# Химия конденсированного состояния

УДК 669.046+536.7

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ ХРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.Г. Рябухин, О.Н. Груба*

**В работе предложены методики расчета кристаллографических характеристик однотипных соединений, кристаллизующихся в одинаковой структуре. Возможности методики проиллюстрированы на примерах хромитов (VI) щелочных и щелочноземельных металлов, получены неизвестные ранее кристаллохимические и термохимические характеристики франция, радия и их хроматов, согласованные с экспериментальными данными по щелочным и щелочноземельным металлам.**

*Ключевые слова: кристаллохимия, хроматы, энтальпия кристаллической решетки.*

## Введение

Кристаллохимия должна объединять такие отрасли наук как строение кристаллов и химическая термодинамика.

Если мы принимаем планетарную модель строения атома: в центре - положительно заряженное ядро и распределенные вокруг отрицательно заряженные электроны, то мы обязаны признать электромагнитное взаимодействие между всеми частицами, составляющими атом. Таким образом - это взаимодействие в поле сил, которое подчиняется статистике Больцмана. Оно определяется изменением энтальпии, и значит, математически описывается уравнением Кулона. В связи с этим центральными понятиями в кристаллохимии являются расстояние (размер простых и сложных частиц) и энтальпия взаимодействия (энтальпия образования, энтальпия кристаллической решетки и т.д.). К сожалению, единство между ними (по разным причинам) отсутствует. Прежде всего - это использование произвольных размеров ионов, их постоянство и использование прямой аддитивности для расчета межчастичных расстояний. Рассчитанные таким образом величины не согласуются с экспериментальными измерениями параметров кристаллических структур.

После создания математических моделей расчетов эффективных ионных радиусов, энтальпии кристаллических решеток и метаморфозы структур всех сингоний в квазикубическую появилась возможность преобразования кристаллохимии и приведения к согласию с кристаллографическими и термохимическими экспериментальными данными [1-3]. Необходимость и актуальность количественного подхода к кристаллохимии очевидны.

Рассмотрим возможности использования разработанных моделей на примерах хроматов щелочных и щелочноземельных металлов. Эти соединения играют большую роль в препаративной и аналитической химии, в электрохимии и, конечно, в кристаллохимии.

В расчетах расстояние выражается в ангстремах ($10^{-8}$ см), энтальпия - в кДж-моль$^{-1}$.

## Результаты расчетов и их обсуждение

*Кристаллография*

Наиболее вероятной пространственной структурой хромат-иона $CrO_4^{2-}$ должен быть тетраэдр. Хроматы щелочных и щелочноземельных металлов кристаллизуются в ромбической (Pnam-4), тетрагональной (I4/amd-4), моноклинной ($P2_1/c^2$-4) сингониях.

В табл. 1 приведены справочные данные и результаты расчетов структурных характеристик хроматов щелочных металлов.

В основе кристаллографических расчетов лежат уравнения модели ионных радиусов и метаморфозы структур в квазикубическую. Очень важными являются следующие положения теории ионных радиусов: радиусы катионов и минимальные радиусы анионов являются константами, но анионы деформируются, увеличиваясь в зависимости от условий. Степень деформации определя-

ется зарядностью катионов, дебаевским радиусом экранирования, то есть взаимодействием всех частиц в моль вещества.

Методику расчетов кристаллических характеристик хроматов щелочных металлов рассмотрим на примере $K_2CrO_4$ (структура $K_2CrO_4$, Pnam-4).

Таблица 1

**Структурные характеристики хроматов (VI) щелочных металлов**

| $Me^+$ $r(Me^+)$ [2] | a, b, c [4–6] | V | d | $r_{p_1}$ | $r_A$ | $r_A^\circ = r_{p_2}$ | $r(Cr^{6+})$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Na 0,94880 | 9,249 7,215 5,930 | 395,7185 | 7,34168 | 6,35808 | 5,40928 | 1,97993 | 0,53240 |
| K 1,33053 | 10,421 7,625 5,932 | 471,3578 | 7,78246 | 6,73981 | 5,40928 | 1,97993 | 0,53240 |
| Rb 1,48148 | – | 503,7427 | 7,95676 | 6,89076 | – | – | – |
| Cs 1,68161 | 10,158 8,038 6,723 | 548,9330 | 8,18791 | 7,09094 | 5,40933 | 1,97995 | 0,53243 |
| Fr 1,71438 | – | 556,5664 | 8,22569 | 7,12366 | – | – | – |

