

УДК 543

**В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, В. П. Антонович<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
86 Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
2, Дворянська вул., м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

### **ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛІВ З ЇХНЬОЮ ЗДАТНІСТЮ ДО УТВОРЕННЯ АКВА (АМІН) КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК**

Встановлено загальний характер впливу кислотно-основних властивостей солей 3d-металів на їхню здатність до утворення аква- та амінкомплексних сполук (гідратів та амоніакатів). Термічна міцність (ентальпія утворення зв'язку M-L) донорно-акцепторних зв'язків зменшується при зростанні координаційного числа й зростає при збільшенні електронегативності сполук у рядах нітрати-хлориди-сульфати та  $Mn^{2+}$ - $Fe^{2+}$ - $Co^{2+}$ - $Ni^{2+}$ - $Cu^{2+}$ . Заміна  $H_2O$  на  $NH_3$  у комплексних сполуках призводить до різкого зростання міцності зв'язків метал-ліганд. Спостерігається кореляція у зміні загальних ентальпій утворення кристалогідратів сульфатів 3d-металів та їх розведених розчинів. Аналогічні, проте менш виразні процеси спостерігаються й у гідроксидах 3d-металів, що володіють переважно основними властивостями.

**Ключові слова:** кислотність-основність, електронегативність, солі 3d-металів, аква- та амін-комплекси, гідроксиди

Питання кислотності-основності, поряд з такими поняттями, як йонність-ковалентність зв'язку, донорно-акцепторна взаємодія є засадничими у неорганічній хімії та й хімії взагалі. Найчастіше за усе хімікам у дослідницькій роботі доводиться мати справу з водними розчинами солей. У багатьох випадках при роботі навіть з твердими речовинами користуються не безводними сполуками (якщо це не є спеціально обумовленим), а т.зв. кристалогідратами, тобто сполуками, утвореними сіллю з водою. У тих випадках, коли міцність зв'язків молекул з  $H_2O$  з іншою сполукою є достатньо високою, можна говорити про комплексоутворення за рахунок донорно-акцепторної взаємодії [1]. Характерними представниками такого роду кристалогідратів є група сполук із загальною тривіальною назвою «купороси». До таких відносять залізний, мідний, цинковий купороси, що мають формули  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . До цієї групи тісно примикають аквакомплексні сполуки інших двовалентних 3d-металів, а саме:  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . Завдяки наявності кристалізаційної води у структурі сполук останні набувають характерного забарвлення, відповідно рожевого, світло-зеленого, червоного, зеленого, синього ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  є безбарвним). Ця зміна є наочним підтвердженням утворення доволі міцних зв'язків між іоном  $M^{2+}$  та молекулами води. Слід зазначити, що безпосередньо у донорно-акцепторній взаємодії метал-ліганд бере участь лише 6 молекул  $H_2O$  (у випадку  $CuSO_4$  - лише 4), натомість остання, сьома (п'ята) молекула  $H_2O$  зв'язується з аніоном  $SO_4^{2-}$  за рахунок водневих (значно слабших зв'язків). У випадку  $MnSO_4$  кількість

молекул  $\text{H}_2\text{O}$  є змінною залежно від температури: до  $9^\circ\text{C}$  – 7 молекул, понад  $9^\circ\text{C}$  – 5 молекул.

На разі нами [2, 3] розроблено й застосовується поняття електронегативності ( $\chi$ ) сполук як міри їхньої кислотності. Було б цікавим застосувати цей критерій до реакцій комплексоутворення за участю солей (сульфатів, нітратів та галогенідів) 3d-металів, з одного боку, і лігандів типу  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , що суттєво різняться між собою за кислотно-основними властивостями – з другого. При цьому ми оминаємо питання гідратації безпосередньо оксидів металів з перетворенням на гідроксиди, яке детально розглянуто в одній з попередніх робіт [3].

