

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

К. М. КЕВРОЛЕВА

(Представлено научным семинаром по диэлектрикам)

Мощное развитие промышленности, в особенности энергетики, требует создания новых типов изоляции, отвечающих комплексу требований, выдвигаемых повышенными требованиями эксплуатации.

Для получения материалов с любыми заранее заданными свойствами необходимо уяснить значение и свойства отдельных элементов, из которых состоят твердые тела.

В литературе отсутствуют систематические сведения о влиянии кристаллизационной воды на электрические и механические свойства диэлектриков, хотя природные кристаллогидраты (слюда, тальк, каолин, гипс) широко применяются в качестве сырья для изоляционных материалов. Отличительной особенностью кристаллогидратов является наличие в их решетке дипольных элементов либо в виде молекул кристаллизационной воды, либо в виде гидроокисла OH и иона водорода H^+ , если кристаллы содержат конституционно связанную воду. Количеством и расположением этих полярных элементов структуры и определяется кристаллическая форма, межионные расстояния и связанные с ними энергия связи в решетке соединения и ряд других физико-химических свойств кристаллогидратов.

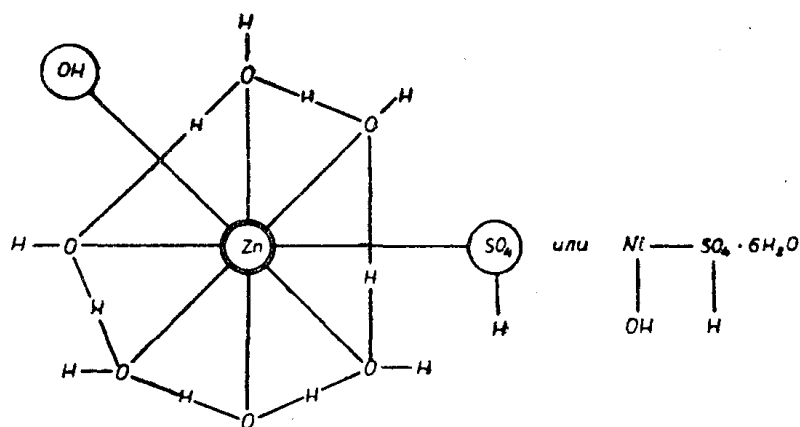
Не останавливаясь подробно на классификации кристаллогидратов (этому вопросу уделено значительное место в работах Дж. Д. Бернал и Фаулер [1] [2], Уэллс [3], Стиллвел [4], Райс [5], Капустинского [6] и других), отметим, что рассматриваемые нами купоросы $\text{RSO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$, а n изменяется от 1 до 7, относятся к типу кристаллогидратов, у которых молекулы воды связаны с определенными ионами (координационно связанная вода).

Гипс, тальк, слюды относятся к типу слоистых кристаллогидратов, лед имеет молекулярную решетку. Характеристикой, определяющей ряд свойств щелочно-галогидных кристаллов, является энергия кристаллической решетки [7]. Для определения влияния молекул воды, входящих в решетку, на свойства соединения необходимо определить, как изменяется энергия кристаллической решетки при увеличении или уменьшении в кристаллогидрате количества полярных элементов. Кристаллогидраты являются комплексными гетеродегидрическими соединениями, существенной особенностью которых

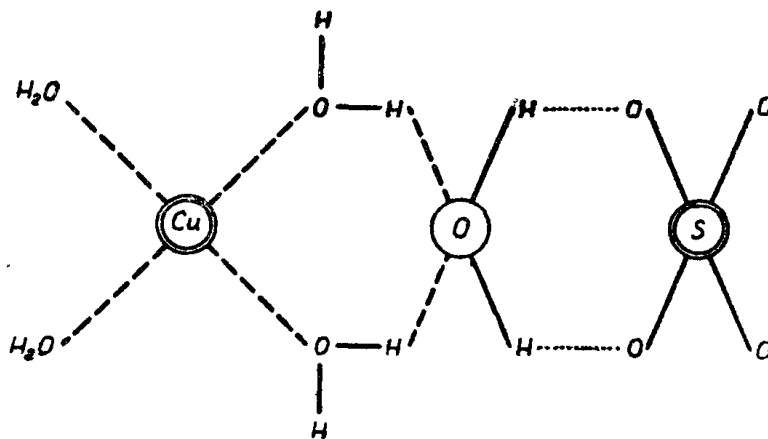
является наличие в решетке по крайней мере 2-х типов химической связи: внутри комплексного иона и между комплексными ионами.