Объем элементарной ячейки ромбической сингонии $V = a \cdot b \cdot c$. Параметр квазикубической решетки $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{10{,}421 \cdot 7{,}625 \cdot 5{,}932} = \sqrt[3]{471{,}3575} = 7{,}78246$.

Межструктурное расстояние ($K^+$–$Cr^{6+}$) $r_{p_1} = \alpha_1 d$.

Ион $Cr^{6+}$ находится в центре тетраэдра, в вершинах которого располагается ион $O^{2-}$.

Структурная константа $\alpha_1 = \alpha_{1\text{ромб}}\,\alpha_{1\text{куб}} = \frac{\sqrt{6}}{2}\frac{\sqrt{2}}{2} = 0{,}8660254$.

$$r_{p_1} = 0{,}8660254 \cdot 7{,}78246 = 6{,}73981.$$

$$r_{p_1} = r_K + r_A,$$

где $r_A$ – радиус аниона $CrO_4^{2-}$.

$r_A = 6{,}73981 - 1{,}33053 = 5{,}40928$. Полученная величина (по определению [1, 2]) – постоянна в любом хромате, содержащем $CrO_4^{2-}$. Это позволяет рассчитать $r_{p_1}$, d и V любого хромата $Me_2CrO_4$, если он кристаллизуется в рассмотренной структуре.

Расстояние $r_{p_2}$ (Cr–O) рассчитывается по уравнению $r_{p_2} = \alpha_2 r_A$; структурная константа $\alpha_2 = \alpha_{2\text{тетр}}\,\alpha_{2\text{куб}} = \frac{\sqrt{8}\left(\sqrt{3}-1\right)}{4}\frac{\sqrt{2}}{2} = 0{,}3660254$. Тогда, $r_{p_2} = 0{,}3660254 \cdot 5{,}40928 = 1{,}97993$. Эта величина также остается постоянной в ионах $CrO_4^{2-}$.

Так как $CrO_4^{2-}$ имеет тетраэдрическое строение, то в основе дебаевского радиуса экранирования $r_D$ лежит $r_D$ (ZnS, сфалерит) $= 17{,}581767 \cdot 10^{-8}$ см и структурные коэффициенты [3]

$$f_{\text{тетр}} = 4\left(\sqrt{3}-1\right)\frac{8}{3\sqrt{3}} \text{ и } f_{\text{куб}} = \frac{\sqrt{2}}{2}.$$

$$r_D = 17{,}581767 \cdot 4{,}508264 \cdot 0{,}707107 = 56{,}04760.$$

Радиус $Cr^{6+}$ можно вычислить по уравнению [2]:

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

$$= \frac{1{,}97993 - 1{,}35806 + \frac{1{,}844327}{56{,}0476}}{2} + \sqrt{0{,}1071830 - 0{,}0651524} = 0{,}53240.$$

Аналогичные расчеты проведены для хроматов натрия, рубидия, цезия и франция (табл. 1). Реальный радиус иона кислорода $O^{2-}$ в составе аниона $CrO_4^{2-}$ может быть оценен двумя путями [2].

$$r_{p_2} = r_K + r_A.$$

$$r(O^{2-}) = 1{,}97993 - 0{,}53240 = 1{,}44753.$$

$$r\left(O^{2-}\right) = r_A = \frac{r_K\, r_D\, r_A^\circ}{r_K\, r_D - \left(r_A^\circ\right)^2} = \frac{0{,}53240 \cdot 56{,}0476 \cdot 1{,}35806}{0{,}53240 \cdot 56{,}0476 - 1{,}844327} = 1{,}44753.$$

Результаты расчетов согласуются, значит, в этом случае радиус иона $O^{2-}$ увеличивается на 1,44753 – 1,35806 = 0,08947 или 1,06588 раз.

