

Химия твёрдого тела

УДК 548.3+548.314+548.314.5

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАНАДАТОВ (V) ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

На базе моделей эффективных ионных радиусов и преобразования кристаллических структур в квазикубическую рассчитаны структурные характеристики (межструктурные расстояния, размеры частиц) ванадатов щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что во всех сингониях и структурах основной структурной единицей является VO_3^- с минимальным радиусом 1,96614₍₃₎.

Ключевые слова: ванадаты, структурные характеристики, ионные радиусы.

Введение

Ванадаты являются промежуточными продуктами во многих технических процессах: каталитических, окислительно-восстановительных, металлургических, получении феррованадия и многих других. Кроме того, они имеют и широкое самостоятельное применение особенно в приборостроении «...в качестве люминофоров, оптических квантовых генераторов, дозиметров, электродных материалов и др.» [1]. Важную роль ванадатометрия играет в аналитической химии.

S-элементы образуют мета-, орто- и пированадаты, кристаллизующиеся в различных структурах триклинной, моноклинной, тетрагональной сингониях.

Такое многообразие приводит к предположению, что должен существовать простейший анионный фрагмент, например, VO_3^- . Ответ на этот и другие вопросы могут дать расчеты структурных характеристик с помощью математических моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую. В расчетах используются справочные рентгеновские величины параметров решеток и законы подобия.

Положительное решение этой актуальной задачи может создать новую базу не только для расчетов структурных характеристик, но и для их прогнозирования.

Результаты расчетов и их обсуждение

Поскольку ванадаты (V) кристаллизуются в различных сингониях и структурах, то необходимо рассмотреть варианты расчетов их структурных характеристик по единой методике.

Структуры и параметры решеток ванадатов взяты из работы [1]. Линейные размеры – в ангстремах (10^{-8} см), структурные углы – в градусах.

Метаванадаты щелочных металлов $MeVO_3$

Эти соединения кристаллизуются в орторомбической сингонии (ОР, *Pbcm*-4). Их структуры характеризуются тремя линейными параметрами – длинами ребер a , b и c .

Рассмотрим расчет структурных характеристик на примере $RbVO_3$. Исходные данные [1]: $a = 5,261$; $b = 11,425$; $c = 5,715$.

Объем элементарной ячейки V [3, 4]:

$$V = a \cdot b \cdot c = 5,261 \cdot 11,425 \cdot 5,715 = 343,511. \quad (1)$$

Ребро квазикуба d :

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{343,511} = 7,00348. \quad (2)$$

Структурная постоянная α :

$$\alpha = \alpha_{ор} \alpha_{кк} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{4} = 0,544331. \quad (3)$$

Межструктурное расстояние в квазикубе r_p :

$$r_p = \alpha d = 0,544331 \cdot 7,00348 = 3,81221. \quad (4)$$

Эффективный радиус VO_3^- в составе RbVO_3 :

$$r(\text{VO}_3^-) = r_p - r(\text{Rb}^+) = 3,81221 - 1,48148 = 2,33073. \quad (5)$$

Дебаевский радиус экранирования r_D :

$$r_D = r_D^\circ(\text{NaCl}) f(z) f(c) = 18,159935 \cdot 1 \cdot 0,918559 = 16,680966, \quad (6)$$

где функция заряда $f(z) = (1 + \sqrt{z_K z_A - 1}) = (1 + \sqrt{1 \cdot 1 - 1}) = 1$; структурная функция

$$f(c) = f_{\text{ор}} f_{\text{кк}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \sqrt{2} = 0,918559.$$

Минимальный ионный радиус VO_3^- :

$$r^\circ(\text{VO}_3^-) = -\frac{r(\text{Rb}^+) r_D}{2(r_p - r(\text{Rb}^+))} + \left[\left(\frac{r(\text{Rb}^+) r_D}{2(r_p - r(\text{Rb}^+))} \right)^2 + r(\text{Rb}^+) r_D \right]^{1/2} =$$

$$= -\frac{1,48148 \cdot 16,680966}{2(3,81221 - 1,48148)} + \sqrt{28,105419 + 24,712518} = 1,96614. \quad (7)$$

Рассчитанные структурные характеристики метаванадатов натрия, калия, рубидия и цезия приведены в табл. 1. Результаты расчетов величины $r^\circ(\text{VO}_3^-)$ хорошо согласуются (1,96614₍₁₎), что подтверждает корректность расчетов по уравнениям разработанных моделей [2, 3].

