

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАТИОНОВ (*sp* и *d*) И РАЗМЕРЫ АНИОНОВ КИСЛОРОДА В СЕСКВИОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

*А.Г. Рябухин*

Использование уравнений моделей ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в кубическую позволило на примере сесквиоксидов Al и Fe, кристаллизующихся в одинаковых пространственных группах ромбоэдрической и гексагональной сингониях, количественно показать различное влияние *sp*- и *d*-катионов на размер аниона.

*Ключевые слова:* сесквиоксиды, структурные характеристики, ионные радиусы.

### Введение

В основу математической модели метаморфозы кристаллических структур в квазикубические [1] положено равенство объемов элементарных ячеек веществ, кристаллизующихся в многообразных структурных группах различных сингоний, с ячейками квазикубов. Структурные характеристики квазикубов рассчитывались в соответствии с уравнениями хорошо согласующейся с рентгеноструктурными данными математической модели эффективных ионных радиусов.

В работе [1] количественно показано различие расчетов структурных характеристик на примерах карбонатов щелочноземельных металлов (электронное строение  $s^2p^6$ ) и  $3d$ -элементов (Mn, Fe, Co, Ni). В частности, принципиально различны дебаевские радиусы экранирования. Ранее [2] было показано различие в величинах энтальпий гидратации катионов с разным электронным строением ( $3d$ - и  $s^2p^6$ -катионы). Возникла необходимость рассмотреть расчеты структурных характеристик соединений *sp*- и *d*-элементов, кристаллизующихся в одинаковых пространственных группах.

### Методика расчетов

Для веществ аналогичного элементного состава ( $K_2A_3$  и т. п.), кристаллизующихся в одной пространственной группе, структурная постоянная  $\alpha$  одинакова [3]. В нашем случае:

– ромбоэдрическая (РЭ) группа

$$\alpha_{РЭ} = \frac{\sqrt{2}}{3} = 0,4714045; \quad (1)$$

– гексагональная (Г) группа

$$\alpha_{Г} = (\sqrt{2} - 1) = 0,4142136. \quad (2)$$

Для подавляющего большинства катионов и многих анионов рассчитаны радиусы и минимальные радиусы по рентгеновским данным веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии [3]. Ионные радиусы  $r(Al^{3+}) = 0,58917_{(3)}$ ,  $r(Fe^{3+}) = 0,72510_{(2)}$ ; минимальный радиус  $r^{\circ}(O^{2-}) = 1,35806_{(1)}$  [3].

Функция заряда [3]

$$f(z) = 1 + \sqrt{z_K z_A} - 1 = 1 + \sqrt{3 \cdot 2} - 1 = 3,236068. \quad (3)$$

Функция структуры  $f(c)$  (после метаморфозы) включает в себя постоянные величины, характеризующие исходную и конечную структуры, а так же учитывающие электронное строение частиц

$$f(c) = f_{исх} f_{кк}. \quad (4)$$

Дебаевский радиус экранирования  $r_D$  [1]

$$r_D = r_D^{\circ} f(z) f(c), \quad (5)$$

где  $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{CaF}_2) = 15,418081$  для  $R\bar{3}c-2$  и  $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{ZnS}_{\text{сф}}) = 17,581767$  для  $R\bar{3}c-6$  [3].

Объем элементарной ячейки  $V$  любой сингонии имеет строго геометрическое определение [4]:

– ромбоэдрическая

$$V_{\text{РЭ}} = a^3 \left(1 - 3\cos^2\alpha^\circ + 2\cos^2\alpha^\circ\right)^{1/2} = a^3 \varphi(\alpha^\circ); \quad (6)$$

– гексагональная

$$V_{\Gamma} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c. \quad (7)$$

Параметр квазикуба (длины ребра)

$$d = \sqrt[3]{V}. \quad (8)$$

Радиус любого катиона, постоянный во всех соединениях [3]

$$r_K = \left[ \frac{1}{2} \left( r_p - r_A^\circ + (r_A^\circ)^2 r_D^{-1} \right) \right] + \sqrt{ \left[ \frac{1}{2} \left( r_p - r_A^\circ + (r_A^\circ)^2 r_D^{-1} \right) \right]^2 - r_p (r_A^\circ)^2 r_D^{-1} }. \quad (9)$$

Минимальный радиус аниона [3]

$$r_A^\circ = -\frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} + \left[ \left( \frac{r_K r_D}{2(r_p - r_K)} \right)^2 + r_K r_D \right]^{1/2}. \quad (10)$$

Постоянство  $r_K$  и  $r_A^\circ$  подтверждает адекватность расчетов экспериментальным рентгеновским измерениям.