### Кислотно-основні властивості сполук

Порівнюючи спорідненості до протона газуватих речовин ( $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_3$ ), слід зазначити, що їх значення становлять відповідно, 724 та 858 кДж/моль [4], що свідчить про беззаперечне переважання основних властивостей  $\text{NH}_3$  відносно  $\text{H}_2\text{O}$ . За нашими підрахунками [2], у конденсованому стані значення електронегативності  $\text{H}_2\text{O}$  становлять 1,77 та 2,04  $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$  при прояві кислотних та основних властивостей води, відповідно.

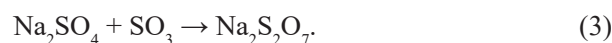
Далі слід було оцінити значення електронегативностей оксигенвмісних солей відповідних металів, а саме,  $\text{MSO}_4$  та  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ , де М – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Величини їхніх  $\chi$  знаходили, керуючись принципом Полінга щодо вирівнювання електронегативностей компонентів у складній сполучі. Таким чином, значення  $\chi_{\text{MSO}_4}$  розраховували як середнє арифметичне зі значень  $\chi_i$ , тобто:

$$\chi_{\text{MSO}_4} = (\chi_{\text{MO}} + \chi_{\text{SO}_3})/2, \quad (1)$$

де  $\chi_{\text{MO}}$ ,  $\chi_{\text{SO}_3}$  – електронегативності оксидів металів та триоксиду сульфуру, відповідно. Аналогічним чином розраховували значення  $\chi$  для нітратів металів:

$$\chi_{\text{M}(\text{NO}_3)_2} = (\chi_{\text{MO}} + \chi_{\text{N}_2\text{O}_5})/2. \quad (2)$$

Перевірку коректності цього підходу проведено на прикладі сульфату Натрію за реакцією:



Одержано значення різниці  $\Delta\chi = 1,07$  і, знаючи, що  $\chi_{\text{SO}_3} \cong 3,00$ , розраховано  $\chi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,93 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Усереднене значення, розраховане за формулою (1), становить 1,83  $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , тобто є достатньо близьким до термодинамічного розрахунку. Оскільки значення  $\chi_{\text{SO}_3} > \chi_{\text{N}_2\text{O}_5}$ , усереднені величини  $\chi$  сульфатів мають бути дещо більшими за такі для нітратів. Через близькість зарядово-розмірних параметрів йонів  $\text{NO}_3^-$  та  $\text{Cl}^-$  можна вважати значення електронегативностей нітратів і хлоридів металів подібними одне до одного (кислотність хлоридів є дещо вищою). При аніонній заміні Cl на Br кислотність сполук має дещо зростати (питання щодо електронегативності йодидів є поки ще нез'ясованим через вплив

фактору йонності зв'язків М–І). Розраховані таким чином значення  $\chi_{\text{MSO}_4}$  (табл. 1) лежать у межах від 2,21 для  $\text{MnSO}_4$  до 2,33 для  $\text{CuSO}_4$  у випадку сульфатів металів та від 2,15 для  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  до 2,26 для  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  для нітратів металів.

Таблиця 1

Термічна міцність аква (амін) комплексних сполук 3d-металів

Table 1

Thermal strength of aqua (ammine) – complex compounds of 3d-metals

$\text{M}^{2+}$	$r_p, \text{Å}^{*,**} [4]$	Сполука $\text{MX}\cdot n\text{L}$	$\chi_{\text{MX}}$	$\Delta\chi = \chi_{\text{MX}} - \chi_{\text{L}}$	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{MX-L,298}}$ кДж/моль L
$\text{Mn}^{2+}$	0,97	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,21	0,31	9,6
		$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,21	0,31	34,0
		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,15	0,25	7,8
		$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	–	15,3
$\text{Fe}^{2+}$	0,92	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,24	0,34	12,1
		$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	–	16,5
$\text{Co}^{2+}$	0,89	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,26	0,36	12,7
		$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,26	0,36	13,2
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,20	0,30	11,8
		$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	14,0
		$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	13,5
		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	–	–	68,8
$\text{Ni}^{2+}$	0,83	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	–	–	68,3
		$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,29	0,39	14,6
		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	–	–	69,5
$\text{Cu}^{2+}$	0,87	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	–	–	70,5
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,33	0,43	16,0
		$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,33	0,43	18,3
		$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,33	0,43	29,0
		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,26	0,36	16,3
		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	2,26	1,23	83,5
		$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	15,5
$\text{Zn}^{2+}$	0,88	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	–	–	63,0
		$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,30	0,40	13,6
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,23	0,33	17,8
		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	–	–	96,0