Таблица 1

Структурные характеристики метаванадатов (V) щелочных металлов MeVO_3
(орторомбическая сингония)

Me $r(\text{Me}^+)$, [2]	a , b , c , [1]	V , уп. (1)	d , уп. (2)	r_p , уп. (4)	$r(\text{VO}_3^-)$, уп. (5)	$r^\circ(\text{VO}_3^-)$, уп. (7)
1	2	3	4	5	6	7
Na 0,94880	3,6694 14,145 5,346	277,4804	6,52242	3,55036	2,60156	1,96613
K 1,33053	5,167 10,794 5,863	316,9557	6,81814	3,71133	2,638080	1,96613
Rb 1,48148	5,261 ₍₁₎ 11,425 ₍₂₎ 5,715 ₍₁₎	343,511	7,00348	3,81221	2,33073	1,96614
Cs 1,68161	5,366 12,248 5,867	385,6270	7,27870	3,96202	2,28041	1,96615
Fr 1,71438	—	393,1950	7,32604	3,98779	2,27341	(1,96614)

Аналогии во многих свойствах простых веществ и их однотипных соединений внутри подгрупп таблицы Д.И. Менделеева позволяют предположить возможность расчета некоторых неизвестных ранее структурных характеристик FrVO_3 . Используя приведенные ранее коэффициенты α , r_D и полученную по результатам четырех параллельных вычислений величину $r^\circ(\text{VO}_3^-)$, можно рассчитать ряд структурных параметров для FrVO_3 .

Эффективный радиус $r(\text{VO}_3^-)$ в структуре FrVO_3 [2]:

$$r(\text{VO}_3^-) = \frac{r(\text{Fr}^+)r_D r^\circ(\text{VO}_3^-)}{r(\text{Fr}^+)r_D - [r^\circ(\text{VO}_3^-)]^2} = \frac{1,71438 \cdot 16,680966 \cdot 1,96614}{28,597515 - 3,865707} = 2,27346. \quad (8)$$

Межструктурное расстояние r_p [2] рассчитаем из уравнения (5):

$$r_p = r_K + r_A = 1,71438 + 2,27346 = 3,98784.$$

Параметр решетки квазикуба d определим из уравнения (4):

$$d = \frac{r_p}{\alpha} = \frac{3,98784}{0,544331} = 7,32613.$$

Объем элементарной ячейки V вычислим из уравнения (2):

$$V = d^3 = 7,32613^3 = 393,2094.$$

Постоянство величины минимального радиуса VO_3^- по результатам параллельных расчетов позволяет полагать, что она останется такой же и в других ванадатах.

Ортованадаты щелочных металлов Me_3VO_4

Эти ванадаты кристаллизуются в кубической (К) сингонии (собственная структура Na_3VO_4 типа CsCl, NaCl [3]).

Собственные структуры веществ включают элементы строения, свойственные наиболее характерным представителям сингоний (для кубической – примитивная, ОЦК, ГЦК, CaF_2 , $\text{ZnF}_2(\text{сф})$ и т. д.). Это необходимо учитывать при расчетах структурных характеристик.

Для нашего случая можно принять, что число Маделунга A_M [2]:

$$A_M = \frac{1}{2}(A_M(\text{CsCl}) + A_M(\text{NaCl})) = \frac{1}{2}((1,762670 + 1,747565)) = 1,7551175.$$

Базовый дебаевский радиус экранирования r_D° [2]:

$$r_D^\circ = 13,737181\sqrt{A_M} = 13,737181\sqrt{1,7551175} = 18,149134.$$

Теперь рассмотрим порядок расчета структурных характеристик на примере K_3VO_4 , параметр решетки которого $a = 8,364$ [1].

