

# СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМАТОВ (VI) 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

С использованием параметров кристаллических решеток (ромбическая сингония) по уравнениям математических моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубические рассчитаны структурные характеристики кристаллических решеток хроматов (VI) 3d-элементов (V-Zn).

*Ключевые слова: кристаллохимия, хроматы, 3d-элементы.*

## Введение

В работе [1] показано, как с использованием уравнений модели эффективных ионных радиусов [2, 3], энтальпии кристаллической решетки [3], метаморфозы кристаллических структур в квазикубические [4] можно получить различные количественные характеристики веществ и их составляющих структурных фрагментов.

В качестве реперов (контрольных точек) чаще всего используются соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Ионы этих металлов обладают электронным строением  $s^2p^6$  со сферически симметричным электромагнитным полем и малыми зарядностями 1 и 2. Для многих их соединений известны рентгеноструктурные и термические характеристики, что позволяет проверить адекватность разрабатываемых моделей экспериментальными данными.

Полученные в [1] величины  $r^0(\text{CrO}_4^{2-})$ ,  $r(\text{Cr}-\text{O})$ ,  $r(\text{Cr}^{6+})$  позволяют провести расчеты аналогичных свойств хроматов (VI) 3d-элементов (V-Zn).

Во всех расчетах линейные размеры выражаются в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

## Результаты расчетов и их обсуждение

Методика расчетов структурных характеристик хроматов (VI) на примерах щелочных (структура ромбическая,  $\text{Rnm-4}$ ) и щелочноземельных металлов (структура тетрагональная,  $\text{I4/amd-4}$ ) подробно описана в [1].

Хроматы (VI) 3d-элементов кристаллизуются в ромбической сингонии (структура  $\text{VCrO}_4$ ,  $\text{Amam-4}$ ).

Преобразование ромбической структуры в квазикубическую:

Объем элементарной ячейки  $V$

$$V = a \cdot b \cdot c. \quad (1)$$

Параметр ячейки квазикуба:

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{a \cdot b \cdot c}. \quad (2)$$

Межструктурное расстояние

$$r_{p_1} = \alpha_1 d. \quad (3)$$

Структурная константа  $\alpha_1$  включает ромбическую и кубическую константы

$$\alpha_1 = \alpha_{1\text{ромб}} \alpha_{2\text{куб}} = \frac{7}{9} \cdot \frac{1}{2(\sqrt{2}-1)} = 0,938861. \quad (4)$$

Радиус иона  $\text{CrO}_4^{2-}$

$$r_{p_1} - r(\text{Me}^{2+}) = r(\text{CrO}_4^{2-}) = r^0(\text{CrO}_4^{2-}). \quad (5)$$

Расстояние  $r_{p_2}$  (Cr-O) рассчитывается по уравнению

$$r_{p_2} = \alpha_2 r_{p_1}. \quad (6)$$

Структурная константа  $\alpha_2$

$$\alpha_2 = \alpha_{2\text{ромб}} \alpha_{2\text{куб}} = (\sqrt{3}-1) \frac{1}{2} = 0,3660254. \quad (7)$$

# Химия конденсированного состояния

Для вычисления  $r(\text{Cr}^{6+})$  используем уравнение [2]:

$$r_K = 0,5 \left( r_{p_2} - r_{\text{O}_2^-} + (r_{\text{O}_2^-})^2 r_D^{-1} \right) + \sqrt{\left( 0,5 \left( r_{p_2} - r_{\text{O}_2^-} + (r_{\text{O}_2^-})^2 r_D^{-1} \right) \right)^2 - r_{p_2} (r_{\text{O}_2^-})^2 r_D^{-1}} \quad (8)$$

$r_{\text{O}_2^-} = 1,35806$  [1, 2]. Структура  $\text{CrO}_4^{2-}$  – тетраэдр, поэтому дебаевский радиус экранирования  $r_D$

включает  $r_{D \text{ ZnS}} = 17,581767$  и  $f = f_{\text{тетр}} f_{\text{куб}} = 4(\sqrt{3} - 1) \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 3,187824$ :  $r_D = r_{D \text{ ZnS}} \cdot f = 56,047578$ .

Результаты расчетов и исходные (справочные) данные приведены в таблице.

