

АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

А.Г. Рябухин

На примерах сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов показаны возможности комплексного использования математических моделей эффективных ионных радиусов, энтальпии кристаллической решетки и квазикубической сингонии для получения согласующихся с экспериментальными данными структурных и термодимических характеристик молекул и их компонентов. По данным для девяти сульфатов рассчитана $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 982,65 \pm 1,26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ключевые слова: кристаллохимия, сульфаты.

Введение

Кристаллохимия (структурная химия) *a priori* базировалась и продолжает базироваться на типах химических связей - «ионной, гомеопольярной, металлической и ван-дер-ваальсовой» [1-3], то есть на «углубленном изучении зависимостей кристаллической структуры от типа химической связи» [1]. Однако, деление связей на типы является условным, хотя и принятым.

Существование атомов, простых и сложных ионов и других частиц установлено экспериментально, как и существование атомных ядер, электронов и так далее. Взаимодействие между частицами, приводящее к образованию новых субстанций, является электромагнитным. Это взаимодействие приводит к образованию химической связи и количественно определяется изменением энтальпии процесса. В любом случае, присутствует и является определяющей - электростатика. В соответствии с уравнением Кулона решающая роль (при прочих равных условиях) принадлежит расстоянию, в частности, межструктурному. Таким образом, снова возникает проблема ионных радиусов.

В кристаллохимии, металловедении, металлургии используют ионные радиусы по Гольдшмитцу, Полингу, Шеннону и др. При этом за якобы экспериментально определенный радиус иона кислорода в различных системах (их 11), принят $r(\text{O}^{2-}) = (1,32 \dots 1,46) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ как основа для круговых расчетов радиусов других ионов. Произвольность выбора очевидна, тем более, что Вазашерна оценил ионные радиусы O^{2-} , F^- и др. рефрактометрией водных растворов. Их же используют как кристаллографические. Принято считать, что все ионы недеформируемые и сумма радиусов противоположных (по знакам зарядов) дает межструктурное расстояние (прямая аддитивность). В таблицах систем ионных радиусов их размеры приводят с точностью до второго знака после запятой (параметры решеток большого числа веществ рентгенографически определены с точностью до пятого знака, то есть в 10^3 раз точнее), что само указывает на невозможность использования этих радиусов даже для полуколичественных расчетов. Они только указывают на тенденции. О точности таких расчетов говорит один их апологетов «классической» кристаллохимии С.С. Бацанов [3]: «... в любой системе... колебания ионных радиусов составляют $\pm 0,05 \text{ \AA}$, что и есть обычная точность вычислений межатомных расстояний». Такие большие отклонения ведут, например, при расчетах «энергии кристаллической решетки» [3, с. 48] к отклонениям $\pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ даже для галидов щелочных металлов, что выходит далеко за пределы экспериментальных данных.

В 1996 г. мной опубликованы работы [4, 5], позволившие решить проблему ионных радиусов без использования, принятых за экспериментальные, радиусов каких-либо ионов и прямой аддитивности. В 2000 г. концепция была развита применительно к сложным ионам и их фрагментам для веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии [6]. Здесь же была представлена математическая модель расчета энтальпии кристаллической решетки (кубическая сингония). Результаты расчетов согласуются с экспериментальными термодимическими свойствами веществ и их компонентов. В 2007 г. была закончена работа над созданием математической модели преобразования любой сингонии в квазикубическую [7]. Этим завершается один из аспектов современной кристаллохимии.

Рассмотрим возможности этих трех моделей на примерах сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов. В представленных расчетах расстояние выражается в ангстремах (10^{-8} см), энтальпия - в кДж*моль⁻¹.

Результаты расчетов и их обсуждение

Кристаллография

Структурные характеристики

Сульфаты щелочных металлов

Сульфаты K, Rb, Cs и Fr кристаллизуются в ромбической сингонии (структура K_2SO_4 , R_hm-4). В табл. 1 приведены исходные (справочные) данные и результаты расчетов структурных величин.

