

Химия конденсированного состояния

УДК 548.3+548.314+548.314.5

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНАТОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЩЗМ И 3d-ЭЛЕМЕНТОВ (Mn-Zn)

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

Использование рентгеноструктурных данных, уравнений математических моделей метаморфозы кристаллических структур и эффективных ионных радиусов позволило рассчитать структурные характеристики карбонатов двухзарядных катионов щелочноземельных металлов, 3d-элементов.

Ключевые слова: карбонаты, структурные характеристики, двухзарядные катионы, ионные радиусы.

Введение

Карбонаты являются основой многих осадочных пород, образующих не только громадные залежи магнезита, кальцита, мела, мрамора, известняка, но и горные хребты (Доломиты в Восточных Альпах). Им принадлежит важнейшая роль в промышленности и науке - огнеупоры, вяжущие, цементы и т. д. Карбонаты ЩЗМ часто включают ценные примеси - марганец, железо, кобальт и др. Так, Бакальское железорудное месторождение содержит до 40 % железа в виде сидерита $FeCO_3$. Необходимость улучшения технологий переработки карбонатов, ресурсо- и энергосбережения очевидны и актуальны. Поэтому для использования математической модели расчета энтальпии кристаллической решетки возникает необходимость определения структурных характеристик, являющихся важнейшими в применяемой модели.

Методика расчетов

Основным положением математической модели метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [1] является вычисление параметра квазикуба (d) из объема элементарной ячейки исходной структуры V . Этот объем рассчитывается из параметров кристаллических решеток, он является чисто геометрической величиной [2, 3]

$$d = \sqrt[3]{V}. \quad (1)$$

Все линейные размеры приведены в ангстремах (10^{-8} см).

Далее расчет можно производить по методике, изложенной в [4]. Эта методика, подтвержденная многочисленными рентгеноструктурными данными для бинарных и более сложных веществ кубической сингонии, пригодна для вычислений параметров квазикубов.

Межструктурное (межцентровое К-А) расстояние r_p рассчитывается:

$$r_p = \alpha d. \quad (2)$$

Структурная постоянная α включает в себя (через константы) «память» об исходной структуре и структуре квазикуба [1]:

$$\alpha = \alpha_{\text{исх}} \alpha_{\text{кк}}. \quad (3)$$

Необходимый для дальнейших расчетов дебаевский радиус экранирования r_D [1]:

$$r_D = r_D^\circ f(z) f(c), \quad (4)$$

где r_D° - базовый дебаевский радиус. Наиболее вероятными значениями r_D° являются константы в дебаевских радиусах экранирования r_D° в структурах $NaCl$ (18,159935), CaF_2 (15,418081), $ZnS_{\text{сф}}$ (17,581767) и другие в зависимости от исходной структуры [2].

Функция заряда $f(z)$ имеет общий вид

$$f(z) = \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right).$$

Здесь z_K и z_A - заряды соответствующих частиц.

Функция структуры $f(c)$, как и α , содержит свои структурные коэффициенты $f_{исх}$ и $f_{кк}$:

$$f(c) = f_{исх} f_{кк}. \quad (6)$$

Критерием правильности расчетов может служить постоянство минимального радиуса аниона r_A° в соединениях, кристаллизующихся в любых сингониях. Величина r_A° не зависит от электронного строения частицы K и ее зарядности.

Минимальный радиус r_A° [4]:

$$r_A^\circ = -\frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} + \left[\left(\frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} \right)^2 + r_K r_D \right]^{1/2}. \quad (7)$$

Реальный радиус частицы A [4]:

$$r_A = \frac{r_K r_D r_A^\circ}{r_K r_D - (r_A^\circ)^2}. \quad (8)$$

Этот же радиус можно рассчитать по уравнению

$$r_A = r_p - r_K. \quad (9)$$

Результаты расчетов и их обсуждение

Математические модели расчета метаморфозы кристаллических структур в квазикубические [4] и эффективных ионных радиусов [2] позволяют произвести необходимые расчеты. $CaCO_3$ кристаллизуется по крайней мере в трех сингониях. Рассмотрим в первую очередь орторомбическую сингонию, в которой кристаллизуются (по литературным данным) Ca , Sr , Ba и Ra .