Структурная постоянная α :

$$\alpha = \alpha_K = \sqrt{2} - 1 = 0,4142136.$$

Межструктурное расстояние r_p :

$$r_p = \alpha d = 0,4142136 \cdot 8,364 = 3,46448.$$

Эффективный радиус VO_3^- (этот ион принят за простейший анионный фрагмент в рассматриваемых ванадатах) в составе K_3VO_4 :

$$r(\text{VO}_3^-) = r_p - r_{K^+} = 3,46448 - 1,33053 = 2,13395.$$

Дебаевский радиус экранирования r_D :

$$r_D = r_D^\circ f(z) f_{\text{ОЦК}} f_{\text{ГЦК}} = 18,149134 \cdot (1 + \sqrt{3 \cdot 1 \cdot 3 - 1}) \frac{3}{4} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 36,950250.$$

Минимальный ионный радиус $r^\circ(\text{VO}_3^-)$ [2]:

$$r^\circ(\text{VO}_3^-) = -\frac{r(\text{K}^+)r_D}{2r(\text{VO}_3^-)} + \left[\left(\frac{r(\text{K}^+)r_D}{2r(\text{VO}_3^-)} \right)^2 + r(\text{K}^+)r_D \right]^{1/2} =$$

$$= -\frac{1,33053 \cdot 36,950250}{2 \cdot 2,13395} + \sqrt{132,695328 + 49,163416} = 1,96615.$$

Аналогичные вычисления проделаны для ортованадатов натрия и рубидия. Результаты представлены в табл. 2. Величины $r^\circ(\text{VO}_3^-)$ хорошо согласуются между собой и со значениями, рассчитанными из параметров метаванадатов щелочных металлов. Согласованность результатов подтверждает первоначальное предположение, что в рассмотренных ортованадатах элементарным анионным фрагментом является ион VO_3^- .

Используя значение $r^\circ(\text{VO}_3^-) = 1,96614$, проведены предсказательные расчеты структурных характеристик ортованадатов цезия и франция.

Структурные характеристики ортованадатов (V) щелочных металлов $\text{Me}_3(\text{VO}_4)$
(кубическая сингония)

Таблица 2

Me $r(\text{Me}^+)$, [2]	a , [1]	V , ур. (1)	r_p , ур. (4)	$r(\text{VO}_3^-)$, ур. (5)	$r^\circ(\text{VO}_3^-)$, ур. (7)
1	2	3	4	5	6
Na 0,94880	7,6255	443,4094	3,15859	2,20979	1,96613
K 1,33053	8,3640	585,1161	3,46448	2,13395	1,96615
Rb 1,48148	8,6840	654,8766	3,59703	2,11555	1,96615
Cs 1,68161	9,12135	758,8874	3,77819	2,09658	(1,96614)
Fr 1,71438	9,19405	777,1781	3,80800	2,09392	(1,96614)

Ванадаты щелочноземельных металлов

Ванадаты щелочноземельных металлов образуют мета- (VO_3^-), орто- (VO_4^{3-}), пиро- ($\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$) соли, кристаллизующиеся в моноклинной, триклинной, тетрагональной сингониях. Для некоторых из них имеются достаточно надежные сведения о параметрах кристаллических решеток [1]. Используя эти величины в расчетах структурных характеристик, можно ответить на вопрос является ли ион VO_3^- простейшей ионной компонентой в ванадатах (V).

Метаванадаты $\text{Me}(\text{VO}_3)_2$

Метаванадаты магния и кальция кристаллизуются в моноклинной сингонии (структура C2/m-4). Эта структура характеризуется тремя линейными константами a , b , c и осевым углом β . Для $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ в [1] приведены следующие данные: $a = 9,277$; $b = 3,501$; $c = 6,734$; $\beta = 111,77$.

Объем элементарной ячейки V :

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 9,277 \cdot 3,501 \cdot 6,734 \cdot 0,92868 = 203,1136. \quad (9)$$

Параметр решетки квазикуба d , ур. (2):

$$d = \sqrt[3]{203,1136} = 5,87823.$$

Структурная постоянная α , ур. (3):

$$\alpha = \alpha_{\text{моно}} \alpha_{\text{кк}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,519615.$$