Рассматриваемые нами купоросы имеют неизменный анион SO_4 ковалентные силы, действующие внутри аниона, настолько значительны, что расстояние внутри комплекса SO_4^{2-} не изменяется при окружении различными катионами. В комплексном катионе $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_n]^{++}$ действуют силы ион-дипольного взаимодействия между избыточным зарядом центрального иона и постоянными диполями молекул воды, ослабляя поверхностную плотность комплексного катиона (по данным Дж. Д. Бернал [2] заряд на поверхности $\text{Mg}^{2+} \approx 0,27 \text{ e}/\text{A}^2$, средний заряд на поверхности комплекса $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++} \approx 0,015 \text{ e}/\text{A}^2$), уменьшая тем самым силу связи между комплексным катионом и комплексным анионом.

Структурные формулы кристаллогидратов с нечетным количеством молекул воды по Капустинскому [6] и Сыркину и Дяткиной [8] даны на фиг. 1 и 2.



Фиг. 1. Структурная формула кристаллогидратов типа $\text{RSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n — координационного числа катиона) по А. Ф. Капустинскому



Фиг. 2. Структурная формула кристаллогидратов типа $\text{RSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n — координационного числа катиона) по Я. К. Сыркину

Согласно приведенным формулам, имеются молекулы воды 2-х разных типов в кристаллографическом отношении. По Капустинскому первая молекула воды, попадающая еще в весьма значительное поле

катиона, подвергается распаду, причем OH^- присоединяется к катиону и тем самым снижает плотность заряда на поверхности катиона настолько, что последующие молекулы воды располагаются вокруг него лишь под действием сил ион-дипольного притяжения. Ион водорода присоединяется к аниону. Таким образом, первая молекула воды входит в соединение конституционно, и этим автор [6] объясняет особые тепловые эффекты ее присоединения.

Согласно Сыркину и Дяткиной (фиг. 2), нечетная молекула воды связана водородными связями с группой SO_4^{--} и другими молекулами воды. Между молекулами воды в комплексном катионе, согласно исследованиям Бацанова [9], действуют силы водородной связи.

Нами произведен расчет энергии решетки кристаллогидратов по уравнению Капустинского [10]:

$$U_k = \frac{287,2 \sum Z_k \sum Z_a \cdot n}{(r_k + r_a)} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right),$$

где Z_k — заряд катиона,
 Z_a — заряд аниона,
 n — число ионов,
 r_k, r_a — радиусы аниона, катиона.

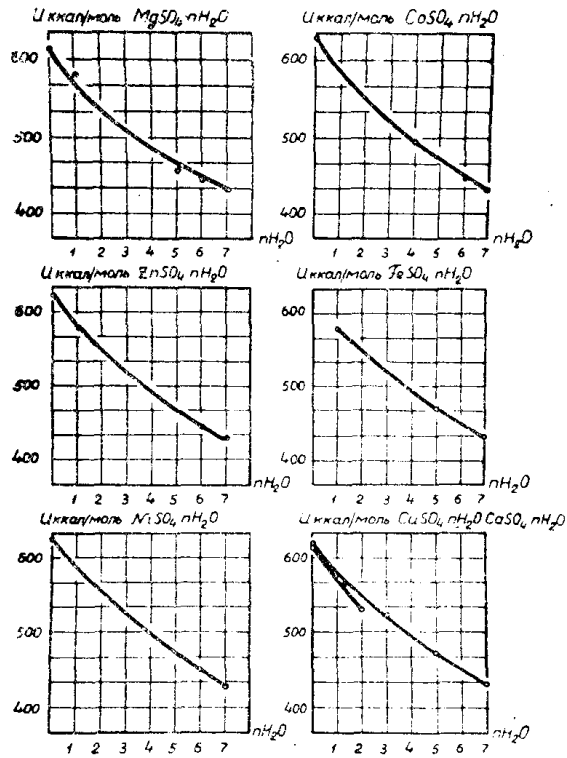
Величина межионного расстояния $r_m \approx r_k + r_a$ определялась по методике Яцимирского [11], предложенной им для комплексных соединений. Зная плотность соединения d , его молекулярный вес M и число комплексных ионов, образующих молекулу n , определяем ионную концентрацию J по формуле:

$$J = \frac{1000 \cdot d \cdot n}{M}.$$

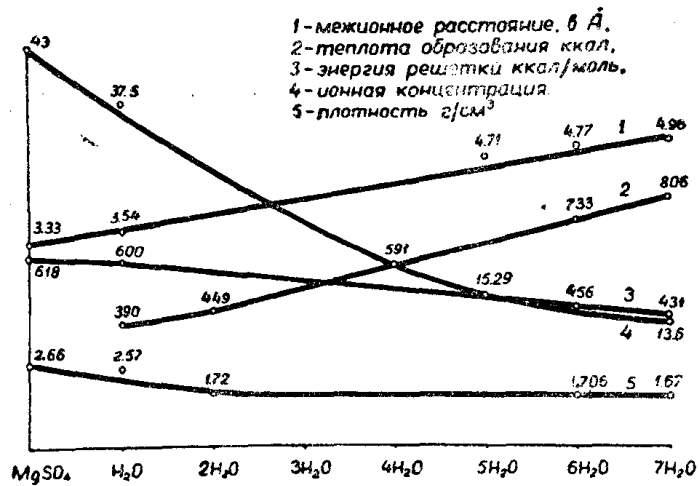
Величина межионного расстояния $r_m = \frac{11,85}{\sqrt{J}}$ [А], где 11,85 — по-

стоянный множитель.

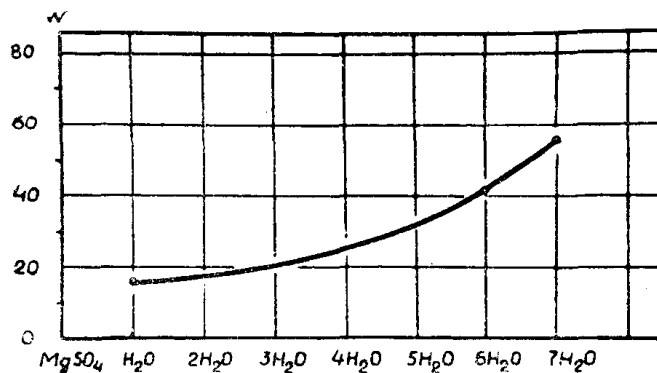
Данные расчета, графически представленные на фиг. 3 и в табл. 1, указывают на закономерное увеличение энергии решетки при уменьшении в соединении количества молекул кристаллизационной воды. Из фиг. 4, 5, 6, 7 видно, что при увеличении количества молекул кристаллизационной воды в решетке кристаллогидрата увеличиваются межионное расстояние, теплота образования, молекулярная рефракция, парциальное давление, уменьшаются энергия кристаллической решетки, ионная концентрация, массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей, плотность и показатель преломления соединения. Массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определялся на установке типа УРС-70 К1 с усилителем типа УС-ДД-6. При измерении напряжение на рентгеновской трубке поддерживалось 62,5 кВ, ток трубки 10 ма. Остальные величины, приведенные на фиг. 4, 5, 6, 7, даны по расчетным и литературным данным [18].



