

Рассчитанные величины, в общем, вполне согласуются с экспериментальными.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура – свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта. – Тверь: ТвГУ, 1999. – 96 с.
3. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 944 с.
4. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. – L.; N.-Y.: Cherman and Hall. 1986. – P. 87-232.
5. Колесов В.П. Термохимия галогензамещённых метана // Успехи химии. – 1978. – Т. 47, №7. – С. 1145–1168.
6. Папина Т.С., Колесов В.П., Голованова Ю.Г. Стандартные энтальпии образования бромформа // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56, № 11. – С. 2711–2714.
7. Колесов В.П., Папина Т.С. Термохимия галогензамещённых этана // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 5. – С. 754–776.

**НАНОМЕТРОВЫЕ
КЛАСТЕРЫ В СТРУКТУРАХ
ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ФАЗ**

^{1,2}Голубев А.М., ²Отрощенко Л.П.,
²Соболев Б.П.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва,
e-mail: amgol@mail.ru;

²Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН, Москва

Кристаллические структуры многих химических соединений содержат кристаллографические позиции, дефектные по составу или по заселению, или дефектные одновременно по этим двум признакам. Интерпретация подобных ситуаций как «на 40% полиэдр данного катиона – октаэдр, а на 60% – куб» не является корректной с точки зрения кристаллохимии. Одним из вариантов интерпретации подобных ситуаций в случае отсутствия соразмерной или несооразмерной модуляции является представление разупорядоченных структур как суперпозиции атомной матрицы базовой структуры одного состава и статистически расположенных упорядоченных нанометровых фрагментов (кластеров) другой структуры, отличной от базовой по составу. Атомный мотив кластеров должен частично совпадать с базовой структурой для облегчения встраивания кластеров в эту структуру. В работе показано применение такого подхода для объяснения строения фаз $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ с базовой матрицей флюорита и фазы $Na_{2,5}Ca_{10}Ln_{1,5}Y_5F_{42}$, кристаллическая решетка которой является сверхрешеткой, по отношению к решетке флюорита. В первом случае кластеры – нанометровые фрагменты сверхрешеточной фазы статистически распределены в атомной матрице флюорита, а во втором – в атомной матрице структуры, построенной из кластеров, статистически распределены фрагменты структуры флюорита. Предложенный подход подтверждается совпадением

экспериментальных и теоретических заселенностей кристаллографических позиций.

Неупорядоченные флюоритоподобные фазы (твердые растворы) $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ кристаллизуются, как и флюорит в пр. гр. . Результаты структурных исследований данных фаз в большинстве случаев доведены до уровня значений факторов расходимости 0,5-1,5%. Однако при этом единственная катионная позиция структуры *4a* является дефектной по составу ($Ba_{4-x}R_x$), а 2-3 анионные позиции дефектны по заселенности. Межатомные расстояния катион-анион и анион-анион исключают существование корректного атомного ансамбля в рамках одной элементарной ячейки. Подобные ситуации для молекул или ионов с фиксированной координацией разрешаются в рамках статистического разупорядочения, например в случае ионов аммония NH_4^+ , нитрат-иона NO_3^- , фосфат-иона PO_4^{3-} , или гетерополианионов более сложного состава $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$. В структурах $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, вследствие ионного характера межатомных взаимодействий нет фиксированных атомных группировок, существующих в виде ионов в растворах, или расплавах. Поэтому априори нельзя выделить атомные ансамбли, статистически распределенные в базовой матрице. Сведения о преимущественных атомных (ионных) группировках могут быть взяты из структур упорядоченных фаз $Ba_mR_nF_{2m+3n}$, кристаллизующихся в системах BaF_2-RF_3 . Предложенный в [1] кластер нанометрового размера $\{A_8B_6X_{68-69}\}$ как структурообразующий фрагмент упорядоченных флюоритоподобных фаз был экспериментально установлен для упорядоченных фаз $Ba_mR_nF_{2m+3n}$ в результате рентгеноструктурного анализа монокристаллов $Ba_4Y_3F_{17}$ и $Ba_4Yb_3F_{17}$. При статистическом размещении таких кластеров или их ассоциатов в матрице флюорита рентгеноструктурный анализ фиксирует элементарную ячейку примерно такого же объема, как в исходной фазе BaF_2 пр. гр. , как и для флюорита. Но при этом все катионные позиции оказываются дефектны по составу. Основная анионная позиция *8c* становится не полностью заселенной, так как часть пустых анионных кубов $\{F_8\}$ замещаются на центрированные кубооктаэдры $\{F_{13}\}$. Появляются две новые, также дефектные по заселению, анионные позиции, отвечающие анионным кубооктаэдрам (*48i*) и атомам фтора, располагающимся внутри кубооктаэдра (*4b*). Атомный мотив в структуре является типичным для неупорядоченных фаз. Попытки выделения из ближайшего катионного окружения приемлемых по кристаллохимическим критериям координационных полиэдров кроме куба, имеющегося в базовой флюоритовой матрице, приводят к двум полиэдрам: квадратной антипризме для катионов меньшего размера (*R*) и десятивершиннику – сфенокороне для катионов большего размера (*Ba*). Соединение этих полиэдров между собой с соблюдением