Примітка: \* – координаційне число = 6;  
\*\* – високоспіновий стан

Ці значення характеризують зазначені сполуки як перехідні від амфотерних до слабо кислотних; отже, молекули  $\text{H}_2\text{O}$  у цьому випадку мають відігравати роль слабо основних сполук та координуватися через атом  $\text{O}$  (основу) до відповідного катіону металу  $\text{M}^{2+}$  (кислоти). Значення  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  у цьому випадку, скоріш за все, лежить у межах між 1,77 та 2,04  $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , тобто його можна прийняти за середнє арифметичне  $\sim 1,90 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Молекулярний  $\text{NH}_3$  при взаємодії з сульфатами, нітратами та галогенідами металів має відігравати, безумовно, роль основи з координацією через атом  $\text{N}$ , а значення  $\chi_{\text{NH}_3}$  становить близько 1,03  $\text{eV}^{1/2}$  у перерахунку на  $\text{O}^{2-}$ . Як випливає з представлених у табл. 1 даних, різниця  $\Delta\chi = \chi_{\text{MSO}_4} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$  становить  $0,31 \div 0,43 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , у той час як у випадку застосування молекул  $\text{NH}_3$  як лігандів – понад 1,2  $\text{eV}^{1/2}$ .

Отже, слід очікувати, що амінкомплексні сполуки мають бути значно міцнішими порівняно з аквакомплексними сполуками, що, як відомо, насправді й має місце.

Міцність зв'язків ліганд – центральний йон металу розраховували за термічними ( $-\Delta\text{H}_{298}^\circ$ ) параметрами вихідних сполук і комплексних сполук за даними [5, 6]. Як випливає з табл. 1, значення  $\Delta\text{H}_{\text{MX-L},298}^\circ$  у перерахунку на 1 ліганд становлять 10-20 кДж/моль  $\text{L}$  у випадку аквакомплексних сполук, у той час для амінкомплексних сполук їх величини сягають декількох десятків (майже до 100) кДж/моль  $\text{L}$ . У ряді аквакомплексних сульфатів металів від  $\text{MnSO}_4$  до  $\text{CuSO}_4$  міцність зв'язків зростає симбатно різниці  $\Delta\chi$ ; натомість при переході від сульфатів до нітратів спостерігається помітне зниження значення  $\Delta\text{H}_{\text{MX-L},298}^\circ$ , що також корелює зі зменшенням різниці електронегативностей. Ще однією особливістю є поступове (але доволі значне) зменшення міцності кожного наступного зв'язку метал – ліганд, що проявляється у зменшенні величини  $\Delta\text{H}_{\text{MX-L},298}^\circ$  на 1 зв'язок зі збільшенням координаційного числа у випадку аквакомплексних сполук металів. Що стосується амінкомплексних сполук, встановлення кореляції у цьому випадку є утрудненим через значну міцність зв'язків  $\text{M}-\text{NH}_3$  й стабільність координаційного числа (його зміну можна спостерігати лише при заміні зовнішньосферного аніона, наприклад,  $\text{Cl}^-$  на  $\text{NO}_3^-$ ). Спостерігається кореляція між термічною міцністю аквакомплексів сульфатів 3d-металів та ентальпією розчинення сполук за великого розведення розчину. Дійсно, ентальпія розчинення  $\Delta\text{H}_{\text{aq},298}^\circ$  (табл. 2) є тим більшою за абсолютною величиною, чим більшою є міцність аквакомплексів відповідних сполук ( $-\text{nH}_{\text{MX-L},298}^\circ$ ). Це й зрозуміло, оскільки утворення аквакомплексів є однією зі стадій процесу розчинення солі у воді. Дійсно, водні розчини сульфатів металів мають той же колір, що й тверді аквакомплексні сполуки, лише значно нижчої інтенсивності. Проте, на відміну від утворення аквакомплексів, процес розчинення включає також руйнування утвореної кристалічної ґратки аквакомплексної сполуки. Саме тому значення ентальпії розчинення солі у воді є дещо (на 6-15 кДж/моль) вищими за ентальпію гідратації твердої сполуки. Утворення великих за розмірами комплексних йонів  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  у випадку  $\text{CuSO}_4$ ) та  $[\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ , очевидно, призводить до послаблення йонних зв'язків між ними та розпушення структур в цілому.

