

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТ-ИОНОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

На базе разработанных и проверенных на большом количестве кристаллических соединений математических моделей ионных радиусов и преобразования кристаллических сингоний в квазикубические рассчитаны структурные характеристики орто- и пирофосфатов.

Ключевые слова: фосфаты, структурные характеристики, ионные радиусы.

Введение

Неорганические и органические фосфаты играют важнейшую роль в животном и растительном мире. Неорганические фосфаты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в нефтедобыче и электротехнике, при производстве строительных материалов, лаков, красок и различных специальных покрытий, а также зубных паст и стоматологических цементов. Фосфаты применяются при получении различных видов стекла (в том числе и оптического) и фарфора. В тяжелой промышленности они используются в литейном производстве и металлообработке, а в легкой – при производстве текстиля и кожи. В химической фосфаты нашли самое широкое применение при изготовлении моющих и чистящих средств, реагентов для тушения пожаров, фотоматериалов, бумаги. В сельском хозяйстве фосфаты различных металлов используются для производства удобрений и кормов для животных.

Пятизарядные фосфор и ванадий обладают одинаковым электронным строением s^2p^6 . Это позволяет методику, изложенную в работе [1] на примерах ванадатов, использовать в расчетах структурных характеристик фосфатов. В расчетах все размеры приводятся в ангстремах (10^{-8} см).

Ортофосфаты щелочноземельных металлов $Me_3(PO_4)_2$

В работе [2] отмечается, что $Sr_3(PO_4)_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$ изоморфны $Sr_3(VO_4)_2$ и $Ba_3(VO_4)_2$. Это значит, что при расчетах структурных характеристик фосфатов можно использовать основные постоянные, полученные при анализе ванадатов. Такими величинами являются:

– структурная постоянная $\alpha = (\sqrt{2} - 1) \cdot 1$;

– дебаевский радиус экранирования наружной сферы $r_{Dн} = 32,426286$;

– частично компенсированный дебаевский радиус экранирования внутренней сферы $r_D = 48,443365$.

Рассмотрим расчет структурных характеристик ортофосфатов щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в ромбоэдрической (рэ) сингонии (пространственная группа $P\bar{3}m-3$), на примере $Sr_3(PO_4)_2$. Исходные данные (в гексагональной установке): $a = 5,379$, $c = 19,760$.

1. Объем элементарной ячейки в гексагональной сингонии

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} 5,379^2 \cdot 19,760 = 494,9475. \quad (1)$$

2. Длина ребра квазикуба

$$a_{кк} = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{494,9475} = 7,91018. \quad (2)$$

Краткие сообщения

3. Межструктурное расстояние Sr – PO₄

$$r_P = \alpha \cdot a_{\text{кк}} = (\sqrt{2} - 1) \cdot 7,91018 = 3,27650. \quad (3)$$

4. Радиус аниона в составе Sr₃(PO₄)₂ (радиус внутренней сферы r_{bc})

$$r_{bc} = r_P - r(\text{Sr}^{2+}) = 3,27650 - 1,15779 = 2,11871. \quad (4)$$

5. Минимальный радиус внутренней сферы:

$$r_{bc}^{\circ} = \left[-\frac{r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{DН}}{2 r_{bc}} \right] + \sqrt{\left[-\frac{r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{DН}}{2 r_{bc}} \right]^2 + r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{DН}} = -\frac{1,15779 \cdot 32,426286}{2 \cdot (3,27650 - 1,15779)} + \sqrt{78,496626 + 37,542830} = -8,85983 + 10,77216 = 1,91233. \quad (5)$$

По аналогии с ортованадатами – это размер структурного фрагмента PO₃⁻.

