УДК 546-3:(54-383+541.5)

Козьма А.А., к.х.н., доц.

ПРО ХВИЛЬОВІ ЧИСЛА ВАЛЕНТНИХ КОЛИВАНЬ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ МЕТАЛ–ОКСИГЕН У НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЯХ ІЗ ОКСОАНІОНАМИ

НДІ фізики і хімії твердого тіла, кафедра фізичної та колоїдної хімії
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; e-mail: Anton_Kozma@yahoo.com

Міжатомний хімічний зв'язок безпосередньо впливає на властивості перспективних для техніки та промисловості матеріалів. Відомо чимало сучасних наукових підходів спрямованих на прогнозування параметрів ще недосліджених зразків [1]. Їх застосування дозволяє виявити найбільш конкурентоспроможні склади й суттєво мінімізувати витрати енергії, ресурсів та часу, яких потребує реалізація експериментальних досліджень.

У даній роботі розглянуто деякі особливості визначення хвильових чисел валентних коливань хімічних зв'язків для неорганічних солей з оксоаніонами. Ці розрахункові величини відіграють важливе значення для неорганічної та фізичної хімії, оскільки дозволяють з досить високою точністю прогнозувати теплоємність та деякі пов'язані з нею властивості перспективних зразків [2-4].

Однією із важливих енергетичних характеристик хімічних зв'язків є хвильове число валентних коливань λ^{-1} [2-4], яке виражається формулою:

$$i^{1/2}\lambda^{-1} = const, \qquad (1)$$

де i – кількість осциляторів.

Величина λ^{-1} пов'язана із термічними властивостями речовин, зокрема ізобарною теплоємністю.

Згідно із законом Дюлонга-Пті для більшості металів, у яких характеристична температура близька до нормальної, виконується співвідношення:

$$C_p \approx const, \qquad (2)$$

де C_p – ізобарна теплоємність.

Це співвідношення також справедливе для складних кристалів ізодесмічної природи [2, 5], однак необхідно враховувати число атомів у формульній одиниці таких сполук.

Неорганічні солі з оксоаніонами відносяться до анізодесмічних структур [2], тому для них

$$C_p \approx const \times i, \qquad (3)$$

Розрахунок числа i пов'язаний із деякими труднощами. В роботах [2-4] виявлено кореляційний зв'язок між кількістю осциляторів та λ^{-1}. При цьому запропоновано розраховувати величину i, використовуючи графічні формули сполук та представляючи хвильові числа валентних коливань для кожного зв'язку в молекулі. Зокрема в [3, 4] встановлено, що для більшості простих зв'язків $\lambda^{-1}\approx1000$ см$^{-1}$, а для подвійних найбільш характерні $\lambda^{-1}\approx1400$ см$^{-1}$. Розраховані завдяки цьому теплоємності солей одновалентних металів із оксоаніонами характеризуються досить високою точністю. Водночас, не акцентовано уваги на особливостях таких розрахунків для споріднених сполук металів вищої валентності. Використовуючи зазначений підхід для дво-, три- або чотиривалентних металів, великою є ймовірність отримання завищених результатів. Наприклад, для $Ca_3(PO_4)_2$, враховуючи λ^{-1} близьким до 1000 см$^{-1}$ для кожного зв'язку Ca–O, отримаємо C_p=305 Дж/(моль×К). При цьому, експериментальна теплоємність кальцій ортофосфату суттєво нижча 227,8 Дж/(моль×К) [6]. Крім того, немає відомостей стосовно хвильових чисел валентних коливань для зв'язків Me^{V}=O, Me^{VI}=O і Me^{VII}=O (де Me^{V}, Me^{VI} і Me^{VII} відповідно п'яти-, шести- й семивалентний метал: V, Cr, Mo, W, Mn та ін.), коли металічний елемент сильно окиснений і виконує роль центрального атома оксоаніону.

© Козьма А.А.

