

# Лекция 6

## **Силы и энергия сцепления атомов в кристалле**



*1) УЧИМСЯ ХОДИТЬ В СУМРАК  
ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА*

*2) Ионная связь и матч  
ЦДКА-Динамо 1948 года... что общего?*

# НЕКОТОРЫЕ ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

- Любое взаимодействие между атомами может быть сформулировано на едином и общем языке законов квантовой механики
- Детализация картины электронно-ядерных взаимодействий уводит довольно далеко в сторону от традиционных структурных теорий, построенных на фундаментальных понятиях атома и химической связи
- Мы будем рассматривать химические связи в кристаллах согласно их традиционной классификации, а затем будем постепенно вводить усложнения, связанные с существованием промежуточных и смешанных типов химических связей

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

• Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов

• В молекуле  $M^{z+}X^{z-}$  заряды взаимодействуют

• с силой

$$\frac{z^2 e^2}{R^2}$$

• с энергией

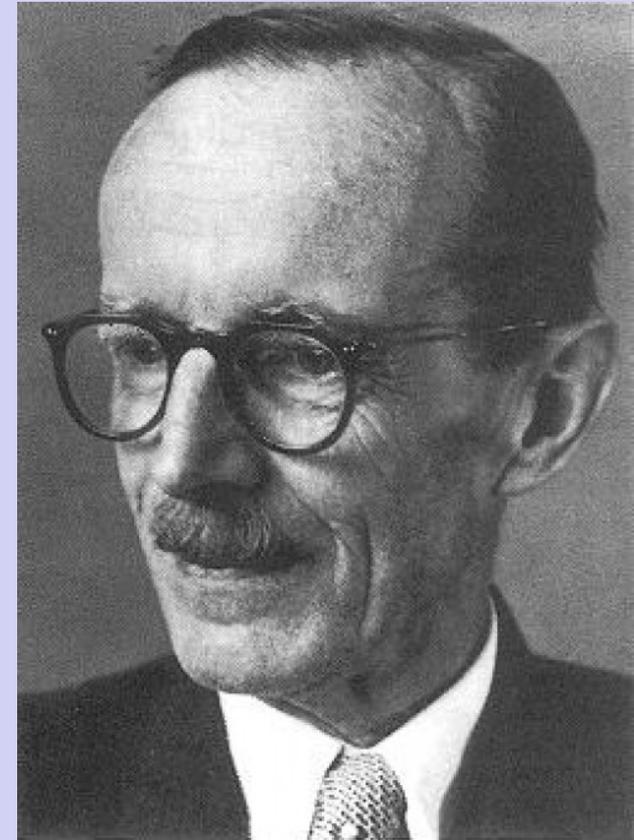
$$-\frac{z^2 e^2}{R}$$

• в кристалле типа NaCl кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться:

$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left( \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$

# Эрвин Маделунг 1881-1972 немецкий физик-теоретик.

Основные научные работы относятся к области физики твёрдого тела и математической физики. Установил связь между упругими константами кристалла и частотами колебаний его атомов. Ввёл «постоянную Маделунга», характеризующую энергию электростатического взаимодействия в ионных кристаллических решётках. Предложил (1926) гидродинамическую трактовку квантовой механики («уравнение Маделунга») и правило  $n+l$  (1936).



# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

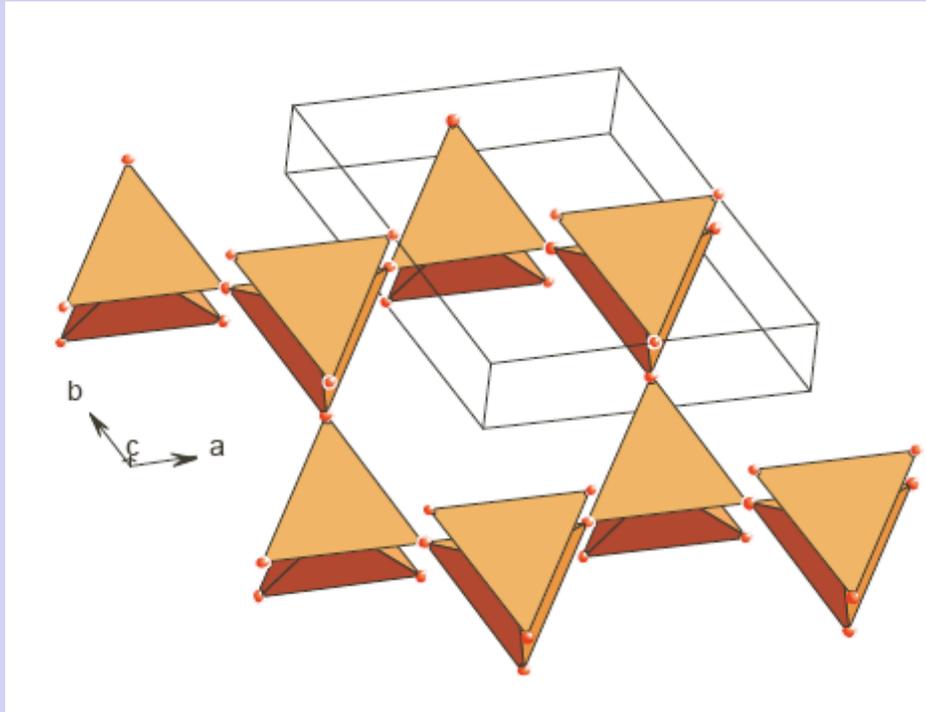
- Величина  $A$ , получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется *постоянной Маделунга*
- $A$  является геометрической характеристикой *структурного типа*, а не конкретного кристаллического вещества
- Чтобы найти кулоновскую энергию всей структуры, нужно умножить потенциал на число ионов в грамм-молекуле  $M \times 2N$  ( $N$  - число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}$$