Орторомбическая сингония (карбонаты ЦЗМ, структура KNO_3 , $Pnam-4$)

Эта структура характеризуется тремя параметрами – длинами ребер a , b и c . Порядок расчетов рассмотрим на примере $CaCO_3$ (арагонит). Исходные данные: $a = 7,972$; $b = 5,797$; $c = 5,002$ [3].

1. Объем элементарной ячейки V [3, 4]:

$$V = a \cdot b \cdot c = 7,972 \cdot 5,797 \cdot 5,002 = 231,1709.$$

2. Параметр решетки квазикуба d :

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{231,1709} = 6,13731.$$

3. Межструктурное (межцентровое) расстояние r_p [2].

Структурная постоянная α [1] включает структурную константу квазикуба $\alpha_{кк}$ и «память» об исходной структуре $\alpha_{исх}$:

$$\alpha = \alpha_{OP} \alpha_{кк} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,459279.$$

В результате по ур. (2) получаем:

$$r_p = r(\text{Me}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) = 0,459279 \cdot 6,13731 = 2,81874.$$

4. Радиус структурной единицы $r(\text{CO}_3^{2-})$ [1]:

$$r(\text{CO}_3^{2-}) = r(\text{Me}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) - r(\text{Me}^{2+}) = 2,81874 - 1,01202 = 1,80672.$$

5. Дебаевский радиус экранирования r_D [1]. В рассматриваемом случае за базовый дебаевский радиус принят $r_D^\circ = r_D(\text{NaCl}) = 18,159935$.

$$\text{Функция заряда } f(z) = \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right) = \left(1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}\right) = 2,732051.$$

$$\text{Структурная функция } f(c) = f_{исх} f_{кк} = f_{OP} f_{кк} = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,333333.$$

Из ур. (4) получаем

$$r_D = 18,159935 \cdot 2,732051 \cdot 0,333333 = 16,537956.$$

6. Минимальный радиус карбонат-иона может быть рассчитан по ур. (7) [2]:

$$r_A^{\circ} = -\frac{1,01202 \cdot 16,537956}{2(2,81874 - 1,01202)} + \sqrt{21,45360 + 16,537956} = 1,54803.$$

Аналогичные расчеты проведены для других карбонатов. В табл. 1 размещены исходные (справочные) данные и результаты расчетов.

Таблица 1

Структурные характеристики карбонатов ЦЗМ (ОР, P_{нат}-4)

MeCO ₃ r(Me ²⁺) [2]	a, b, c [3, 5]	V	d ур. (1)	r _p ур. (2)	r(CO ₃ ²⁻)	r ^o (CO ₃ ²⁻)
1	2	3	4	5	6	7
Ca 1,01202	7,972 5,797 5,002	231,1709	6,13731	2,81874	1,80672	1,54803
Sr 1,15779	8,416 6,017 5,113	258,9176	6,37364	2,92728	1,76949	1,54803
Ba 1,35105	8,852 6,502 5,266	303,0830	6,71718	3,08505	1,73401	1,54803
Ra 1,38269	—	311,0742	6,77571	3,11194	1,72925	нет свед.

Полученные значения минимального радиуса карбонат-иона (колонка 7) совпадают и равны $r^{\circ}(\text{CO}_3^{2-}) = 1,54803$. Эта закономерность является подтверждением правильности проведенных расчетов, так как в соответствии с положениями модели эффективных ионных радиусов размеры катионов и минимальные радиусы анионов постоянны в любой кристаллической и электронной структурах [2].

Характеристики для RaCO₃ получены обратным ходом расчета с использованием вычисленного $r^{\circ}(\text{CO}_3^{2-})$. Аналогия с другими карбонатами ЦЗМ основывается на согласии расчетов их энтальпий образования [7].

Ромбоэдрическая сингония (карбонаты 3d-элементов, R $\bar{3}$ c-6)

Этой структуре соответствуют следующие соотношения параметров: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.

Порядок расчетов рассмотрим на примере MnCO₃.