6. Радиус катиона-комплексобразователя P⁵⁺

$$r(\text{P}^{5+}) = \frac{1}{2} \left[r_{bc} - r^{\circ}(\text{O}^{2-}) + (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1} \right] + \sqrt{\left[r_{bc} - r^{\circ}(\text{O}^{2-}) + (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1} \right]^2 - r_{bc} (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1}} = \frac{1}{2} \left(2,11871 - 1,35806 + 1,844327 \cdot (48,443365)^{-1} \right) + \sqrt{0,0877172 - 0,0728058} = 0,29617 + 0,12211 = 0,41828. \quad (6)$$

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для остальных ортофосфатов.

Таблица 1

Структурные характеристики ортофосфатов щелочноземельных металлов Me₃(PO₄)₂

	Me ₃ (PO ₄) ₂ r(Me ²⁺), [3]	a, c, [2]	V, уп. (1)	a _{кк} уп. (2)	r _P уп. (3)	r _{bc} = r(PO ₃ ⁻) уп. (4)	r ^o (PO ₃ ⁻) уп. (5)	r(P ⁵⁺) уп. (6)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1,01202	5,320 18,187	445,7742	7,63903	3,16419	2,15217	1,91233	0,41828
2	Sr ₃ (PO ₄) ₂ 1,15779	5,379 19,760	494,9475	7,91018	3,27650	2,11871	1,91233	0,41828
3	Ba ₃ (PO ₄) ₂ 1,35105	5,623 20,874	571,5740	8,29897	3,43755	2,08650	1,91233	0,41828
4	Ra ₃ (PO ₄) ₂ 1,38269	отс.	585,3029	8,36489	3,46485	2,08216	1,91233	0,41828

Вычисленные из параметров решеток кальция, стронция и бария r^o(PO₃⁻) = 1,91233 (колонка 7) и r(P⁵⁺) = 0,41828 (колонка 8) совпадают, что подтверждает адекватность использованных моделей. Это позволило обратным расчетом предсказать параметры решетки ортофосфата радия (строка 4).

Пирофосфаты MeP₂O₇

Четырехзарядные катионы четвертой группы периодической системы Д.И. Менделеева (Ti, Zr, Hf и Si, Sn, Pb) образуют пирофосфаты состава MeP₂O₇, кристаллизующиеся в кубической сингонии (пространственная группа ZrP₂O₇, Pa3 – 4). Эти катионы обладают электронной структурой s²p⁶, что позволяет использовать методику расчета пированадатов.

Расчет структурных характеристик рассмотрим на примере TiP₂O₇, для которого a = 7,842.

1. Структурная постоянная

$$\alpha = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГТ}} = \frac{4}{7} \cdot \frac{2}{3} = 0,3809524. \quad (7)$$

2. Межструктурное расстояние

$$r_{\text{P}} = \alpha \cdot a = 0,3809524 \cdot 7,842 = 2,99314. \quad (8)$$

3. Радиус внутренней сферы

$$r_{\text{вс}} = r_{\text{P}} - r(\text{Ti}^{4+}) = 2,99314 - 0,61520 = 2,37794. \quad (9)$$

4. Дебаевский радиус экранирования наружной сферы

$$r_{\text{ДН}} = r_{\text{D}}^{\circ}(\text{CaF}_2, \text{сф}) \cdot f(z) \cdot f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 15,418081 \cdot \left(1 + \sqrt{4^2 - 1}\right) \cdot \frac{4}{7} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 30,357933. \quad (10)$$

5. Минимальный радиус внутренней сферы

$$r_{\text{вс}}^{\circ} = \left[-\frac{r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{\text{ДН}}}{2 r_{\text{вс}}} \right] + \sqrt{\left[-\frac{r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{\text{ДН}}}{2 r_{\text{вс}}} \right]^2 + r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{\text{ДН}}} = -\frac{0,61520 \cdot 30,357933}{2 \cdot 2,37794} + \sqrt{15,421097172 + 18,67620038} = -3,92697 + 5,83929 = 1,91232. \quad (11)$$

6. Полученная величина $r_{\text{вс}}^{\circ}$ практически совпадает с вычисленными из параметров решеток ортофосфатов щелочноземельных металлов. Это позволяет для расчета $r(\text{P}^{5+})$ использовать $r_{\text{D}} = 48,443365$.

$$r(\text{P}^{5+}) = \frac{1}{2}(1,91232 - 1,35806 + 0,038071818) + \sqrt{0,087714275 - 0,07280550} = 0,29617 + 0,12210 = 0,41827. \quad (12)$$

Результаты вычислений структурных характеристик остальных пирофосфатов помещены в табл. 2.