Расчет кристаллических характеристик хроматов щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (структура $ZnSO_4$, I4/amd-4), рассмотрим на примере $CaCrO_4$. В табл. 2 приведены справочные данные и результаты расчетов по разработанным методикам.

**Таблица 2**

**Структурные характеристики хроматов (VI) щелочноземельных металлов**

| $Me^{2+}$ $r(Me^{2+})$ [2] | a, c [4–6] | V | d | $r_{p_1}$ | $r_A$ | $r_A^\circ = r_{p_2}$ | $r(Cr^{6+})$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Ca 1,01202 | 6,353 7,234 | 292,1704 | 6,63558 | 6,42125 | 5,90423 | 1,97992 | 0,53239 |
| Sr 1,15779 | – | 325,5499 | 6,87922 | 6,65702 | – | – | – |
| Ba 1,35104 | 6,826 7,317 | 340,9303 | 6,98581 | 6,76025 | 5,90421 | 1,97991 | 0,53238 |
| Ra 1,38269 | – | 345,7446 | 7,01862 | 6,79192 | – | – | – |

Объем элементарной ячейки $CaCrO_4$ $V = a^2c = 6{,}353^2 \cdot 7{,}239 = 292{,}1704 \cdot 10^{-24}$ см$^3$.

Параметр квазикубической решетки $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{292{,}1704 \cdot 10^{-24}} = 6{,}63558$.

Объемная структурная константа $\alpha_1 = \alpha_{1тг}\,\alpha_{1куб} = \frac{8}{9}\,\frac{8}{3\sqrt{3}}\,\frac{\sqrt{2}}{2} = 0{,}96770$.

Межструктурное расстояние $r_{p_1} = \alpha_1 d = 0{,}96770 \cdot 6{,}63558 = 6{,}42125$.

Радиус аниона $CrO_4^{2-}$ $r_A = r_{p_1} - r_K = 6{,}42125 - 1{,}01202 = 5{,}40923$.

Эта величина практически совпадает с полученной при расчетах хроматов щелочных металлов.

Дальнейшие расчеты аналогичны изложенным ранее.

$\alpha_2 = 0{,}3660254$; $r_{p_2} = 0{,}3660254 \cdot 5{,}40923 = 1{,}97992$; $r_D = 56{,}04760$; $r(Cr^{6+}) = 0{,}53239$.

Таким образом, получены одинаковые величины $r_A$ ($CrO_4^{2-}$), r(Cr–O), $r(Cr^{6+})$.

В результате проведенных расчетов получены отсутствующие в справочной литературе данные о кристаллических характеристиках хроматов (VI) Rb, Cs, Fr, Sr и Ra. Особенный интерес представляют величины межструктурных расстояний $r_p(Me–CrO_4)$, так как они лежат в основе расчетов энтальпий кристаллических решеток, энтальпий взаимодействия, энтальпий образования сложных ионов.

*Термохимические расчеты*

В основе математической модели расчета термических характеристик кристаллических веществ лежат два уравнения [2].

По определению энтальпия кристаллической решетки $\Delta H_{кр}(KA)$

$$\Delta H_{кр}(KA) = \Delta_f H°(K^+, г) + \Delta_f H°(A^-, г) - \Delta_f H°(KA, к). \quad (3)$$

По модели

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз} = 114{,}174 z_к^2 z_a^2 f_1 + \frac{103{,}7074\ A_M z_к z_a K}{r_p} f_2 . \quad (4)$$

Здесь $\Delta H_0$, $\Delta H_{вз}$ – энтальпия начала отсчета экспериментальных величин и энтальпия взаимодействия между структурными частицами соответственно. Числовые коэффициенты (кДж·моль$^{-1}$) – комбинации фундаментальных физических констант [2]. $z_к$, $z_a$ – степени окисления (зарядности) катиона и аниона; $A_M$ – число Маделунга конечной структуры (квазикубической); К – координационное число; $f_1$ и $f_2$ – объемные структурные константы, включающие константы исходной и конечной структуры.

