

А. В. АБЛОВ

**ЭНЕРГИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АММИАКА К МЕТАЛЛУ ПРИ
ОБРАЗОВАНИИ ГЕКСАМИАКАТОВ ГАЛОГЕНИДОВ
ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ***

В настоящее время общепризнано, что химическая связь может быть понята только с точки зрения волновой механики. Однако решить уравнение Шредингера и, следовательно, вычислить энергию образования соединения из атомов удалось только для простейших систем. При рассмотрении интересующих химика задач приходится искать приближенные методы подхода к химической связи, широко используя экспериментальные данные.

Одним из таких приближений является хорошо известная теория ионной связи, которая позволяет вычислить энергию решетки ионных кристаллов. Для некоторых веществ правильность этой теории была проверена экспериментально посредством измерения теплоты реакции разложения твердой соли на газообразные ионы. Для большинства веществ энергию решетки можно оценить из экспериментальных данных, используя термохимические циклы.

Вычисленная и экспериментально найденная энергии совпадают довольно близко для решеток, построенных из ионов типа инертных газов, обладающих шаровой симметрией. Для кристаллов, построенных из ионов других типов, такое упрощенное рассмотрение связи не дает хороших результатов. В данном случае, оставаясь в пределах электростатической теории, необходимо учитывать различные изменения, происходящие в атомах при их взаимодействии, которые можно рассматривать как деформацию одного иона в электрическом поле, создаваемом другим ионом. В первую очередь эта деформация проявляется в поляризации, т. е. смещении отрицательных зарядов в поле, создаваемом другими ионами.

Другим случаем связи, который поддается приближенному рассмотрению, является ионно-дипольная. В случае наличия такой связи изменение электронных оболочек первоначальных атомных систем при их взаимодействии настолько незначительно, что с большим приближением можно рассматривать молекулы первоначальных соединений как продолжающие существовать во вновь образовавшемся соединении. К таким последним соединениям надо отнести многие кристаллогидраты, аммиакаты и т. п.

Из аммиакатов наиболее просто построены гексаммиакаты галогенидов двухвалентных металлов. Шерер и Штоль [1] в 1922 г. показали, что кристаллическая решетка гексаммиаката хлористого никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ построена по типу решетки фтористого кальция, где место атомов фтора

* Доложено на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 21 — 25 апреля 1948 г.

занимают атомы хлора, а вместо атомов кальция находятся ионы никеля, вокруг которых на вершинах правильного октаэдра расположены шесть молекул аммиака.

В 1933 г. Бедткер-Несс и Гассель [2] произвели более обширные исследования и показали, что и другие гексаммиакаты галогенидов двухвалентных металлов (Co, Ni, Mn, Cd, Fe, Zn, Mg) построены аналогично $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Кристаллохимические данные позволяют считать, что в этих гексаммиакатах молекулы аммиака связаны только с центральным атомом.

Для вычисления энергии присоединения аммиака к центральному атому в гексаммиакатах используем схему Бильца, согласно которой образование этих продуктов можно представить как состоящее из двух последовательных стадий:

1) расширение решетки исходного галогенида металла на такое расстояние, чтобы ионы металла и галогена заняли места, соответствующие их положениям в гексаммиакате, и

2) последующее присоединение шести молекул NH_3 к каждому иону металла.

Первая стадия сопряжена с затратой «работы раздвигания решетки» (E'), вторая — с выигрышем «работы присоединения в расширенную решетку», которую обозначим через $6A'_6$.

Таким образом, теплота образования аммиаката из твердой соли MX_2 и аммиака, которая обозначается через Q^* , будет равна разности двух энергий, т. е.:

$$Q^* = 6A'_6 - E'.$$

Теплота образования Q^* легко определяется опытным путем: или непосредственно калориметрически, или же тензиометрически, измеряя упругость аммиака над гексаммиакатами при их термическом разложении.

Если мы имеем аммиакаты галогенидов одного и того же металла с равным числом присоединенных молекул аммиака, то можно, в первом приближении, считать, что теплота присоединения молекул аммиака в расширенную решетку (A') будет одинакова у всех галогенидов, так как исследование кристаллических структур аммиакатов показывает, что координационно аммиак находится в связи с центральным атомом металла.

Энергия раздвигания E' представляет собой работу, которую необходимо затратить для того, чтобы отодвинуть катион и анион с того расстояния, которое они имеют в решетке соли MX_2 , на то расстояние, какое они имеют в кристаллической решетке аммиаката.