З метою виявлення коректних значень хвильових чисел валентних коливань (ХЧВК) для зв'язків метал-оксиген, які дозволяли б проводити прогнозування високої точності, нами здійснено перерахунок молярної теплоємності для низки неорганічних солей з оксоаніонами. Зауважимо, що для більшості речовин зазначеного класу експериментальна теплоємність невідома. Склад зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Склад зразків для розрахунку теплоємності.

Співвідношення зарядів		Заряд оксоаніону			
		-1	-2	-3	-4
Заряд катіону	+1	$AgNO_2$	K_2WO_4	Na_3PO_4	$Na_4P_2O_7$
	+2	$Ba(NO_3)_2$	$BaCO_3$	$Ca_3(PO_4)_2$	Fe_2SiO_4
	+3	$Al(ClO_4)_3$	$Cr_2(SO_4)_3$	$LuPO_4$	$Sb_4(SiO_4)_3$
	+4	$Os(IO_3)_4$	$Th(SO_4)_2$	$Zr_3(PO_4)_4$	SnP_2O_7

У обраних сполуках (табл. 1) реалізуються найбільш поширені співвідношення зарядів катіону та оксоаніону: від +1 до +4 для металу й від -1 до -4 для кислотного залишку, які загалом відображають 16 можливих варіантів.

Розрахунок базувався на аналізі даних [3, 4] та деяких особливостей структури обраних солей. Зауважимо, що згідно моделі Сокольського [3] цілком достатньо обмежитися зображенням валентності та послідовності сполучення атомів у молекулі, не враховуючи просторового розміщення цих атомів відносно один одного. Автори [3, 7] називають такі формули структурними, однак, за визначенням [8], більш правильно вважати їх графічними. На рис. 1 наведено деякі з обраних сполук. Вибір мотивували тим, що кожен рядок табл. 1 повинен бути представлений принаймні однією сполукою, для якої відомі експериментальні або розрахункові значення ізобарної теплоємності.

Отримані результати разом із відомими експериментальними та розрахунковими даними наведено в табл. 2.

Встановлено, що результати добре відтворюються, якщо для зв'язків метал-оксиген прийняти сумарне значення λ^{-1}=1000 см$^{-1}$. Звідси слідує, що для простого зв'язку Me–O (якщо розглядати Me^{II}, Me^{III} і Me^{IV}) хвильове число валентних коливань пропорційне валентності або заряду металу. Наприклад, у сполуці $Zr_3(PO_4)_4$ кожен атом цирконію утворює чотири зв'язки Zr–O (рис. 1 г). Отже, λ^{-1} окремого із цих зв'язків становитиме 2000 см$^{-1}$, що узгоджується із формулою (1).

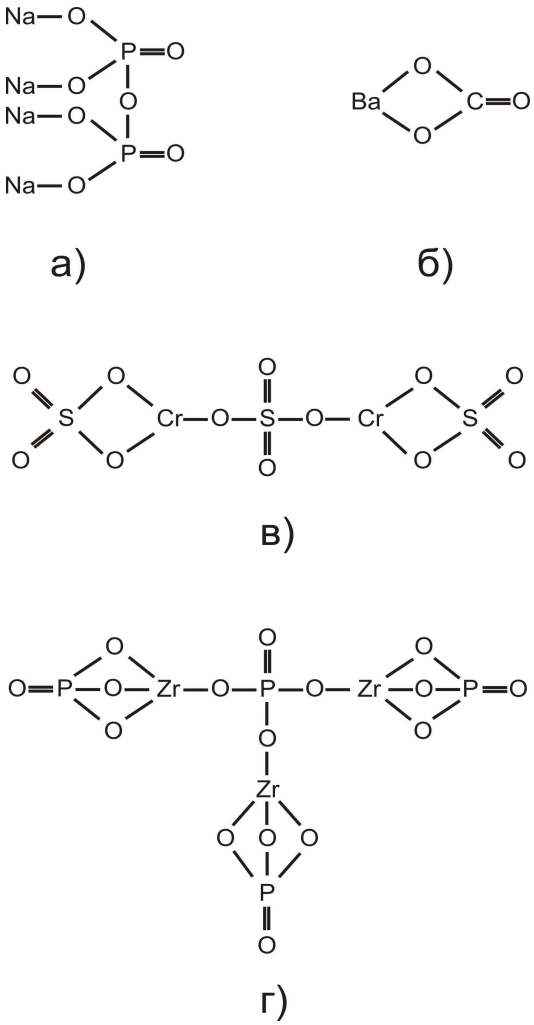

Рис. 1. Графічні формули деяких неорганічних солей, які використовували для розрахунку ХЧВК зв'язків метал-оксиген.