Межструктурное расстояние $\text{Mg}^{2+} - \text{VO}_3^-$, ур. (4):

$$r_p = 0,519615 \cdot 5,87823 = 3,05442.$$

Эффективный радиус иона VO_3^- в составе $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$, ур. (5):

$$r(\text{VO}_3^-) = r_p - r(\text{Mg}^{2+}) = 3,05442 - 0,71864 = 2,33578.$$

Химия твёрдого тела

Дебаевский радиус экранирования r_D (судя по составу) базируется на величине $r_D^\circ(\text{CaF}_2) = 15,418081$ [2]:

$$r_D = r_D^\circ(\text{CaF}_2) \left(1 + \sqrt{z_K z_A - 1}\right) f_{\text{моно}} f_{\text{кк}} =$$

$$= 15,418081 \left(1 + \sqrt{2 \cdot 1 - 1}\right) \frac{3}{5} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = 33,989776.$$

Минимальный ионный радиус VO_3^- , ур. (7):

$$r^\circ(\text{VO}_3^-) = -\frac{0,71864 \cdot 33,989776}{2(3,05442 - 0,71864)} + \sqrt{27,339812 + 24,426413} = 1,96613.$$

Аналогичные расчеты (табл. 3) проведены для $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. В литературе встречаются сведения о том, что для $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ наряду с орторомбической структурой существует моноклинная. Параметры этой фазы отсутствуют. В табл. 3 приведены некоторые прогнозируемые характеристики, полученные обратным ходом расчета.

Таблица 3
Структурные характеристики метаванадатов (V) ЦЗМ $\text{Me}(\text{VO}_3)_2$
(моноклинная сингония)

$\text{Me}(\text{VO}_3)_2$ $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	$a,$ $b,$ $c,$ [1]	$\beta,$ [1]	$V,$ ур. (9)	d ур. (2)	r_p ур. (4)	$r(\text{VO}_3^-),$ ур. (5)	$r^\circ(\text{VO}_3^-),$ ур. (7)
1	2	3	4	5	6	7	8
Mg 0,71864	9,277 3,501 6,734	111,77	203,1136	5,87823	3,05442	2,33578	1,96613
Ca 1,01202	10,060 3,633 7,008	109,8	239,5489	6,21057	3,22711	2,21509	1,96616
Sr 1,15779			265,1277	6,42419	3,33811	2,18032	(1,96614)

Согласно данным последней колонки табл. 3 $r^\circ(\text{VO}_3^-) = 1,96615_{(1)}$, что совпадает со значением минимального радиуса иона VO_3^- , рассчитанного для ванадатов щелочных металлов (см. табл. 1). При этом все другие характеристические величины и коэффициенты ($r(\text{VO}_3^-)$, r_p , d , α , r_D и т. д.) совершенно иные, так как рассмотренные метаванадаты кристаллизуются в разных сингониях.

Ортованадаты $\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2$

Ортованадаты стронция и бария кристаллизуются в тетрагональной сингонии (структура $R\bar{3}m - 2$), которая характеризуется двумя линейными параметрами a и c .

Порядок расчетов структурных характеристик рассмотрим на примере $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. Исходные данные для расчета [1]: $a = 5,7714$; $c = 10,6202$.

Объем элементарной ячейки в тетрагональной сингонии:

$$V = a^2 c = 5,7714^2 \cdot 10,6202 = 353,7489. \quad (10)$$

Длина ребра квазикуба d , ур. (2):

$$d = \sqrt[3]{353,7489} = 7,07237.$$

Структурная постоянная α , ур. (3):

$$\alpha = \alpha_{\text{т}} \alpha_{\text{кк}} = (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,517638.$$

Межструктурное расстояние $\text{Ba}^{2+} - \text{VO}_3^-$, ур. (4):

$$r_p = 0,517638 \cdot 7,07237 = 3,66093.$$

Эффективный радиус иона VO_3^- в составе ортованадата бария, ур. (5):

$$r(\text{VO}_3^-) = r_p - r(\text{Ba}^{2+}) = 3,66093 - 1,36361 = 2,29732.$$

Дебаевский радиус экранирования r_D , ур. (6):

$$r_D = r_D^0 f(z) f(c) = 15,418081 \cdot 2 \cdot 0,637721 = 19,664945.$$

Здесь $r_D^0 = r_D^0(\text{CaF}_2) = 15,418081$ (исходя из электромагнитной модели [2]);

$$f(z) = 1 + \sqrt{z_K \cdot z_A - 1} = 1 + \sqrt{2 \cdot 1 - 1} = 2; f(c) = f_{\text{тр}} f_{\text{кк}} = 2(\sqrt{2} - 1) \frac{4}{3\sqrt{3}} = 0,637721.$$