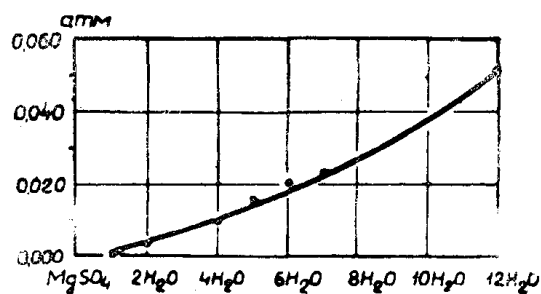
Фиг. 3. Зависимость энергии решетки от количества молекул кристаллизационной воды в структуре кристаллогидрата



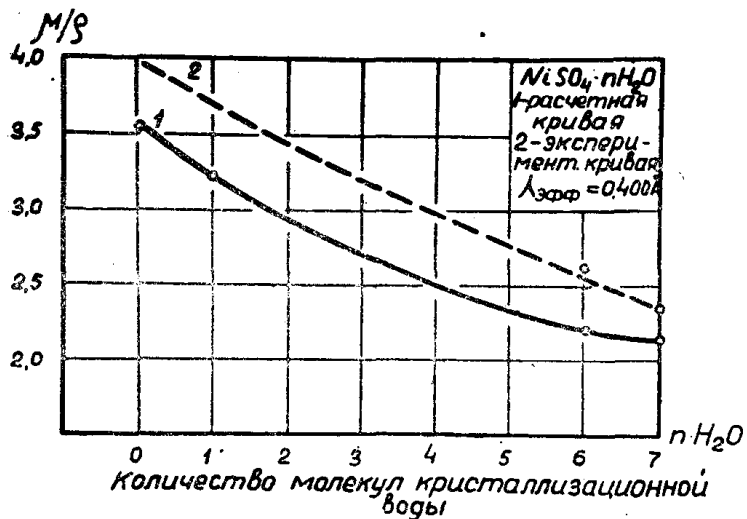
Фиг. 4. Физико-химические свойства $MgSO_4 \cdot nH_2O$ в зависимости от наличия в его решетке молекул кристаллизационной воды



Фиг. 5. Молекулярная рефракция кристаллогидратов $MgSO_4 \cdot nH_2O$ в зависимости от наличия в решетке молекул кристаллизационной воды



Фиг. 6. Парциальное давление кристаллогидратов $MgSO_4 \cdot nH_2O$ в зависимости от наличия в решетке молекул кристаллизационной воды



Фиг. 7. Массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей кристаллогидратов с разным количеством молекул кристаллизационной воды ($NiSO_4 \cdot nH_2O$).
1 — расчетная кривая, 2 — экспериментальная кривая

Таблица 1

Значения энергии кристаллической решетки кристаллогидратов в зависимости от количества молекул кристаллизационной воды

