

**А.В. Бітнева, О.Ю. Закржевський, С.С. Лісняк,
М.П. Матківський, І.Й. Перкатюк, І.М. Микитин**

КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПОЛУК ТИПУ ШПІНЕЛЕЙ.

Запропоновано для розрахунків в шпінельних оксидах замість іонних радіусів використовувати такі структурні характеристики, як іонно-атомні відстані. За допомогою кристалохімічних параметрів визначено області стійкості оксидних та сульфідних шпінелей. Приведено результати резонансу кристалохімічних формул шпінелей з антиструктурою.

Кристалоқвaзіхімія є новим перспективним науковим напрямком, який вивчає стехіометричні та нестехіометричні неорганічні сполуки на основі резонансу антиструктури з кристалохімічною формулою. Стосовно нестехіометричних сполук метод кристалоқвaзіхімії дозволяє визначити природу та концентрацію дефектів, адже класичні закони неорганічної хімії втрачають зміст для цих сполук. Цей метод дає можливість одержувати принципово нову інформацію про властивості порівняно з іншими методами [5].

Сполуки типу шпінелей широко застосовуються в хімічній технології, металургії, на їх основі виготовляються напівпровідникові, магнітні матеріали (ферити), які використовуються в електроніці, оптиці. Матеріали, які виготовлені з шпінелідів, можуть набувати вогнетривких, корозійностійких властивостей, ведуться дослідження щодо їх каталітичної здатності [3].

На сьогодні вважають, що оксидні шпінелі, не є іонними сполуками, оскільки мають значну долю валентного зв'язку ($\approx 50\%$). Шпінельні оксиди – це складні координаційні сполуки із загальною формулою $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4$. Їх найважливішими кристалохімічними характеристиками є:

- період елементарної комірки a ;
- тетраедрична відстань катіон-аніон α ;
- октаедрична відстань катіон-аніон β ;
- кут хімічного зв'язку ϑ ;
- аніонний параметр U ;
- ступінь оберненості I .

Важливими структурними характеристиками є іонно-атомні відстані (ІАВ). В кристалохімії вони зазвичай визначаються за допомогою якої-небудь системи іонних радіусів. Детальний аналіз існуючих систем іонних радіусів в ряді випадків показує їх протиріччя і непридатність для розрахунків. При описі кристалохімії сполук з проміжним характером зв'язку (оксиди металів, халькогеніди) жодна шкала іонних радіусів не придатна, оскільки хімічні елементи в цих сполуках точніше можна охарактеризувати за допомогою іонно-атомних станів, після чого з успіхом використовувати шкалу атомних радіусів [4].

Експериментально встановлено, що в системі твердих розчинів $ZnAl_{2-y}Cr_yX_4$ ($X = S, O$) при збільшенні y в оксидах період елементарної комірки прямолінійно збільшується, а в сульфідах – зменшується. Це суперечить концепції іонних радіусів. Аналогічне протиріччя спостерігається і при співставленні оксидів з фторидами. Однією з причин розходження даних в кристалохімічному прогнозуванні є використання різних систем іонних радіусів [1, 2].

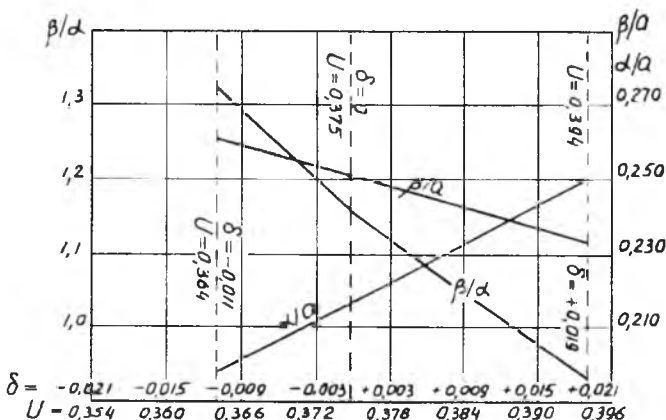


Рис. 1. Графічне визначення кристалохімічних параметрів за рівнянням Пуа. U – аніонний параметр; δ – відхилення від ідеального; a – період решітки, A ; α – тетраедрична відстань; β – октаедрична відстань

Найбільш раціональним є підхід до цього питання А.С. Поварених, згідно якого в різних за природою хімічних сполуках атоми одного і того ж елемента повинні мати різні радіуси [7]. В роботі [7] наведені значення міжатомних відстаней для деяких оксидів та сульфідів. Нами зроблено графічний аналіз рівнянь Пуа, дані якого приведені на рис. 1. Згідно цієї концепції положення будь-якого катіона визначається постійною характеристичною (інваріантною) відстанню, яка залежить тільки від кисневого параметра $U = \frac{3}{8} + \delta$, де δ – відхилення від ідеального значення. Тетраедрична відстань α і октаедрична відстань β визначаються за рівняннями $\alpha = a\sqrt{3}\left(\frac{1}{8} + \delta\right)$; $\beta = a\left(\frac{1}{16} + 3\delta^2 - \frac{\delta}{2}\right)^{1/2}$. Сумарний розв'язок цих рівнянь дає наступний вираз: $a(A) = 2,0995\alpha + (5,8182\beta^2 - 1,4107\alpha^2)^{1/2}$, де a – період решітки шпінелі. Якщо розкласти рівняння $\beta = f(a, \delta)$ в ряд по малому значенню δ і обмежитись його лінійним членом $\beta = a(0,25 - \delta)$, можна отримати спрощене рівняння $a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta$, що наведене в роботах [4].