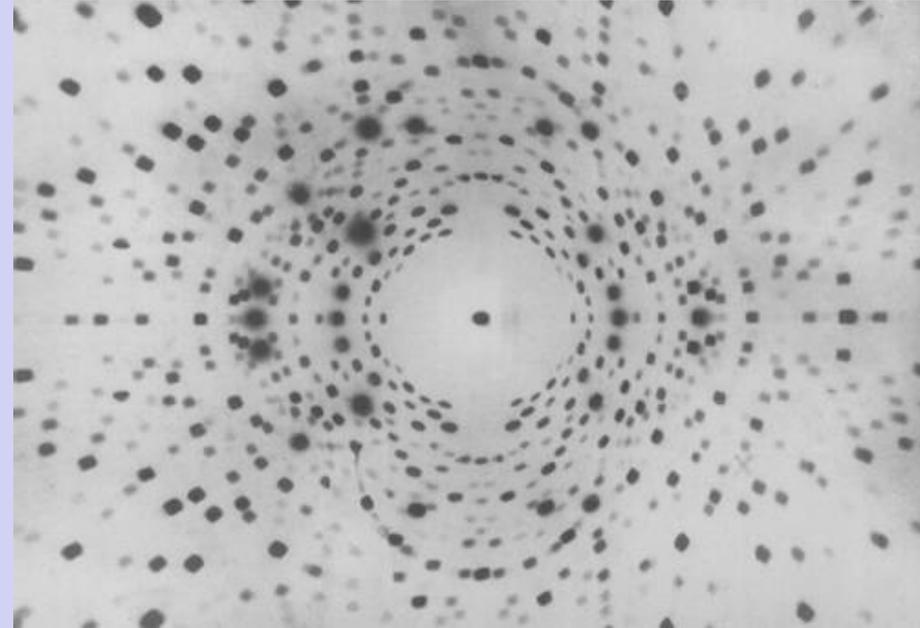
- Для краткости обычно опускают постоянный множитель  $Ne^2$

• *Осталось сущие пустяки – просуммировать бесконечный ряд...*

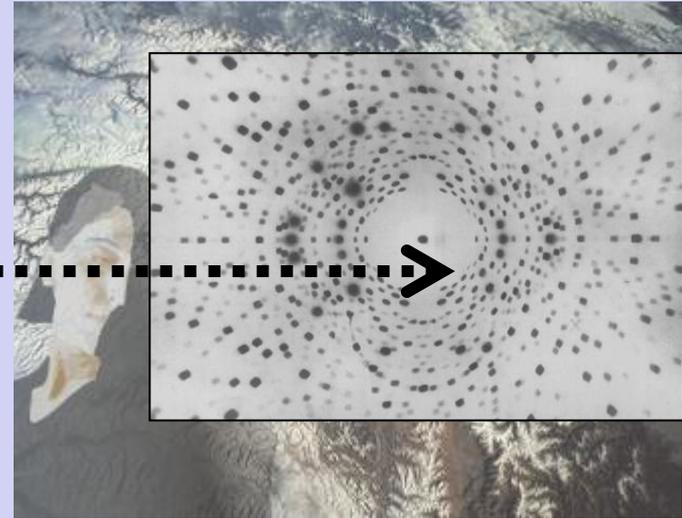
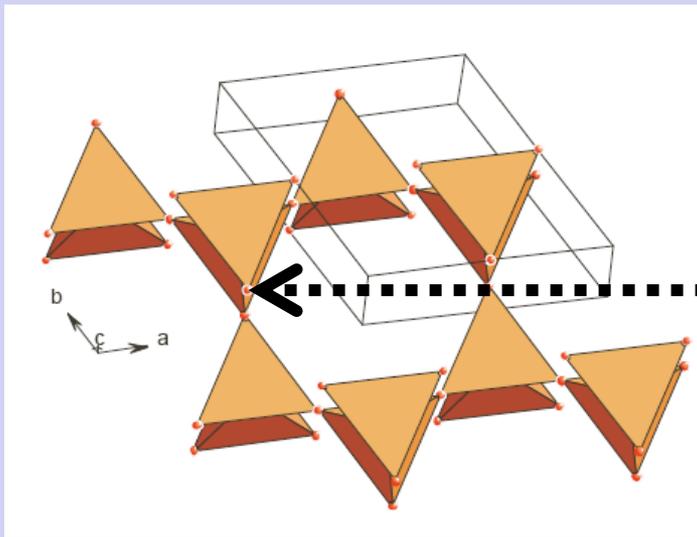
# Пространство прямое и обратное



