

Berechnung der Madelungkonstante von Aragonit

Von

G. Vinek

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1967)

Die Madelungkonstante M_a des Aragonits wird unter Berücksichtigung der nichtsphärischen Gestalt der CO_3^{2-} -Ionen durch eine Multipolentwicklung als Funktion des C—O-Abstandes d und der Ladung am Sauerstoffatom q_o berechnet:

$$M_a = \frac{1}{4} \left\{ 10,4446 - \left[0,65849 + \sum_{n=1}^{10} A_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n \right] \cdot q_o \right. \\ \left. - \left[0,11066 + \sum_{n=1}^{12} B_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n \right] \cdot q_o^2 \right\}.$$

Mit den der Literatur entnommenen Werten $d = 1,30$ kXE und $q_o = -0,66$ Elementarladungen ergibt sich: $M_a = 2,75148$ bzw. $U_M = 739,38$ kcal/Mol.

Madelung's coefficient M_a of aragonite has been calculated considering the non-spherical shape of the CO_3^{2-} -ions. As a result of the multipole expansion M_a has been found as a function of the C—O-distance d and the charge on the oxygen atom q_o to:

$$M_a = \frac{1}{4} \left\{ 10,4446 - \left[0,65849 + \sum_{n=1}^{10} A_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n \right] \cdot q_o \right. \\ \left. - \left[0,11066 + \sum_{n=1}^{12} B_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n \right] \cdot q_o^2 \right\}.$$

Using the values $d = 1.30$ kXE and $q_o = -0.66$ elementary charges, which are taken from literature, the results are: $M_a = 2.75148$ and $U_M = 739.38$ kcal/mole respectively.

Die Berechnung der *Madelung*konstante des Aragonitgitters wurde erstmals von *Oke*^{1, 2} versucht, doch konnte *Sakamoto*³ auf Fehler in dieser Arbeit hinweisen. *Sakamoto*^{4, 5} selbst errechnete die *Madelung*konstante nach der Methode von *Ewald*^{6, 7} zu $M_8 = 12,84723$ [$\delta = 4(abc)^{1/3}$].

Allen diesen Berechnungen wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß die Ladungsverteilung eines CO_3^{2-} -Ions durch eine Punktladung im Ionenschwerpunkt ersetzt werden kann, was aber nur eine grobe Näherung darstellt. In der vorliegenden Arbeit wurde daher nach der von *Neckel* und *Vinek*^{8, 9, 10} vorgeschlagenen Methode die räumliche Ladungsverteilung der CO_3^{2-} -Ionen durch ein System von Punktladungen ersetzt und das elektrostatische Gitterpotential in Form einer Multipolentwicklung dargestellt. Die *Madelung*konstante wird nach diesem Verfahren als Funktion des C—O-Abstandes d und der Teilladung am Sauerstoffatom q_0 erhalten.

Strukturdaten¹¹

Die orthorhombische Elementarzelle des Aragonits (G2-Typ) gehört der Raumgruppe V_h^{16} an, sie enthält vier CaCO_3 -Formeleinheiten. Ihre Abmessungen betragen: $a = 4,94$ kXE, $b = 7,94$ kXE und $c = 5,72$ kXE. Die Sauerstofflagen sind von den Schwerpunkten der CO_3^{2-} -Ionen um den Abstand $d = 1,30$ kXE in den Richtungen $\mathbf{s}_1 = (0, -1, 0)$, $\mathbf{s}_2 = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $\mathbf{s}_3 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ bzw. in den Richtungen $-\mathbf{s}_1$, $-\mathbf{s}_2$ und $-\mathbf{s}_3$ entfernt (Abb. 1). Diese Werte entsprechen den im Strukturbericht angegebenen Idealparametern.

Da die Multipolentwicklung um so rascher konvergiert, je kleiner der Abstand der Teilladung vom Ursprung der Entwicklung ist, erschien es notwendig, das Potential der CO_3^{2-} -Ionen nicht an den Ionenschwerpunkten zu entwickeln, sondern an Stellen, die den Sauerstoffatomen

¹ B. Y. Oke, Proc. Indian Acad. Sci. A 4, 1 (1936).

² B. Y. Oke, Proc. Indian Acad. Sci. A 5, 326 (1937).

³ Y. Sakamoto, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A 16, 577 (1953).

⁴ Y. Sakamoto, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A 16, 573 (1953).

⁵ Y. Sakamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 26, 283 (1953).

⁶ P. P. Ewald, Ann. Physik 64, 253 (1921).

⁷ Vgl. auch: M. Born, Encyclop. der math. Wissenschaften V, Teil 3, Heft 4; Verlag Teubner, Leipzig 1923.

⁸ A. Neckel und G. Vinek, Z. physik. Chem. [N. F.] 42, 129 (1964).

⁹ Vgl. auch: A. Neckel und G. Vinek, Z. physik. Chem. [N. F.] 48, 61 (1966).

¹⁰ Vgl. auch: G. Vinek, A. Neckel und H. Nowotny, Acta chim. Acad. Sci. Hung. 51, 193 (1967).

¹¹ Strukturbericht I, Seite 295, Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1931.

näher liegen. Damit andererseits die Konvergenz ausreicht, um zu zeigen, daß für $d = 0$ das Ergebnis der Multipolentwicklung mit dem von *Sakamoto* erhaltenen Wert für das Punktmodell übereinstimmt, wurden Fixpunkte im Abstand $f =$

$= 0,8$ kXE vom Zentrum der Ionen gewählt; das entspricht etwa zwei Drittel des C—O-Abstandes (Abb. 2).