Таблиця 2. Експериментальні та оціночні значення ізобарної теплоємності неорганічних солей.

Сіль з оксоаніоном	C_p, Дж/(моль×К) при кімнатній температурі		
	Експеримент [6, 9-11]	Розрахунок [3]	Одержані результати
$AgNO_2$	79,1 [6]; 78,7 [9]	–	70
K_2WO_4	–	140	140
Na_3PO_4	153,5 [10]	–	155
$Na_4P_2O_7$	254,1 [9]; 241 [10]	–	260
$Ba(NO_3)_2$	151 [6]; 151,6 [10]; 151,4 [11]	–	150
$BaCO_3$	85,4 [6, 10]; 87 [9]; 86 [11]	–	87,5
$Ca_3(PO_4)_2$	227,8 [6, 11]	–	235
Fe_2SiO_4	132,9 [10, 11]	–	140
$Al(ClO_4)_3$	–	–	175
$Cr_2(SO_4)_3$	281 [6, 10]	275	275
$LuPO_4$	–	115	105
$Sb_4(SiO_4)_3$	–	–	400
$Os(IO_3)_4$	–	–	185
$Th(SO_4)_2$	173,2 [6]	175	175
$Zr_3(PO_4)_4$	–	390	395
SnP_2O_7	–	–	185

Для подвійного зв'язку Me^{VI}=O (де Me^{VI}=Cr, Mo, W), який реалізується у хроматах, молібдатах та вольфраматах (табл. 2) хвильове число повинно бути близьким до 1100 $см^{-1}$. При цьому, кожний із Me^{VI}–O матиме $\lambda^{-1}\approx$1000 $см^{-1}$, що характерно для простих зв'язків [3].

Відзначимо, що для ортосилікатів, з метою підвищення точності розрахунку (табл. 2), ХЧВК Si–O варто прийняти близьким до 1050 $см^{-1}$.

Розглянемо окремо зв'язки між центральним катіоном і атомами оксигену оксоаніону для мета- й ортованадатних та перманганатних солей (рис. 2).

У випадку $NaVO_3$ для V=O (Me^{V}=O у мета-аніонах) λ^{-1} повинне бути близьким до 1050 $см^{-1}$, а для Na_3VO_4 аналогічний подвійний зв'язок (Me^{V}=O у орто-аніонах) матиме значення ХЧВК близьке до 1400 $см^{-1}$ (Рис. 2 а-б). Розрахована на основі цих даних $C_p(NaVO_3)$ складає 95 Дж/(моль×К), а для $C_p(Na_3VO_4)$=162,5 Дж/(моль×К). Ці величини добре узгоджуються з експериментом, адже для зазначених ванадатів ізобарна теплоємність відповідно становить 97,6 та 164,8 Дж/(моль×К) [9]. У обох випадках для зв'язку V–O (Me^{V}–O) значення хвильового числа наближатиметься до 1000 $см^{-1}$, що не суперечить [3].

Для перманганатів зв'язок Mn=O (Me^{VII}=O) характеризується величиною λ^{-1}=1050 $см^{-1}$ (Рис. 2 в). Це підтверджується розрахунком $C_p(KMnO_4)$=117,5 Дж/(моль×К) та експериментальними даними 119,2 [7] або 117,6 Дж/(моль×К) [11].