Миру в котором мы живем  
(прямое пространство)



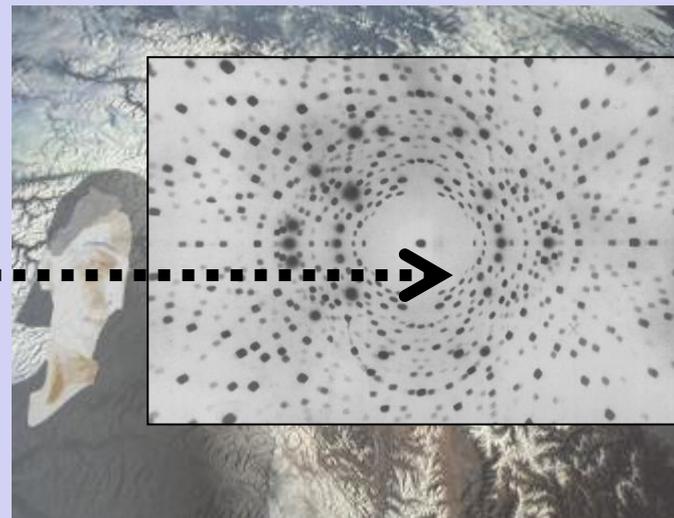
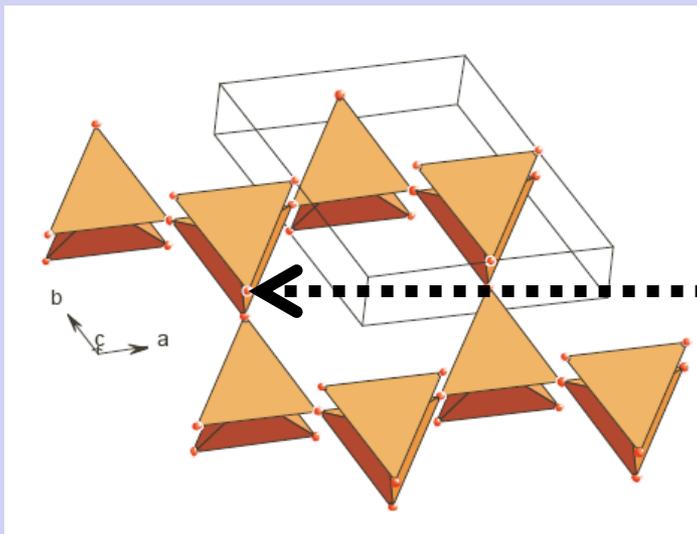
Соответствует инверсный сумрак –  
(обратное пространство)



## Обратная решётка и её свойства.

$\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , перпендикулярны координатным плоскостям исходной решётки и равны по величине  $1/d_{100}$ ,  $1/d_{010}$ ,  $1/d_{001}$ , где  $d$  - соответствующие межплоскостные расстояния. Индексы узлов обратной решётки равны индексам плоскостей в прямой решётке

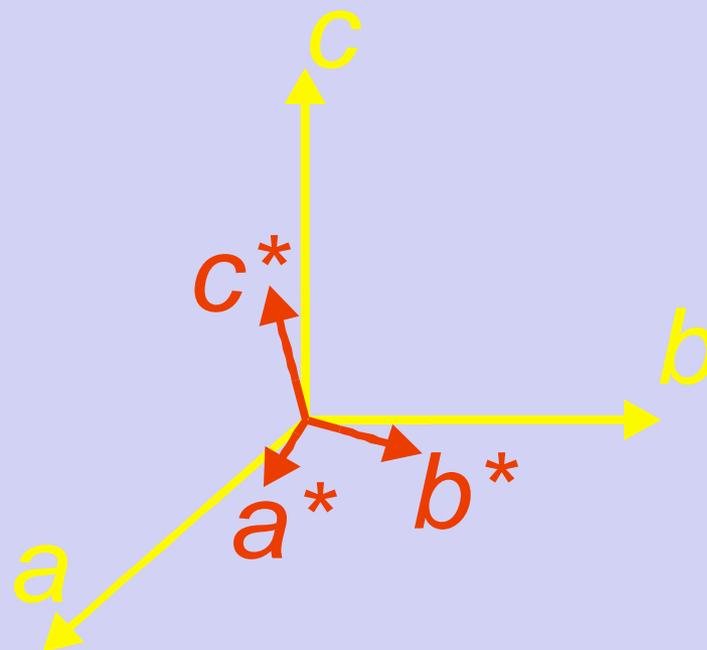
*скалярные произведения одноимённых векторов прямой и обратной ячеек равны единице, а разноимённых - нулю.*