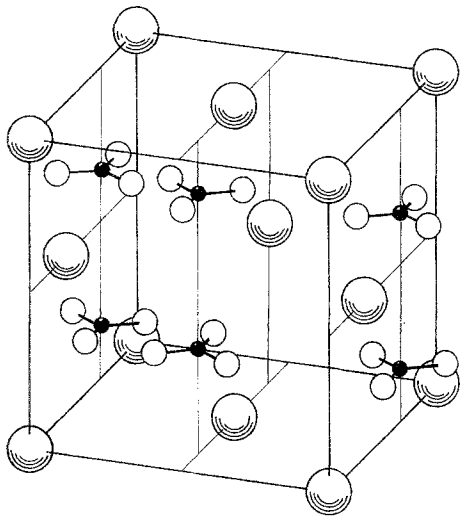


Abb. 1

Abb. 1. Die Elementarzelle des Aragonits

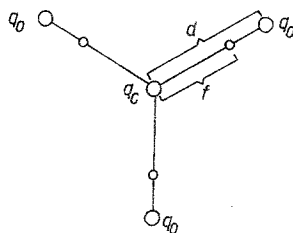


Abb. 2

Abb. 2. Modell des CO_3^{2-} -Ions

Tabelle 1.

Koeffizienten zur Berechnung von M_a

n	A_n	B_n
1	6,2149 ₀	2,3762 ₀
2	— 0,055 ₈	16,330 ₆
3	— 87,12 ₆	22,03 ₄
4	0,64 ₂	— 135,11 ₁
5	198,8 ₇	— 87,7 ₇
6	— 58,2	1 167,0
7	— 783	— 1 383
8	107	761,5
9	2 210	35 800
10	2 530	— 38 500
11	—	— 115 300
12	—	275 600

Definiert man die *Madelungenergie* in der Form $U_M = N_L \cdot M_a \cdot z^2/u$ ($N_L =$ Loschmidtsche Zahl, $z =$ Ionenladung), so erhält man für die *Madelungkonstante*:

$$M_a = \frac{1}{4} \left\{ 10,4446 - \left[0,65849 + \sum_{n=1}^{10} A_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n \right] \cdot q_0 - \left[0,11066 + \sum_{n=1}^{12} B_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n \right] \cdot q_0^2 \right\},$$

die Koeffizienten A_n und B_n sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Um die Konvergenz der Entwicklung zu zeigen, sind in Tab. 2 die einzelnen Summanden für $d = 0$ und $d = 1,30$ kXE angeführt. Für den Fall $d = 0$ verschwinden die Terme in den eckigen Klammern. Mit dem experimentell bestimmten Wert für den C—O-Abstand $d = 1,30$ kXE, erhält man für M_a die Beziehung:

$$M_a = \frac{1}{4} \left\{ 10,4446 - 1,19865 q_0 - 0,52748 q_0^2 \right\}.$$

*Batzanov*¹² errechnete aus Elektronegativitätsdaten von *Pauling* und *Sanderson* den Ionencharakter der Bindungen in der inneren Sphäre von Komplexverbindungen und erhielt damit für das CO_3^{2-} -Ion eine Ladung von $-0,02$ Elementarladungen am Zentralatom, das entspricht $q_0 = -0,66$ Elementarladungen. Mit Hilfe dieses Wertes erhält man für die Madelungkonstante des Aragonits $M_a = 2,75148$ und somit für die Madelungenergie $U_M = 739,38$ kcal/Mol.

Tabelle 2.
Beiträge zur Multipolentwicklung von M_a

n	$d = 0$		$d = 1,30$	
	$A_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n$	$B_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n$	$A_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n$	$B_n \left(\frac{d-0,8}{a} \right)^n$
1	— 1,006 459	— 0,384 809	0,629 041	0,240 507
2	— 0,001 463	0,428 278	— 0,000 572	0,167 300
3	0,370 028	— 0,093 579	— 0,090 340	0,022 847
4	0,000 441	— 0,092 926	0,000 067	— 0,014 180
5	— 0,022 150	0,009 776	0,002 112	— 0,000 932
6	— 0,001 050	0,021 050	— 0,000 063	0,001 255
7	0,002 287	0,004 040	— 0,000 085	— 0,000 150
8	0,000 051	0,000 360	0,000 001	0,000 008
9	— 0,000 169	— 0,002 742	0,000 002	0,000 040
10	0,000 031	— 0,000 478	0,000 000	— 0,000 004
11	—	0,000 232	—	— 0,000 001
12	—	0,000 090	—	0,000 000
	— 0,658 453	— 0,110 708	0,540 163	0,416 825

¹² S. S. *Batzanov*, Zh. Neorgan. Khim. **9**, 1323 (1964).

Die Berücksichtigung der nichtsphärischen Ladungsverteilung der CO_3^{2-} -Ionen führt gegenüber den bisher berechneten Werten für das Punktmodell ($M_{a0} = 2,61115$, $U_{M0} = 701,67$ kcal/Mol) zu einer Änderung von etwa 5,4%. Dies entspricht einem Energiebetrag von 37,71 kcal/Mol.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Professor Dr. *H. Nowotny*, bin ich für die Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Doz. Dr. *A. Neckel* möchte ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen bestens danken.

Herrn Professor Dr. *S. Sagoroff* danke ich für die freundliche Überlassung von Rechenzeit an der Rechenanlage (Burroughs Datatron 205) des Institutes für Statistik der Universität Wien.