

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Г. Рябухин

Использование уравнений моделей эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур и энтальпии кристаллической решетки позволило рассчитать минимальный радиус аниона водорода (1,44895 Å) из рентгеновских параметров решеток гидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Рассчитаны межструктурные расстояния кристаллических решеток, энтальпии взаимодействия FrH и RaH_2 .

Ключевые слова: ионный радиус, гидриды, щелочные и щелочноземельные металлы, энтальпия образования, энтальпия кристаллической решетки.

Введение

Водород занимает фундаментальное положение, являясь подавляюще распространенным химическим элементом в изученной Вселенной. Атом водорода (электронное строение $1s^1$), а тем более его катион (протон) обладают малым ($0,529 \cdot 10^{-8}$ см) и чрезвычайно малым ($\sim 10^{-13}$ см) размерами соответственно. Это обеспечивает их высокую подвижность и большую проникающую способность в различных средах. Благодаря этим свойствам водород образует со всеми веществами α -фазы (раствор внедрения, содержащий малое количество водорода). Наряду с этим водород образует стехиометрические химические соединения, в том числе с металлами: щелочными и щелочноземельными, лантаноидами и актиноидами и т. д. Экспериментально установлено, что при электролизе кристаллов и расплавов таких гидридов на аноде выделяется газообразный водород, а на катоде соответствующий металл, согласно законам Фарадея. Это однозначно определяет, что отрицательно заряженный ион водорода является анионом в процессах обмена. Поэтому интерес представляет неизвестная величина радиуса аниона водорода.

В работе для линейных размеров используется ангстрем (10^{-8} см), коэффициент перевода килокссов в ангстремы 1,00202; термические величины - в кДж • моль⁻¹.

Результаты расчетов и их обсуждение

1. Параметры кристаллических решеток и радиус аниона водорода H

1.1. Гидриды щелочных металлов

Гидриды щелочных металлов (MeH) кристаллизуются в кубической сингонии в структуре NaCl ($Fm\bar{3}m-4$); структурная константа $a = 0,5$; дебаевский радиус экранирования $r_D = 31,45393$ [1, 2].

Минимальный анионный радиус в соответствии с математической моделью [1,2]:

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

$$r_p = \alpha d \quad (2)$$

$$r_p = r_K + r_A \quad (3)$$

$$r_A = \frac{r_K r_D}{r_K r_D - (r_A^\circ)^2} r_A^\circ \quad (4)$$

В работах [1,2] обосновано, что радиус катиона и минимальный радиус аниона остаются постоянными во всех структурах. Радиус аниона является функцией радиуса катиона, структурных констант и дебаевского радиуса экранирования.

В таблице 1 приведены исходные (справочные) величины и результаты расчетов.

Из данных табл. 1 следует хорошее согласие расчетных величин и справочных (колонки 2 и 3). Расчет по ур. (1) дает (колонка 4) минимальный радиус аниона водорода $r^\circ(\text{H}) = 1,44895_{\pm 1}$.

Обратными вычислениями по ур. (2-4) получены неизвестные межструктурные расстояния r_p и параметры решеток a гидридов лития и франция. Нижней строкой в колонках 2 и 3 приведены расчеты с использованием $r^\circ(\text{H}^-) = 1,44895$.

Таблица 1

Структурные характеристики гидридов щелочных металлов и минимальный радиус аниона водорода

№ п/п	Me, $r(\text{Me}^+)$, [1, 2]	a , [3, 4] a , ур. (2)	r_p , ур. (2) r_p , ур. (3, 4)	$r^\circ(\text{H}^-)$, ур. (1)	$r(\text{H}^-)$, ур. (3)
	1	2	3	4	5
1	Na 0,94880	4,995** → 5,0148 5,01480	2,5074 2,50740	1,44895	1,55860
2	K 1,33053	5,712 5,71202	2,856 2,85601	1,44894	1,52548
3	Rb 1,48148	6,010* → 5,9976 5,99758	2,9988 2,99879	1,44896	1,51731
4	Cs 1,68161	6,381 6,38100	3,1905 3,19050	1,44895	1,50889
5	Fr 1,71437	— 6,44402	— 3,22202	— 1,44895 ± 1	1,50765

1.2. Гидриды щелочноземельных металлов

Эти гидриды кристаллизуются в ромбической сингонии (структура SrH_2 , $Pnam-4$) [3, 4]. В результате разработки математической модели метаморфозы любых сингонии в квазикубические [5] стало возможным вычисление структурных констант, межструктурных расстояний, размеров сложных и простых ионов, входящих в их состав и т. д.

Суть этой модели заключается в следующем.

1. Объем V любой элементарной ячейки рассчитывается геометрически из параметров структуры (a, b, c) и углов (α, β, γ) [3, 4].

2. Корень кубический $d = \sqrt[3]{V}$ - ребро квазикуба. Межструктурное расстояние r_p определяется ур. (2), но структурная константа a включает особенности структур до преобразования и после. Это же относится и к дебаевскому радиусу экранирования.