Таблица 1

Структурные характеристики сульфатов щелочных металлов

№ п/п	Me, r_{Me^+} , [6]	a, b, c, [8]	V, ур. (1); d, ур. (2)	r_{p_1} , ур. (3)	r_{p_2} , ур. (6)	r_{p_3} , ур. (8)	$r(S^{6+})$, ур. (9)
	1	2	3	4	5	6	7
1	K 1,33053	5,733 10,014 7,422	426,09896 7,52494	3,66569	2,33516	1,75137	0,31004
2	Rb 1,48148	5,949 10,391 7,780	480,92894 7,834478	3,81663	2,33515	1,75136	0,31003
3	Cs 1,68161	6,244 10,920 8,222	560,61272 8,24558	4,01674	2,33513	1,75135	0,31001
4	Fr 1,71431		574,4241 8,31274	4,04946			

Рассмотрим методику расчетов структурных характеристик на примере Rb_2SO_4 .

Объем элементарной ячейки ромбической сингонии [9, 10]:

$$V = a \cdot b \cdot c = 5,949 \cdot 10,391 \cdot 7,780 = 480,92894. \quad (1)$$

Параметр квазикуба [7]:

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{480,92894} = 7,834478. \quad (2)$$

Межструктурное расстояние (в рассматриваемом случае – $Rb^+ - SO_4^{2-}$) по определению [6]:

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

Объемная структурная постоянная [7]:

$$\alpha_1 = \alpha_{1\text{ромб}} \cdot \frac{\alpha_{\text{ГЦК}}}{\alpha_{\text{ОЦК}}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = 0,487139. \quad (4)$$

Отсюда $r_{p_1} = 0,487139 \cdot 7,834478 = 3,81663$. Величина r_{p_1} играет решающую роль в модели энтальпии кристаллической решетки [7].

В модели эффективных ионных радиусов [6]:

$$r_A = r_{p_1} - r_K; \quad (5)$$

$$r(SO_4^{2-}) = r_{p_2} = r_{p_1} - r_K = 3,81663 - 1,48148 = 2,33515. \quad (6)$$

Самостоятельный фрагмент SO_4^{2-} имеет тетраэдрическое строение, расстояние $r(S-O) = r_{p_3} = \alpha_2 \cdot r_{p_2}$. Структурная константа α_2

$$\alpha_2 = \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \sqrt{2} = \frac{3}{4} = 0,75. \quad (7)$$

Тогда,

$$r_{p_3} = 0,75 \cdot 2,33515 = 1,75136. \quad (8)$$

Полученные данные позволяют рассчитать радиус $r(S^{6+})$. Минимальный радиус аниона кислорода $r^\circ(O^{2-}) = 1,35806$ [6], дебаевский радиус экранирования $r_D = r_{D \text{ ZnS}} \cdot f = 17,581767 \cdot 4 \cdot 2 \cdot (\sqrt{3} - 1) = 102,965974$ [6].

$$r(S^{6+}) = \left[\frac{r_{p_3} - r^\circ(O^{2-}) + (r^\circ(O^{2-}))^2 r_D^{-1}}{2} \right] + \sqrt{\left(\frac{r_{p_3} - r^\circ(O^{2-}) + (r^\circ(O^{2-}))^2 r_D^{-1}}{2} \right)^2 - r_{p_3} (r^\circ(O^{2-}))^2 r_D^{-1}} =$$

$$= \frac{1,75136 - 1,35806 + 0,017912}{2} + \sqrt{0,205606^2 - 1,75136 \cdot 0,017912} = 0,31003. \quad (9)$$

Аналогичные расчеты проведены для остальных сульфатов и помещены в строках 1–3, колонки 5–7. Согласие результатов внутри колонок хорошее. Постоянство величины r_{p_2} позволяет вычислить r_{p_1} , d и V , как это показано для Fr_2SO_4 (строка 4).