Таблиця 2

**Кореляція ентальпій утворення аквакомплексних сполук – сульфатів 3d-металів та їх розведених розчинів**

Table 2

**Correlation of the formation enthalpies of aqua – complex compounds – sulfates of 3d-metals and their diluted solutions**

$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль					
M	$MSO_4$	$[MSO_4]$	$-\Delta H_{aq,298}^{\circ}$	$n\Delta_{MX-L}$	$\frac{\delta H_{298}^{\circ}}{\Delta H_{aq,298}^{\circ} - nH_{MX-L,298}^{\circ}} =$
$Mn^{2+}$	1066	1127	61	67	6
$Fe^{2+}$	928	1000	72	85	13
$Co^{2+}$	889	966	77	89	12
$Ni^{2+}$	873	961	88	102	14
$Cu^{2+}$	770	838	68	80	12
$Zn^{2+}$	980	1060	80	95	15

Примітка: квадратними дужками позначено сполуку у розведеному розчині.

Через вплив різних факторів на міцність аквакомплексів залежність її від розмірів центральних йонів ( $M^{2+}$ ) у ряді 3d-металів – від  $Mn^{2+}$  до  $Zn^{2+}$  не є монотонною. Оскільки молекули  $H_2O$  є лігандами відносно слабкого поля, йони  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Ni^{2+}$  є високоспіновими через слабкий вплив  $H_2O$  на процес спаровування спінів на 3d-підрівні. Через це йони  $Ni^{2+}$  мають найнижчі значення йонного радіусу (табл. 1), що й пояснює високу кислотність  $NiSO_4$  та міцність утворених ним аквакомплексних сполук.

Представляло інтерес оцінити також термічні характеристики процесів розчинення безпосередньо зі значень розчинності вихідних сполук, які видаються вельми надійними [5, 6]. Найвищі значення коефіцієнта розчинності, як випливає з табл.3, мають місце для  $MnSO_4$  та  $ZnSO_4$ , а найнижчі – для  $CuSO_4$ . Звичайно, це має позначатися і на  $\Delta H_{s,293}^{\circ}$  розчинення з утворенням насичених розчинів. Зрозуміло, що рівноважною формою при розчиненні є аквакомплексні сполуки, які зберігаються значною мірою й у насиченому розчині. Для стану рівноваги має виконуватися співвідношення:

$$\Delta G_{s,293}^{\circ} = \Delta H_{s,293}^{\circ} - T\Delta S_{s,293} = 0. \tag{4}$$

Слід зазначити, що найбільш надійні значення розчинності визначено за  $T=293K$  (тобто  $20^{\circ}C$ ).

Значення ентропії розчинення розраховували за формулою:

$$\Delta S_{s,293} = -R \ln s_x \tag{5}$$

де  $s_x$  – розчинність, виражена у формі молярної частки розчинної речовини. Її, в свою чергу, розраховували за формулою (6), в якій взято до уваги процес гідратації й утворення аквакомплексних сполук певного складу.

$$s_x = \frac{\frac{k_s}{M_{MX}}}{\frac{k_s}{M_{MX}}(1-m(n))+5,555}, \quad (6)$$

де  $M_{MX}$  – молярна маса сполуки MX (сульфат або нітрат, відповідно),  
 $m=7$  для всіх  $MSO_4 \cdot mH_2O$ , крім  $CuSO_4$  ( $m=5$ ),  
 $n=6$  для всіх  $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ,  $k_s$  – коефіцієнт розчинності, г/ 100 г  $H_2O$ ,  
 5,555 – число моль  $H_2O$ , що містяться у 100 г води.