Для ромбической структуры

$$d = \sqrt[3]{abc} . \quad (5)$$

$$r_p = \alpha_{\text{куб}} \alpha_{\text{ромб}} d = \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{6}{1+3\sqrt{6}} d = 0,466806. \quad (6)$$

Дебаевский радиус экранирования базируется на структуре CaF_2 [1, 2]:

$$r_D = r_{D\text{CaF}_2} f_{\text{куб}} f_{\text{ромб}} = 15,418081 \cdot 6 \frac{1+\sqrt{6}}{\sqrt{6}} = 130,27491. \quad (7)$$

Исходные (справочные) материалы и результаты расчетов приведены в табл. 2.

Результаты расчетов (колонка 6) показывают хорошее согласие между собой: $r^\circ(\text{H}^-) = 1,44895_{\pm 2}$. Таким образом, можно считать, что минимальный радиус аниона водорода составляет $1,44895_{\pm 2} \text{ \AA}$.

Обратным расчетом получены r_p , d и V гидрида радия (табл. 2).

Радиусы катионов во всех соединениях остаются постоянными, изменяются радиусы анионов. Это представлено в колонках 5 (табл. 1) и 7 (табл. 2).

Реальные радиусы анионов водорода определяются из ур. (3):

$$r(\text{H}^-) = r_p - r_K.$$

Структурные характеристики сульфатов щелочноземельных металлов

№ п/п	Me, $r_{Me^{2+}}$, [6]	$a,$ $b,$ c , [3, 4]	$V,$ уп. (5)	$d,$ уп. (5)	$r_p,$ уп. (6)	$r^\circ(H^+),$ уп. (1)	$r(H^+),$ уп. (3)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca 1,01202	5,948 6,852 3,699	150,75532	5,32220	2,48443	1,44896	1,47241
2	Sr 1,15779	6,351 7,323 3,833	178,26659	5,62803	2,62720	1,44896	1,46941
3	Ba 1,35105	6,802 7,845 4,175	222,78748	6,06220	2,82987	1,44893	1,46626
4	Ra 1,38269	–	227,27131	6,10260	2,84873	1,44895 \pm 2	1,46604

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1) если вещества аналогичного состава кристаллизуются в одинаковой структуре, то величина ($r_A - r_A^\circ$) убывает с увеличением радиуса катиона;

2) с увеличением зарядности катиона ($r_A - r_A^\circ$) убывает.

Важными результатами всех проведенных расчетов являются полученные величины межструктурных расстояний r_p . Межструктурные расстояния играют решающую роль в математической модели расчета энтальпии кристаллической решетки [2, 6].

2. Термодимические расчеты

Математическая модель расчета энтальпии кристаллической решетки, в основе которой лежит уравнение Капустинского, была в окончательном виде разработана и опубликована в 2000 г. [2]. Ее суть заключается в следующем.

Энтальпия кристаллической решетки $\Delta H_{кр}$ состоит из двух слагаемых

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \quad (8)$$

Нуль отсчета ΔH_0 рассчитывается как

$$\Delta H_0 = 114,174 z_K^2 z_A^2 f_1. \quad (9)$$

Здесь z_K , z_A - зарядности ионов; 114,174 - комбинация фундаментальных постоянных; f_1 - структурная константа.

Энтальпия электромагнитного взаимодействия

$$\Delta H_{вз} = 103,7074 A_M z_K z_A kч f_2 r_{p1}^{-1}. \quad (10)$$

Здесь 103,7074 - комбинация фундаментальных постоянных; A_M - число Маделунга; $kч$ - координационное число; f_2 - структурная константа; r_p - межструктурное расстояние.

По определению

$$\Delta H_{кр}(KA) = \Delta_f H^\circ(K^+, r) + \Delta_f H^\circ(A^-, r) - \Delta_f H^\circ(KA, k). \quad (И)$$

Совокупность этих уравнений позволяет проводить различные расчеты.

Исторически сложилось использование термина «энергия кристаллической решетки», хотя речь идет о разрушении решетки, то есть о разрыве связей, следовательно, об энтальпии разрушения кристаллической решетки.

2.1. Гидриды щелочных металлов

Так как гидриды щелочных металлов кристаллизуются в структуре NaCl, то $A_M = 1,747565$, $kч = 6$, $z_K = z_A = 1$. Структурная константа $f_2 = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}-1} = 1,487140$.

Ур. (10) после подстановки численных значений этих величин принимает вид:

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,747565 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 1,487140 r_p^{-1} = 1617,1347 r_p^{-1}. \quad (12)$$

Структурная константа $f_1 = \sqrt{3}(\sqrt{3} - 1) = 1,26795$, тогда ур. (9) принимает вид:

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 1^2 \cdot 1^2 \cdot 1,26795 = 144,767. \quad (13)$$

Расчетное ур. (8):

$$\Delta H_{\text{кр}} = 144,767 + 1617,1347 r_p^{-1}. \quad (14)$$

Результаты расчетов по этому уравнению и ур. (11) приведены в табл. 3. $\Delta_f H^\circ(\text{H}^-, \text{г}) = 139,030$ [6].