Для оценки работы раздвигания E' надо иметь в виду, что в ионных кристаллах помимо электростатических сил притяжения и отталкивания надо учитывать еще и явление поляризации, которое усиливает притяжение между ионами. Благодаря поляризации при образовании решетки из ионов выделяется дополнительная энергия, которую назовем «энергией деформации». Таким образом, энергия решетки ионных кристаллов, ионы которых не имеют внешней электронной оболочки инертных газов, будет слагаться не только из членов, обусловленных электростатическими силами (E), а еще и из энергии деформации (D).

Энергия деформации проявляется главным образом в последней фазе приближения ионов. Обратно, при образовании аммиакатов, когда ионы в решетке должны быть отдалены, чтобы принять молекулы аммиака, эта энергия деформации должна быть полностью затрачена. Правда, вследствие поляризуемости молекул аммиака при их присоединении к катиону возникает новая энергия деформации, но она не зависит уже от аниона и будет входить в A' — теплоту присоединения молекул аммиака в рас-

ширенную решетку. Теплота образования аммиакатов рассматриваемых галогенидов дается выражением

$$Q^* = nA_n - E - D.$$

Как известно [3], следствием поляризации ионов является, даже в координационных решетках, уменьшение междуядерного расстояния и изменение типа решетки. Кроме того, поляризация ионов ведет к увеличению энергии решетки.

Автор [4] считает, что энергию деформации в решетке твердой соли можно оценить следующим образом: если бы не было явления деформации, то тип кристаллической решетки определялся бы соотношением радиусов ионов, а междуионное расстояние в решетке равнялось бы сумме радиусов недеформированных ионов. Разность между экспериментальной энергией решетки и теоретической энергией решетки, вычисленной по формуле Борна

$$U_0 = \frac{NAe^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

где за междуядерное расстояние R_0 принята сумма радиусов недеформированных ионов, представляет, согласно выдвинутой гипотезе, энергию деформации соли.

Конечно, такая оценка энергии деформации является только очень приближенной. Само понятие «энергия деформации» слишком расплывчато. Ионные радиусы не имеют строгого физического смысла; кроме того,

Таблица 1
Энергия деформации в кристаллах солей

Соединение	Сумма $r_k + r_a$		Наблюд. расст. Ме - X	Отношение r_k/r_a	Иdealный тип решетки	Действительный тип решетки	$U_{\text{теор}}$ (в ккал/моль)	Значение изоэфф. отталкивания	$U_{\text{эксп}}$ (в ккал/моль)	Энергия деформа- ции D (в ккал/моль)	
	Сумма (в Å)	наблюд.									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
LiF	2.11	2.01	0.58	NaCl	NaCl	228.8	6	243.7	+ 14.9		
LiCl	2.59	2.57	0.43	NaCl	NaCl	191.9	7	203.2	+ 11.3		
LiBr	2.74	2.75	0.40	Цинковая обманка	NaCl	172.2	7.5	191.7	+ 19.5		
LiJ	2.98	3.00	0.35		To же	NaCl	161.3	8.5	177.4	+ 15.8	
CsF	2.98	3.00	1.23	CsCl	NaCl	175.7	9.5	176.9	+ 1.2		
CsCl	3.46	3.56	0.91	CsCl	CsCl	153.1	10.5	157.5	+ 4.4		
CsBr	3.61	3.71	0.84	CsCl	CsCl	147.5	11	151.4	+ 3.9		
CsJ	3.85	3.95	0.75	CsCl	CsCl	139.6	12	143.6	+ 4.0		
AgF	2.46	2.46	0.85	CsCl	NaCl	209.6	8.5	226.2	+ 16.6		
AgCl	2.96	2.77	0.63	NaCl	NaCl	176.8	9.5	213.7	+ 36.9		
AgBr	3.09	2.88	0.58	NaCl	NaCl	169.2	10	209.9	+ 40.7		
AgJ	3.33	2.99	0.52	NaCl	Форма β цинковая обманка	158.7	11	206.9	+ 48.2		
ZnCl ₂	2.64		0.46	Rутил		CdCl ₂	534.8	9	643.4	+108.6	
ZnBr ₂	2.79		0.42	To же			509.2	9.5	629.3	+120.1	
ZnJ ₂	3.03		0.38	CaF ₂			498.0	10.5	613.2	+115.2	

они принимают неодинаковые значения в решетках с разными координационными числами.

Однако произведенные расчеты показывают, что разность $U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}$ растет, в общем, от хлорида к иодиду, т. е. симбатно поляризумости аниона. У солей цинка эта величина превышает 100 ккал/моль соли, в то время как у галогенидов щелочных металлов она достигает только 10–15 ккал/моль соли (табл. 1, столбец 10).

