

УДК 536.75

ЭНТАЛЬПИЯ ГИДРАТАЦИИ ТРЕХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА

А.Г. Рябухин

e-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 14 августа 2003 г.

Введение

В работах [1—3] приведена экспериментальная зависимость эффективной магнитной восприимчивости (μ — в магнетонах Бора) от количества d -электронов у двух- и трехзарядных ионов 4 ряда. В случае трехзарядных ионов d -элементов зависимость носит экстремальный характер с максимумом у $Mn^{3+}(d^4)$. Восходящую и нисходящую ветви можно интерпретировать как линейные в пределах точности экспериментального определения μ .

Взаимосвязь энтальпии гидратации (координационных чисел гидратации k) и числа d -электронов n очевидна. При этом d^0 соответствует $n = 6$, так как вскрывается электронная структура s^2p^6 . Можно предположить, что верхний предел отвечает 7, в пределе 8.

В [4] разработана и обоснована экспериментальными данными электростатическая модель гидратации катионов, полученные на базе модели эффективных ионных радиусов [4—6]. Уравнения электростатической модели гидратации ионов, включающие ионные радиусы и координационные числа, позволяют обратным расчетом определить, в частности, координационные числа гидратации ионов.

Выяснить взаимосвязь между координационными числами гидратации и количеством 3d-электронов элементов 4 периода представляет значительный теоретический интерес.

Результаты расчетов и их обсуждение

Энтальпия гидратации иона равна по определению разности стандартных энтальпий образования ионов в водном растворе и в газовой фазе:

$$\Delta_r H(k^{3+}) = \Delta_f H^\circ(k^{3+}, p - p, 298) - \Delta_f H^\circ(k^{3+}, r, 298). \quad (1)$$

В справочной литературе [7] приведены экспериментальные данные по величинам энтальпий образования в растворе и в газовой фазе трехзарядных ионов d -элементов четвертого периода периодической системы элементов. Это позволяет определить энтальпии гидратации ионов.

С другой стороны, в соответствии с двухсферной моделью гидратации трехзарядных катионов с электронной структурой s^2p^6 энтальпия их гидратации равна [4]:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(k^{3+}) &= -3\Delta_f H^\circ(H^+, p - p, 298) - \frac{A \cdot k}{r_{k^{3+}} + 0,569} - \frac{B \cdot k}{r_{k^{3+}} + 1,138} = \\ &= -1218,075 - \frac{763,9503 \cdot k}{r_{k^{3+}} + 0,569} - \frac{254,2907 \cdot k}{r_{k^{3+}} + 1,138}. \end{aligned} \quad (2)$$

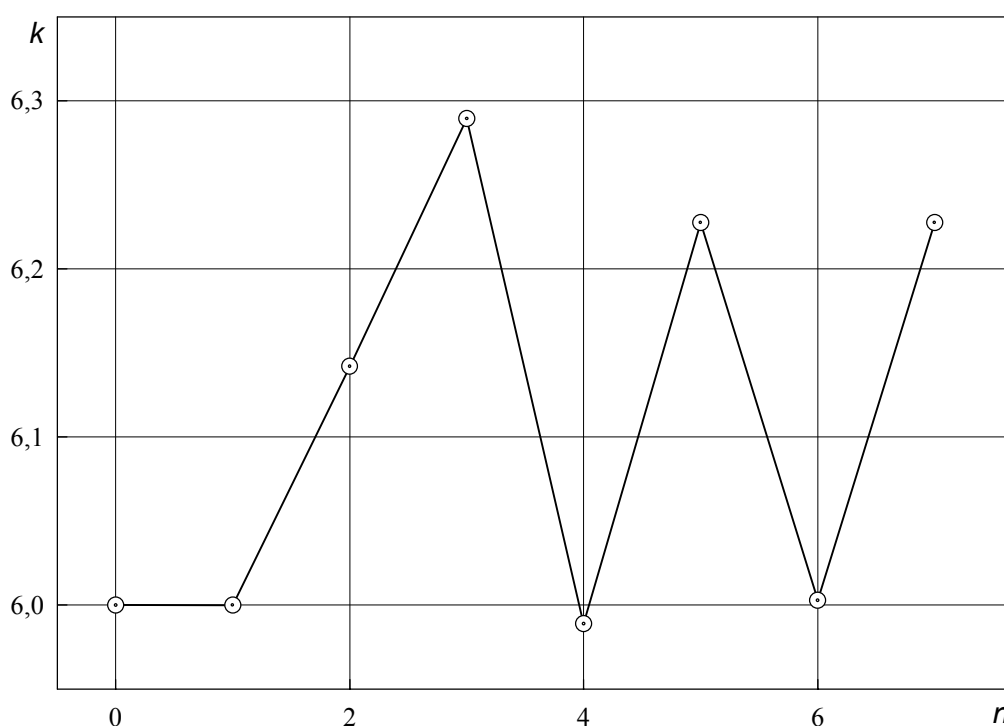
Совместное решение ур. (1) и (2) позволяет рассчитать эффективные координационные числа трехзарядных катионов d-элементов при их гидратации.

Исходные для расчетов данные и результаты приведены в таблице.