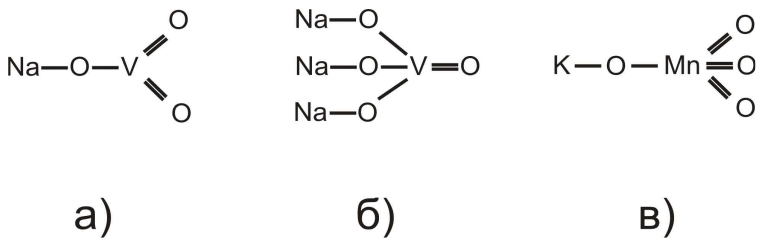

Рис. 2. Графічні формули деяких ванадатів (а, б) та калій перманганату (в), які використовували для розрахунку ХЧВК зв'язків метал-оксиген.

Таблиця 3. ХЧВК хімічних зв'язків метал-оксиген у неорганічних солях із оксоаніонами.

Зв'язок між катіоном та оксигеном оксоаніону	λ^{-1}, $см^{-1}$	Зв'язок між центральним атомом оксоаніону та оксигеном	λ^{-1}, $см^{-1}$
Me^{I}–O	1000 [3, 4]	Me^{V}–O, Me^{VI}–O, Me^{VII}–O	1000
Me^{II}–O	1400	Me^{V}=O (мета-аніони), Me^{VII}=O	1050
Me^{III}–O	1750	Me^{V}=O (орто-аніони)	1400
Me^{IV}–O	2000	Me^{VI}=O	1100

Розраховані величини ХЧВК згруповано в табл. 3.

Аналізуючи одержані результати відзначимо, що для низки простих та подвійних зв'язків метал-оксиген спостерігаються значення λ^{-1}, відповідно відмінні від 1000 і 1400 $см^{-1}$. Отже, для розглянутих в цій роботі сполук та реалізованих у них зв'язків $Me^{II–IV}$–O і $Me^{V–VII}$=O загальні підходи [3] можуть не спрацьовувати. Звідси слідує, що отримані величини (табл. 3) дозволяють доповнити та вдосконалити дані робіт [3, 4].

Таким чином, спираючись на модель та результати Сокольського Ю.М. [2-4], визначено хвильові числа валентних коливань хімічних зв'язків Ме–О для металів вищої валентності в неорганічних солях із оксоаніонами. Одержані дані дозволяють для наведених і споріднених сполук з досить високою точністю прогнозувати ізобарну теплоємність, яка може використовуватись у наступних термодинамічних розрахунках.

Список використаних джерел

1. Зуев В.В., Поцелуева Л.Н., Гончаров Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов. Санкт-Петербург: *Б.в.*, 2006, С. 139.

2. Сокольский Ю.М. О расчете теплоемкости кристаллов сложных химических веществ. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1986, 22(6), 1051-1053.

3. Сокольский Ю.М. Расчет тепловых свойств солей с оксианионами. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1983, 19(1), 120-122.

4. Сокольский Ю.М. Числа осцилляторов в кристаллах сложных химических веществ. *Журн. физ. химии*. 1982, 56(3), 722-724.

5. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Цигика В.В. Температурна залежність теплоємності сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$. *Науковий вісник Ужгород. у-ту. Серія Хімія*. 2009, 22, 87-91.

6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: *Химия*, 1978.С. 392.

7. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. М.: *БИНОМ. Лаборатория знаний*, 2008. т. 1. С. 607.

8. Кузьменко Н.Е., Чуранов С.С. Общая и неорганическая химия. М: *МГУ*, 1977. С. 473.

9. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под общей редакцией А.П. Зефирова. М.: *Атомиздат*, 1965. С. 460.

10. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: *Химия*, 1983. С. 392.

11. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: *Современная школа*, 2005. С. 608.

Стаття надійшла до редакції: 11.09.2015.

ABOUT WAVE NUMBERS OF VALENCE VIBRATIONS CHEMICAL BONDS METAL–OXYGEN IN THE INORGANIC SALTS OXYGEN–BEARING IN ANIONS

Kozma A.A.

Being grounded on model and results Sokol'sky, the wave numbers of valence vibrations of chemical bonds $Me^{II–VII}$–O and $Me^{V–VII}$=O in inorganic salts with oxygen-bearing in anions are determined. The obtained data allow with enough accuracy to forecast for the reviewed compounds heat capacity at constant pressure, which one can be used in next calculations.