Таблица 2

Структурные характеристики пирофосфатов MeP_2O_7

	MeP_2O_7 $r(\text{Me}^{4+}), [3]$	$a,$ [4, 5]	$r_{\text{P}},$ ур. (8)	$r(\text{PO}_3^-),$ ур. (9)	$r^{\circ}(\text{PO}_3^-),$ ур. (11)	$r(\text{P}^{5+}),$ ур. (12)
	1	2	3	4	5	6
1	TiP_2O_7 0,61520	7,842	2,98749	2,37229	1,91232	0,41827
2	ZrP_2O_7 0,80150	8,012	3,05209	2,25059	1,91233	0,41828
3	HP_2O_7 0,97914	7,983	3,04119	2,26205	1,91232	0,41827
4	SiP_2O_7 0,68904	7,892	3,00648	2,31744	1,91230	0,41824
5	SnP_2O_7 0,73544	7,934	3,02239	2,28695	1,91233	0,41828
6	PbP_2O_7 0,77589	7,979	3,03967	2,26378	1,91232	0,41827

Колонки 5 и 6 указывают на хорошее внутреннее согласие величин.

Заключение

1. Равенство минимальных радиусов сложных анионов подтверждает предположение о том, что их элементарный анионный фрагмент имеет состав PO_3^- .

2. Вычисленные радиусы составили: $r^{\circ}(\text{PO}_3^-) = 1,91233_{(1)}$ и $r(\text{P}^{5+}) = 0,41828_{(1)}$.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Структурные характеристики ванадатов (V) щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 5. – № 12(229). – С. 70–77.
2. Слободин, Б.В. Ванадаты s-элементов / Б.В. Слободин. – Екатеринбург: ИХТТ, 2008. – 133 с.
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. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.
5. База данных ICSD.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: grox73@mail.ru

Германюк Нина Васильевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series “Chemistry”
2014, vol. 6, no. 1, pp. 45–48

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF INORGANIC PHOSPHATE IONS

O.N. Gruba, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, grox73@mail.ru

N.V. Germanyuk, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

A.G. Ryabukhin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

On the basis of mathematical models of ionic radii and crystalline-to-quasicubic symmetry transformation, developed and tested for a great number of crystalline compounds, the structural characteristics of ortho- and pyrophosphates have been calculated.

Keywords: phosphates, structural characteristics, ionic radii.

References

1. Rjabuhin A.G., Gruba O.N. *Strukturnye harakteristiki vanadatov (V) shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov* [Structural Features of Alkaline and Alkali-Earth Metals Vanadates (V)]. *Vestnik JuUrGU. Serija “Himija”* [Bulletin of the South Ural State University. Series “Chemistry”]. 2011, vol. 5, no. 12, pp. 70–77.
2. Slobodin B.V. *Vanadaty s-jelementov* [Vanadates of s-elements]. Yekaterinburg, Publishing of Institute of Chemistry of Firm Fuel, 2008, p. 133.
3. Rjabuhin A.G. *Jefferktivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratcii ionov: monografija* [Effective Ionic Radii. Enthalpy of the Crystal Lattice. Enthalpy of Hydration of Ions: Monograph]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2000. 115 p.
4. Nikol'skij N.B. *Spravochnik himika* [Directory of the Chemist]. Leningrad, Publishing “Chemistry”, 1971, vol. 1, p. 1071.
5. ICSD Database.

Поступила в редакцию 13 ноября 2013 г.