Исходные данные: $a = b = 4,6787$; $c = 15,6354$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ [5].

1. Объем элементарной ячейки V [2, 3] $V = \frac{1}{2} a^2 c \varphi(\alpha)$, где $\varphi(\gamma) = (1 - 3\cos^2 \gamma + 2\cos^3 \gamma)^{1/2}$:

$$V = \frac{1}{2} a^2 c \varphi(\alpha) = 0,5 \cdot 4,6787^2 \cdot 15,6354 \cdot 0,707107 = 125,7091.$$

2. Параметр решетки квазикуба d:

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{125,7091} = 5,00944.$$

3. Межструктурное расстояние $r(\text{Mn}^{2+} - \text{CO}_3^{2-})$:

$$r_p = \alpha d = 0,48714 \cdot 5,00944 = 2,44030,$$

где структурная постоянная $\alpha = \alpha_{\text{РЭ-6}} \alpha_{\text{КК}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{3}{4} = 0,48714$.

4. Реальный радиус карбонат-иона $r(\text{CO}_3^{2-})$ в составе кристаллической решетки MnCO₃:

$$r(\text{CO}_3^{2-}) = r(\text{Mn}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) - r(\text{Mn}^{2+}) = 2,44030 - 0,79959 = 1,64071.$$

Химия конденсированного состояния

5. Дебаевский радиус экранирования r_D . В рассматриваемой ромбоэдрической структуре в качестве составляющих можно выделить тетраэдрические фрагменты, поэтому за базовый дебаевский радиус принят $r_D^\circ = r_D(\text{ZnS}_{\text{эф}}) = 17,581767$.

$$\text{Функция заряда } f(z) = \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right) = \left(1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}\right) = 2,732051.$$

$$\text{Функция структуры } f(c) = f_{\text{РЭ-6}} f_{\text{КК}} = \frac{8}{3} \cdot (\sqrt{2} - 1) = 1,10457.$$

Тогда, дебаевский радиус экранирования по ур. (4) рассчитывается как

$$r_D = 17,581767 \cdot 2,732051 \cdot 1,10457 = 53,05720.$$

6. Минимальный радиус карбонат-иона

$$r_A^\circ = -\frac{0,79959 \cdot 53,05720}{2(2,44030 - 0,79959)} + \sqrt{167,14744 + 42,42401} = 1,54803.$$

В табл. 2 приведены исходные (справочные) данные и результаты расчетов для карбонатов других $3d$ -элементов по вышеприведенной методике. Представленные результаты расчетов $r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$ (колонка 7) практически совпадают между собой и значениями, полученными для карбонатов ЦЗМ (см. табл. 1).

Таблица 2

Структурные характеристики карбонатов $3d$ -элементов (РЭ, $R\bar{3}c-6$)

MeCO_3 $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	$a = b, c$ [5]	V	d ур. (1)	r_p ур. (2)	$r(\text{CO}_3^{2-})$	$r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$
1	2	3	4	5	6	7
Mn 0,79959	4,7687 15,6354	125,7091	5,00944	2,44030	1,64071	1,54803
Fe 0,75152	4,6914 15,3398	119,3657	4,92372	2,39854	1,64702	1,54803
Co 0,73032	4,6916 14,9930	116,6771	4,88647	2,38039	1,65007	1,54802
Ni 0,69603	4,6437 14,7530	112,4769	4,82712	2,35148	1,65545	1,54802
Zn 0,71476	4,6576 15,0237	115,2274	4,86615	2,37050	1,65186	1,54804

Ромбоэдрическая сингония (карбонаты ЦЗМ и $3d$ -элементов, $R\bar{3}c-2$)

Расчеты структурных характеристик карбонатов Mg и Ca (катионы с электронной структурой s^2p^6) и Mn–Zn (d^n), кристаллизующихся в ромбоэдрической сингонии, позволяют выяснить роль электронного строения катионов. Рассматриваемая структура характеризуется двумя параметрами решетки: длиной ребра $a = b = c$ и ромбическим углом $\alpha < 90^\circ$.