№ № пп	Наименование соединения	Межионное расстояние Å	Энергия кристаллической решетки по уравнениям	
			Капустинского	Фаянса
1	ZnSO ₄	3,30	625	—
2	Zn SO ₄ · H ₂ O	3,57	579	567
3	ZnSO ₄ · 6H ₂ O	4,77	446	447,2
4	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	4,95	431,5	432,7
5	MgSO ₄	3,38	611	—
6	MgSO ₄ · H ₂ O	3,54	580	583,6
7	MgSO ₄ · 5H ₂ O	4,68	455	—
8	MgSO ₄ · 6H ₂ O	4,77	446	—
9	MgSO ₄ · 7H ₂ O	4,96	431	433,12
10	NiSO ₄	3,28	627	—
11	NiSO ₄ · 6H ₂ O	4,74	450	453
12	NiSO ₄ · 7H ₂ O	4,94	429	433,3
13	CoSO ₄	3,27	628	—
14	CoSO ₄ · 4H ₂ O	4,31	490	—
15	CoSO ₄ · 6H ₂ O	4,75	448	—
16	CoSO ₄ · 7H ₂ O	4,94	432	—
17	FeSO ₄ · H ₂ O	3,58	578	570,5
18	FeSO ₄ · 5H ₂ O	4,51	468	464,6
19	FeSO ₄ · 7H ₂ O	4,97	429	431,6
20	MnSO ₄	3,38	607	—
21	MnSO ₄ · H ₂ O	3,64	568	561,8
22	MnSO ₄ · 2H ₂ O	3,96	529	—
23	MnSO ₄ · 3H ₂ O	4,196	504	—
24	MnSO ₄ · 4H ₂ O	4,46	475	—
25	MnSO ₄ · 5H ₂ O	4,58	463	461
26	CuSO ₄	3,32	69	—
27	CuSO ₄ · H ₂ O	3,60	574	569,35
28	CuSO ₄ · 3H ₂ O	4,06	522	—
29	CuSO ₄ · 5H ₂ O	4,50	471	466
30	CuSO ₄ · 7H ₂ O	4,96	431	—
31	CaSO ₄	2,62	612	—
32	CaSO ₄ · 2H ₂ O	3,98	530	—
33	Лед	0,96	383	—
34	Тальк	4,86	1760	—
35	Слюда флогопит	4,94	2700	—
36	Слюда мусковит	4,71	2810	—
37	NaKC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O (Сегнетова соль)	4,45	356	—

Под межионным расстоянием понимается расстояние между комплексным катионом [Ni(H₂O)₆]⁺⁺ и комплексным анионом [SO₄]⁻⁻

Можно предполагать, что подобная связь распространяется и на кристаллогидраты других структур.

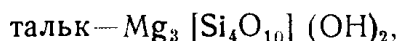
Гипс, тальк, слюды, как упоминалось выше, имеют слоистую структуру. На фиг. 8 изображен разрез кристаллической структуры гипса по Уэллсу [3]. Слои CaSO_4 соединены друг с другом водородными связями $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, которые являются самыми слабыми в этой структуре, что и определяет хорошую спаянность гипса вдоль слоев.

Сдвоенные и процемментированные слои Si_2O_5 , согласно Гассель [12], являются основной чертой строения минерального семейства каолина, талька, слюд и родственных им пластинчатых минералов. Два кремнекислородных тетраэдра связаны посредством промежуточного слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$; такое трехслойное соединение образует „пакет“, толщина которого 6,8 Å.

Взаимодействие внутри пакета определяется значительностью сил, связывающих в силикате кремний с кислородом, связь между пакетами осуществляется слабыми Вандер-Ваальсовыми силами.

Часть кристаллизационной воды, входящей в структуру талька, располагается частично внутри и между пакетами талька, большая же часть (5,1% из общих 5,5%) входит в структуру талька конституционно в составе $(\text{OH})_4\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}$ [12].

Структурная формула талька и слюд может быть записана в следующем виде:

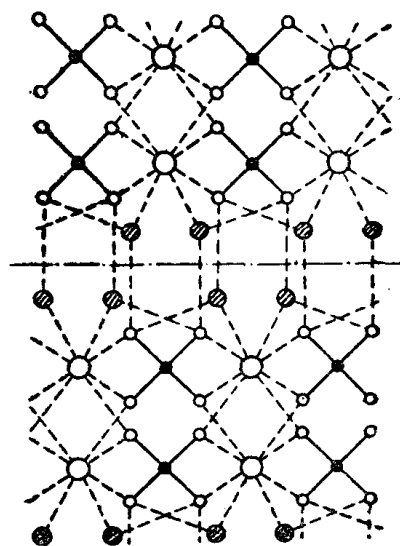


где $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ являются комплексными анионами, а $\text{Mg}_3(\text{OH})_2$, $\text{KMg}_3(\text{OH})_2$ и $\text{KAl}_2(\text{OH})_2$ следует рассматривать как комплексные катионы. Энергия кристаллической решетки слоистых кристаллогидратов, согласно положению акад. А. Е. Ферсмана [14], имеет следующие составляющие:

1. Энергия, обусловленная силами связи внутри пакета.