З табл. 3 випливає, що у ряді сульфатів найбільше значення ентропії розчинення спостерігається для  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , а найменше – для  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ , що корелює зі значеннями електронегативностей вихідних сполук. Значення  $\Delta H_{s,293}^\circ$  суттєво відрізняються від таких для розведених розчинів у бік більших величин, що, скоріш за все, свідчить про утворення асоціатів молекул (йонів) у концентрованих розчинах аквакомплексних сполук. Що стосується нітратів 3d-металів, їх розчинність у воді є значно (у 3-10 разів) вищою за таку для сульфатів. Розраховані з неї значення ентропії та ентальпії розчинення, зрозуміло, є значно меншими, відображує меншу термічну міцність аквакомплексних нітратів порівняно із сульфатами зазначених вище металів (табл. 3). Особливо значною є різниця для гідратів  $CuSO_4$  та  $Cu(NO_3)_2$  (у 3 рази); це, очевидно, зумовлено як різницею у електронегативностях вихідних сполук, так й особливо відмінністю координаційних чисел йона  $Cu^{2+}$  у кристалічних аквакомплексних сполуках (відповідно, 4 та 6).

Таблиця 3

Розчинність  $MSO_4$  та  $M(NO_3)_2$  у воді при 20°C та енергетичні ефекти процесів розчинення

Table 3

Solubility of  $MSO_4$  and  $M(NO_3)_2$  at 20°C and energetic effects of the solution processes

$MSO_4/M(NO_3)_2$	$k_s$ , г/100 г $H_2O$	$s_x$ , ( $MSO_4 \cdot mH_2O$ / $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ )	$\Delta S_{s,293}^\circ$ Дж/моль К	$\Delta H_{MX-1,298}^\circ$ кДж/моль
$MnSO_4$ / $Mn(NO_3)_2$	62,9 132,3	0,107 0,402	18,5 7,54	5,4 2,2
$FeSO_4$ / $Fe(NO_3)_2$	26,6 83,0	0,039 0,142	26,9 16,2	7,9 4,7
$CoSO_4$ / $Co(NO_3)_2$	36,3 97,3	0,064 0,184	22,96 14,1	6,7 4,1
$NiSO_4$ / $Ni(NO_3)_2$	38,4 94,2	0,061 0,173	23,2 14,5	6,8 4,3
$CuSO_4$ / $Cu(NO_3)_2$	20,5 124,7	0,027 0,298	30,0 10,0	8,8 1,9
$ZnSO_4$ / $Zn(NO_3)_2$	54,1 118,8	0,095 0,259	19,6 11,2	5,7 3,3

Таблиця 4

Здатність гідроксидів 3d-металів до утворення аква-  
й амінкомплексних сполук та електронегативність

Table 4

The ability of 3d-metals hydroxides to formation of aqua-  
and amine-complex compounds and electronegativity

M(OH) <sub>2</sub>	Забарвлення	Добуток розчинності	$\chi_{\text{M(OH)}_2}$	$\Delta\chi_1 = \chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{M(OH)}_2}$	$\Delta\chi_2 = \chi_{\text{M(OH)}_2} - \chi_{\text{NH}_3}$	Здатність до утворення	
						аква-комплексів	амін-комплексів
Mn(OH) <sub>2</sub>	блідорожеве	$2,3 \cdot 10^{-13}$	1,59	0,18	0,56	±	частково розчиняється
Fe(OH) <sub>2</sub>	блідозелене	$7,9 \cdot 10^{-16}$	1,62	0,15	0,59	±	частково розчиняється
Co(OH) <sub>2</sub>	рожеве	$1,6 \cdot 10^{-15}$	1,64	0,13	0,61	±	частково розчиняється
Ni(OH) <sub>2</sub>	світлозелене	$1,6 \cdot 10^{-14}$	1,67	0,10	0,64	±	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](OH) <sub>2</sub>
Cu(OH) <sub>2</sub>	блакитне	$5,6 \cdot 10^{-20}$	1,71	0,06	0,68	±	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub>
Zn(OH) <sub>2</sub>	біле	$3,0 \cdot 10^{-16}$	1,68	0,09	0,65	±	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub>

Особливо значною є різниця для гідратів CuSO<sub>4</sub> та Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (у 3 рази); це, очевидно, зумовлено як різницею у електронегативностях вихідних сполук, так й особливо відмінністю координаційних чисел йона Cu<sup>2+</sup> у кристалічних аквакомплексних сполуках (відповідно, 4 та 6).