У галогенидов щелочных металлов последовательность увеличения не вполне строго соблюдена. Это надо приписать стечению различных экспериментальных ошибок и теоретических упрощений, допускаемых при вычислении как $U_{\text{эксп}}$, так и $U_{\text{теор}}$.

В столбце 2 табл. 1 приведена сумма ионных радиусов по Гольдшмидту для координационного числа 6.

В столбце 5 дается тот тип решетки, который должен иметь кристалл с данным отношением радиусов r_k/r_a , если бы явление поляризации не меняло типа решетки.

В столбце 7 приведена вычисленная по формуле Борна энергия решетки, увеличенная на энергию, получающуюся, когда объем, занимаемый ионами в газообразном состоянии, уменьшается до объема кристалла. Если принять, что ко всем газообразным ионам приложимо уравнение

Таблица 2
Энергии кристаллических решеток солей, вычисленные из круговых процессов

Соединение	<i>Q</i> (в ккал/моль)	<i>S</i> (в ккал/г-ат)	<i>I</i> (в ккал/г-ат)	<i>D</i>	<i>E</i> (в ккал/моль)	<i>U</i> _{круг. проц.}
	1	2	3	4	5	
LiF	144.7	38.3	123.8	32.2	95.3	243.7
LiCl	98.7	38.3	123.8	28.9	86.5	203.2
LiBr	84.2	38.3	123.8	26.9	81.5	191.7
LiJ	63.8	38.3	123.8	25.4	74.2	177.1
CsF	131.5	19.1	89.4	32.2	95.3	176.9
CsCl	106.6	19.1	89.4	28.9	86.5	157.5
CsBr	97.5	19.1	89.4	26.9	81.5	151.4
CsJ	83.9	19.1	89.4	25.4	74.2	143.6
CaCl ₂	191.0	47.5	413.0	57.8	2×86.5	536.3
CaBr ₂	162.1	47.5	413.0	53.8	2×81.5	513.4
CaJ ₂	128.0	47.5	413.0	50.8	2×74.2	490.9
ZnCl ₂	98.7	31.6	628.4	57.8	2×86.5	643.5
ZnBr ₂	78.5	31.6	628.4	53.8	2×81.5	629.3
ZnJ ₂	50.8	31.6	628.4	50.8	2×74.2	613.2
CdCl ₂	93.8	27.2	594.9	57.8	173.0	600.7
CdBr ₂	75.7	27.2	594.9	53.8	163.0	588.6
CdJ ₂	48.9	27.2	594.9	50.8	148.4	573.4
NiCl ₂	74.5	85.0	593.6	57.8	2×86.5	637.9
NiBr ₂	61.5	85.0	593.6	45.2	2×81.5	622.3
CoCl ₂	76.5	85.9	579.3	57.8	2×86.5	626.5
CoBr ₂	63.8	85.9	579.3	45.2	2×81.5	611.2
AgF	48.7	67.0	173.7	32.2	95.3	226.3
AgCl	30.1	67.0	173.7	28.9	86.5	213.2
AgBr	23.7	67.0	173.7	26.9	81.5	209.9
AgJ	15.0	67.0	173.7	25.4	74.2	206.9

составления идеальных газов, то эта энергия равна nRT , где n — число молей ионов, необходимых для образования одного моля кристалла.

В столбце 8 даны значения степенного показателя, которые входят в формулу Борна.

В столбце 9 приведены взятые из табл. 2 энергии решеток, вычисленные из кругового процесса.

В столбце 2 табл. 2 приведены теплоты образования солей Q ; S и I представляют, соответственно, теплоту сублимации металла и энергию ионизации его атомов; D — энергия расщепления молекул галогенов на свободные атомы; E — сродство атома галогена к электрону.

В случае, если отсутствуют калориметрические данные, необходимые для вычисления экспериментальной энергии решетки, ее можно оценить приближенно, используя первую или вторую формулу А. Ф. Капустинского [5, 6].

Энергия деформации проявляется только при крайнем приближении ионов, а на значительном расстоянии она исчезает. Когда галогениды двухвалентных металлов присоединяют 6 молекул NH_3 , то, во-первых, междуядерное расстояние металла — галоген увеличивается примерно в два раза (в случае хлорида никеля — в 1.6 раза, как это видно из табл. 3).