2. Энергия, определяемая межпакетными связями.

Вторая составляющая как в случае гипса (водородная связь), талька (силы Вандер-Ваальса), так и слюд (слабая ионная) имеет незначительную величину и по сравнению с первой ею можно пренебречь. Значения энергии решетки гипса представлены на фиг. 3. Отмеченная ранее связь между $u_{кр}$ и количеством молекул кристаллизационной воды остается справедливой и для слоистых структур. Энергия решетки талька и слюд по нашим расчетам равна: для талька 1760 ккал/моль, слюды флогопит 2700 ккал/моль, слюды мусковит 2810 ккал/моль.

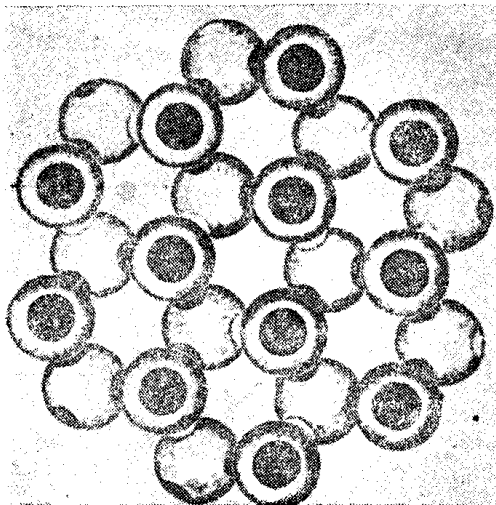


Фиг. 8. Разрез кристаллической структуры гипса.

○ — Ca^{++} , × — SO_4
● — H_2O
----- линия спайности

Энергия решетки слюд значительно выше $u_{кр}$ талька, так как комплексные катионы и анионы первых имеют более высокий заряд. Энергия решетки мусковита выше энергии решетки флогопита, так как в катионе последней при образовании слюды мусковит ион Mg^{++} заменен ионом Al^{+++} , имеющим кроме этого и меньшие линейные размеры. Оба обстоятельства (увеличение валентности и уменьшение радиуса) усиливают силы связи в решетке мусковита.

Аналогично слоистым решеткам у молекулярных кристаллогидратов более значительными являются силы, действующие внутри молекул, нежели между молекулами.



Фиг. 9. Структура льда.

На фиг. 9 изображен разрез структуры льда (атомы кислорода находятся в узлах решетки, сходной с решеткой вурцита, и окружены тетраэдрически четырьмя атомами водорода).

Силы межмолекулярного взаимодействия у льда, равные, согласно Г. Б. Бокий [15], энергии сублимации, составляют 12,2 ккал/моль, силы ионной связи внутри молекулы, по нашим вычислениям, равны 383 ккал/моль. Суммарная энергия решетки льда равна 395 ккал/моль. Установлено [16], [17], что электрическая и механическая прочность щелочно-галогидных кристаллов изменяется почти линейно с изменением энергии решетки соединения.

Представляет как теоретический, так и практический интерес выяснить, распространяется ли указанная закономерность и на комплексные соединения—кристаллогидраты.

Выводы

1. Структура кристаллогидратов определяется количеством молекул кристаллизационной воды и положением их в решетке кристалла. Изменение структуры кристаллогидрата ведет к изменению и ряда его физико-химических свойств.

2. Увеличение количества молекул кристаллизационной воды увеличивает межионное расстояние, ослабляет силы связи в решетке кристаллогидратов, уменьшает энергию кристаллической решетки.

При увеличении количества молекул кристаллизационной воды возрастает парциальное давление, молекулярная рефракция, теплота образования соединения и уменьшается плотность и массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей кристаллогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bernal K. D. Fowler, R. Journ. Chem. Phys. 1.515. 1933.
2. Бернал Дж. Д. Успехи химии, т. 25, вып. 5, 643. 1956.
3. Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. Москва, 1948.
4. Stillwell, Crystall chemistry, London, 1938
5. Райс. Электронное строение и химическая связь. Изд. ИЛ. Москва, 1949, стр. 417.
6. Капустинский А. Ф. Журнал „Минеральное сырье“ № 6, 1930.
7. Воробьев А. А. Изв. Томского политехн.ин-та, т. 63, 1945.