Цікавим було б зіставити солі 3d-металів за координаційною здатністю з відповідними гідроксидами. Судячи із забарвлення гідроксидів, яке співпадає з таким для гідратованих солей (аквакомплексних сполук), вони також здатні до утворення аквакомплексів (табл. 4). Проте розраховані значення електронегативностей (1,59-1,71) свідчать про основний характер гідроксидів 3d – металів. У такому разі молекули H<sub>2</sub>O, що володіють більш кислотними властивостями, мають переважно гідратувати OH-групи у гідроксидах. Між тим, зважаючи на

достатньо незначну різницю у значеннях електронегативностей  $H_2O$  та  $M(OH)_2$  (від 0,06 до 0,18), гідратація останніх має бути незначною, про що свідчить невелика розчинність гідроксидів 3d-металів у воді.

При заміні  $H_2O$  на молекули  $NH_3$ , що володіють значно вищою основністю порівняно з  $M(OH)_2$ , слід очікувати на суттєве зростання здатності гідроксидів до комплексоутворення через достатньо велике значення різниці електронегативностей, притаманних гідроксидам та амоніаку ( $\Delta\chi = 0,56 \pm 0,68$ ). Дійсно, у випадку  $Mn(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$  та  $Co(OH)_2$  спостерігається часткове розчинення осадів у розчині  $NH_3$ , а для  $Ni(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$  та  $Zn(OH)_2$  має місце цілковите розчинення з утворенням синьо-фіолетових розчинів для перших двох.

## ВИСНОВКИ

1. Спостерігається кореляція у зміні електронегативності ( $\chi$ ) сполук (сульфати, нітрати) 3d-металів та міцності утворюваних координаційних сполук (аквата амінкомплексних), що дозволяє проводити прогнозування властивостей ще не синтезованих комплексних сполук. Чим більшою є різниця  $\Delta\chi$  вихідної сполуки та ліганда, тим більшою (за абсолютним значенням) є величина ентальпії утворення зв'язку метал – ліганд.

2. Ентальпія розчинення сполук у воді корелює зі значенням ентальпії утворення аквакомплексних сполук і суттєво зменшується при переході від сульфатів до нітратів 3d- металів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Лилич Л.С., Хрипун М.К.* Растворы как химические системы. Донорно-акцепторное взаимодействие в растворах. Уч. пособ.-2-е изд.–СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. – 252с.
2. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В.* Кислотно-основные свойства неорганических соединений : монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016.– 144 с.
3. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В.* Влияние гидратации на основно-кислотные свойства оксидов элементов // Вісник ОНУ. Хімія. –2018. – Т. 23, № 3(67).– С. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797)
4. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987.– 696 с.
5. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А. Лидин. М.: Химия, 1987.– 320 с.
6. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник.– Л.: Химия, 1983.– 392 с.