Структурные характеристики хроматов (VI) 3d-элементов

№ п/п	$\text{Me}^{2+}$ $r(\text{Me}^{2+})$ , [2]	a, b, c, [5]	V, уп. (1)	d, уп. (2)	$r_{p_1}$ , уп. (3)	$r(\text{CrO}_4^{2-})$ , уп. (5)	$r_{p_2}$ , уп. (6)	$r(\text{Cr}^{6+})$ , уп. (8)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	V 0,85321	5,545 8,393 6,377	296,7804	6,67030	6,26248	5,40927	1,97993	0,53240
2	Cr 0,82250	–	292,4363	6,63759	6,23177			
3	Mn 0,79650	–	288,7917	6,60990	6,20577			
4	Fe 0,75152	–	282,5497	6,56193	6,16079			
5	Co 0,73032	5,507 8,181 6,207	279,6425	6,53935	6,13953	5,40921	1,97991	0,53237
6	Ni 0,69603	5,486 8,200 6,113	274,9945	6,50291	6,10532	5,40929	1,97994	0,53241
7	Cu 0,74920	5,426 8,925 5,828	282,2328	6,55948	6,15843	5,40923	1,97992	0,53239
8	Zn 0,71476	5,505 8,383 6,014	277,5366	6,52289	6,12408	5,40932	1,97995	0,53243

В качестве примера рассмотрим расчет по параметрам решетки  $\text{NiCrO}_4$ .

По (1) рассчитаем объем квазикуба:

$$V = 5,486 \cdot 8,200 \cdot 6,113 = 274,9945.$$

Определим параметр квазикубической ячейки из (2):

$$d = \sqrt[3]{274,9945} = 6,50291.$$

Межструктурное расстояние  $\text{Me}-\text{CrO}_4$  по (3):

$$r_{p_1} = 0,938861 \cdot 6,50291 = 6,10532.$$

Радиус хромат-иона рассчитаем по (5):

$$r(\text{CrO}_4^{2-}) = r_{p_1} - r(\text{Me}^{2+}) = 6,10532 - 0,69603 = 5,40929.$$

По (6) найдем межструктурное расстояние в хромат-ионе:

$$r_{p_2} = 0,3660254 \cdot 6,10532 = 1,97994.$$

Радиус катиона  $r(\text{Cr}^{6+})$  после подстановки в уравнение (8) равен 0,53241.

Аналогичные расчеты проведены для других хроматов. Из данных (колонки 6-8) следует, что радиус хромат-иона  $r(\text{CrO}_4^{2-}) = 5,40926_{\pm 4}$ , межъядерное расстояние  $r_{p_2} = (\text{Cr}-\text{O}) = 1,97993_{\pm 2}$ , радиус шестизарядного иона хрома  $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,53240_{\pm 2}$ . Эти величины совпадают с полученными из параметров решеток хроматов (VI) щелочных и щелочноземельных металлов [1].

Исходя из проведенных 10 расчетов, получаем  $r(\text{CrO}_4^{2-}) = 5,40927_{\pm 4}$ ,  $r(\text{Cr}-\text{O}) = 1,97993_{\pm 2}$ ,  $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,53240_{\pm 2}$ .

На базе этих данных обратным расчетом получены межструктурные расстояния, объемы элементарных кристаллических решеток хроматов (VI) хрома, марганца, железа, для которых справочные величины отсутствуют.

### Заключение

1. На базе параметров решеток хроматов (VI) 3d-элементов (V, Co, Ni, Cu, Zn) по уравнениям моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубические получены согласующиеся между собой структурные характеристики этих хроматов.

2. Предсказаны структурные характеристики хроматов (VI) Cr, Mn, Fe.

3. Из параметров решеток хроматов (VI) щелочных (ромбическая сингония), щелочноземельных (тетрагональная сингония) и 3d-металлов рассчитаны: радиус хромат-иона  $r(\text{CrO}_4^{2-}) = 5,40926_{\pm 4}$ , межъядерное расстояние  $r(\text{Cr}-\text{O}) = 1,97993_{\pm 2}$ , радиус  $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,53240_{\pm 2}$ . Эти величины могут быть использованы как справочные.

### Литература

1. Рябухин, А.Г. Кристаллохимия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». - Вып. 1. - № 12(145). - 2009. - С. 53-60.

2. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. - 1996. - № 1-С. 33-38.

3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. - 115 с.

4. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - Вып. 9. - 2007. - С. 17-21.

5. Ормонт, Б.Ф. Структуры неорганических веществ / Б.Ф. Ормонт. - М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. - 968 с.

*Поступила в редакцию 29 января 2010г.*

## STRUCTURE FEATURES OF CHROMATES (VI) OF 3d-ELEMENTS

Using parameters of crystal lattices of chromates (rhombic singony) and mathematic model of effective ionic radii and metamorphoses of crystalline structures into quasicubic ones the structure features of crystal lattices of chromates (VI) of 3d-elements (V-Zn) are calculation.

*Keywords: crystal chemistry, chromates, 3d-elements.*

**Gruba Oksana Nikolaevna** - PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Груба Оксана Николаевна** - кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Ryabukhin Aleksandr Grigorevich** - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Рябухин Александр Григорьевич** - доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: [grox73@mail.ru](mailto:grox73@mail.ru)