,350$ [4]), получим для реакции образования $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta H = -28,249$. К этой величине вернемся немного позже.

Ион марганца Mn^{3+} как и ион кобальта Co^{3+} обладает четырьмя непарными 3d-электронами, что позволяет произвести расчеты $\Delta H_{\text{кр}}$ галидов гексамминов марганца (III) аналогично тому как это было сделано для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_3$. Значения межструктурных расстояний $r_p([\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{3+}-\Gamma)$ приведены в табл. 1. Так, для $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ $r_p = 4,80268$. Тогда, по ур. (8) $\Delta H_{\text{кр}} = 3559,593 + 2701,249 = 6260,842$. Результаты вычислений термодимических характеристик представлены в табл. 2.

Сравнивая значения энтальпий кристаллической решетки $\Delta H_{\text{кр}}$ галидов одного комплексообразователя, видим, что различие между ними составляет $5,324 \pm 0,261$. Эта разница определяется энтальпиями образования комплексных катионов или энтальпиями реакций их образования. Так, для иона $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ тепловой эффект реакции его разрушения $\Delta H = -28,249 - 5,324 = -33,573$.

Полученные результаты представляют несомненный интерес, но они связаны только с одним значением относительной электромагнитной восприимчивости μ .

В этой группе соединений имеется информация о термических свойствах $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$. Ион железа Fe^{3+} обладает пятью непарными электронами, «лепестки» магнитной восприимчивости

Химия твердого тела

которых образуют правильную трехгранную бипирамиду из двух тетраэдров. Относительная электронная магнитная восприимчивость $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5,91608$.

Структурная функция f_1 включает структурные константы бипирамиды и ГЦК:
$$f_1 = f_{\text{пир}} f_{\text{ГЦК}} = \left[1 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right] \frac{1}{2} = 0,875$$
. Величина f_2 включает константы тетраэдра и ГЦК:

$$f_2 = f_{\text{тетр}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,265165.$$

После подстановки коэффициентов уравнение (8) приобретает вид:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 114,174 \cdot 3^2 \cdot 3 \cdot 1^2 \cdot 0,875 + 103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 5,91608 \cdot 0,2651655 \cdot r_p^{-1}.$$

И окончательно

$$\Delta H_{\text{кр}} = 2697,361 + 14390,7535 \cdot r_p^{-1}.$$

Согласно данным табл. 1 межструктурное расстояние r_p в молекуле $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ составляет 4,91774, тогда $\Delta H_{\text{кр}}([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3) = 5623,655$.

Выразим из уравнения (9) стандартную энтальпию образования иона $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}_{(\text{r})}$:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{r}) &= \\ &= \Delta H_{\text{кр}}([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{Br}^-, \text{r}) + \Delta_f H^\circ([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3, \text{к}). \end{aligned}$$

Рассчитаем $\Delta_f H^\circ([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{r})$, подставив имеющиеся данные:

$$\Delta_f H^\circ([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{r}) = 5623,655 + 3 \cdot 219,037 - 829,270 = 5451,496.$$

Для хлорида и йодида гексамминов железа (III) по уравнению (9) проведены предсказательные расчеты величины $\Delta_f H^\circ([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Г}_3, \text{к})$.

Рассчитаем изменение энтальпии реакции разрушения комплексного иона $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}_{(\text{r})}$ из иона $\text{Fe}^{3+}_{(\text{r})}$ и молекулы $\text{NH}_{3(\text{r})}$:

$$\Delta H = \Delta_f H^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{r}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{r}) - \Delta_f H^\circ([\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{r}).$$

$$\Delta H = 5703,913 - 275,640 - 5451,496 = -23,223.$$

По данным для комплексных ионов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (где Me – Mn, Fe, Co) величина ΔH составляет $-28,35 \pm 3,48$. Это значение может служить ориентиром при оценочных расчетах.

Другая используемая модель – модель гидратации ионов [1] – так же связана с энтальпией образования катиона $\Delta_f H^\circ(\text{K}^{z+}, \text{r})$ и радиусами r ионов.

Термохимические расчеты. Энтальпия гидратации

Модель расчета энтальпии гидратации была разработана и обоснована для катионов с электронным строением s^2p^6 . При анализе процесса гидратации катионов 3d-элементов возникла необходимость учета их электронного строения [1].