Таблица 3

Соединение	Расстояние Ni—Cl (в Å)
NiCl_2	$0.78 + 1.81 = 2.59$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	4.39

Во-вторых, в образовавшейся решетке аммиаката ион металла равномерно и сполна экранирован молекулами аммиака. Поэтому мы вправе считать, что в этих соединениях действительно энергия деформации иона галогена металлом исчезающе мала.

Это заключение позволяет нам вычислить «теплоту присоединения молекул аммиака к расширенной решетке» A'_n .

Как было указано выше, когда твердая соль MX_2 присоединяет n молекул NH_3 , то теплота присоединения равна

$$nQ^* = nA'_n - E - D. \quad (1)$$

Энергия деформации соли MX_2 , согласно сделанному предположению, равна

$$D = U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}. \quad (2)$$

Энергия раздвигания решетки E представляет собой разность между энергией $U_{\text{теор}}$ решетки соли MX_2 , вычисленной, как было только что сказано, и энергией раздвинутой решетки U_g , т. е.

$$E = U_{\text{теор}} - U_g. \quad (3)$$

Подставляя эти значения D и E в формулу (1), получаем окончательно

$$\begin{aligned} nQ^* &= nA'_n - (U_{\text{теор}} - U_g) - (U_{\text{эксп}} - U_{\text{теор}}) = \\ &= nA'_n - (U_{\text{эксп}} - U_g). \end{aligned} \quad (4)$$

В табл. 4 приведены вычисленные по формуле

$$A'_6 = \frac{6Q^* + U_{\text{эксп}} - U_g}{6} \quad (5)$$

теплоты присоединения одной молекулы аммиака в расширенные решетки галогенидов двухвалентных металлов: кобальта, никеля, железа, цинка, кадмия и кальция.

Таблица 4

Теплота присоединения аммиака при образовании гексаммиакатов

Соединение	a_0 (в Å)	U_g	$U_{\text{эксп}}$	nQ^*	A'_6 (в ккал/моль NH_3)
			соли MX_2		
1	2	3	4	5	6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10.40	329.1	626.5	15.23×6	64.8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10.39	319.9	611.2	16.19×6	64.7
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10.06	330.4	637.9	16.18×6	67.4
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10.39 (Б)	320.0	622.3	17.09×6	67.5
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10.45	327.5	621.8	14.7×6	63.8
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10.51 (Б)	316.3	605.7	15.7×6	63.9
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	10.99 (Б)	302.5	587.4	16.5×6	64.0
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10.18 (Б)	326.6	643.6	14.9×6	67.7
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10.46	317.8	629.3	15.5×6	67.4
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	10.96	303.3	613.2	15.7×6	67.4
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10.20 (А)	325.9	600.7	12.7×6	58.5
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	10.54	315.3	558.6	13.0×6	58.5
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	11.04	301.2	573.4	13.3×6	58.7
$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	10.71	310.4	513.1	82.8	47.6
$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	11.24	295.9	490.9	94.8	48.3

В столбце 2 табл. 4 приведена длина ребра кубической элементарной ячейки (a_0) гексаммиаката, взятая из работ Бедткер-Несса и Гасселя или статьи Бильтца. Длина ребра ячейки гексаммиаката хлористого кадмия не определена экспериментально; я оцениваю ее в 10.20 Å — возле этого значения стоит буква А, а возле значений a_0 , взятых из работы Бильтца, стоят буквы Б. Значения U_g (столбец 3) вычислены по формуле Борна

$$U_g = \frac{Ne^2}{a_0} A \left(1 - \frac{1}{n} \right), \quad (6)$$

где для показателя отталкивания n взято значение 7.2.

Для того чтобы получить энергию расширенной решетки гексаммиаката, к U_g надо прибавить еще энергию, получающуюся вследствие уменьшения объема газообразных ионов до объема кристалла и равную $3RT = 1.8$ ккал/моль соли.

В столбце 4 табл. 4 приведены энергии решеток солей MX_2 , вычисленные из кругового процесса Борна — Габера (см. табл. 2); в столбце 5 даны теплоты присоединения шести молекул NH_3 к твердой соли MX_2 , взятые из работ Бильтца и сотрудников [7, 8].

Из приведенных в столбце 6 результатов вычислений следует, что у солей одного и того же металла для $6 \times A'_6$ — теплоты присоединения 6 молекул NH_3 в расширенную решетку галогенидов двухвалентных металлов — получаются численные значения, очень близко лежащие друг к другу, т. е. не зависящие от аниона.

