

# Краткие сообщения

УДК 548.3+548.314+548.314.5

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТ-ИОНОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

На базе разработанных и проверенных на большом количестве кристаллических соединений математических моделей ионных радиусов и преобразования кристаллических сингоний в квазикубические рассчитаны структурные характеристики орто- и пирофосфатов.

*Ключевые слова:* фосфаты, структурные характеристики, ионные радиусы.

### Введение

Неорганические и органические фосфаты играют важнейшую роль в животном и растительном мире. Неорганические фосфаты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в нефтедобыче и электротехнике, при производстве строительных материалов, лаков, красок и различных специальных покрытий, а также зубных паст и стоматологических цементов. Фосфаты применяются при получении различных видов стекла (в том числе и оптического) и фарфора. В тяжелой промышленности они используются в литейном производстве и металлообработке, а в легкой – при производстве текстиля и кожи. В химической фосфаты нашли самое широкое применение при изготовлении моющих и чистящих средств, реагентов для тушения пожаров, фотоматериалов, бумаги. В сельском хозяйстве фосфаты различных металлов используются для производства удобрений и кормов для животных.

Пятизарядные фосфор и ванадий обладают одинаковым электронным строением  $s^2p^6$ . Это позволяет методику, изложенную в работе [1] на примерах ванадатов, использовать в расчетах структурных характеристик фосфатов. В расчетах все размеры приводятся в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

### Ортофосфаты щелочноземельных металлов $Me_3(PO_4)_2$

В работе [2] отмечается, что  $Sr_3(PO_4)_2$  и  $Ba_3(PO_4)_2$  изоморфны  $Sr_3(VO_4)_2$  и  $Ba_3(VO_4)_2$ . Это значит, что при расчетах структурных характеристик фосфатов можно использовать основные постоянные, полученные при анализе ванадатов. Такими величинами являются:

– структурная постоянная  $\alpha = (\sqrt{2} - 1) \cdot 1$ ;

– дебаевский радиус экранирования наружной сферы  $r_{Dн} = 32,426286$ ;

– частично компенсированный дебаевский радиус экранирования внутренней сферы  $r_{Dв} = 48,443365$ .

Рассмотрим расчет структурных характеристик ортофосфатов щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в ромбоэдрической (рэ) сингонии (пространственная группа  $P\bar{3}m-3$ ), на примере  $Sr_3(PO_4)_2$ . Исходные данные (в гексагональной установке):  $a = 5,379$ ,  $c = 19,760$ .

1. Объем элементарной ячейки в гексагональной сингонии

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} 5,379^2 \cdot 19,760 = 494,9475. \quad (1)$$

2. Длина ребра квазикуба

$$a_{\text{кк}} = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{494,9475} = 7,91018. \quad (2)$$

## Краткие сообщения

3. Межструктурное расстояние Sr – PO<sub>4</sub>

$$r_P = \alpha \cdot a_{\text{кк}} = (\sqrt{2} - 1) \cdot 7,91018 = 3,27650. \quad (3)$$

4. Радиус аниона в составе Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (радиус внутренней сферы r<sub>bc</sub>)

$$r_{bc} = r_P - r(\text{Sr}^{2+}) = 3,27650 - 1,15779 = 2,11871. \quad (4)$$

5. Минимальный радиус внутренней сферы:

$$r_{bc}^{\circ} = \left[ -\frac{r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{DН}}{2 r_{bc}} \right] + \sqrt{\left[ -\frac{r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{DН}}{2 r_{bc}} \right]^2 + r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{DН}} = -\frac{1,15779 \cdot 32,426286}{2 \cdot (3,27650 - 1,15779)} + \sqrt{78,496626 + 37,542830} = -8,85983 + 10,77216 = 1,91233. \quad (5)$$

По аналогии с ортованадатами – это размер структурного фрагмента PO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

6. Радиус катиона-комплексобразователя P<sup>5+</sup>

$$r(\text{P}^{5+}) = \frac{1}{2} \left[ r_{bc} - r^{\circ}(\text{O}^{2-}) + (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1} \right] + \sqrt{\left[ r_{bc} - r^{\circ}(\text{O}^{2-}) + (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1} \right]^2 - r_{bc} (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1}} = \frac{1}{2} \left( 2,11871 - 1,35806 + 1,844327 \cdot (48,443365)^{-1} \right) + \sqrt{0,0877172 - 0,0728058} = 0,29617 + 0,12211 = 0,41828. \quad (6)$$

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для остальных ортофосфатов.

