

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКСИДОВ ( $MeO_2$ ) $d$ -ЭЛЕМЕНТОВ 4–7 ГРУПП ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

**А.Г. Рябухин**

По уравнениям моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур из рентгеновских параметров тетрагональных решеток диоксидов  $MeO_2$  (Ti, Nb, Ta, Cr, Mn) рассчитаны их структурные характеристики (межструктурные расстояния  $Me-O$ , эффективные радиусы  $O^{2-}$  в составе диоксидов). Вычисленные радиусы  $Me^{4+}$  совпадают с полученными ранее из параметров решеток соединений кубической сингонии (галиды, карбиды, силициды).

*Ключевые слова:* диоксиды,  $d$ -элементы, структурные характеристики, ионные радиусы.

### Введение

С кислородом взаимодействуют практически все химические элементы, образуя оксиды. Горные породы и содержащиеся в них минералы в подавляющем большинстве представляют собой именно оксидные системы. Многие оксиды имеют самостоятельное применение, большинство из них – это промежуточные вещества в различных технологиях. Особый интерес представляют оксиды  $d$ -элементов и среди них диоксиды титана, ниобия, тантала, хрома и марганца.  $D$ -элементы – важнейшие легирующие компоненты сталей и разнообразных сплавов, в том числе и собственных. Кристаллохимические свойства оксидов в настоящее время изучены недостаточно.

### Результаты расчетов и их обсуждение

Диоксиды  $d$ -элементов ( $MeO_2$ ) кристаллизуются в двух сингониях: моноклинной (структура  $MoO_2$ ,  $P2_1/c-2$ ) и тетрагональной (структура  $TiO_2$  ( $SnO_2$ ),  $P4_2/mnm-2$ ).

Для расчетов структурных характеристик диоксидов используем уравнения математических моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [1, 2]. Подробно методика расчетов изложена в работе [3].

#### *Тетрагональная сингония*

В этой структуре кристаллизуются диоксиды Ti, Nb, Ta, Cr, Mn [4]. Радиусы ионов  $Me^{4+}$  определены из кубических структур [2].

Порядок расчетов рассмотрим на примере  $TiO_2$  (рутил), имеющего параметры решетки  $a = 4,5929$ ;  $c = 2,9593$ . Линейные размеры приведены в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

Объем элементарной кристаллической ячейки этой сингонии:

$$V = a^2c = 4,5929^2 \cdot 2,9593 = 62,4256. \quad (1)$$

Ребро квазикуба:

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{62,4256} = 3,96693. \quad (2)$$

Межъядерное расстояние  $Me^{4+}-O^{2-}$   $r_p$ :

$$r_p = \alpha d = 0,507306 \cdot 3,96693 = 2,01245, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – структурная постоянная, учитывающая характеристики тетрагональной  $\alpha_{тг}$  и квазикубической  $\alpha_{кк}$  структур:

$$\alpha = \alpha_{тг} \alpha_{кк} = \frac{\sqrt{6}}{2} (\sqrt{2} - 1) = 0,507306.$$

Дебаевский радиус экранирования  $r_D$ :

$$r_D = r_D^{\circ} f(z) f(c). \quad (4)$$

## Химия твёрдого тела

Основными фрагментами в структурных группах являются куб, октаэдр, тетраэдр. В качестве  $r_D^\circ$  в квазикубах выступают  $r_D^\circ(\text{CsCl})$ ,  $r_D^\circ(\text{NaCl})$ ,  $r_D^\circ(\text{ZnF}_{2(\text{сф})})$ ,  $r_D^\circ(\text{CaF}_2)$  и т. д. [1–3]. В рассматриваемом случае  $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{CaF}_2) = 15,418081$ .

