

ЭФФЕКТИВНЫЕ ИОННЫЕ РАДИУСЫ СЛОЖНЫХ АММИКАТНЫХ КАТИОНОВ

А.Г.Рябухин, И.В.Стерлигова

Vic@mananan.tu-chel.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

В работах [1-5] изложены принципы расчета эффективных радиусов простых катионов и минимальных радиусов анионов. В работе [2] показано на примере кислородных шпинелей, что по уравнениям предложенной модели могут быть рассчитаны радиусы сложных фрагментов структуры типа $Me_2O_4^{2-}$ и возможности расчета параметров решеток по известным радиусам простых ионов.

Интерес представляет оценка радиусов сложных ионов, которые являются не только фрагментами кристаллических решеток, но могут выступать как самостоятельные единицы, например, в растворах или расплавах соответствующих химических соединений.

В качестве примеров подобных оценок выбраны аммикатные комплексы состава $[Me(NH_3)_6]A_2$, где Me - Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , а A - Cl^- , Br^- , I^- , C, B, G, ClO_4^- , PF_6^- , для которых имеются экспериментальные данные [6]. Все они кристаллизуются в структуре CaF_2 - F4 3m-4 -

$$\alpha = \frac{\sqrt{3}}{4} = 0,4330127; \quad r_D = 34,995966.$$

В табл. 1 представлены результаты расчетов радиусов аммикатных катионов. Все линейные размеры приводятся в $\overset{\circ}{\text{А}}$.

Таблица 1

Параметры решеток и эффективные радиусы аммикатных катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

и о н радиус	Cl^-	Br^-	I^-
	1,69182	1,81898	1,98995
$[Mn(NH_3)_6]^{2+}$	10,239	10,5633	11,0068
$2,68874 \pm 3$	10,23905	10,56323	11,00687
$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$	10,1584	10,483	10,9273
$2,65307 \pm 2$	10,15837	10,48299	10,92732
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10,1214	10,4461	10,8908
$2,63668 \pm 3$	10,12132	10,44610	10,89081
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10,0630	10,388	10,8332
$2,61080 \pm 3$	10,06292	10,38807	10,83326

Полученные эффективные радиусы аммиакатных катионов были использованы для расчета эффективных минимальных радиусов сложных анионов BF_4^- , ClO_4^- и PF_6^- . В программу (метод Ньютона) вводились радиус сложного катиона, параметр решетки соединения с простым анионом, минимальный радиус простого аниона и параметр решетки соединения со сложным анионом. Задача решается методом перебора комбинаций. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры решеток и эффективные минимальные радиусы сложных анионов
 BF_4^- , ClO_4^- и PF_6^-

	BF_4^-	ClO_4^-	PF_6^-
	$2,13726 \pm 1$	$2,19926 \pm 1$	$2,38822 \pm 2$
$\text{Mn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	11,397	11,5636	-
$2,68874 \pm 3$	11,39701	11,56357	12,08062
$\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	11,3181	11,485	-
$2,65307 \pm 2$	11,318819	11,48511	12,00335
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	11,2820	11,449	11,968
$2,63668 \pm 3$	11,28201	11,44908	11,96789
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	11,225	11,13923	11,1912
$2,61080 \pm 3$	11,22501	11,139234	11,191205

Полученные расчетом величины эффективных минимальных радиусов этих сложных анионов в пределах доверительных интервалов согласуются с радиусами, рассчитанными из параметров решеток соединений этих анионов со щелочными металлами, Ti^+ и NH_4^+ [7].

Однако, наибольший интерес представляет возможность расчета радиусов сложных ионов и параметров решеток химических соединений, включающих эти ионы, по радиусам простых ионов. В работе [2] такая возможность показана на примере оксидных шпинелей. Этому же принципу мы последуем в попытке определения радиуса аммиака, входящего в состав рассмотренных комплексных аммиакатных катионов.

Молекула аммиака как полярная входит в состав аммиакатного катиона в роли “неполноценного” аниона.