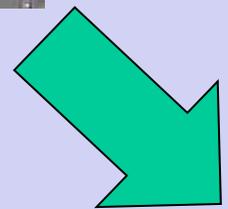
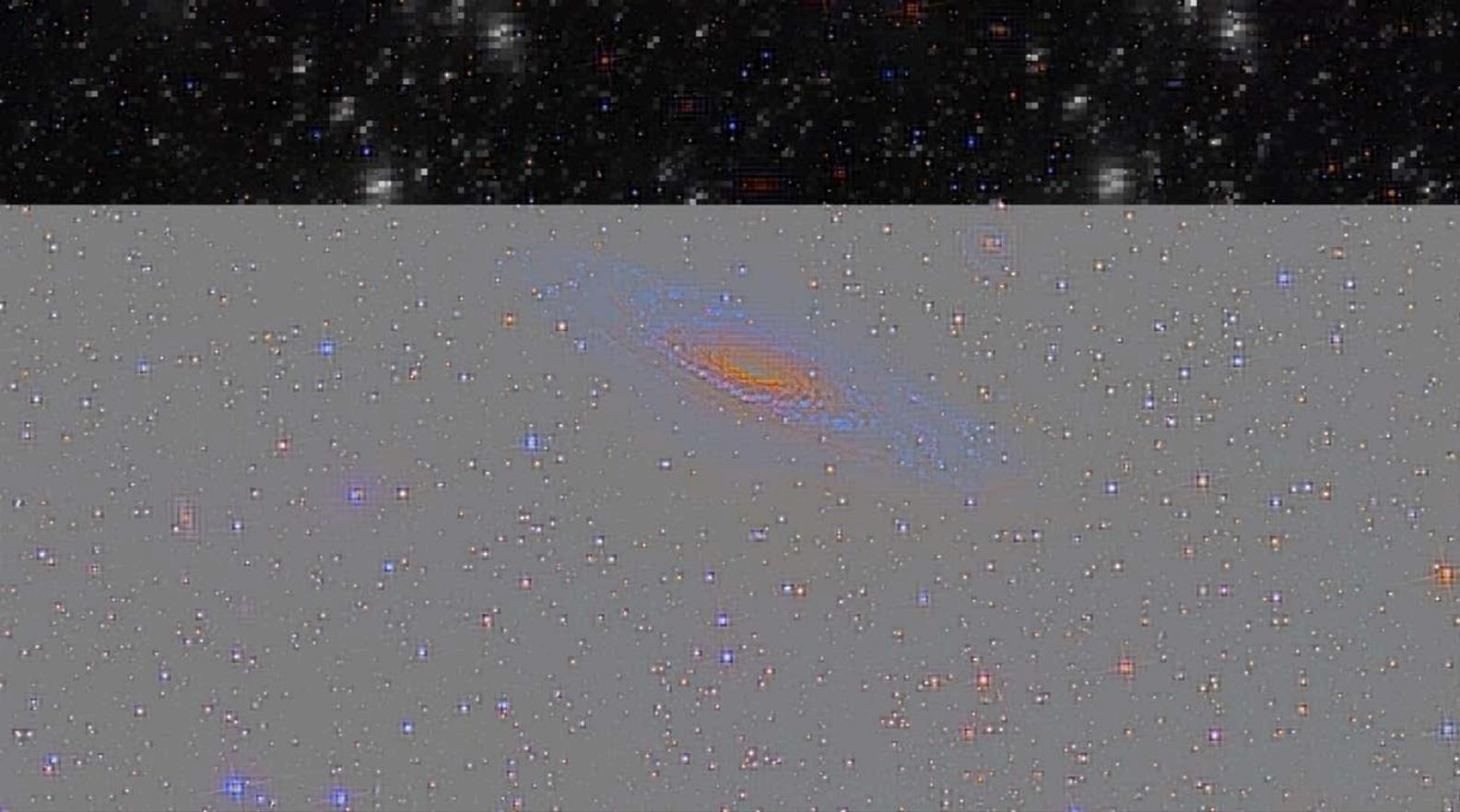


Если углы между векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  прямые, то углы между векторами  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$  тоже прямые, а направления векторов совпадают.