кристаллохимических правил дает в результате кластер $\{Ba_8R_6F_{69}\}$ типа $\{A_8B_6X_{68-69}\}$ [1]. Корректность гипотезы об образовании кластеров $\{Ba_8R_6F_{69}\}$ подтверждается удовлетворительным совпадением теоретических и экспериментальных заселенностей основных анионных позиций (табл. 1) и смещением части катионов Ва из позиции 4a, установленным нами в результате определения кристаллической структуры $Ba_{0.78}Tm_{0.22}F_{2.22}$ при 150 К [2] и ряда структур при комнатной температуре. В структурах упорядоченных фаз $Ba_4Y_3F_{17}$ и $Ba_4Yb_3F_{17}$ катионы бария смещены относительно общего трехслойного катионного мотива, характерного для кубической плотнейшей шаровой упаковки к центрам кластеров. Катионные смещения в структурах неупорядоченных фаз также соответствуют направлениям от вершин к центрам кластеров.

Таким образом, при определении структур неупорядоченных фаз $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ фиксируется усредненный результат суперпозиции содержимого элементарной ячейки типа флюорита и кластеров $\{Ba_8R_6F_{69}\}$, статистически распределенных в базовой флюоритовой матрице.

Ранее нами было предположено, что неупорядоченные фазы могут образовываться и при замене кластеров $\{A_8B_6X_{68-69}\}$ в упорядоченной фазе на фрагменты структуры флюорита – флюоритовые кластеры $\{A_{14}X_{64}\}$. В структуре

Экспериментальные и рассчитанные заселенности кристаллографических позиций атомами фтора в структуре «кольского» твейтита (1- твейтитовый мотив, 2 – флюоритовый мотив)

Тип позиции, обозначение	Мотив	Заселенность	
		Эксперимент [3]	Расчет
18c, F(1)-F(5)	1+2	18	18
18c, F(6)	1	13.0(2)	12.78
18c, F(7)	1	12.8(2)	12.78
18c, F(8)	2	5.40(18)	5.22
6a, F(9)	1	1.08(18)	1.065
6a, F(10)	2	1.80(18)	1.74
18c, F(11)	1	1.08(18)	1.065

Суперпозиция двух мотивов объясняет и катионное разупорядочение в структуре «кольского» твейтита. В структуре «норвежского» твейтита $Ca_{14}Y_5F_{43}$ согласно кластерной концепции строения фаз с производной от флюорита структурой [4, 5] катионы разбиваются на три сорта: A, B, C, причем в роли катионов сорта B выступают катионы кальция и иттрия в соотношении 1:5, что уже приводит к дефектности одной из катионных позиций. Кристаллохимическая формула твейтита $Ca_7[CaY_5]Ca_6F_{43}$ ($A_7B_6C_6F_{43}$) отражает эту частичную дефектность. Флюоритовая составляющая «кольского» твейтита, согласно данным химического анализа [3] состоит, в основном, из двойного фторида состава $Na_{0.5}R_{0.5}F_2$ (R – лантаноид). При частичной замене фрагментов твейтита на флюоритовые, катионы кальция