Минимальный ионный радиус VO_3^- , ур. (7):

$$r^0(\text{VO}_3^-) = -\frac{1,36361 \cdot 19,649767}{2(3,66093 - 1,36361)} + \sqrt{33,99999 + 26,79462} = 1,96614.$$

Структурные характеристики $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ рассчитаны по этой же методике.

Параметры решетки ортованадата кальция в этой структуре не приводятся, однако он образует двойные соединения со стронцием и барием, например, $(\text{Ca}, \text{Ba})_3(\text{VO}_4)_2$ [1]. Это позволяет провести прогнозные расчеты структурных характеристик $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Близость свойств одноподобных соединений бария и радия позволяет предположить, что для $\text{Ra}_3(\text{VO}_4)_2$ можно обратным порядком вычислить некоторые характеристики, как это уже было показано на примере FrVO_3 .

Результаты расчетов структурных характеристик и исходные данные для ортованадатов щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Структурные характеристики ортованадатов (V) ЦЗМ $\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2$
(тетрагональная сингония)

$\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2$ $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	$a,$ c , [1]	$V,$ ур. (10)	d ур. (2)	r_p ур. (4)	$r(\text{VO}_3^-),$ ур. (5)	$r^0(\text{VO}_3^-),$ ур. (7)
1	2	3	4	5	6	7
Ca 1,01202	5,502 9,798	296,6102	6,66902	3,45214	2,44012	(1,96614)
Sr 1,15779	5,608 10,050	316,0691	6,81178	3,52604	2,36825	1,96615
Ba 1,36361	5,7714 10,6202	353,7489	7,07237	3,66093	2,29732	1,96614
Ra 1,38269	—	357,7537	7,09896	3,67469	2,29200	(1,96614)

Пированадаты $\text{Me}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$

Пированадаты кальция, стронция и бария кристаллизуются в триклинной сингонии (структура $\text{P}\bar{1}$), которая характеризуется длинами ребер a, b, c и углами α, β, γ . Анионная структурная компонента – ион VO_3^- .

На примере $\text{Ca}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ рассмотрим расчеты структурных характеристик. Исходные данные [1]: $a = 7,147; b = 7,028; c = 6,406; \alpha = 98,38; \beta = 96,50; \gamma = 88,97$.

Объем элементарной ячейки в триклинной сингонии [5, 6]:

$$V = abc \cdot \varphi(\alpha, \beta, \gamma) = 7,147 \cdot 7,028 \cdot 6,406 \cdot 0,98299 = 316,2945, \quad (11)$$

где $\varphi(\alpha, \beta, \gamma) = (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$.

Параметр решетки квазикуба d , ур. (2):

$$d = \sqrt[3]{316,2945} = 6,81340.$$

Химия твёрдого тела

Структурная постоянная α , ур. (3):

$$\alpha = \alpha_{\text{тр}} \alpha_{\text{кк}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,5303301.$$

Межструктурное расстояние $\text{Ca}^{2+} - \text{VO}_3^-$, ур. (4):

$$r_p = 0,5303301 \cdot 6,81340 = 3,61335.$$

Эффективный радиус иона VO_3^- в составе пированадата кальция $\text{Ca}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$, ур. (5):

$$r(\text{VO}_3^-) = r_p - r(\text{Ca}^{2+}) = 3,61335 - 1,01202 = 2,60133.$$

Дебаевский радиус экранирования r_D , ур. (6):

$$r_D = 15,418081 \cdot 2 \cdot 0,637721 = 15,643368.$$

Здесь $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{CaF}_2) = 15,418081$ (независимо от того рассматриваем $\text{Ca}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ как флюорит или

антифлюорит); $f(z) = 1 + \sqrt{2 \cdot 1 - 1} = 2$; $f(c) = f_{\text{тр}} f_{\text{кк}} = \frac{9}{8} (\sqrt{2} - 1) \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 0,507306$.