Их величины:

$$a^* = 1/a, \quad b^* = 1/b, \quad c^* = 1/c.$$

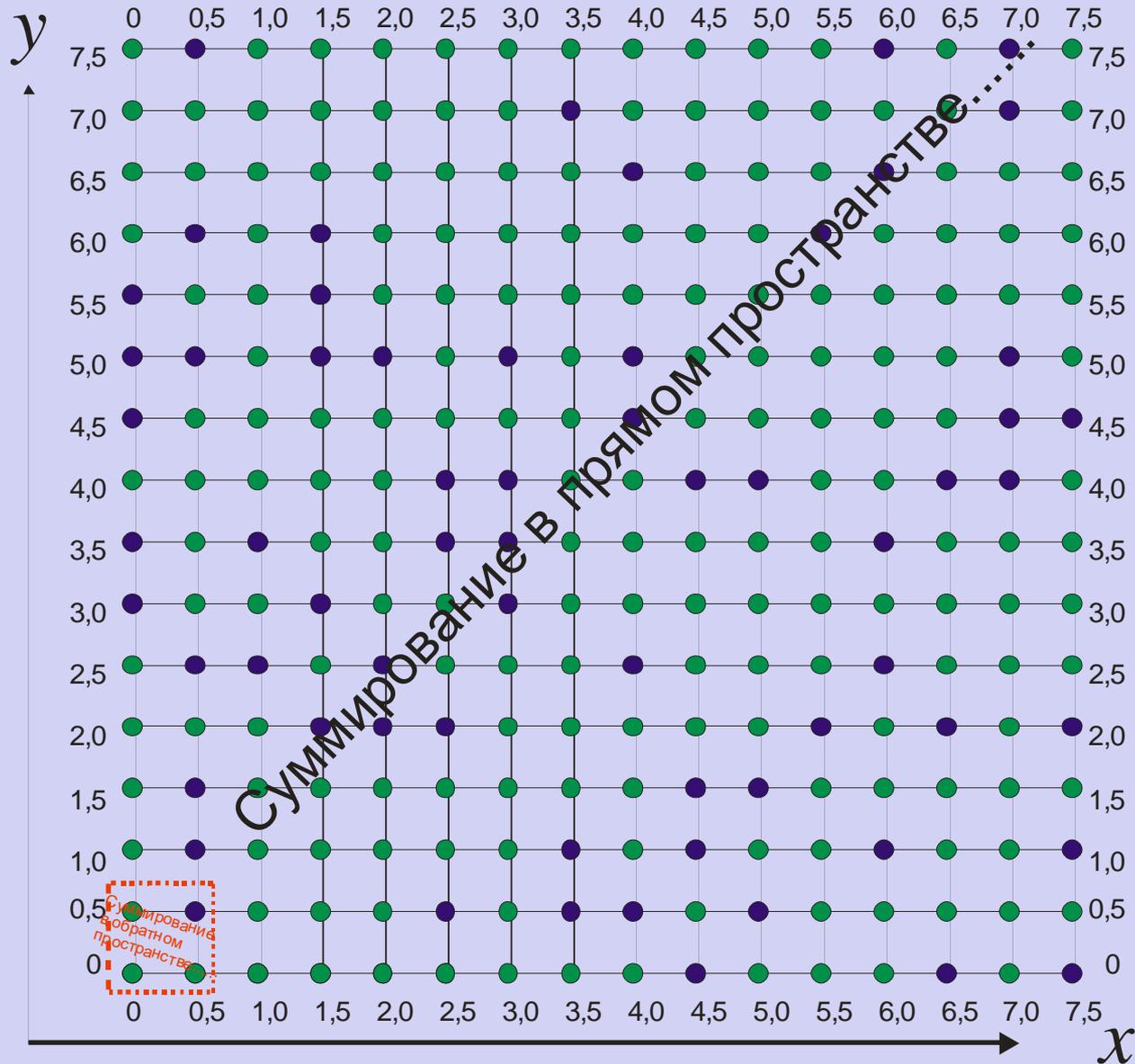




**Здорово...**



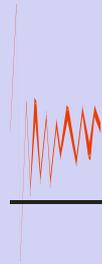
# А для чего это нам надо?