Для усовершенствования модели в базовое уравнение [1, с. 69, ур. (3.11)] считаю необходимым ввести (как и в $\Delta H_{\text{вз}}$) относительную магнитную восприимчивость $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ и связанные с ней структурные функции f_{1c} и f_{2c} . Тогда, дополненное уравнение примет вид:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{K}^{z+}, \text{r}) &= -406,025 z - 509,3002 z^2 \left[r(\text{K}^{z+}) + 0,569 \right]^{-1} \mu f_{1c} - \\ &- 227,4445 z \sqrt{2z-1} \left[r(\text{K}^{z+}) + 1,138 \right]^{-1} \mu f_{2c}. \end{aligned} \quad (11)$$

Вывод числовых коэффициентов уравнения (11) приведен в [1].

Рассмотрим порядок расчетов на примере вычисления энтальпии гидратации комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Исходные данные для выполнения расчетов: $r([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 3,07455$ (табл. 1), $\mu = 4,898980$

$$\text{(ур. (7)); } f_{1c} = f_{\text{ОЦК}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \sqrt{2} = 0,8164966; f_{2c} = f_{\text{ОЦК}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,6123724.$$

После подстановки данных в уравнение (11) получим $\Delta_r H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = -6413,359$.

По определению энтальпия гидратации – количество теплоты, необходимое для перевода вещества из газообразного состояния в раствор:

$$\Delta_r H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{p-p}) - \Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{г}). \quad (12)$$

Выразим из уравнения (12) величину $\Delta_f H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{г})$. Тогда, подставив значение

$$\Delta_f H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{p-p}) = -594,55 \pm 5,439 \quad [3], \quad \text{получим } \Delta_f H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{г}) = \\ = \Delta_f H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{p-p}) - \Delta_r H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = -594,55 + 6413,359 = 5818,809.$$

Таким образом, результаты расчетов энтальпии образования комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ по двум независимым моделям дают близкие значения. Средняя величина составляет $\Delta_f H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{г}) = 5821,31 \pm 2,51$. Так как результаты параллельных расчетов сопоставимы между собой, то это позволяет в зависимости от имеющихся экспериментальных данных использовать уравнения любой из моделей (или обеих).

В работе показана возможность использования модели ионных радиусов для расчетов структурных характеристик комплексных соединений, содержащих нейтральные молекулы.

При расчете термических характеристик комплексных соединений (комплексных ионов) необходимо учитывать электронное строение комплексообразователя, в частности, число непарных электронов (парамагнитную восприимчивость).

Показано, что в ряду сходных соединений одного комплексообразователя коэффициенты расчетных уравнений остаются постоянными.

Актуальным остается вопрос о влиянии относительных электронных магнитных восприимчивостей на термические характеристики однотипных комплексных соединений различных комплексообразователей.

Рассмотрим возможность решения этой проблемы на примере галидов гексамминов двухзарядных $3d$ -элементов (Mn–Ni), для которых имеются необходимые справочные данные: параметры решеток [2] и стандартные энтальпии образования [3].

2. Галиды гексамминов $3d$ -элементов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$

Кристаллография

В расчетах кристаллографических характеристик соединений типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$ использованы следующие значения радиусов катионов-комплексообразователей [1]:

Me	Mn	Fe	Co	Ni
$r(\text{Me}^{2+})$	0,79950	0,75152	0,73032	0,69603

Галиды (Cl–I) гексамминов $3d$ -элементов (Mn–Ni) кристаллизуются в пространственной группе CaF_2 ($Fm\bar{3}m - 4$). Структурная постоянная $\alpha = \frac{\sqrt{3}}{4}$ [1].

Дебаевский радиус экранирования наружной сферы комплексного соединения $r_{Dн} = r_D^\circ(\text{CaF}_2) f(z) f(c)$. В данном случае функция структуры $f(c)$ определяется произведением структурных коэффициентов для ОЦК и ГЦК структур $f(c) = f_{\text{ОЦК}} f_{\text{ГЦК}} = 2(\sqrt{2} - 1)$. Окончательно

$$r_{Dн} = 15,418081(1 + \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 - 1}) 2(\sqrt{2} - 1) = 34,89582.$$

Химия твердого тела

Последовательность выполнения расчетов покажем на примере комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ с параметром решетки $a = 10,447$ [2].