В табл. 3 приведены исходные справочные данные и результаты расчетов термических характеристик хроматов щелочных металлов.

**Таблица 3**

**Термические характеристики хроматов щелочных металлов**

| $Me^+$ | $\Delta_f H°(Me^+, г)$, [9] | $-\Delta_f H°(Me_2CrO_4)$, [8] | $r_{p_1}$ | $\Delta H_{вз}$, ур. (5) | $\Delta H_{кр}$, ур. (5) | $\Delta_f H°(CrO_4^{2-}, г)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Na | 609,542 | [1 360,218]<br>1 359,623 | 6,35808 | 2 402,917 | 3 929,913 | 1 350,611 |
| K | 514,007 | [1 414,192]<br>1 414,597 | 6,73981 | 2 266,821 | 3 793,817 | 1 351,611 |
| Rb | 490,129 | –<br>1 442,699 | 6,89076 | 2 217,167 | 3 744,163 | – |
| Cs | 458,402 | [1 413,774]<br>1 413,559 | 7,09094 | 2 154,573 | 3 681,569 | 1 350,991 |
| Fr | 455,235 | –<br>1 410,193 | 7,12366 | 2 144,673 | 3 671,669 | – |

Методику расчетов рассмотрим на примере хромата калия $K_2CrO_4$.

Переходу от ромбической структуры (Pnam-4) к квазикубической отвечает объемная структурная постоянная $f_1 = f_{ромб} f_{куб} = \left(\sqrt{3}-1\right)^{1/2} \cdot 2 = 1{,}71120$. В этом случае нулевой уровень отсчета составит $\Delta H_0 = 114{,}174 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 2^2 \cdot 1{,}71120 = 1562{,}996$.

Второе слагаемое уравнения (4) содержит величину $f_2 = f_{ромб} f_{куб} = \left(\frac{4\sqrt{3}}{3}\right)^2 \frac{\sqrt{2}}{2} = 3{,}771236$.

Число Маделунга соответствует тетраэдрической структуре, т.е. $A_M = 1{,}63806$. Тогда, энтальпия межструктурного взаимодействия частиц $K^+$ и $CrO_4^{2-}$ может быть определена из уравнения

$$\Delta H_{вз} = \frac{1}{r_p}\left(103{,}7074 \cdot 1{,}63806 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 3{,}771236\right) = \frac{15\,277{,}954}{r_p} .$$

Окончательно уравнение для расчета энтальпии кристаллической решетки $K_2CrO_4$ принимает вид:

$$\Delta H_{кр}(K_2CrO_4) = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}(K^+ - CrO_4^{2-}) = 1526{,}996 + \frac{15\,277{,}954}{r_p}. \quad (5)$$

Результаты расчетов по уравнению (5) приведены в табл. 3. Величины $\Delta_f H°(CrO_4^{2-}, г)$, приведенные в колонке 7, свидетельствуют о внутренней согласованности результатов расчетов.

Хроматы щелочноземельных металлов кристаллизуются в тетрагональной сингонии (структура I4/amd-4). Поэтому объемные структурные постоянные $f_1$ и $f_2$ должны принимать иные численные значения.

$$f_1 = f_{тетр} f_{куб} = \frac{2}{3}\frac{3\sqrt{3}}{8}\frac{\sqrt{2}}{2} = 0{,}306186.$$

$$f_2 = f_{тетр} f_{куб} = 6\left(1 + \frac{3}{8}\sqrt{2}\right)\frac{\sqrt{2}}{2} = 6{,}492641.$$

Уравнение для расчета энтальпии кристаллической решетки (4) принимает вид:

$$\Delta H_{кр} = 114{,}174 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot 0{,}306186 + \frac{1}{r_p}\left(103{,}7074 \cdot 1{,}63806 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 6{,}492641\right);$$

$$\Delta H_{кр} = 559{,}337 + \frac{26471{,}1113}{r_p}. \quad (6)$$

Результаты расчетов по уравнению (6) представлены в табл. 4. Из сравнения данных колонок 7 табл. 3 и 4 следует хорошее согласие полученных величин, составивших $\Delta_f H°(CrO_4^{2-}, г) = 1352{,}082 \pm 1{,}214$. Это, в свою очередь, позволяет считать, что полученные величины $\Delta_f H°(Me_2CrO_4)$ и $\Delta_f H°(MeCrO_4)$ являются достаточно надежными. Подтверждением также служат результаты расчетов, приведенные в колонках 3 табл. 3 и 4, которые согласуются со справочными данными.