**Энтальпии гидратации трехзарядных ионов d-элементов 4 периода
и их координационные числа k**

	Ион	r [4, 6]	d^n	$\Delta_f H^\circ (p-p)$ [7]	$\Delta_f H^\circ (r)$ [7]	$-\Delta_r H$ ур. (1)	k ур. (2)	k ур. (3—5)	$-\Delta_r H$ ур. (2)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Sc ³⁺	0,73438	d^0	-636,05 ±1,25	4913,69 ±5,79	5549,74 ±7,04	6,0000	6,0000	5549,725
2	Ti ³⁺	0,75697	d^1	-381,07 ±2,80 [8—11]	5098,92 ±5,44	5479,99 ±8,24	5,9999	6,0000	5480,097
3	V ³⁺	0,73960	d^2	-237,73 ±9,20	5413,89 ±5,86	5651,62 ±15,06	6,1421	6,1447	5637,503
4	Cr ³⁺	0,70102	d^3	-235,98 ±5,44	5634,97 ±5,44	5870,95 ±10,89	6,2894	6,2894	5970,981
5	Mn ³⁺	0,62881	d^4	-118,66 ±1,26	5780,99 ±11,21	5899,65 ±12,47	5,9889	6,0000	5908,374
6	Fe ³⁺	0,72510	d^5	-46,36 ±0,96	265,26 ±5,93	5742,62 ±6,89	6,2278	6,2320	5747,625
7	Co ³⁺	0,61105	d^6	94,14 ±6,69	6071,19 ±6,02	5977,05 ±12,71	6,0029	6,0000	5974,730
8	Ni ³⁺	0,60652	d^7	137,59 ±9,73 [8—10]	6310,67 ±2,98	6173,08 ±12,71	6,2276	6,2320	6176,555

На рис. 1 приведена зависимость координационных чисел (колонка 7) от количества d-электронов (колонка 3). Точки (колонка 7) лягут на зигзагообразную кривую.



Взаимосвязь между координационными числами k и количеством 3d-электронов n трехзарядных ионов

Восходящая прямая ($Ti^{3+} - Cr^{3+}$) описывается уравнением

$$k = 5,8553 + 0,1447n. \quad (3)$$

Прямая ($Mn^{3+} - Fe^{3+}$), ($Co^{3+} - Ni^{3+}$) и ($Fe^{3+} - Co^{3+}$)

$$k = 5,072 + 0,232n, \quad (4)$$

$$k = 4,6080 + 0,232n, \quad (5)$$

$$k = 7,392 - 0,232n. \quad (6)$$

Расчеты по ур. (3)—(5) приведены в таблице (колонка 8). По этим величинам k по ур. (2) вычислены $\Delta_f H$ ионов (колонка 9). Как видно данные (колонки 6 и 9) хорошо согласуются в пределах точности определения энтальпий образования ионов.

Интересно, что угловые коэффициенты ур. (3)—(5) по абсолютной величине равны коэффициентам ур. (5) и (6) для двухзарядных ионов d -элементов 4 периода [12].

Сложная взаимосвязь между координационным числом и количеством $3d$ -электронов требует специального изучения.

Заключение

1. Координационные числа k трехзарядных ионов d -элементов четвертого периода имеют величины $6 \leq k < 6,5$. Координационное число 6 имеют $Sc^{3+}(d^0)$, $Ti^{3+}(d^1)$, $V^{3+}(d^2)$, $Mn^{3+}(d^4)$, $Co^{3+}(d^6)$.

2. Координационные числа $Fe^{3+}(d^5)$ и $Ni^{3+}(d^7)$ одинаковы (6,2320), хотя энтальпии гидратации различаются на $429 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3. Пилообразная зависимость $k = f(n)$ имеет три максимума — $Cr^{3+}(d^3)$, $Fe^{3+}(d^5)$ и $Ni^{3+}(d^7)$.

Список литературы

1. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто: Пер с япон. М.: Мир, 1982. 319 с.
2. Селвуд П. Магнетохимия: Пер. с англ. М.: ИИЛ. 1959. 457 с.
3. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, Т.3, 1970. 413 с.
4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Челябинск: ЮУрГУ, 2000. 115 с.
5. Ryabukhin A. G. Effective Ionic Radii // Высокотемпературные расплавы. Челябинск, 1996. № 1. С. 33—38.
6. Рябухин А.Г. Система эффективных ионных радиусов // Изв. ЧНЦ УрО РАН. Челябинск: 2002. Вып. 4. С. 74—76.
7. Термические константы веществ. Справ. изд. в 10 т. / Под ред. В. П. Глушко. М.:АН СССР, Т. VI, VII, 1974.
8. Рябухин А.Г. Взаимосвязь стандартной энтальпии образования иона в водном растворе и его кристаллического гидроксида // ЖФХ, 1979. Т. LIII. № 4. С. 995—996.
9. Рябухин А.Г. Взаимосвязь энтальпии и свободной энергии образования иона металла в водном растворе // ЖФХ, 1979. Т. LIII. № 4. С. 996—997.
10. Рябухин А.Г. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования иона металла в водном растворе и его кристаллического гидроксида // ЖФХ, 1979. Т. LIII. № 3. С. 727—728.
11. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. М.—Л.: Химия, 1964. Т. 3, 1005 с.
12. Рябухин А.Г. Энтальпия гидратации двухзарядных ионов $3d$ -элементов и их координационные числа. // Изв. ЧНЦ УрО РАН. Челябинск, 2003. Вып. 2. С. 28—31.