На основі літературних та наших даних розраховані іонно-атомні відстані для всіх відомих до недавнього часу оксидних і сульфідних шпінелей. З метою достовірності та необхідної точності ($\pm 0,01\text{\AA}$) результатів використовували метод стандартних катіонів і метод самоузгодження. В методі самоузгодження встановлювались графічні залежності IAB за електронними аналогіями або згідно закономірної зміни електронних енергетичних спектрів. В методі стандартних катіонів вибирались добре вивчені сполуки з вузькою областю гомогенності та схильністю катіонів до тієї чи іншої поліедричної позиції. Наприклад, в якості стандартних октаедричних катіонів використовувались Cr^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , а тетраедричних – Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Fe^{3+} .

Виведені раніше математичні вирази, базуються на іонних радіусах, в ряді випадків можуть бути перетворені з використанням IAB. Наприклад, області існування різних структур з хімічною формулою AB_2X_4 визначаються відношенням іонних радіусів $\frac{r_A}{r_B}$ (одна координата) і силової константи K_{AB} – друга координата.

$$K_{AB} = \frac{X_A X_B}{(r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 1,155(r_A + r_X)(r_B + r_X)}$$
 В цьому рівнянні X – електронегативності хімічних елементів A і B . Відношення $\frac{r_A}{r_B}$ замінимо виразом $\frac{\alpha - r_X}{\beta - r_X}$, r_X – для найщільнішої упаковки записується через a і потім замість a підставляється α і β . В результаті одержуємо: $\frac{r_A}{r_B} = \frac{1,4\alpha - \beta}{\beta - 0,6\alpha}$, $K_{AB} = \frac{X_A X_B}{\alpha^2 + \beta^2 + 1,2\alpha\beta}$

На базі ІАВ розрахована діаграма кристалохімічних параметрів стійкості кисневих та сульфідних шпінелей, яка показує не тільки взаємний зв'язок α , β , a і U , але й дає можливість прогнозувати оксидні та сульфідні шпінеліди (рис. 2) [4].

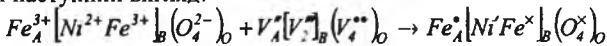
Тверді сполуки в кристалічному стані не можуть бути на 100% іонними сполуками, тобто певна доля зв'язків ковалентна, за рахунок чого заряди в сполуках не будуть цілочисельними, як описує кристалохімія. Отже, є потреба розгляду шпінелей з позиції кристалоквазіхімії.

Для визначення кристалоквазіхімічного складу шпінелей треба проводити суперпозицію, резонанс (суміщення) шпінельної антиструктури (з кристалохімічною структурою шпінелей).

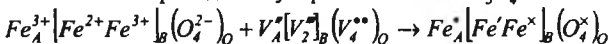
Антиструктуру для даного класу беруть одну для найбільш стійкої речовини (клас шпінелей – благородна шпінель). $Mg_A^{2+} [Al_B^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$ [6].

Антиструктура – $(V^*)_A [V_2^*]_B (V_4^*)_O$.

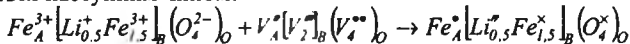
Наприклад, суперпозиція нікелевого фериту з антиструктурою буде мати наступний вигляд:



Кристалоквазіхімічні формули дають можливість прогнозувати властивості шпінелей. Проведемо суперпозицію для Fe_3O_4 .



Літій має велику спорідненість до октаедричних позицій, і відповідно до цього кристалохімічна формула літєвого фериту записується наступним чином:



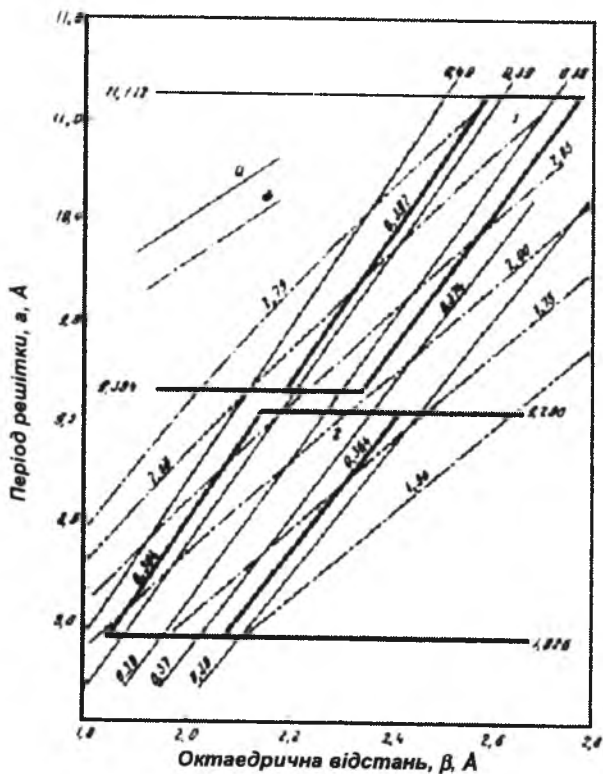
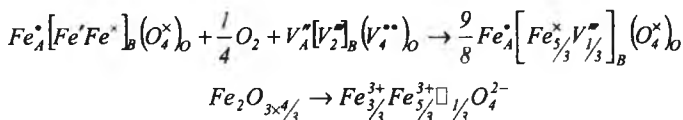


