

УДК 541.13.546.

**РАСЧЕТ СТЕПЕНЕЙ ИОННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
КАТИОН – КОМПЛЕКСНЫЙ АНИОН**

Байсангурова Айшат Алаудиновна

к.х.н., доцент

Бачаева Хеди Амарбековна

магистр

Бибулатова Лейла Султановна

магистр

ФГБОУ ВО «Чеченский государственный
университет им. А.А. Кадырова»

Аннотация: В статье разработан приближенный метод расчета межатомных расстояний катион-комплексный анион, основанный на прямо пропорциональной зависимости их от суммы табличных радиусов ионов, входящих в состав соединения.

Ключевые слова: радиус, метод, катион-комплексный анион, компонент, система, физико-химические свойства, кристаллизация, расплавы.

**CALCULATION OF THE DEGREES OF IONICITY
OF THE CHEMICAL BOND CATION - COMPLEX ANION**

Baysangurova A.A.

Bachaeva Kh.A.

Bibulatova L.S.

Abstract: An approximate method has been developed for calculating the interatomic distances of the cation-complex anion, based on their directly proportional dependence on the sum of the tabular radii of the ions included in the compound.

Key words: radius, method, cation-complex anion, component, system, physicochemical properties, crystallization, melts.

В литературе описано достаточно методов определения эффективных зарядов атомов в кристаллах, основанных как на экспериментальных исследованиях термохимических, магнитных, пьезоэлектрических и других свойств, так и на квантово – механических расчетах. Литературные данные по степеням ионности связи катион – комплексный анион весьма ограничены.

Теоретические методы расчета степеней ионности для соединений такого типа еще не разработаны. В большинстве работ этого плана рассчитываются заряды на ионах-комплексобразователях и сопоставляются с результатами экспериментального или полуэмпирического определения [1-3]. В одних случаях отмечается близость эффективных зарядов, вычисленных неэмпирическими методами с зарядами, найденными экспериментально, в других- теоретически вычисленные заряды отличаются не только величиной, но и знаком. Так заряд серы в SO_4^{2-} , «+0.625» (т.е. степень ионности серы ~ 0.1), а вычисленный квантово-химическим методом равен «-0.55» [4]. Заряды внешнесферных катионов или комплексных анионов в работах такого типа не определяются, а принимаются равными их формальным зарядам.

Полуэмпирические методы позволяют рассчитывать степень ионности атомов в тройных неорганических, соединениях и получать величины зарядов, не противоречащие общим представлениям и результатам экспериментальных исследований.

Исходными данными для расчета по методу, разработанному С.С. Бацановым [5], являются величины электроотрицательностей элементов. В этом и заключается основное преимущество метода, так как он фактически универсален, но точность метода невелика, поскольку шкала электроотрицательностей элементов, выраженная в относительных единицах, весьма груба.

Таким образом, метод электроотрицательности оказывается слишком грубым при расчетах различий по степени ионности химической связи в соединениях содержащих близкие по химической природе элементы. Его применение может быть успешным лишь в случаях, если замещающиеся атомы существенно отличаются по величине электроотрицательности.

Более высокую точность должны обеспечить термохимические, полуэмпирические методы расчета, поскольку в качестве исходных данных в этих методах используются термодинамические и кристаллохимические характеристики конкретных соединений.

Термохимический метод расчета степени ионности на основе энергии сублимации тройных неорганических соединений с комплексными анионами. При разработке метода определения степени ионности связи катион-внешнесферный анион мы исходили из псевдобинарного представления тройных неорганических соединений, т.е. полагали, что комплексный анион ЭО^{2-}_4 представляет собой структурную единую единицу [6]. В этом случае можно было использовать ранее разработанные подходы для определения степени ионности [7] бинарных соединений. В основе термохимического метода расчета степени ионности бинарных соединений, разработанного В.С.Урусовым, лежит разложение энергии атомизации кристаллов на отдельные составляющие [8]:

$$E = E_{\text{и}} + E_{\text{к}} + \Delta E + E_{\text{в}}, \quad (1)$$

где E - энергия атомизации кристалла; $E_{\text{и}}$ - эффективная ионная энергия кристалла $E_{\text{и}} = \varepsilon^2 U$ (здесь U - энергия решетки, ε - степень ионности); $E_{\text{к}}$ - ковалентная энергия кристалла; ΔE - энергия переноса заряда, связанная с отрывом электронов от одних атомов и присоединением к другим; $E_{\text{в}}$ - энергия вандерваальсовского взаимодействия.

Аналогичным образом можно записать разложение энергии связи молекул газообразного вещества:

$$E' = E'_{\text{и}} + E'_{\text{к}} + \Delta E' + E'_{\text{в}}, \quad (2)$$

где $E'_{\text{и}}$, $E'_{\text{к}}$, $\Delta E'$, $E'_{\text{в}}$ - ионная, ковалентная, переноса заряда и вандерваальсовская энергия вещества в газообразном состоянии.