Исходя из модели эффективных ионных радиусов [6] в любых сульфатах $r_{p_2} = 2,33515$, $r_{p_3} = 1,75135$ и $r(S^{6+}) = 0,31003$ должны быть равными этим величинам или близкими к ним.

Сульфаты щелочно-земельных металлов

Сульфаты Ca, Sr, Ba и Ra тоже кристаллизуются в ромбической сингонии, но в другой структуре (структура $BaSO_4$, Pbnm-4). Исходные (справочные) величины и результаты вычислений приведены в табл. 2. Методика расчетов аналогичная, но структурные константы (коэффициенты) другие. В качестве примера рассмотрим $SrSO_4$.

Таблица 2
Структурные характеристики сульфатов щелочно-земельных металлов

№ п/п	Me, $r_{Me^{2+}}$, [6]	a, b, c, [8]	V, ур. (1); d, ур. (2)	r_{p_1} , ур. (3)	r_{p_2} , ур. (14)	r_{p_3} , ур. (16)	$r(S^{6+})$, ур. (9)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca 1,01202		282,34302 6,56033	4,99835	3,98633		
2	Sr 1,15779	5,393 8,336 6,846	307,76910 6,75163	5,14410	3,98631	1,75135	0,31001
3	Ba 1,35105	5,443 8,851 7,136	343,78389 7,00533	5,33740	3,98635	1,75137	0,31004
4	Ra 1,38263		349,91974 7,04676	5,36896	3,98633		

Объем элементарной ячейки $SrSO_4$

$$V = a \cdot b \cdot c = 5,393 \cdot 8,336 \cdot 6,846 = 307,76910. \quad (10)$$

Параметр квазикубической решетки

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{307,76910} = 6,75163. \quad (11)$$

Объемная структурная константа α_1

$$\alpha_1 = \alpha_{\text{ромб}} \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{4}{7} \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,761905. \quad (12)$$

Межструктурное расстояние ($\text{Sr}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$)

$$r_{p1} = \alpha_1 d = 0,761905 \cdot 6,75163 = 5,14410. \quad (13)$$

Радиус аниона SO_4^{2-}

$$r_{p2} = r_{p1} - r_K = 5,14410 - 1,15779 = 3,98631. \quad (14)$$

Объемная структурная константа α_2

$$\alpha_2 = \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{3}{2} (\sqrt{2} - 1) \sqrt{2} = 0,439340. \quad (15)$$

Межструктурное расстояние (S–O)

$$r_{p3} = \alpha_2 \cdot r_{p2} = 0,439340 \cdot 3,98631 = 1,75134. \quad (16)$$

По уравнению (9) находим радиус катиона серы (VI) в составе сульфат-иона $r(\text{S}^{6+}) = 0,31003$.

Такие же расчеты проведены для других сульфатов. Постоянство величин внутри колонок 5–8 позволяет рассчитать r_{p1} , d и V сульфатов кальция и радия (колонки 3 и 4).

Из сравнения результатов расчетов в табл. 1 и 2 видно, что $r(\text{SO}_4^{2-}) = 2,33515$ (2), $r(\text{S}^{6+} - \text{O}^{2-}) = 1,75136$ (1), $r(\text{S}^{6+}) = 0,31003$ (2). Эти константы должны входить в расчетные уравнения для любых сульфатов, независимо от их состава и структур, что позволяет производить расчеты предсказательного характера.

Термохимические расчеты

В основе модели расчета энтальпии разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{\text{кр}}$ лежит уравнение [6, 7]:

$$\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 114,174 z_K^2 z_a^2 f_1 + \frac{103,7074 A_M z_K z_a K}{r_p} f_2. \quad (17)$$

По определению энтальпии кристаллической решетки

$$\Delta H_{\text{кр}}(\text{K}_y \text{A}_z) = y \Delta_f H^\circ(\text{K}^{+z}, r) + z \Delta_f H^\circ(\text{A}^{y-}, r) - \Delta_f H^\circ(\text{K}_y \text{A}_z, \kappa). \quad (18)$$

Исторически сложилось, что по уравнению (18) рассчитывается «энтальпия кристаллической решетки». Фактически – это энтальпия разрушения кристаллической решетки (или образования – с обратным знаком). Обычно одно из слагаемых неизвестно, тем более, если вещество содержит сложные структурные частицы (катионы, анионы). В нашем случае – это тетраэдрические сульфат-ионы.