Рис. 2. Діаграма кристалохімічних параметрів областей стійкості шпінелідних структур.
 1, 2 – області стійкості сульфідних (1) та оксидних (2) шпінелідів;
 U – аніонний параметр; α – тетраедрична відстань.

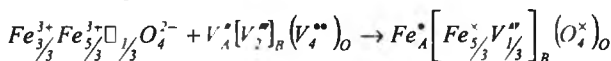
На октаедричній позиції літію сконцентрований подвійний негативний заряд, тобто в даному випадку будуть посилені електронодонорні властивості.

Розглянемо окислення Fe_3O_4 до Fe_2O_3 . Причому Fe_2O_3 буває в двох модифікаціях: термодинамічно стійка фаза гематиту (αFe_2O_3),

яка має структуру корунду (всі іони Fe^{3+} знаходяться в октаедричних позиціях) і утворюється за рахунок попередньої фази γFe_2O_3 , яка має структуру шпінелі (частина іонів Fe^{3+} знаходиться в тетраедричних позиціях).



Експериментально встановлено, що для фази γFe_2O_3 вакансії знаходяться в октаедричних позиціях.



Виходячи з кристалоквазіхімічної формули Fe_2O_3 , ми можемо зробити висновки, до яких не призводять кристалохімічні дослідження. Газо-окисники (O_2 , CO_2 , Cl_2) будуть адсорбуватися на катіонних вакансіях, тобто стає відомою природа активних центрів, газо-відновники (H_2 , CO , CH_4) – на Fe_A^* , оскільки газо-відновники є донорами електронів.

В системі тверда речовина – рідина, в кислому середовищі процес буде починатись на катіонних вакансіях (взаємодія протонів з катіонними вакансіями); γFe_2O_3 є амфотерною сполукою, тому при взаємодії з лугом процес буде починатись на Fe_A^* , за рахунок адсорбції іонів OH^- .

Електропровідність γFe_2O_3 буде здійснюватись за рахунок непрямого обміну електронів катіонна вакансія – тетраедричне залізо Fe_A^* . Тоді відстань центр октаедра – центр тетраедра буде менша, ніж відстань центр октаедра – центр октаедра.

Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. За експериментальними даними та на основі аналізу літературних даних показано, що для кристалохімічних розрахунків та прогнозування не прийнятна ні одна з систем іонних радіусів. Замість

іонних радіусів в роботі запропоновано використовувати іонно-атомні відстані.

2. Розраховані ІАВ для всіх відомих оксидних та сульфідних шпінелідів.

3. На основі ІАВ побудована діаграма стійкості кисневих та сульфідних шпінелей, яка дає можливість визначати кристалохімічні параметри та прогнозувати нові шпінелідні сполуки.

Методи кристалоквазіхімії дають можливість встановити природу дефектів в кристалічних твердих тілах, а отже одержати нову інформацію про реакційну здатність, адсорбцію і каталіз, а також про ряд фізико-хімічних властивостей твердих кристалів.

The object of investigation of this work is such kind of chemical compounds as spinelides. It is offered to use for accounts such structural characteristics as ion-atomic distances, instead of ion radiuses. It is determined with the help of crystal chemical parameters the areas of stability of oxygen and sulfide spineles. The results of a resonance of the crystal chemical formulas of the spineles with antistructures are given.

[1]. Безносиков Б.В., Александров К.С. – Кристаллография. – 1985. – Т.30. – №5. – С. 919-926.

[2]. Воробьев В.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. – М.: Наука, 1983. – 288 с.

[3]. Летюк Л. М., Журавлёв Г. И. Химия и технология ферритов. – Ленинград: Химия, 1983. – 256 с.

[4]. Лисняк С.С. Ионно-атомные расстояния в шпинелидах, кристаллохимические расчеты и прогнозирование. // Доклады Академии наук СССР. – Физическая химия. – 1991. – Т.320. – №6. – С. 1405-1407.

[5]. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічная модель дослідження в хімії твердого тіла. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. – С. 1913-1917.

[6]. Лисняк С.С., Немий С.М., Романко П.Д. Кристаллоквазіхімічні дослідження природи шпінелідних дефектів-вакансій. // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – №1. – С. 49-51.

[7]. Повареных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. – Киев: Наук. думка, 1966. – 547 с.