**Таблица 4**

**Термические характеристики хроматов щелочноземельных металлов**

| $Me^{2+}$ | $\Delta_f H°(Me^{2+}, г)$, [7] | $-\Delta_f H°(MeCrO_4)$, [8] | $r_{p_1}$ | $\Delta H_{вз}$, ур. (6) | $\Delta H_{кр}$, ур. (6) | $\Delta_f H°(CrO_4^{2-}, г)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Ca | 1 919,167± ±0,837 | [1 410,008] 1 408,776 | 6,42125 | 4 122,426 | 4 681,763 | 1 352,588 |
| Sr | 1 769,029± ±2,092 | – 1 412,899 | 6,65702 | 3 976,411 | 4 535,748 | – |
| Ba | 1 656,027± ±2,920 | [1 464,400] 1 466,932 | 6,76025 | 3 915,700 | 4 475,037 | 1 354,610 |
| Ra | 1 658,579± ±8,368 | – 1 444,396 | 6,79192 | 3 897,448 | 4 456,785 | – |

**Заключение**

1. В работе показана возможность расчета кристаллографических характеристик в ряду однотипных соединений, кристаллизующихся в одинаковой структуре.

2. Опираясь на разработанные ранее модели ионных радиусов и метаморфозы произвольных структур в квазикубическую, проведены расчеты кристаллографических характеристик (параметр решетки d, объем элементарной ячейки V, межструктурные расстояния $r_p$) хроматов щелочных ($Me_2CrO_4$) и щелочноземельных ($MeCrO_4$) металлов.

3. На основании модели расчета термохимических характеристик кристаллических веществ рассчитаны энтальпия кристаллической решетки, энтальпия взаимодействия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов.

4. Величины $\Delta_f H°(CrO_4^{2-}, г)$, рассчитанные по данным для хроматов щелочных и щелочноземельных металлов, практически совпадают ($\Delta_f H°(CrO_4^{2-}, г) = 1352{,}082 \pm 1{,}214$), что свидетельствует о внутренней согласованности результатов.

5. Получены неизвестные ранее кристаллохимические и термические характеристики франция, радия и их хроматов (VI), согласованные с данными щелочных и щелочноземельных металлов.

**Литература**

1. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ-ЧНЦ УрО РАН. - 1996. - № 1. - С. 33-38.

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

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

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

5. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. - Л.: Химия. - 1971. - Т. 1. - 1071 с.

6. Химическая энциклопедия. - М.: СЭ - БРЭ. - Т. 4. - 1995. - 693 с.

7. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. Справочник / под ред. В.Н. Кондратьева. - М.: Наука, 1974. - 351 с.

8. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, пер. с англ. / В.М. Латимер; под ред. проф. К.В. Астахова. - М.: Изд. иностр. лит., 1954. - 400 с.

9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. - М.: Наука. - 1982. - Т. IV, кн. 2. - 559 с.

*Поступила в редакцию 20 января 2009 г.*

## CRYSTAL CHEMISTRY OF ALKALINE AND ALKALI-EARTH METALS CHROMATES

Calculation procedures of crystallographic characteristics of the same type compounds crystallizing in similar structures have been suggested. Possibilities of the method have been illustrated by the example of alkaline and alkali-earth metals chromates (VI), previously unknown crystal chemistry and thermochemistry characteristics of francium, radium and their chromates have been obtained, correlated with experimental data about alkaline and alkaline-earth metals.

*Keywords: crystal chemistry, chromates, alkaline and alkali-earth metals, enthalpy of formation.*

**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.

**Gruda Oksana Nikolaevna** - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Груба Оксана Николаевна** - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: grox73@mail.ru