Сульфаты щелочных металлов

Константы f_1 и f_2 «хранят память» исходной структуры (ромбическая, K_2SO_4) и квазикубической, то есть являются комбинацией их характеристик [7]:

$$f_1 = \alpha_{\text{ромб}} \alpha_{\text{куб}} = 2\sqrt{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,44949;$$

$$f_2 = \frac{\alpha_{\text{ОЦК}}}{\alpha_{\text{ГЦК}}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 1,088662.$$

После подстановки констант для энтальпии нулевого уровня, получим:

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 2^2 \cdot 2,44949 = 2237,344.$$

Энтальпия взаимодействия ($A_M = A_M(\text{ZnS}, \text{сф}) = 1,63806$):

$$\Delta H_{\text{вз}} = \frac{1}{r_p} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 1,0886621) = \frac{4438,5784}{r_p}.$$

Окончательно уравнение (17) принимает аналитическую форму:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 2237,344 + \frac{4438,5784}{r_p}. \quad (19)$$

Результаты расчетов по уравнениям (18, 19) и исходные (справочные) данные представлены в табл. 3.

Химия конденсированного состояния

В колонках 5 и 6 табл. 3 приведены впервые вычисленные величины энтальпий разрушения кристаллических решеток и энтальпий межструктурных взаимодействий сульфатов щелочных металлов.

Полученные значения стандартной энтальпии образования газообразного сульфат-иона по данным для четырех сульфатов (колонка 7) хорошо согласуются между собой $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 982,809 \pm 0,668$. Это подтверждает корректность расчетов по моделям энтальпии кристаллической решетки, ионных радиусов и метаморфозы сингоний в квазикубическую.

Таблица 3

Термические характеристики сульфатов щелочных металлов

№ п/п	Me	r_{p1} , (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г})$, [10]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SO}_{4,\text{к}})$, [10]	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (19)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (19)	$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г})$, ур. (18)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Na	3,28395	609,542	1 387,9	1 351,597	3 588,941	981,957
2	K	3,66569	514,007	1 437,7	1 210,844	3 448,188	982,474
3	Rb	3,81663	490,129	1 435,9	1 162,957	3 400,301	984,143
4	Cs	4,01674	458,402	1 442,9	1 105,020	3 342,364	982,660
5	Fr	4,04946	455,235	1 440,2	1 096,091	3 333,720	982,765

Впервые предсказаны данные для сульфата франция.

Сульфаты щелочно-земельных металлов

Сульфаты щелочно-земельных металлов также кристаллизуются в ромбической сингонии, но в отличие сульфатов щелочных металлов в структуре BaSO_4 . Поэтому структурные коэффициенты f_1 и f_2 в уравнении (17) будут другими:

$$f_1 = \alpha_{\text{ромб}} \cdot \frac{\alpha_{\text{ОЦК}}}{\alpha_{\text{ГЦК}}} = \frac{4}{7} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 0,622093;$$

$$f_2 = \alpha_{\text{ромб}} \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{8}{3} \cdot \sqrt{3} = 4,618802.$$

В аналитической форме уравнение (17) принимает вид:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 114,174 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot 0,622093 + \frac{1}{r_{\text{p}}} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 4,618802);$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 568,214 + \frac{18831,293}{r_{\text{p}}}. \quad (20)$$

Справочные данные и результаты расчетов по уравнению (20) приведены в табл. 4. Впервые вычислены энтальпии кристаллических решеток и энтальпии межструктурных взаимодействий сульфатов щелочно-земельных металлов (колонки 5 и 6).