На независимость теплоты присоединения аммиака в расширенную решетку от природы аниона в случае гексаммиакатов галогенидов щелочноземельных металлов указали еще в 1925 г. Бильтц и Гrimm [9]. Правда, эти авторы вычисляли A' по формуле

$$nQ^* = nA'_n(U_{\text{теор}} - U_g),$$

т. е. не учитывая энергии деформации.

При вычислении энергий решеток они пользовались неточными и произвольными величинами, касающимися размеров решеток галогенидов и гексаммиакатов. В настоящее время эти величины определены экспериментально, что и позволяет вычислить точные значения энергии решеток. Для сравнения привожу данные, касающиеся гексаммиаката бромида кальция (табл. 5).

Таблица 5

Данные Бильтца и Гrimма			Вновь вычисленные значения		
U_g соли	U_g гексаммиаката	$U_g - U_s$	$U_{\text{эксп.}}$ соли	U_g гексаммиаката	$U_{\text{эксп.}} - U_g$
(в ккал/моль)					
455.3	361	94	513.4	310.4	203.0

Величина A'_6 , полученная Бильтцем и Гrimмом (30 ккал/моль NH_3), значительно меньше вычисленной мной (47.5 ккал/моль NH_3).

Сравнительно постоянные значения A' , полученные Бильтцем и Гrimмом и не зависящие от природы галогена, объясняются малой деформирующей силой катионов щелочноземельных металлов. Такая упрощенная формула не приемлема однако, если деформация аниона велика, как это имеет место у галогенидов металлов, ионы которых имеют отличную от инертных газов электронную оболочку.

Как видно из данных, приведенных мной в табл. 4, для работы присоединения шести молекул NH_3 в расширенную решетку получаются тем большие величины, чем сильнее проявляется поляризующая способность центрального атома. Например, в случае присоединения 6 молекул аммиака к иону кадмия выделяется 6×58.5 ккал, в то время как при присоединении тех же молекул к иону кальция выделяется только 6×48.0 ккал, хотя радиусы ионов Ca^{++} и Cd^{++} почти равны.

Подобный метод определения энергии присоединения к металлу применим и к другим комплексным солям, у которых молекулы аддента расположены симметрично вокруг катиона и полностью его экранируют, например к тетраммиакатам тетраэдрического типа и т. п.

Однако применение этого метода требует, чтобы аддент принадлежал только центральному атому. В частности, принципиально возможно рассчитать энергию присоединения воды к металлу у гексагидратов типа $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{SnCl}_6]$, но не у гексагидратов галогенидов щелочноземельных металлов, например $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Последнее соединение нельзя рассматривать кристаллохимически как $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, так как в этом

соединении и ион кальция, и ион хлора находится каждый внутри октаэдра из шести молекул воды [10].

К. Б. Яцмиирский [11], используя цикл, напоминающий цикл Борна — Габера, вычислил энергию образования газообразных комплексных ионов типа $[Me(NH_3)_6]^{n+}$ из газообразных катионов и аммиака. Значения этой энергии не должны существенно отличаться от энергии присоединения шести молекул аммиака в расширенную решетку.

Действительно, численные значения, приведенные Яцмиирским, существенно не отличаются от вычисленных мной.

Значение энергии присоединения аддента к центральному атому позволяет часто судить относительно устойчивости комплексных соединений и их типа. Кроме того, знание величины A' позволяет подвести теоретическое обоснование и критически пересмотреть правило Бильтца «нормальных» и «обращенных» рядов изobar валентности у аммиакатов галогенидов металлов.

Поступило в редакцию

7 июня 1949 г.

Государственный Кишиневский
университет

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schegge и. P. Stoll. Z. f. anorg. Chem. **121**, 319 (1922).
2. G. Bödtker-Naess и. O. Hassel. Z. f. anorg. Chem. **211**, 21 (1933).
3. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий. Основы кристаллографии. Изд. АН СССР, М.—Л., 1940, стр. 215.
4. А. В. Аблов. О природе связей и о стереохимии комплексных соединений. Докторская диссертация. Казанский Гос. ун-т, 1944.
5. А. Ф. Капустинский. ЖФХ **1**, 52 (1934).
6. А. Ф. Капустинский. ЖОХ **13**, 497 (1943).
7. W. Biltz. Z. f. anorg. Chem. **130**, 131 (1923).
8. Biltz, Klatte и. Rahlfs. Z. f. anorg. Chem. **166**, 344 (1927).
9. Biltz и. Grimm. Z. f. anorg. Chem. **145**, 63 (1925).
10. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947, стр. 97.
11. К. Б. Яцмиирский. ЖОХ **17**, 2021 (1947).