найденного на Кольском полуострове (Россия) минерала $Na_{2.5}Ca_{10}Ln_{1.5}Y_5F_{42}$ [3] – разновидности минерала твейтита (Y) (пр. гр.), найденного в Норвегии, как нами установлено, реализуется именно такой механизм. В данной структуре все катионные позиции дефектны по составу, а часть анионных – по заселенности. Кроме этого в структуре присутствуют недопустимо короткие контакты F-F, что указывает на суперпозицию разных атомных мотивов.

Анионный мотив структуры «кольского» твейтита разделен нами на два – флюоритовый, состоящий только из анионных кубов, и твейтитовый, содержащий центрированные кубооктаэдры, регулярно расположенные в анионном мотиве, состоящем из кубов. При наложении данных мотивов друг на друга и проецировании результирующего мотива на одну элементарную ячейку часть анионов из двух мотивов, образующих кубы дает кубическую составляющую со 100% заселенностью. Не совпадающие части мотивов дают не полностью заселенные позиции с недопустимо короткими межатомными расстояниями. На корректность предлагаемой модели указывает совпадение экспериментально установленных [3] и теоретических заселенностей анионных позиций при соотношении твейтитовой и флюоритовой составляющей 71:29 (таблица).

и иттрия замещаются на катионы натрия и редкоземельных металлов, что приводит к дефектности всех катионных позиций. Теоретическая формула «кольского» твейтита, рассчитанная из соотношения твейтитовой и флюоритовой компоненты 71:29 $Na_{2.755}Ca_{9.94}Ln_{1.305}Y_5F_{41.55}$ значительно отличается от формулы, полученной по результатам рентгеноструктурного анализа $Na_{2.5}Ca_{10}Ln_{1.5}Y_5F_{42}$.

Выводы

1. Представление неупорядоченных флюоритоподобных фаз как суперпозиции базового атомного мотива одного состава и многоатомных нанометровых кластеров – фрагментов другой фазы другого состава подтверждается совпадением теоретических и экспериментальных заселенностей кристаллографических позиций.

2. Выдвинутая гипотеза о возможности образования неупорядоченных флюоритоподобных фаз в результате статистической замены кластеров – фрагментов упорядоченной фазы на кластеры – фрагменты базовой флюоритовой структуры реализуется в структуре «кольской» разновидности минерала твейтита (Y).

Список литературы

1. Голубев А.М., Симонов В.И. Сверхструктуры на базе флюорита // – Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 3. – С. 478-487.
 2. Голубев А.М., Отрошенко Л.П., Молчанов В.Н., Соболев Б.П. Смещения в катионном мотиве нестехиометрических флюоритовых фаз Ba_{1-x}RxF_{2+x} как результат образования кластеров {Ba₈R₆F₆₈₋₆₉}. 1. Кристаллы Ba_{0.78}Tm_{0.22}F_{2.22} // – Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 986-993.
 3. Якубович О.В., Масса В., Пеков И.В., Гавриленко П.Г. Кристаллическая структура твейтита-(Y): фракционирование редкоземельных элементов между позициями и разнотипность дефектов // – Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 1. – С. 73-81.
 4. Голубев А.М. Флюоритоподобные сверхструктуры, построенные из кластеров M₈R₆F₆₈₋₆₉. Анализ известных и вывод новых структурных типов. // – Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, № 9. – С. 1142-1147.
 5. Голубев А.М. Корреляции состав-строение для флюоритоподобных фторидов, содержащих кластеры M₈R₆F₆₈₋₆₉. // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41, № 3. – С. 505-510.

РЕАКЦИИ ОБМЕНА ЛИГАНДОВ ЛЕТУЧИХ В-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ IN SITU С МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ АНАЛИЗОМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

¹Камкин Н.Н., ¹Ярышев Н.Г., ¹Медведев Ю.Н., ²Алиханян А.С.