Часть электромагнитного поля иона-комплексобразователя компенсируется внешним полем анионов. Поэтому во внутренней сфере комплекса “дебаевский” радиус катиона-комплексобразователя становится меньше. Т.о. при октаэдрической координации и $z = 2$ дебаевский радиус $r_D = 85,933735$ [1] компенсирован “внешним” $r_D = 34,995996$ и для диполей NH_3 составляет лишь $r_D = 85,933735 - 34,995966 = 50,937769$ [2]. Это позволяет рассчитать эффективный радиус аммиака в составе комплексных катионов аммиакатов. В табл. 3 представлены эти расчеты. В шапке

таблицы приведены радиусы комплексных и простых катионов [2]. Первой строкой даны радиусы аммиака, как разность между радиусами комплексного и простого катионов, т.е. по общепринятой аддитивной схеме. Во второй строке - рассчитанные минимальные радиусы аммиака. Решением основного уравнения относительно r_A^0 является

$$r_A^0 = -\frac{r_D \cdot r_K}{2(r_p - r_K)} + \left[\left(\frac{r_D \cdot r_K}{2(r_p - r_K)} \right)^2 + r_D \cdot r_K \right]^{1/2},$$

где $r_D = 50,937769$

r_p - радиус аммиакатного катиона

r_K - радиус простого катиона

r_A^0 - минимальный радиус аммиака

Таблица 3

Результаты расчета радиуса аммиака в комплексных аммиакатных катионах

	$Mn(NH_3)_6^{2+}$	$Fe(NH_3)_6^{2+}$	$Co(NH_3)_6^{2+}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$
	$2,68874 \pm 3$	$2,65307 \pm 2$	$2,63668 \pm 3$	$2,61080 \pm 3$
	0,79690	0,79152	0,77032	0,69603
r_{NH_3}	1,89224	1,90155	1,90636	1,91481
$r_{NH_3}^0$ $1,74950 \pm 1$	1,79949	1,74951	1,74951	1,74950

Из данных последней строки табл.3 следует, что минимальный ионный радиус дипольной молекулы аммиака остается постоянным, независимо от электронной структуры комплексообразующих катионов и их радиусов.

Основное уравнение, решенное относительно r_p (радиус аммиакатного катиона) дает

$$r_p = r_K + \frac{r_D r_K r_A^0}{r_D r_K - (r_A^0)^2}.$$

Используя $r_A^0 = r_{NH_3}^0 = 1,74950$; $r_K = r_{Zn^{2+}} = 0,71476$ [2] и $r_D = 50,937769$, получим радиус $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, равный 2,62484. Рассчитанные параметры решеток аммиакатов цинка представлены в табл.4.

Таблица 4

Параметры решеток аммиакатов цинка

	Cl^- 1,69182	Br^- 1,81898	I^- 1,98995	BF_4^- 2,13726	ClO_4^- 2,19926	PF_6^- 2,38822
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	—	$\frac{10,462}{**} \rightarrow$ 10,4198	$\frac{10,886}{*} \rightarrow$ 10,8641	—	$11,400^* \rightarrow$ 11,4230	—
2,62484	10,09456	10,41953	10,86444	11,25589	11,42308	11,94229

Полученные результаты, подтверждают адекватность расчетов по предложенной модели ионных радиусов имеющимся экспериментальным данным.

Список литературы

1. A.G. Ryabuchin. Effektive ionik radii. Журнал высокотемпературные расплавы. - Челябинск: РАН - ЧГТУ, 1996. - Вып.1. - С.33-38.
2. А.Г. Рябухин. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей. Там же. С. 39 - 41.
3. А.Г. Рябухин. Эффективные радиусы катионов в простых оксидах кубической сингонии. Сб. докл. Химия твердого тела и новые материалы, т. II, Екатеринбург: УрО РАН, 1996, с. 102-103.
4. А.Г. Рябухин. Ионные радиусы лантаноидов. Журн. высокотемпературные расплавы. - Челябинск: РАН - ЧГТУ, 1997. - Вып.1 - С.58-63.
5. А.Г. Рябухин. Ионные радиусы актиноидов. Там же. С. 73-75.
6. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. Т.1, Л.: Изд. Химия, 1971.
7. А.Г. Рябухин. Эффективные ионные радиусы сложных анионов. Здесь