Порядок расчетов для карбонатов ЦЗМ рассмотрим на примере CaCO_3 (кальцит, исландский шпат). Исходные данные: $a = 6,3760$; $\alpha = 46^\circ 06'$ [3].

1. Объем элементарной ячейки V [2, 3] $V = a^3 \varphi(\alpha)$, где $\varphi(\alpha) = (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)^{1/2}$:

$$V = a^3 \varphi(\alpha) = 6,3760^3 \cdot 0,473588 = 122,7568.$$

2. Параметр решетки квазикуба d :

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{122,7568} = 4,96991.$$

3. Межструктурное расстояние $r(\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-})$.

$$\text{Структурная постоянная } \alpha = \alpha_{\text{РЭ-2}} \alpha_{\text{КК}} = \frac{4}{3} \cdot (\sqrt{2} - 1) = 0,552285, \text{ тогда}$$

$$r_p = \alpha d = 0,552285 \cdot 4,96991 = 2,74481.$$

4. Радиус карбонат-иона $r(\text{CO}_3^{2-})$ в составе кристаллической решетки CaCO_3 :

$$r(\text{CO}_3^{2-}) = r(\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}) - r(\text{Ca}^{2+}) = 2,74481 - 1,01202 = 1,73279.$$

5. Дебаевский радиус экранирования r_D . Для катионов с общим электронным строением s^2p^6 за базовый дебаевский радиус принят $r_D^\circ = r_D(\text{NaCl}) = 18,159935$.

$$\text{Функция заряда } f(z) = (1 + \sqrt{z_K z_A} - 1) = (1 + \sqrt{2 \cdot 2} - 1) = 2,732051.$$

$$\text{Функция структуры } f(c) = f_{\text{PЭ-2}} f_{\text{КК}} = \left(\frac{2\sqrt{6}}{3} - 1 \right) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,44759.$$

Тогда, дебаевский радиус экранирования по ур. (4) рассчитывается как $r_D = 18,159935 \cdot 2,732051 \cdot 0,44759 = 22,206856$.

6. Минимальный радиус карбонат-иона в кальците

$$r_A^\circ = -\frac{1,01202 \cdot 22,206856}{2(2,74481 - 1,01202)} + \sqrt{42,053339 + 22,206856} = 1,54803.$$

Полученная величина $r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$ совпадает с ранее рассчитанными. Результаты расчетов структурных характеристик карбоната магния (проведенные по той же схеме) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Структурные характеристики карбонатов ШЗМ и 3d-элементов (PЭ, R $\bar{3}$ c-2)

MeCO_3 $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	a, α [5, 7]	V	d ур. (1)	r_p ур. (2)	$r(\text{CO}_3^{2-})$	$r^\circ(\text{CO}_3^{2-})$
1	2	3	4	5	6	7
Mg 0,71864	5,7593 48,20	97,3028	4,59947	2,54022	1,82158	1,54804
Ca 1,01202	6,3760 46,10	122,7568	4,96991	2,74481	1,73279	1,54803
Mn 0,79959	5,902 47,72	103,0407	4,68807	2,43599	1,63640	1,54803
Fe 0,75152	—	97,8097	4,60745	2,39398	1,64246	—
Co 0,73032	5,712*→ 5,723 48,23	95,986	4,57202	2,37569	1,64537	1,54803
Ni 0,69603	—	92,1060	4,51609	2,34651	1,65048	—

В расчеты структурных характеристик карбонатов 3d-элементов, кристаллизующихся в ромбоэдрической сингонии ($R\bar{3}c-2$), необходимо внести некоторые коррективы.

Во-первых, изменится значение структурной константы α :

$$\alpha = \alpha_{\text{PЭ-2}} \alpha_{\text{КК}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,519615.$$

Для катионов с d-электронным строением характерно образование тетраэдрических фрагментов структур, поэтому дебаевский радиус экранирования базируется на величине $r_D^\circ = r_D(\text{ZnS}_{\text{эф}}) = 17,581767$ [2]. Так как за основу принята иная структура – сфалерит, то изменятся и значения структурных коэффициентов в структурной функции $f(c) = f_{\text{PЭ-2}} f_{\text{КК}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1,154701$.