Одной из важных характеристик является радиус аниона в составе конкретного соединения  $r_A$  [3]

$$r_A = r_p - r_K; \quad (11)$$

$$r_A = \frac{r_K r_D r_A^\circ}{r_K r_D - (r_A^\circ)^2}. \quad (12)$$

Исходные данные и результаты некоторых необходимых промежуточных расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные и результаты промежуточных расчетов

Вещество, сингония [5]	$a, \alpha^\circ$ ( $a, c$ ) [5]	$V$ , ур. (6, 7)	$d$ , ур. (8)	$f(c)$ , ур. (4)
1	2	3	4	5
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ РЭ	5,1206 55,25	84,4554	4,38742	$(\sqrt{3}-1) \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = 0,672432$
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Г	4,759 6,495	127,2544	5,02988	$\frac{1}{2(\sqrt{2}-1)} \cdot \frac{1}{2} = 0,603553$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ РЭ	5,4206 55,2833	100,2807	4,64593	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,612372$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Г	5,0245 6,8671	150,1377	5,31492	$\frac{\sqrt{6}}{6} \cdot \frac{1+\sqrt{3}}{2} = 0,557678$

Из данных колонки 3 следует, что в гексагональной структуре (для  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) объемы элементарных ячеек в 1,5 раза больше, чем в ромбоэдрической. Качественно такая же картина наблюдается и у параметров  $d$  квазикубов, но с отношением 1,145 (колонка 4 табл. 1). В величинах функций структуры  $f(c)$  наблюдается обратная зависимость. Все это должно количественно отразиться на величинах межструктурных расстояний, на радиусах деформируемых катионов

## Химия твёрдого тела

кислорода. В модели ионных радиусов принято и количественно подтверждено, что радиусы катионов и минимальные радиусы анионов – величины постоянные, не зависящие от типа сингонии и пространственной группы. Именно эта независимость является свидетельством адекватности расчетов и экспериментов.

### Результаты расчетов и их обсуждение

Рассмотрим порядок расчета структурных характеристик на примерах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (РЭ,  $R3c-2$ ) и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Г,  $R\bar{3}c-6$ ).

*Ромбоэдрическая сингония* характеризуется параметром решетки  $a$  и ромбическим углом  $\alpha^\circ$ .

Для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5]  $a = 5,1206$ ;  $\alpha^\circ = 55,25$ .

1. Объем элементарной ячейки, ур. (6)

$$V_{\text{РЭ}} = a^3 \varphi(\alpha^\circ) = 84,4554.$$

2. Параметр решетки квазикуба  $d$ , ур. (8)

$$d = \sqrt[3]{84,4554} = 4,38742.$$

3. Межструктурное расстояние  $r_p$  [2].

$$r_p = \alpha d = 0,4714045 \cdot 4,38742 = 2,06825. \quad (13)$$

4. Функция структуры, ур. (4)

$$f(c) = f_{\text{РЭ}} f_{\text{кк}} = (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = 0,672432.$$

5. Дебаевский радиус экранирования, ур. (5)

$$r_D = r_D^\circ(\text{CaF}_2) f(z) f(c) = 15,418081 \cdot 3,236068 \cdot 0,672432 = 38,258552.$$

6. Радиус катиона (контроль на адекватность), ур. (9)

$$r(\text{Al}^{3+}) = \left[ \frac{1}{2} \left( 2,06825 - 1,35806 + \frac{1,844327}{38,258552} \right) \right] + \sqrt{0,143792 - 0,099704} = 0,58917.$$

Результат совпадает с полученным в ионной модели [3].

7. Минимальный радиус  $r^\circ(\text{O}^{2-})$  – вторая контрольная точка, ур. (10)

$$r^\circ(\text{O}^{2-}) = -\frac{0,58917 \cdot 38,258552}{2(2,06825 - 0,58917)} + \sqrt{58,062400 + 22,540791} = 1,35806.$$

Величина совпадает с полученной ранее из параметров решеток различных оксидов [3].

8. Радиус иона кислорода в составе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ур. (11, 12)

$$r(\text{O}^{2-}) = 2,06825 - 0,58917 = 1,47908;$$

$$r(\text{O}^{2-}) = \frac{22,540791 \cdot 1,35806}{22,540791 - 1,844327} = 1,47908.$$

*Гексагональная сингония* характеризуется двумя параметрами: длинами ребер основания  $a$  и высоты  $c$  шестигранной призмы. Для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [5]:  $a = 5,0245$ ,  $c = 6,8671$ .