Межструктурное расстояние r_p ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]-\text{Br}$) найдем из уравнения (1)

$$r_p = \alpha a = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 10,447 = 4,52368.$$

Радиус комплексного катиона $r([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ в соответствии с уравнением (3)

$$r([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \frac{1}{2} \left\{ 4,52368 - 1,81898 + [1,81898]^2 34,89585^{-1} \right\} + \sqrt{\left\{ 4,52368 - 1,81898 + [1,81898]^2 34,89585^{-1} \right\}^2 - 4,52368 [1,81898]^2 34,89585^{-1}} = 2,63686.$$

Радиус NH_3 в составе комплексного катиона

$$r(\text{NH}_3) = r([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) - r(\text{Co}^{2+}) = 2,63686 - 0,73032 = 1,90654. \quad (13)$$

Радиусы иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и молекулы NH_3 в составе этого комплексного катиона являются важными структурными характеристиками, но все-таки – это лишь частные решения для определенной группы комплексных соединений. Важнейшим в модели эффективных ионных радиусов остается вычисление минимальных анионных радиусов, которые остаются постоянными в любых соединениях.

Катионы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ имеют октаэдрическое строение, поэтому

$$r_{D_{\text{вн}}} = r_D^\circ(\text{NaCl}) f(z) f(c) = 18,159935 \left(1 + \sqrt{2^2 - 1} \right) \sqrt{3} = 85,933735.$$

Окончательно, с учетом эффекта частичной компенсации [1] по уравнению (5), дебаевский радиус экранирования

$$r_D = r_{D_{\text{вн}}} - r_{D_{\text{н}}} = 85,933735 - 34,89582 = 51,037915.$$

Дипольные молекулы, входящие во внутреннюю сферу, ориентируются относительно комплексообразователя, выступая в роли эффективных анионов с соответствующими минимальными радиусами. По уравнению (6) находим $r^\circ(\text{NH}_3)$

$$r^\circ(\text{NH}_3) = -\frac{0,73032 \cdot 51,037915}{2(2,63686 - 0,73032)} + \left[\left(\frac{0,73032 \cdot 51,037915}{2(2,63686 - 0,73032)} \right)^2 + 0,73032 \cdot 51,037915 \right]^{1/2} = -9,77530 + 11,52521 = 1,74991.$$

Аналогичные расчеты проведены для других комплексных соединений состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$. В табл. 3 помещены рентгеновские параметры решеток [3] и результаты вычислений.

Таблица 3

Структурные характеристики галидов гексамминов 3d-элементов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$, к

№	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$	a , [3]	r_p , (уп. 1)	$r([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$, (уп. 3)	$r(\text{NH}_3)$, (уп. 13)	$r^\circ(\text{NH}_3)$, (уп. 6)
	1	2	3	4	5	6
1	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10,24557 ₍₁₃₎	4,43646 ₍₄₎	2,09146 ₍₄₎	1,89187 ₍₄₎	1,74991 _(±3)
2	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10,579	4,57687	2,69150	1,89191	1,74994
3	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	11,0135	4,76900	2,69144	1,89185	1,74990
4	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10,159	4,39898	2,65319	1,90167	1,74986
5	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10,484	4,53970	2,65331	1,90179	1,74995
6	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	10,528	4,73211	2,65325	1,90173	1,74990
7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10,123	4,38339	2,63687	1,90645	1,74992
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10,447	4,52368	2,63686	1,90654	1,74991
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	10,892	4,71632	2,63688	1,90656	1,74991
10	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10,0637	4,35770	2,61101	1,91498	1,74991
11	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10,3889	4,49853	2,61100	1,91497	1,74990
12	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	10,8342	4,69135	2,61100	1,91497	1,74990

Из данных, расположенных в колонках 4 и 5 следует, что радиусы внутренней сферы заданного комплексообразователя и радиус NH_3 согласуются в пределах точности параметров решеток. Полученные значения $r\left([\text{Me}(\text{NH}_3)_6\right]^{2+}$) и $r_p\left([\text{Me}(\text{NH}_3)_6\right]^{2+} - \Gamma$) будут использованы в последующих расчетах термодимических характеристик.