Таблица 3

Энтальпия кристаллических решеток гидридов щелочных металлов (MeH)

№ п/п	Me	r_p , (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г})$, [7]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeH}_{\text{к}})$, [7]	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (11)	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (12)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (14)
	1	2	3	4	5	6	7
1	K	2,85601	514,007	57,820	710,857	566,227	710,989
2	Rb	2,99879	490,129	56,800	685,959	541,068	685,835
3	Cs	3,19050	458,402	54,040	651,472	506,860	651,627
4	Fr	3,22202	455,235	52,402	–	501,900	646,667

Из данных колонок 7 и 5 следует адекватность расчетных и справочных величин. Энтальпия взаимодействия, взятая с обратным знаком, количественно характеризует прочность связей в кристалле.

2.2. Гидриды щелочноземельных металлов

В п. 1.2 показано, что квазикубам MeH_2 соответствует $A_m = 1,259695$ (стр. CaF_2). Структурная константа $f_2 = \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = 1,83712$. Тогда ур. (10) выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 1,83712 r_p^{-1} = 5760,011 r_p^{-1}. \quad (15)$$

Структурная константа $f_1 = \frac{1}{6} \left(\frac{2}{3} \right)^2 = 0,074074$ и ур. (9) принимает вид:

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 2^2 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 0,074074 = 67,659. \quad (16)$$

Расчетное ур. (8) окончательно:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 67,659 + 5760,011 r_p^{-1}. \quad (17)$$

Результаты расчетов по ур. (11, 15-17) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Энтальпия кристаллических решеток гидридов щелочноземельных металлов (MeH_2)

№ п/п	Me	r_p , (табл. 2)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [8]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeH}_{2,\text{к}})$, [9]	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (11)	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (15)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (16, 17)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca	2,48442	1919,167± ±0,837	188,7	2385,927	2318,453	2386,112
2	Sr	2,62720	1789,625± ±2,092	191,9	2259,585	2192,452	2260,111
3	Ba	2,82989	1653,140± ±2,929	171,1	2102,300	2035,420	2103,079
4	Ra	2,84873	1621,023± ±8,368	190,5±8,363	–	2021,957	2089,616

Из сравнения данных колонок 7 и 5 следует хорошее согласие (в пределах экспериментальных доверительных интервалов) расчетов и экспериментов.

Заключение

1. Показана корректная взаимосвязь расчетов по уравнениям моделей эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую и энталпии кристаллических решеток.

2. Минимальный анионный радиус водорода $r^{\circ}(\text{H}^-, r) = 1,44895_{\pm 2}$. Расчеты проведены на базе рентгеновских параметров решеток гидридов щелочных металлов MeH (структура кубическая, типа NaCl) и щелочноземельных металлов MeH₂ (структура ромбическая, SrH₂). Для $r(\text{H}^-)$ в [10] приводится величина 1,54.

3. По уравнениям модели энталпии кристаллических решеток ($\Delta H_{\text{кр}}$) с использованием межструктурных расстояний рассчитаны энталпии взаимодействия в кристаллических гидридах вида MeH и MeH₂.

4. Предсказательность моделей подтверждена получением ранее неизвестных межструктурных расстояний в гидридах франция и радия, энталпий взаимодействия и энталпий кристаллических решеток.

Литература

1. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. - 1996. - № 1 - С. 33-38.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энталпия кристаллической решетки. Энталпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. - 115 с.
3. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. - Л.: Химия. - 1971. - Т. 1. - 1071 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. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин. - Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - Вып. 9. - № 21(193). - 2007. - С. 3-6.
6. 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. 55-60.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ, изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. - М.: Наука. - 1982. - Т. IV, кн. 2. - 559 с.
8. Термические константы веществ: справ, в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР - ВИНТИ, 1979. - Вып. IX-2. - 345 с.
9. 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-во иностр. лит., 1954. - 400 с.
10. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т.: пер. с нем. / Г. Реми; под ред. А.В. Новоселовой. - М.: Изд-во иностр. лит., 1963. - Т. 1. - 920 с.

Поступила в редакцию 2 марта 2010 г.

STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALKALINE AND ALKALI-EARTH HYDRIDES

Using model of effective ionic radii, metamorphoses of crystalline structure and enthalpy of crystalline lattice the minimal radius of hydrogen anion (1,44895 Å) has been calculated from X-ray diffraction data on lattice parameters of alkaline and alkaline-earth hydrides. The lattice parameters and enthalpy of interaction of FrH and RaH₂ has been calculated.

Keywords: radii of the ion, hydrides, alkaline and alkali-earth metals, enthalpy of formation, enthalpy of crystalline lattice.

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