Проиллюстрируем схему расчетов структурных характеристик для карбонатов 3d-элементов, кристаллизующихся в данной сингонии, на примере MnCO_3 . Справочные данные: $a = 5,902$; $\alpha = 47,72$ [5]:

1. $V = \alpha^3 \varphi(\alpha) = 5,902^3 \cdot 0,5012 = 103,0407$.
2. $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{103,0407} = 4,66807$.
3. $r_p = \alpha d = 0,519615 \cdot 4,66807 = 2,43604$.
4. $r(\text{CO}_3^{2-}) = 2,43604 - 0,79959 = 1,63645$.
5. $r_D = 17,581767 \cdot 2,732051 \cdot 1,154701 = 55,465448$.
6. $r_A^\circ = -\frac{0,79959 \cdot 55,465448}{2(2,43604 - 0,79959)} + \sqrt{183,61768 + 44,34962} = 1,54803$.

Для карбонатов Fe, Co и Ni, кристаллизующихся в ромбоэдрической сингонии ($R\bar{3}c-2$), справочные данные по параметрам решеток отсутствуют. Однако в ряду соединений 3с/-элементов наблюдаются аналогии в свойствах. Закономерности в изменении структурных характеристик явно обнаруживаются в результатах расчетов, приведенных в табл. 2. Это позволяет провести расчеты некоторых характеристик карбонатов 3d-элементов (неизученных экспериментально) обратным порядком, опираясь на их радиусы и величину $r^\circ(\text{CO}_3^{2-}) = 1,54803$. Исходные данные и результаты расчетов представлены в табл. 3.

Заключение

1. По уравнениям разработанных ранее математических моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубические рассчитаны структурные характеристики карбонатов щелочноземельных металлов (орторомбическая сингония $Rnm-4$, ромбоэдрическая сингония $R\bar{3}c-2$) и 3 J-элементов Mn-Ni, Zn (ромбоэдрические сингонии $R\bar{3}c-6$ и $R\bar{3}c-2$). Вычислены межъядерные расстояния, радиусы карбонат-иона в различных структурах карбонатов.

2. Рассчитан минимальный радиус аниона $r^\circ(\text{CO}_3^{2-}) = 1,54803_{(1)}$ по рентгеноструктурным данным для 12 карбонатов, кристаллизующихся в различных структурах. Постоянство величины минимального радиуса аниона подтверждает адекватность используемых математических моделей экспериментальным (справочным) данным.

3. Количественно подтверждено высказанное положение о влиянии электронного строения катионов K^{2+} (s^2p^6 и d-элементы) на постоянные структуры α и дебаевский радиус экранирования r_D и, как следствие, на важнейшие характеристики - межструктурные расстояния r_p , размер противоионов $r(\text{CO}_3^{2-})$ в составе рассмотренных карбонатов.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - Вып. 9. - № 21(93). - 2007. - С. 3-6.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. — 115 с.
3. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. проф. Я.С. Уманского. - М.: ГИФМЛ, 1961. - 863 с.
4. Матюшенко, Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений: справочник. - М.: Металлургия, 1969. - 303 с.
5. База данных ICSD.
6. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета стандартной энтальпии образования сложных (небинарных) родственных неорганических соединений / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». - Вып. 3. - № 11(187). - 2010. - С. 91-95.
7. Справочник химика/под ред. Б.П. Никольского.-Л.: Химия, 1971.-Т. 1.-1071 с.

Поступила в редакцию 07 июня 2010 г.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CARBONATES OF THE DOUBLE-CHARGED CATIONS AEM AND 3D-ELEMENTS (Mn-Zn)

Using of the X-ray diffraction data, the equations of mathematical models of a metamorphosis of crystalline structures and efficient ionic radiuses has allowed to calculate structural characteristics of carbonates of the double-charged cations of alkali-earth metals and 3d-elements.

Keywords: carbonates, structural characteristics, double-charged cations, ionic radiuses.

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич - доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ra

Gruba Oksana Nikolaevna - PhD (Chemistry), Associate Professor, Inorganic Chemistry Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Груба Оксана Николаевна - кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: grox73@mail.ru