Разность энергии атомизации в газообразном и кристаллическом состоянии равна теплоте сублимации кристалла:

$$L = E' - E = (E'_{\text{и}} - E_{\text{и}}) + (E'_{\text{к}} - E_{\text{к}}) + (\Delta E' - \Delta E) + (E'_{\text{в}} - E_{\text{в}}), \quad (3)$$

Учитывая, что величины ΔE , $\Delta E'$, $E_{\text{в}}$, $E'_{\text{в}}$ также предложив, что эффективные заряды того же вещества достаточно близки, пренебрегая малой величиной разности вандерваальсовских составляющих, получим

$$L = (E'_{\text{и}} - E_{\text{и}}) + (E'_{\text{к}} - E_{\text{к}}). \quad (4)$$

Выразим эффективные ионные энергии кристалла $E_{\text{и}}$ и молекулы $E'_{\text{и}}$ через энергию кристаллической решетки U и ионную энергию молекулы U : $E_{\text{и}} = \varepsilon^2 U$; $E'_{\text{и}} = (\varepsilon')^2 U'$, где $\varepsilon, \varepsilon'$ - степени ионности химической связи в кристалле и молекуле соответственно. Тогда

$$(E'_{\text{и}} - E_{\text{и}}) = (\varepsilon')^2 U' - \varepsilon^2 U = \varepsilon^2 [(\varepsilon')^2 / \varepsilon^2 U' - U]. \quad (5)$$

Не будем пренебрегать разностью ковалентных вкладов в теплоту сублимации. Для выражения разности ковалентных составляющих воспользуемся обобщенным постулатом Полинга-Гутьбьера о среднем арифметическом, согласно которому ковалентная энергия связей М-Х равна сумме теплоты образования атомов из элементов [6].

Пользуясь псевдобинарной моделью, ионную энергию молекул можно выразить по Борно- Майеру:

$$U' = -N\alpha e^2/R'(1 - \rho/R'), \quad (6)$$

где, N-число Авогадро, α -константа, аналогичная константе Маделунга в кристаллах, e -заряд электрона, ρ - коэффициент отталкивания, принят равной величине -0.345.

Уточнение величин степени ионности связи катион-комплексный анион в соединениях со структурой арканита. С целью уменьшения величины случайных ошибок при расчете ϵ применим формулу

$$\epsilon' = \sqrt{\Delta H_{\text{бин}}/(U + 1/2 \sum \Delta H_{\text{ат}})}, \quad (7)$$

в псевдобинарном приближении величину теплоты образования можно выразить как $\Delta H_{\text{бин}} = \Delta H_{\text{тр}} - \Delta H_{\text{ЭО}_4}$, где $\Delta H_{\text{бин}}$ - теплота образования псевдобинарной $M_2[\text{ЭО}_4]$ из металла и нейтрального радикала $[\text{ЭО}_4]^0$, $\Delta H_{\text{тр}}$ - теплота образования тройного соединения $M_2\text{ЭО}_4$ из простых веществ, $\Delta H_{\text{ЭО}_4}^0$ - теплота образования радикала $[\text{ЭО}_4]^0$ в стандартном состоянии. Поскольку величина $\Delta H_{\text{ЭО}_4}^0$ для каждой группы соединений с одинаковым анионом должна быть одной и той же, можно по степеням ионности, приведенным выше, рассчитать $\Delta H_{\text{ЭО}_4}^0$, усреднить их и рассчитать новые значения, используя усредненные величины $\Delta H_{\text{ЭО}_4}^0$. Для расчета из уравнения 7 получим выражение

$$\Delta H_{\text{ЭО}_4}^0 = H_{\text{тр}} - \epsilon^2 (U + 1/2 \sum \Delta H_{\text{ат}}) \quad (8)$$

Список литературы

1. Лобода С.Н., Гетьман Е.И. Степень ионности комплексных соединений с тетраэдрическими ионами элементов шестой группы.- Геохимия, 1979, вып. 11, С. 1662-1666.
2. Урусов В.С. К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки// Геохимия, 1965. Вып. 5, С.551-555.

3. Урусов В.С. Теплоты сублимации и оценка эффективных зарядов атомов в существенно ионных кристаллах// Журн. структ. химии, 1966, Т. 7, Вып. 3, с. 439-444.
4. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др.// Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.2.с.248.
5. Бацанов С.С. Концепция электроотрицательности: итоги и перспективы// Успехи химии, 1968, Т.37, Вып. 5, С.778-815.
6. Голубев А.М., Соболев Б.П., Симонов В.И.// Кристаллография. 1985. Т.30. Вып.2.с.314.
7. Журавлев В.Д., Фотиев А.А., Кораблев Г.А анализ изовалентных взаимозамещений катионов с помощью пространственно-энергетического параметра.- //Журн. неорган. химии. 1982, Т.27. Вып.9 ,С.2364-2367.
8. Урусов В.С. Теплоты сублимации и оценка эффективных зарядов атомов в существенно ионных кристаллах// Журн. структ. химии, 1966, Т. 7, Вып. 3, с. 439-444.

© А.А. Байсангурова, Х.А. Бачаева, Л.С. Бибулатова, 2021