Цифры колонки 6 отображают сквозное согласие, что позволяет $r^\circ(\text{NH}_3) = 1,74991_{(3)}$. Постоянство величины $r^\circ(\text{NH}_3)$ служит безусловным подтверждением корректности расчетов. Молекула NH_3 входит в состав многих кристаллических веществ (в том числе и различные амины), поэтому полученная величина минимального радиуса молекулы аммиака дает возможность проводить расчеты для еще более широкого круга химических соединений.

Термодимические расчеты. Энтальпия кристаллической решетки

Термодимические расчеты, проведенные на примере $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, представляют безусловный интерес, однако они ограничены использованием одного значения относительной электронной магнитной восприимчивости μ . Ликвидировать этот недостаток позволяют расчеты термодимических характеристик галидов гексамминов двухзарядных $3d$ -элементов (Mn, Fe, Co, Ni). Для них уже рассчитаны структурные характеристики (см. табл. 3) и имеются экспериментальные (справочные) данные по энтальпиям образования соединений [3]. Для вычислений используется усовершенствованное уравнение (9) модели расчета энтальпии кристаллической решетки.

Порядок термодимических расчетов рассмотрим на примере хлорида гексаммина никеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Ион Ni^{2+} ($3d^6$) обладает двумя непарными электронами ($n=2$), то есть

$\mu = \sqrt{8} = 2,828427$. Структурные функции: $f_1 = f_{\text{гекс}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{6\sqrt{6}}{7} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 1,484615$ и

$f_2 = f_{\text{гекс}} f_{\text{ОЦК}} = \frac{6\sqrt{6}}{7} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = 0,909137$. В соответствии с типом кристаллической структуры постоянная Маделунга $A_M = A_M(\text{CaF}_2) = 1,259695$, координационное число $kч = 6$. В табл. 4 приведены коэффициенты уравнения (8) для соединений с различными комплексообразователями.

Таблица 4

Коэффициенты уравнения расчета энтальпии кристаллической решетки (ур. (8))

№	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$	f_1	f_2	ΔH_0	$\Delta H_{\text{кр}} r_p$
1	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$	$f_{\text{ОЦК}} - f_{\text{прим}} = \frac{3\sqrt{3}}{4} - 1$	$f_{\text{ОЦК}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \cdot \sqrt{2}$	1678,008	5546,8568
2	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$	$f_{\text{тетр}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 3\sqrt{\frac{2}{3}}$	$f_{\text{тетр}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$	1453,198	7054,538
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$	$f_{\text{гекс}} f_{\text{ОЦК}} = \frac{6\sqrt{6}}{7} \cdot \frac{1}{3}(2\sqrt{2}-1)$	$f_{\text{гекс}} f_{\text{ОЦК}} = \frac{6\sqrt{6}}{7} \cdot \frac{1}{3}$	1168,806	8498,4468
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$	$f_{\text{гекс}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \frac{6\sqrt{6}}{7} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$	$f_{\text{гекс}} f_{\text{ОЦК}} = \frac{6\sqrt{6}}{7} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}$	1356,035	8062,3327

После подстановки значений в уравнение (8) получим выражения для расчета энтальпии кристаллической решетки комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 114,174 \cdot 2^2 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 1,484615 + 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 2,828427 \cdot 0,909137 \cdot r_p^{-1}.$$

И окончательно

$$\Delta H_{\text{кр}}\left([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\right]\Gamma_2) = 1356,035 + 8062,3327 r_p^{-1}. \quad (14)$$

Используем величину межструктурного расстояния, приведенную в табл. 3, и рассчитаем энтальпию кристаллической решетки $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, последняя составит 3206,170.

Уравнение (14) является общим для соединений, содержащих комплексный катион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и однозарядные анионы во внешней сфере, и, кристаллизующихся в пространственной группе CaF_2 .