Минимальный ионный радиус VO_3^- , ур. (7):

$$r^\circ(\text{VO}_3^-) = -\frac{1,01202 \cdot 15,643368}{2(3,61335 - 1,01202)} + \sqrt{9,259061 + 15,831401} = 1,96616.$$

Аналогичные расчеты проведены для пированадатов стронция и бария. Исходные характеристики и результаты расчетов приведены в табл. 5. Данные, представленные в колонке 8, хорошо согласуются между собой.

Обратным расчетом, опираясь на аналогию свойств одноподобных соединений, получены некоторые характеристики $\text{Ra}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (табл. 5).

Таблица 5

Структурные характеристики пированадатов (V) ЩЗМ $\text{Me}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$
(триклинная сингония)

$\text{Me}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	$a,$ $b,$ $c,$ [1]	$\alpha,$ $\beta,$ $\gamma,$ [1]	$V,$ ур. (9)	d ур. (2)	r_p ур. (4)	$r(\text{VO}_3^-),$ ур. (5)	$r^\circ(\text{VO}_3^-),$ ур. (7)
1	2	3	4	5	6	7	8
Ca 1,01202	7,147 7,028 6,406	98,38 96,50 88,97	316,2945	6,81340	3,61335	2,60133	1,96616
Sr 1,15779	7,109 7,059 6,641	99,47 93,77 90,89	328,0060	6,89648	3,65741	2,49962	1,96612
Ba 1,36361	7,320 7,307 6,7865	99,48 90,09 87,32	357,7895	7,09920	3,76492	2,40131	1,96614
Ra 1,38269	—	—	361,1556	7,12139	3,77669	2,39400	(1,96614)

Сравнение результатов (последние колонки табл. 1–5) свидетельствует, что минимальный радиус VO_3^- -иона в ванадатах (V) щелочных и щелочноземельных металлов $r^\circ(\text{VO}_3^-) = 1,96614_{(3)}$.

Проведенные расчеты, основанные на экспериментальных рентгеновских измерениях параметров решеток ванадатов щелочных и щелочноземельных металлов, позволяют утверждать, что во всех случаях анионной составляющей является VO_3^- . Это дает основание считать возможным использование подобного подхода для расчетов структурных характеристик соединений других поликислот (фосфаты, силикаты и т. п.)

Заключение

1. По уравнениям математических моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы структур в квазикубическую рассчитаны структурные характеристики (межструктурное расстояние, радиусы VO_3^- в составе всех соединений, минимальный радиус VO_3^-).

2. Предсказаны межструктурные расстояния, ионные радиусы VO_3^- , объемы элементарных ячеек метаванадата франция (орторомбическая сингония), орто- и пированадата радия (тетрагональная и триклинная сингонии).

3. Количественно доказано, что анионной структурной составляющей ванадатов любой сингонии является ион VO_3^- , имеющий минимальный радиус 1,96614₍₃₎.

4. Высказано предположение о возможности использования разработанной методики для расчета структурных характеристик соединений иных поликислот (фосфаты, силикаты и т. п.).

Литература

1. Слободин, Б.В. Ванадаты s-элементов / Б.В. Слободин. – Екатеринбург: ИХТТ, 2008. – 133 с.
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. Рябухин, А.Г. Структурные характеристики карбонатов двухзарядных катионов ЩЗМ и 3d-элементов (Mn-Zn) / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31(207). – С. 83–89.
4. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии: спр. пособие / С.С. Бацанов. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 239 с.
5. Матюшенко, Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений: справ. / Н.Н. Матюшенко. – М.: Металлургия, 1969. – 303 с.
6. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.

Поступила в редакцию 3 февраля 2011 г.

**STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF ALKALI
AND ALKALINE-EARTH METALS VANADATES (V)**

Based on the models for efficient ionic radii and transformations of crystalline structures into quasi-cubic ones, structural characteristics (interstructural distances, particle sizes) of alkali and alkaline-earth metals vanadates have been calculated. It has been shown that in all crystal singonies and structures the base unit is VO_3^- ion with minimum radius 1.96614₍₃₎.

Keywords: vanadates, structural characteristics, ionic radiuses.

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

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.ru