Стаття надійшла до редакції 14.01.2020



**В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, В. П. Антонович<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України,  
86 Люстдорфська дорога, г. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені Й.І. Мечникова, 2 Дворянська ул.,  
г. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С ИХ СПОСОБНОСТЬЮ К ОБРАЗОВАНИЮ АКВА (АММИН) КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Установлен общий характер взаимосвязи кислотно-основных свойств (электроотрицательности) солей 3d-металлов и их способности к образованию аква- и амминкомплексных соединений (гидратов и аммиаков). Термическая прочность связей металл-лиганд ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ), определяемая как энтальпия образования комплексного соединения в расчете на одну связь, зависит от многих факторов: координационного числа центрального иона металла, природы металла, аниона и лиганда. Увеличение электроотрицательности соединений в рядах нитраты – хлориды – сульфаты 3d-металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), а также ее уменьшение при замене  $H_2O$  на  $NH_3$  приводит (при одинаковом координационном числе) к возрастанию прочности (уменьшению энтальпии на 1 связь металл-лиганд комплексных соединений). В свою очередь, изменение электроотрицательности обусловлено размерно-зарядовыми параметрами (ионный радиус металла, заряд противоиона) катионов и анионов, входящих в состав соединений. Наблюдается соответствие в изменении общей энтальпии образования аквакомплексных соединений (кристаллогидратов) и их разбавленных растворов. Предложено объяснение указанной взаимосвязи, основанное на признании важной роли химической составляющей в процессе растворения соединений в воде. Аналогичные, хотя и в менее выраженном виде, процессы имеют место и в гидроксидах 3d-металлов, обладающих преимущественно основными свойствами. При замене молекул воды на молекулы аммиака, растворимость гидроксидов в ряду  $Mn(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$  заметно возрастает, указывая, вместе с изменением окраски, на упрочнение комплексных соединений. Найденные закономерности позволяют использовать параметр электроотрицательности для прогнозирования и управления комплексобразованием в других группах соединений (солей, гидроксидов и молекулярных лигандов).

**Ключевые слова:** кислотность-основность, электроотрицательность, соли 3d-металлов, аква- и амминкомплексы, гидроксиды.

**V. F. Zinchenko<sup>1</sup>, V. P. Antonovich<sup>1</sup>, V. V. Menchuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfaska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>I.I.Mechnikov Odessa national university, 2 Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **RELATIONSHIP OF ACIDITY-BASICITY OF SALTS OF 3d -METALS WITH THEIR ABILITY FOR FORMATION OF AQUA (AMMIN) COMPLEX COMPOUNDS**

The general nature of the relationship between the acid-base properties (electronegativity) of 3d-metal salts and their ability to form aqua and ammine complex compounds (hydrates and ammoniates) has been established. The thermal strength of metal-ligand bonds ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ), defined as the enthalpy of formation of a complex compound per bond depends on many

factors: the coordination number of the central metal ion, the nature of the metal, anion, and ligand. An increase in the electronegativity of compounds in the series nitrates – chlorides – sulfates of 3d-metals ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , as well as its decrease when  $H_2O$  is replaced by  $NH_3$  (with the same coordination number) results in an increase in strength by a decrease in enthalpy per 1 metal-ligand bond of complex compounds. In turn, the change in electronegativity is due to the size-charge parameters (metal ionic radius, counter ion charge) of the cations and anions that make up the compounds. There is a correspondence in the change in the total enthalpy of formation of aqua complex compounds (crystalline hydrates) and their diluted solutions. An explanation of this relationship is proposed, based on the recognition of the important role of the chemical component in the process of dissolution of compounds in water. Similar, albeit in a less pronounced form, processes take place in 3d-metal hydroxides, which have mainly basic properties. When water molecules are replaced by ammonia molecules, the solubility of hydroxides in the series  $Mn(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$  significantly increases, indicating, together with a change in color, the strengthening of complex compounds. Found regularities make it possible to use the electronegativity parameter to predict and control complexation in other groups of compounds (salts, hydroxides, and molecular ligands).

**Keywords:** acidity-basicity, electronegativity, salts of 3d-metals, aqua and ammine complexes, hydroxides.

## REFERENCES

1. Lilich L.S., Khripun M.K. *Rastvory kak khimicheskie sistemy. Donorno-akseptornoe vzaimodeystvie v rastvorakh*. Uchebnoe posobie, 2e izd. [Solutions as chemical systems. Donor-acceptor interaction in solutions. Manual, 2nd edition], St.-Petersburg, St.Petersburg University publ., 2010, 252p. (in Russian).
2. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislотно-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I.Mechnikov Odessa national university publ. 2016, 144 p. (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Vliyaniye gidratatsii na osnovno-kislотноye svoystva oksidov elementov* [Effect of hydration on the basic – acid properties of oxides of elements] *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2018, vol. 23, no 3, pp. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797) (in Russian).
4. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row publ. 1983, 889 p.
5. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia publ. 1987, 320 p. (in Russian).
6. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Svoystva neorganicheskikh soedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Directory]. Leningrad, Khimiya publ. 1983, 392 p. (in Russian).