8. Сыркин Я. К. и Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. Москва, 1946.
 9. Бацанов С. С. Вестник Московского университета № 9, 95, 1954.
 10. Капустинский А. Ф. ЖОХ, вып. 7—8, т. XIII, 1949.
 11. Яцимирский К. Б. ЖОХ, вып. 11, т. XVII, 2019, 1947.
 12. Гассель О. Кристаллохимия. ОНТИ, Ленинград. 1936.
 13. Августинник А. И., Вичдергауз В. С. Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 20, 63, 1951.
 14. Ферсман А. Е. Геохимия, т. III, 1936.
 15. Бокый Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954.
 16. Воробьев А. А. ДАН СССР, т. 27, 934, 1940.
 17. Воробьев А. А. Изв. Томского политехн. ин-та т. 83, 27, 1956.
 18. Техн. энцикл. Справочник физических, химических и технологических величин, т. I, Москва, ОГИЗ, 1931.
-

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	11 стр.	10^{16}	10^{-6}
9	9 стр.	$5 \cdot 10^{-9}$ сек	$5 \cdot 10^{-9}$ сек
11	1 стр.	$2 \div 3 \cdot 10_8$ — сек	$2 \div 3 \cdot 10^{-8}$ сек
29	6 стр.	10^{-6} см/сек	10^6 см/сек
29	2 стр.	большой	большин
30	3 стр.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
32	6 стр.	спаянности	спайности
33	17 стр.	10^{-} сек	10^{-8} сек
34	3 стр.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
34	4,5 стр.	$10^{-4} - 10^{-}$ сек	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек
34	19 стр.	10^{-8} и 10^{-6} см/сек	10^{-8} сек и 10^6 см/сек
56	форм. 9	В конце фигурной скобки следует — 1.	
65	3 стр.	формулу	форму
91	5 стр.	1350 ом и $R_T = 30$ ком	$R_T = 1350$ ом $R_T = 30$ ком
107	6 стр.	$\tau = 10^{-}$ сек	$\tau = 10^{-6}$ сек
109	16 стр.	образцов	микротвердости образцов
111	4 стр.	E	E_{pr}
112	рис. 9, 5 стр.	поле однородное	поле неоднородное
116	12 стр.	Винчелла	Винчелл
123	7 стр.	спаянность	спайность
128	32 стр.	40 мол %	90 мол %
170	1 стр.	ангенса	тангенса
217	15 стр.	При введении примесей типа внедрения	При введении примесей в твердые растворы типа внедрения
218	24 стр.	Измерялась зависимость	Определялась зависимость
219	8 стр.	хлористый рубидий	бромистый калий
219	22 стр.	хранения из монокристаллов	хранения монокристаллов
220	фиг. 2	В точке начала координат слева по оси lg z следует поставить — 12	
228	1 стр.	выражение	выражение
228	5 стр.	огла	тогда
228	6 стр.	арфора	фарфора
228	7 стр.	каркасном	в каркасном
228	8 стр.	етальной	детальной
228	16 стр.	гатушек	катушек
228	форм. 3	C_g	C_g
242	2 стр.	Из фиг. 1	Из диаграммы плавкости
244	11—12 стр.	рентгенограммы смещены	рентгенограммы сплава смещены
251	24 стр.	с ионизованном	с ионизированным
301	7 стр.	монизирующих	ионизирующих
302	18 стр.	-процентного	50-процентного
306	9 стр.	95% монокристалла	95% плотности монокристалла
325	24 стр.	группы	II группы
332	6 стр.	$10^7 - 10^8$ ом/сек	$10^7 - 10^8$ см/сек
343	1 стр.	„438—1“	„ИЗВ—1“
394	8 стр.	Co	Co