¹Московский педагогический государственный университет, Москва;
²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
 e-mail: yurij.n.medvedev@gmail.com

Реакции обмена лигандов β-дикетонатов металлов изучены методом in situ с масс-спектральным анализом газовой фазы. Рассчитаны энтальпии обменного взаимодействия. В результате получены значения средней энергии связи М-О изученных β-дикетонатов. Полученные значения находятся в хорошем согласии с литературными данными, что подтверждает корректность применяемой методики.

Несмотря на значительное количество фактического материала, представленного в литературе по β-дикетонатам металлов, эта область исследований остаётся актуальной. В последнее десятилетие больше внимания уделяется исследованиям с применением эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы.

Термодинамические характеристики реакций (1-4)

№ п/п	lnK	Δ _r H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль (эксп)	Δ _r H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль (лит)
1	-11,8 ± 0,5 (T = 336K)	33,0 ± 2,2	53,5 ± 25,4
2	-17,5 ± 0,5 (T = 357K)	52,0 ± 2,5	49 ± 23,2
3	-9,8 ± 0,5 (T = 347K)	28,3 ± 2,0	16,3 ± 19,0
4	-7,8 ± 0,5 (T = 356K)	23,1 ± 3,0	71,8 ± 23,0

Нами предлагается методика определения стандартных энтальпий образования β-дикетонатов металлов, основанная на обменных реакциях, протекающих в эффузионной камере Кнудсена при совместной сублимации двух различных комплексов. Подробно описание методики представлено в работах [1-2]. Все эксперименты по совместной сублимации выполнены на квадрупольном масс-спектрометре с системой прямого ввода с испарением из микротигля – аналога эффузионной камеры.

Были исследованы процессы совместного испарения четырёх систем состава [Mn(thd)₃ – M(pd)_n], где M = Al(III), Cr(III), Cu(II) и Pb(II), thd = дипивалоилметанат (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион), pd = ацетилацетонат (пентан-2,4-дион). Анализ масс-спектров показал, что в газовой фазе над всеми изученными системами, кроме молекул исходных компонентов, присутствуют молекулы, образованные за счёт частичного [Al(pd)₂(thd), Al(pd)(thd)₂, Cr(pd)₂(thd), Cr(pd)(thd)₂, Cu(pd)(thd), Pb(pd)(thd), Mn(thd)₂(pd), Mn(thd)(pd)₂] и полного обмена лигандами [Al(thd)₃, Pb(thd)₂, Cu(thd)₂, Cr(thd)₃, Mn(pd)₃]. Также было установлено, что максимальное общее давление насыщенного пара над системами наблюдается в интервале температур 333–403 К во всех случаях. Реакции обменных взаимодействий при полном обмене лигандами могут быть представлены в следующем виде:

Обменные реакции при совместном испарении систем [Mn(thd)₃ – M(pd)_n]

№ п/п	Реакция
1	3Cu(pd) ₂ + 2Mn(thd) ₃ = 3Cu(thd) ₂ + 2Mn(pd) ₃
2	3Pb(pd) ₂ + 2Mn(thd) ₃ = 3Pb(thd) ₂ + 2Mn(pd) ₃
3	Al(pd) ₃ + Mn(thd) ₃ = Al(thd) ₃ + Mn(pd) ₃
4	Cr(pd) ₃ + Mn(thd) ₃ = Cr(thd) ₃ + Mn(pd) ₃

Подобное представление обменных реакций даёт возможность по значениям их энтальпий рассчитывать энтальпии образования Δ_rH⁰ β-дикетонатов, если значение стандартной энтальпии образования какого-либо компонента равновесия (1-4) неизвестно, или требует проверки. В нашей работе величины стандартных энтальпий реакций типа (1-4) были использованы для анализа известных литературных данных. Значения констант равновесий (1-4) находили по полным расшифрованным ионным токам и сечениям ионизации соответствующих молекул, рассчитанных по известным атомным сечениям³ и аддитивной схеме⁴.