Таблица 1

Структурные характеристики ортофосфатов щелочноземельных металлов Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

	Me <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> r(Me <sup>2+</sup> ), [3]	a, c, [2]	V, уп. (1)	a <sub>кк</sub> уп. (2)	r <sub>P</sub> уп. (3)	r <sub>bc</sub> = r(PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) уп. (4)	r <sup>o</sup> (PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) уп. (5)	r(P <sup>5+</sup> ) уп. (6)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,01202	5,320 18,187	445,7742	7,63903	3,16419	2,15217	1,91233	0,41828
2	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,15779	5,379 19,760	494,9475	7,91018	3,27650	2,11871	1,91233	0,41828
3	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,35105	5,623 20,874	571,5740	8,29897	3,43755	2,08650	1,91233	0,41828
4	Ra <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,38269	отс.	585,3029	8,36489	3,46485	2,08216	1,91233	0,41828

Вычисленные из параметров решеток кальция, стронция и бария  $r^{\circ}(\text{PO}_3^-) = 1,91233$  (колонка 7) и  $r(\text{P}^{5+}) = 0,41828$  (колонка 8) совпадают, что подтверждает адекватность использованных моделей. Это позволило обратным расчетом предсказать параметры решетки ортофосфата радия (строка 4).

### Пирофосфаты MeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Четырехзарядные катионы четвертой группы периодической системы Д.И. Менделеева (Ti, Zr, Hf и Si, Sn, Pb) образуют пирофосфаты состава MeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, кристаллизующиеся в кубической сингонии (пространственная группа ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pa3 – 4). Эти катионы обладают электронной структурой s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>, что позволяет использовать методику расчета пированадатов.

Расчет структурных характеристик рассмотрим на примере TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, для которого a = 7,842.

1. Структурная постоянная

$$\alpha = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГТ}} = \frac{4}{7} \cdot \frac{2}{3} = 0,3809524. \quad (7)$$

2. Межструктурное расстояние

$$r_p = \alpha \cdot a = 0,3809524 \cdot 7,842 = 2,99314. \quad (8)$$

3. Радиус внутренней сферы

$$r_{\text{вс}} = r_p - r(\text{Ti}^{4+}) = 2,99314 - 0,61520 = 2,37794. \quad (9)$$

4. Дебаевский радиус экранирования наружной сферы

$$r_{D\text{H}} = r_D^\circ(\text{CaF}_2, \text{сф}) \cdot f(z) \cdot f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 15,418081 \cdot \left(1 + \sqrt{4^2 - 1}\right) \cdot \frac{4}{7} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 30,357933. \quad (10)$$

5. Минимальный радиус внутренней сферы

$$r_{\text{вс}}^\circ = \left[ -\frac{r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{D\text{H}}}{2 r_{\text{вс}}} \right] + \sqrt{\left[ -\frac{r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{D\text{H}}}{2 r_{\text{вс}}} \right]^2 + r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{D\text{H}}} = -\frac{0,61520 \cdot 30,357933}{2 \cdot 2,37794} + \sqrt{15,421097172 + 18,67620038} = -3,92697 + 5,83929 = 1,91232. \quad (11)$$

6. Полученная величина  $r_{\text{вс}}^\circ$  практически совпадает с вычисленными из параметров решеток ортофосфатов щелочноземельных металлов. Это позволяет для расчета  $r(\text{P}^{5+})$  использовать  $r_D = 48,443365$ .

$$r(\text{P}^{5+}) = \frac{1}{2}(1,91232 - 1,35806 + 0,038071818) + \sqrt{0,087714275 - 0,07280550} = 0,29617 + 0,12210 = 0,41827. \quad (12)$$

Результаты вычислений структурных характеристик остальных пирофосфатов помещены в табл. 2.