# О пользе сумрака. Метод Эвальда



В прямом



В обратном

**Атавизм - существовал бросивший вызов сумраку  
Эвье и его прямой метод расчета решеточных сумм!**

$$U = -\frac{1}{2} \sum_i \varphi_i = -\frac{1}{2} \sum \frac{\alpha_i z_i^2}{R} = -\frac{(k+l)z_M z_X \alpha}{2R}$$

$$\alpha = \frac{2A}{mz_M z_X},$$

$\alpha$  - приведенная константа  
Маделунга.

$m = (k+l)$  - число ионов в формульной единице.  
Очевидно, при  $k = l = 1$ ,  $m = 2$ , и для кристалла  
MX  $A = \alpha$ .

# Приведенные константы Маделунга некоторых распространенных структурных типов

Структурный тип и симметрия	КЧ и полиэдры	$\alpha$
CsCl куб.	8, куб	1,763
NaCl куб.	6, октаэдр	1,748
NiAs $c/a = 1.30$ гекс.	6, октаэдр и триг. призма	1,665
ZnS куб.	4, тетраэдр	1,638
ZnS $c/a = 1.33$ гекс.	4, искаженный тетраэдр	1,641
PtS $c/a = 1.0$ тетр.	4, плоский квадрат	1,605
CaF <sub>2</sub> куб.	8, куб.; 4, тетраэдр	1,639
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гекс.	6, октаэдр; 4, тетраэдр	1,616
TiO <sub>2</sub> тетр.	6, октаэдр; 3, треугольник	1,590
Cu <sub>2</sub> O куб.	2, гантель; 4, тетраэдр	1,481
SiO <sub>2</sub> триг	4, тетраэдр; 2, мостик	1,468
CdI <sub>2</sub> гекс.	6, октаэдр; 3, треугольник	1,461

## Например

Рассчитать КМ для структуры CsCl в приближении 2 ой координационной сферы центрального атома

### Решение

- 1) Вспоминаем структурный тип и правильно определяем первую и вторую координационную сферу
- 2) Определяем на сколько вторые соседи дальше, подставляем в формулу
- 3) Обрываем ряд на 2-ом слагаемом и пишем ответ

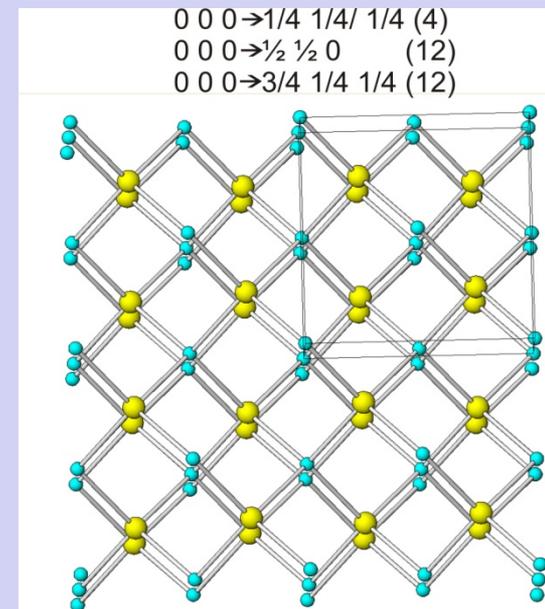
$$= -\frac{8}{1} + \frac{\sqrt{3} * 6}{2} = -2,80$$

**Еще**

**Рассчитать КМ для структурного типа сфалерита в  
приближении  
3-ей координационной сферы катиона**

**Решение**

- 1) Вспоминаем структурный тип и правильно определяем первую, вторую **и третью** координационные сферы
- 2) Определяем на сколько вторые соседи дальше, подставляем в формулу



**Еще**

**Рассчитать КМ для структурного типа сфалерита в  
приближении  
3-ей координационной сферы катиона**

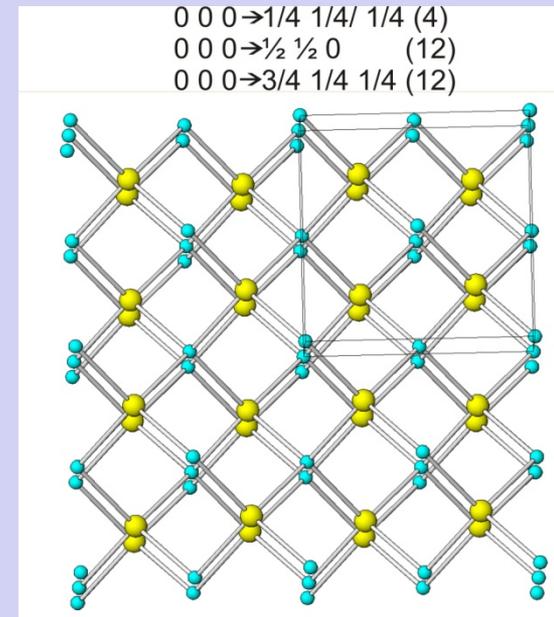
**Решение**

3) Определяем на сколько третьи соседи дальше, подставляем в формулу

4) Обрываем ряд на 3-ем слагаемом и пишем  
ответ:

$$-4/1 + 12/1,633 - 12/1,915 = -2,918$$

**Тренируем пространственное воображение!**



# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Значение  $U$ , вычисленное таким образом, было бы правильной оценкой *энергии решетки*, которая выделяется при образовании кристалла из газа *невзаимодействующих ионов*, только при допущении, что ионы - твердые недеформируемые шарики нулевого радиуса (материальные точки)
  