Таблица 4

Термические характеристики хроматов щелочно-земельных металлов

№ п/п	Me	r_{p1} , (табл. 2)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [11]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeSO}_{4,\text{к}})$, [11, 12]	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (20)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (20)	$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г})$, ур. (18)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca	4,99835	1 919,167± ±0,837	1 436,283±0,837	3 767,502	4 335,716	980,265
2	Sr	5,14410	1 789,625± ±2,092	1 458,961±1,381	3 660,756	4 228,969	980,383
3	Ba	5,33740	1 653,140± ±2,929	1 459,0	3 528,177	4 096,391	984,757
4	Ra	5,36897	1 621,023± ±8,368	1 474,9	3 507,431	4 075,675	979,722

Из данных (колонка 7) следует хорошее соответствие величин стандартной энтальпии образования сульфат-иона в газообразном состоянии $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 981,351 \pm 1,820$. В этом случае можно констатировать согласие расчетов по уравнению (20) с имеющимися экспериментальными данными для ионов и сульфатов щелочноземельных металлов. Из семи проведенных вычислений следует, что $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 982,184 \pm 1,162$.

Анализ данных табл. 3 и 4 показал, что о прочности межструктурных связей в веществах, содержащих сложные компоненты и кристаллизующихся в одинаковой структуре, необходимо судить из сравнения величин энтальпий взаимодействия кристаллических решеток.

Заключение

1. Показано на примерах сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов, кристаллизующихся в ромбической сингонии, но разных структурах, что расчеты по разработанным математическим моделям ионных радиусов, энтальпии кристаллической решетки и метаморфозы различных структур в квазикубическую адекватны экспериментальным данным.

2. Впервые получены численные значения энтальпии кристаллических решеток, энтальпии межструктурного взаимодействия девяти сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, K, Rb, Cs, Fr и Ca, Sr, Ba, Ra).

3. Разработанные методики обладают предсказательностью и позволяют рассчитывать энтальпии образования сложных структурных единиц вещества. Это показано на примере сульфат-иона: $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 981,184 \pm 1,162$.

Литература

1. Эванс, Р.К. Введение в кристаллохимию / Р.К. Эванс. - М.-Л: Госхимиздат, 1948. - 367 с.
2. Кребс, Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс. - М.: Мир, 1971. - 304 с.
3. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии / С. С. Бацанов. - М.: Изд. Стандартов, 1986. - 239 с.
4. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ-ЧНЦ УрО РАН. - 1996. - № 1. - С. 33-38.
5. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А.Г. Рябухин // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ-ЧНЦ УрО РАН. - 1996. - № 1. - С. 39-41.
6. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А.Г. Рябухин. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. - 115 с.
7. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин. - Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия». - Вып. 9. - 2007. - С. 17-21.
8. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. Я.С. Уманского. - М.: ГИФМЛ, 1961. - 863 с.
9. Матюшенко, Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений / Н.Н. Матюшенко. - М.: Metallurgia, 1969. - 303 с.
10. Термодинамические константы веществ: справочник: в 10 ч. / под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР. - ВИНТИ. - 1979. - Ч. IX. - 379 с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. - М.: Наука. - 1982. - Т. IV, кн. 2. - 557 с.
12. Химическая энциклопедия. - М.: СЭ - БРЭ. - Т. 4. - 1995. - 693 с.

Поступила в редакцию 26 мая 2009 г.

ASPECTS OF THE MODERN CRYSTAL CHEMISTRY

On instances of sulphates alkaline and earth metals opportunities complex use of mathematical models efficient ionic radii are shown, to an enthalpy of a crystal lattice and quasicubic cell parameter for deriving structural with experimental data structural and thermochemical performances of molecules and their builders. On the data for nine sulphates it is designed $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, r) = 982,65 \pm 1,26 \text{ kJ/mol}$.

Keywords: crystal chemistry, sulphate.

Ryubukhin 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