Химия твердого тела

В табл. 5 приведены исходные данные и результаты расчетов энтальпий электромагнитного взаимодействия и кристаллических решеток соответствующих соединений с комплексообразователями – двухзарядными Mn–Ni. Полученные величины являются основой для вычисления энтальпий образования ионов вида $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Таблица 5

Энтальпии кристаллической решетки галидов гексамминов 3d-элементов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2, \kappa$

№	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$ $-\Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2, \kappa)$, [3]	r_p , (табл. 3)	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (8)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (8)	$\Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \Gamma)$, ур. (15)
	1	2	3	4	5
1	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 1121,31	4,43646	1256,03	2928,49	2274,52
2	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ 1053,53	4,57687	1217,49	2889,96	2274,50
3	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ 956,46	4,76900	1168,45	2810,91	2274,52
4	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 1089,22	4,39898	1600,64	3056,22	2504,34
5	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ 976,98	4,43970	1585,96	3043,25	2504,36
6	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ 829,27	4,73211	1487,96	2943,54	2504,34
7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 998,72	4,38339	1938,79	3108,33	2576,95
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ 909,18	4,52368	1878,66	3048,06	2576,95
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ 785,02	4,71632	1801,93	2971,80	2576,92
10	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 997,05	4,35770	1850,135	3205,170	2676,450
11	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ 910,64	4,49853	1792,217	3148,270	2676,770
12	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ 787,33	4,69135	1718,551	3074,800	2676,770

По определению

$$\Delta H_{\text{кр}}([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2) = \Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \Gamma) + 2\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma) - \Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2, \kappa). \quad (15)$$

Выразим из уравнения (15) энтальпию образования газообразного комплексного катиона. Тогда для хлорида гексаммина никеля (II)

$$\Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \Gamma) = \Delta H_{\text{кр}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \Gamma) + \Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2, \kappa).$$

$$\Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \Gamma) = 3206,170 + 2 \cdot 233,670 - 997,05 = 2676,460.$$

По уравнению (15) рассчитаны энтальпии образования газообразных катионов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ с комплексообразующими двухзарядными ионами Mn–Ni. Результаты помещены в табл. 5 (колонка 5). Цифры показывают, что для данного комплексообразователя энтальпии образования комплексных катионов остаются практически одинаковыми в соединениях типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$. Этот факт также свидетельствует об адекватности расчетов экспериментальным данным.

Ранее уже были рассчитаны энтальпии реакций разрушения газообразных катионов типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Аналогичным образом можно вычислить ΔH реакций с участием двухзарядного катиона металла:

$$\Delta H = \Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{г}) - \Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \text{г}). \quad (16)$$

Исходные данные и результаты расчетов по уравнению (16) приведены в табл. 6.

Энтальпии реакций разрушения комплексного иона $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{z+}(\text{г})$

Таблица 6

№	Me^{z+}	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{z+}, \text{г}),$ [3]	$\Delta_f H^\circ([\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{z+}, \text{г}),$ табл. 2, 5	$-\Delta H,$ ур. (10), (16)
	1	2	3	4
1	Mn^{2+}	2517,126±2,692	2271,52	33,032
2	Mn^{3+}	5768,514±2,678	5526,68	33,806
3	Fe^{2+}	2746,662±2,510	2504,35	33,328
4	Fe^{3+}	5695,260±2,930	5451,496	31,876
5	Co^{2+}	2822,845±4,602	2576,92	29,615
6	Co^{3+}	6071,193±5,021	5824,038	28,485
7	Ni^{2+}	2922,608±2,510	2676,66	29,692

Из данных табл. 6 следует (колонка 4) следует, что величина ΔH реакций лишь незначительно убывает от Mn к Ni. Этот результат требует специального исследования.

Термодимические расчеты. Энтальпия гидратации

Уравнение расчета энтальпии гидратации (11) для двухзарядных *d*-катионов принимает вид:

$$\Delta_r H^\circ = -812,050 - 2037,2008 r_1^{-1} \mu f_{1c} - 787,8909 r_2^{-1} \mu f_{2c}, \quad (17)$$

где $r_1 = r(\text{K}^{2+}) + 0,569$, $r_2 = r(\text{K}^{2+}) + 1,138$.