- Однако, все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. Поскольку отталкиваются электронные оболочки ионов, проникающие одна в другую, то полное и точное описание этих сил возможно только на основе квантовой механики
- Однако *эвристический* (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Обратной-степенной потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}$$

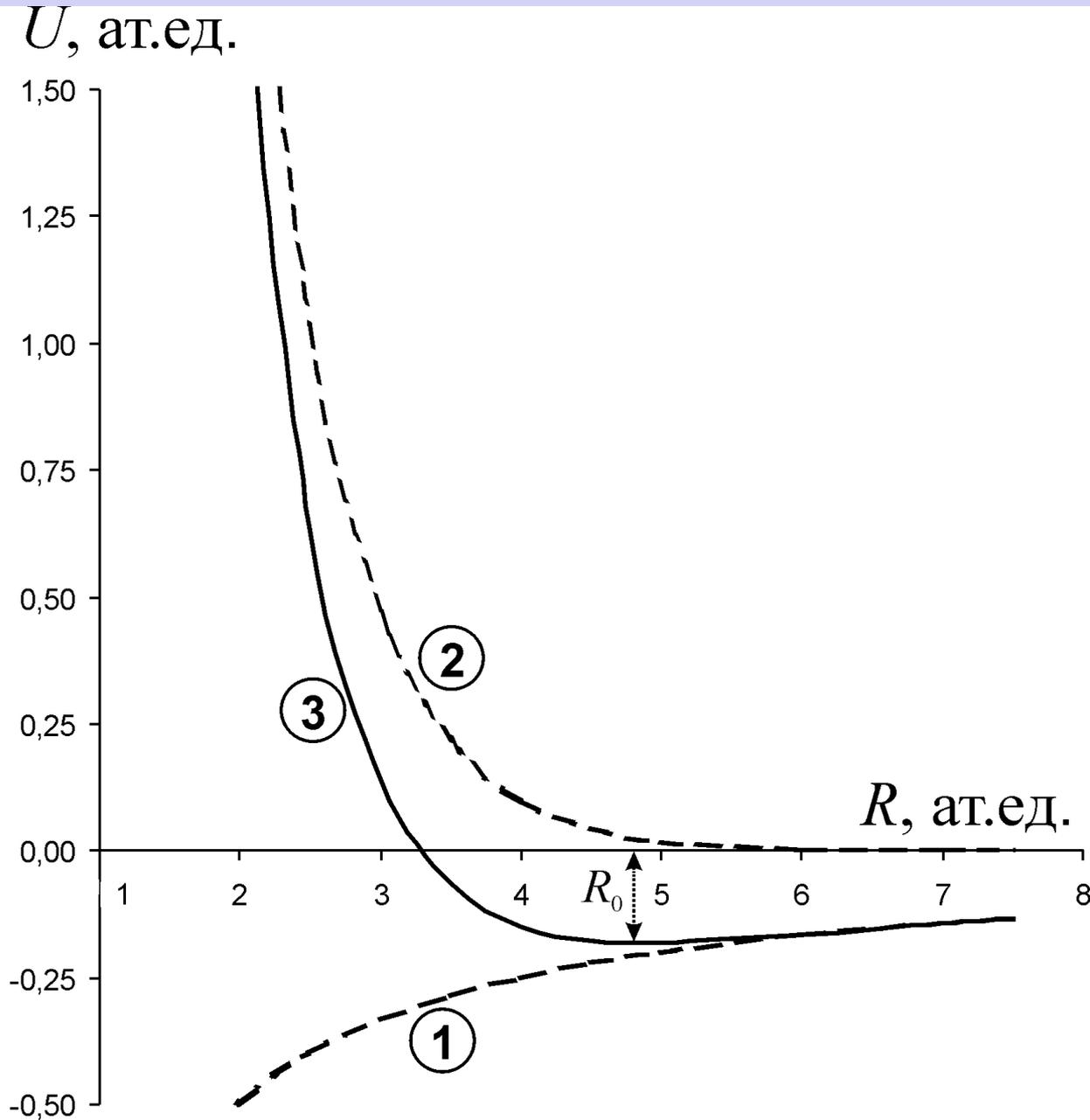
- Экспоненциальный потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + B \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right)$$

- В состоянии статического равновесия энергия решетки (при 0 К – температуры нет вообще) минимальна

$$\left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0$$

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ



- Потенциальная кривая для кристалла KCl.
  - 1- кулоновское притяжение,
  - 2- отталкивание,
  - 3 – суммарная кривая.
- Расстояние и энергия выражены в атомных единицах. Атомная единица энергии 1 *хартри* =  $e^2/a_0$   
= 627,5 ккал/моль  
= 2625 кДж/моль  
= 27,212 эВ.