1. Объем элементарной ячейки, ур. (7)

$$V_{\text{Г}} = \frac{\sqrt{3}}{2} 5,0245^2 \cdot 6,8671 = 150,1377.$$

2. Параметр решетки квазикуба  $d$ , ур. (8)

$$d = \sqrt[3]{150,1377} = 5,31492.$$

3. Межструктурное расстояние, ур. (13)

$$r_p = 0,4142136 \cdot 5,31492 = 2,20151.$$

4. Функция структуры, ур. (4)

$$f(c) = f_{\text{Г}} f_{\text{кк}} = \frac{\sqrt{6}}{6} \cdot \frac{1 + \sqrt{3}}{2} = 0,557678.$$

5. Дебаевский радиус экранирования, ур. (5)

$$r_D = r_D^\circ(\text{ZnS}_{\text{сф}}) f(z) f(c) = 17,581767 \cdot 3,236068 \cdot 0,557678 = 31,729534.$$

6. Радиус катиона  $\text{Fe}^{3+}$ , ур. (9)

$$r(\text{Fe}^{3+}) = \left[ \frac{1}{2} \left( 2,20151 - 1,35806 + \frac{1,844327}{31,729534} \right) \right] + \sqrt{0,203210 - 0,127966} = 0,72510.$$

Величина совпадает с известной [3].

7. Минимальный радиус  $r^\circ(\text{O}^{2-})$ , ур. (10)

$$r^\circ(\text{O}^{2-}) = -\frac{0,72510 \cdot 31,729534}{2(2,20151 - 0,72510)} + \sqrt{60,708464 + 23,007085} = 1,35806.$$

8. Радиус иона кислорода в составе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ур. (11, 12)

$$r(\text{O}^{2-}) = 2,20151 - 0,72510 = 1,47641;$$

$$r(\text{O}^{2-}) = \frac{23,007085 \cdot 1,35806}{23,007085 - 1,844327} = 1,47641.$$

Результаты вычислений структурных характеристик помещены в табл. 2.

Таблица 2

Структурные характеристики оксидов алюминия (III) и железа (III)

Вещество, сингония	$\alpha$ ур. (1, 2)	$r_p$ ур. (13)	$r_D$ ур. (5)	$r_K$ ур. (9)	$r^\circ(\text{O}^{2-})$ ур. (10)	$r(\text{O}^{2-})$ ур. (11, 12)
1	2	3	4	5	6	7
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ РЭ	0,4714045	2,06825	38,258552	0,58917	1,35806	1,47908
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Г	0,4142136	2,08344	34,339565	0,58917	1,35806	1,49427
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ РЭ	0,4714045	2,19011	34,841415	0,72510	1,35806	1,46501
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Г	0,4142136	2,20151	31,729534	0,72510	1,35806	1,47641

Из данных табл. 2 можно заключить следующее.

1. Межструктурные расстояния  $r_p$  (колонка 3) в гексагональных структурах больше, чем в ромбоэдрических. Такое же соотношение наблюдается между фазами оксидов данного металла.

2. Контрольные расчеты радиусов катионов (колонка 5) и минимального радиуса иона кислорода (колонка 6) подтверждают адекватность рассчитанных величин экспериментальным данным.

3. Полученные результаты позволяют утверждать, что радиусы ионов кислорода в составе рассмотренных оксидов отвечают реальности в соответствии с моделями ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубические.

4. В ромбической и гексагональной структурах радиус иона кислорода больше в оксидах алюминия, что указывает на неодинаковое влияние *sp*- и *d*-элементов на размер аниона.

### Заключение

1. На примере сесквиоксидов ( $\text{Me}_2\text{O}_3$ ) алюминия и железа, кристаллизующихся в одинаковых пространственных группах ромбоэдрической ( $R3c-2$ ) и гексагональной сингониях ( $R\bar{3}c-6$ ), показано различие дебаевских радиусов экранирования, структурных постоянных и, как следствие, различие радиусов кислородных анионов  $r(\text{O}^{2-})$  в составе этих оксидов.

2. Дебаевский радиус экранирования у иона  $\text{Fe}^{3+}$  в ромбоэдрической и гексагональной сингониях меньше, чем у  $\text{Al}^{3+}$ . Аналогичная картина наблюдается внутри оксидов:  $r_D(\beta\text{-Al}_2\text{O}_3) < r_D(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$  и  $r_D(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) < r_D(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ .

3. Электронное строение катионов необходимо учитывать при расчетах структурных характеристик даже у веществ, кристаллизующихся в одинаковой пространственной группе.

4. Метаморфоза кристаллических сингоний в квазикубические позволяет рассчитать реальные размеры межструктурных расстояний и отдельных частиц.

### 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. Энтальпия гидратации трехзарядных ионов  $3d$ -элементов и их координационные числа / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 3(20). – С. 20–22.

3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.

4. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.

5. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 1, 1988; Т. 2, 1990.

*Поступила в редакцию 3 февраля 2011 г.*

## ELECTRON PATTERN OF CATIONS (SP AND D) AND OXYGEN ANION SIZES IN ALUMINUM AND IRON SESQUIOXIDES

Application of model equations for ionic radii and metamorphosis of crystal structures into the cubic one has enabled to reveal different influence of *sp*- and *d*-cations upon the anion size in terms of quantity, by the example of Al and Fe sesquioxides crystallized in identical spatial groups of trigonal and hexagonal singonies.

*Keywords: sesquioxides, 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