Рассчитаем величину энтальпии гидратации для комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Для него $\mu = 2,828427$ (ур. (7)), $r([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 2,61101$ (табл. 3), $r_1 = 3,18001$, $r_2 = 3,74901$; структур-

ные функции: $f_1 = f_{\text{ГЦК}} f_{\text{ОЦК}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^2 = 1,125$, $f_2 = f_{\text{ГЦК}} f_{\text{ОЦК}} = 2(\sqrt{2}-1) \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0,781049$.

После подстановки числовых значений в уравнение (17), получим $\Delta_r H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = -3314,785$.

Вычислим $\Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \text{г})$ из уравнения (12), воспользовавшись справочной информацией ($\Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \text{p-p}) = -638,186 \pm 3,305$ [3]):

$$\Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \text{г}) = \Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \text{p-p}) - \Delta_r H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}).$$

$$\Delta_f H^\circ([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \text{г}) = -638,186 + 3314,785 = 2676,599.$$

Полученное значение энтальпии образования газообразного комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ хорошо согласуется с вычисленной ранее величиной (см. табл. 5).

Рассмотрим другой вариант расчетов по уравнениям моделей энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации на примере иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Для него $\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3,872983$

(ур. (7)), $\Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+}, \text{r} \right) = 2576,92$ (табл. 5), $r \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+} \right) = 2,63687$ (табл. 3), $r_1 = 3,20587$, $r_2 = 3,77487$; структурные функции: $f_1 = f_{\text{ГЦК}} f_{\text{прим}} = 2(\sqrt{2}-1) \cdot 1 = 0,828427$, $f_2 = f_{\text{ОЦК}} f_{\text{ГЦК}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2} = 0,4330127$. Тогда энтальпия гидратации катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ из уравнения (17) $\Delta_r H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+} \right) = -3200,946$.

Выразим из уравнения (12) стандартную энтальпию образования иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 $\Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+}, \text{p-p} \right) = \Delta_r H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+}, \text{r} \right) + \Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+}, \text{r} \right)$.
 $\Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+}, \text{p-p} \right) = -3200,946 + 2576,92 = -624,026$.

Полученная величина хорошо согласуется с экспериментальным значением стандартной энтальпии образования иона ($\Delta_f H^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right]^{2+}, \text{p-p} \right) = -624,845 \pm 2,929$ [3]).

В рассмотренном выше случае также подтверждено количественное соответствие расчетов в соответствии с моделями энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации ионов между собой.

Таким образом, использование уравнений трех рассмотренных моделей позволяет осуществлять различные расчеты структурных и энтальпийных характеристик.

Выводы

1. Совокупность полученных результатов утверждает количественную взаимосвязь структурных и термодимических характеристик вещества в разных агрегатных состояниях (кристалл, газ, раствор). Это указывает на необходимость создания современной кристаллохимии как отрасли естественной науки.

2. Показано влияние числа непарных электронов на термодимические характеристики сложных частиц и соединений, содержащие такие электроны.

3. Введение относительной электронной восприимчивости в уравнения расчетов энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации ионов позволило расширить области использования моделей (ионы *d*-элементов и их соединения).

Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
2. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.
3. Термические константы веществ: справ.: в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. ВИНТИ. – 1972. – Вып. VI. – 369 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. – 1978. – Т. 1, кн. 2. – 326 с.
5. Селвуд, П. Магнетохимия: пер. с англ. / П. Селвуд. – М.: ИИЛ. – 1958. – 457 с.
6. Груба, О.Н. Структурные фрагменты силикатов на основе *sp*-элементов / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 23(156). – С. 52–58.
7. Рябухин, А.Г. Энтальпия гидратации двухзарядных ионов *3d*-элементов и их координационные числа / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 2(19). – С. 28–31.

Поступила в редакцию 12 сентября 2011 г.

THE QUANTITATIVE CORRELATION OF CRYSTALLOGRAPHIC AND THERMOCHEMICAL PROPERTIES

Mathematical models for calculation of the crystal lattice enthalpy and the ion hydration enthalpy have been improved by introduction of the coefficient taking into account the electronic structure of complex forming ion. For hexaammine complexes of 3d-element halides the quantitative correlation of crystallographic and thermochemical properties has been shown.

Keywords: d-elements, structural properties, ionic radii, crystal lattice enthalpy, ion hydration enthalpy.

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: grox73@mail.ru