Функция заряда  $f(z)$ :

$$f(z) = 1 + \sqrt{z_K z_A - 1} = 1 + \sqrt{4 \cdot 2 - 1} = 3,645751.$$

Функция структуры  $f(c)$  содержит постоянные величины, характеризующие исходную  $f_{\text{исх}}$  и конечную (после преобразования)  $f_{\text{кк}}$  структуры:

$$f(c) = f_{\text{тр}} f_{\text{кк}} = \frac{6}{1 + \sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1,902000.$$

После подстановки полученных величин в ур. (4), получим

$$r_D = 15,418081 \cdot 3,645751 \cdot 1,902000 = 106,91234.$$

Радиус катиона  $r(\text{Me}^{4+})$ :

$$r_K = \left[ \frac{1}{2} \left( r_p - r_A^\circ + (r_A^\circ)^2 r_D^{-1} \right) \right] + \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \left( r_p - r_A^\circ + (r_A^\circ)^2 r_D^{-1} \right) \right]^2 - r_p (r_A^\circ)^2 r_D^{-1}}. \quad (5)$$

Минимальный радиус иона кислорода согласно [2] составит  $r^\circ(\text{O}^{2-}) = 1,35806_{(1)}$ , тогда для иона титана в составе  $\text{TiO}_2$ :

$$r(\text{Ti}^{4+}) = \left[ \frac{1}{2} \left( 2,01245 - 1,35806 + \frac{1,844327}{106,91234} \right) \right] + \sqrt{0,1127754 - 0,0347161} = 0,61521.$$

Постоянство радиуса катиона (минимального радиуса аниона) является подтверждением адекватности расчетов экспериментальным рентгеновским данным. Результаты вычислений радиусов катионов металлов (титана, ниобия, тантала, хрома, марганца) и рентгеноструктурные данные по кристаллическим решеткам их диоксидов приведены в таблице. Полученные значения  $r(\text{Me}^{4+})$  хорошо согласуются с величинами, рассчитанными ранее [2].

### Структурные характеристики диоксидов $\text{MeO}_2$

$\text{MeO}_2$	$r(\text{Me}^{4+})$ , [2]	$a, c$ , [4]	$V$ , ур. (1)	$d$ , ур. (2)	$r_p$ , ур. (3)	$r(\text{Me}^{4+})$ , ур. (5)
1	2	3	4	5	6	7
$\text{TiO}_{2(\text{рутил})}$	0,61520 <sub>(1)</sub>	4,5929 2,9593	62,4256	3,96693	2,01245	0,61521
$\beta\text{-NbO}_2$	0,65886 <sub>(2)</sub>	4,7060 2,9925	66,2732	4,04681	2,05297	0,65836
$\text{TaO}_2$	0,68340 <sub>(3)</sub>	4,799 3,067	68,5887	4,09340	2,07661	0,68338
$\text{CrO}_2$	0,65669 <sub>(3)</sub>	4,420 2,968	66,1223	4,04373	2,05141	0,65671
$\beta\text{-MnO}_2$	0,61573 <sub>(2)</sub>	4,668 2,867	62,4726	3,96792	2,01295	0,61574

Таким образом, получены величины межструктурных расстояний  $r_p$ , связывающие структурные характеристики веществ и их термодинамические свойства.

#### Заключение

1. Рассчитаны структурные характеристики (межструктурные расстояния  $\text{Me}-\text{O}$ , радиусы  $\text{O}^{2-}$  в составе  $\text{MeO}_2$ ) по рентгеновским параметрам тетрагональных решеток диоксидов  $d$ -элементов ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ).

2. Вычисленные радиусы  $\text{Me}^{4+}$  совпадают в пределах доверительных интервалов с полученными ранее из параметров решеток кубических структур галидов, карбидов и силицидов этих металлов.

### 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. Груба, О.Н. Структурные фрагменты силикатов на основе *sp*-элементов / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – Вып. 4. – № 31(207). – 2010. – С. 90–96.
4. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 3–5. – 1992–1998.

*Поступила в редакцию 3 февраля 2011 г.*

## STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF d-ELEMENTS DIOXIDES ( $\text{MeO}_2$ ) BELONGING TO 4–7 GROUPS OF THE PERIODIC TABLE

According to the model equations for effective ionic radii and crystal structure metamorphosis the structural characteristics of  $\text{MeO}_2$  (Ti, Nb, Ta, Cr, Mn) dioxides tetragonal lattices have been calculated (Me–O interstructural distances,  $\text{O}^{2-}$  effective radii in dioxides), from the X-ray parameters. The calculated  $\text{Me}^{4+}$  radii agree with those obtained earlier from the lattice parameters of cubic singony compounds (halides, carbides, silicides).

*Keywords: dioxides, d-elements, structural characteristics, ionic radii.*

**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