Таблица 2

Структурные характеристики пирофосфатов  $\text{MeP}_2\text{O}_7$

	$\text{MeP}_2\text{O}_7$ $r(\text{Me}^{4+}), [3]$	$a,$ [4, 5]	$r_p,$ ур. (8)	$r(\text{PO}_3^-),$ ур. (9)	$r^\circ(\text{PO}_3^-),$ ур. (11)	$r(\text{P}^{5+}),$ ур. (12)
	1	2	3	4	5	6
1	$\text{TiP}_2\text{O}_7$ 0,61520	7,842	2,98749	2,37229	1,91232	0,41827
2	$\text{ZrP}_2\text{O}_7$ 0,80150	8,012	3,05209	2,25059	1,91233	0,41828
3	$\text{HP}_2\text{O}_7$ 0,97914	7,983	3,04119	2,26205	1,91232	0,41827
4	$\text{SiP}_2\text{O}_7$ 0,68904	7,892	3,00648	2,31744	1,91230	0,41824
5	$\text{SnP}_2\text{O}_7$ 0,73544	7,934	3,02239	2,28695	1,91233	0,41828
6	$\text{PbP}_2\text{O}_7$ 0,77589	7,979	3,03967	2,26378	1,91232	0,41827

Колонки 5 и 6 указывают на хорошее внутреннее согласие величин.

### Заключение

1. Равенство минимальных радиусов сложных анионов подтверждает предположение о том, что их элементарный анионный фрагмент имеет состав  $\text{PO}_3^-$ .

2. Вычисленные радиусы составили:  $r^\circ(\text{PO}_3^-) = 1,91233_{(1)}$  и  $r(\text{P}^{5+}) = 0,41828_{(1)}$ .

### Литература

1. Рябухин, А.Г. Структурные характеристики ванадатов (V) щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 5. – № 12(229). – С. 70–77.
2. Слободин, Б.В. Ванадаты s-элементов / Б.В. Слободин. – Екатеринбург: ИХТТ, 2008. – 133 с.
3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.
5. База данных ICSD.

**Груба Оксана Николаевна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: grox73@mail.ru

**Германюк Нина Васильевна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

**Рябухин Александр Григорьевич** – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

---

*Bulletin of the South Ural State University*  
*Series "Chemistry"*  
*2014, vol. 6, no. 1, pp. 45–48*

---

## STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF INORGANIC PHOSPHATE IONS

**O.N. Gruba**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, grox73@mail.ru

**N.V. Germanyuk**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

**A.G. Ryabukhin**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

On the basis of mathematical models of ionic radii and crystalline-to-quasicubic symmetry transformation, developed and tested for a great number of crystalline compounds, the structural characteristics of ortho- and pyrophosphates have been calculated.

*Keywords: phosphates, structural characteristics, ionic radii.*

### References

1. Rjabuhin A.G., Gruba O.N. *Strukturnye harakteristiki vanadatov (V) shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov* [Structural Features of Alkaline and Alkali-Earth Metals Vanadates (V)]. *Vestnik JuUrGU. Serija "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series "Chemistry"]*. 2011, vol. 5, no. 12, pp. 70–77.
2. Slobodin B.V. *Vanadaty s-jelementov* [Vanadates of s-elements]. Yekaterinburg, Publishing of Institute of Chemistry of Firm Fuel, 2008, p. 133.
3. Rjabuhin A.G. *Jefferktivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratcii ionov: monografija* [Effective Ionic Radii. Enthalpy of the Crystal Lattice. Enthalpy of Hydration of Ions: Monograph]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2000. 115 p.
4. Nikol'skij N.B. *Spravochnik himika* [Directory of the Chemist]. Leningrad, Publishing "Chemistry", 1971, vol. 1, p. 1071.
5. ICSD Database.

*Поступила в редакцию 13 ноября 2013 г.*