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- При равновесии наблюдается равенство сил притяжения и отталкивания (первые производные по энергии)
- Из этого равенства можно получить окончательные выражения энергии решетки

- Уравнение Борна-Ланде

$$U_{B-L} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- Уравнение Борна-Майера

$$U_{B-M} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

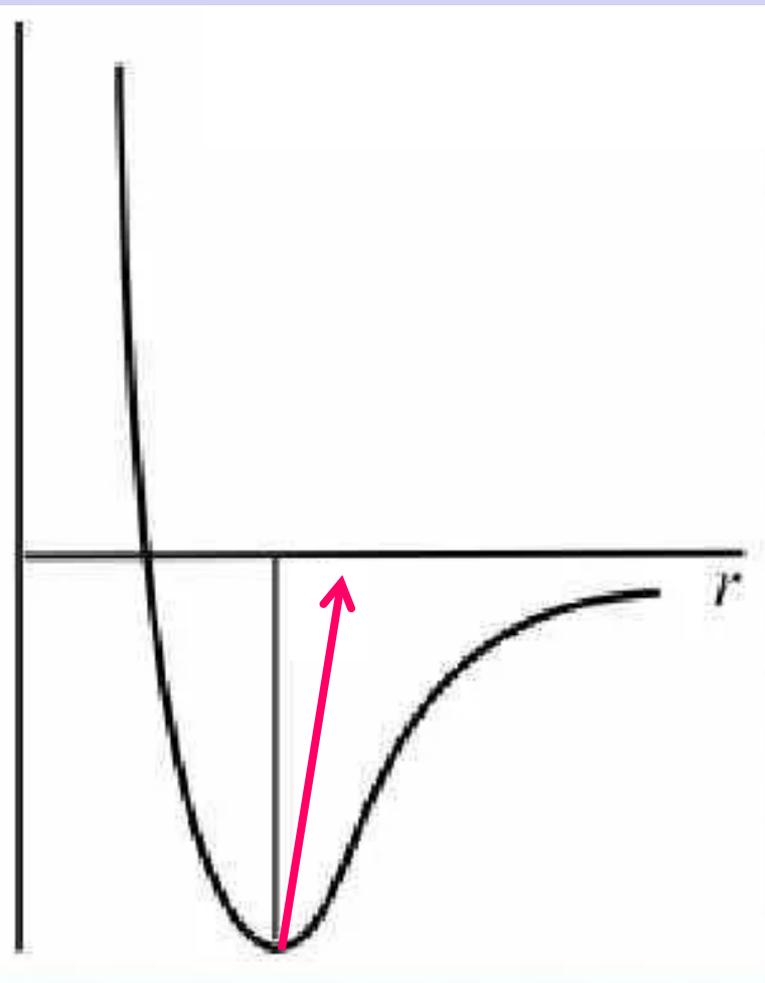
**Поздравляю!** Теперь мы обладаем сомнительным умением описывать энергию кристаллической решетки в приближении, что ионы – сферические шарики и температуры нет вообще.

**Но хоть что то...**

**Что будет, если ввести температуру?**

**Приближение гармоническое**

**Ангармонизм тепловых колебаний**



**Как поумничать?**

**Причина термического  
расширения твердых  
тел...**



# Цикл Борна-Габер

- Величиной *энергии решетки  $U$*  измеряется та энергия, которая выделяется при образовании ионного кристалла из бесконечно разреженного ионного газа (в нем ионы не взаимодействуют друг с другом). Вопрос можно ли ее померять?

- *Цикл Борна - Габера*

- Ионный кристалл, например NaCl, можно получить двумя различными способами.

- Первый - взаимодействие металлического натрия и газообразного хлора, при котором *выделяется энтальпия образования*

$$\Delta H_f$$

# Цикл Борна-Габера

- Второй :
  - Металл Na переводится в одноатомный пар, - **затрачивается энергия сублимации  $S$** ;
  - Диссоциация молекулы  $\text{Cl}_2$  на атомы, - **затрачивается энергия диссоциации  $D$** , (в расчете на один грамм-атом  $(1/2) D$ ).
  - Отрыв электрона от атома Na - **затрачивается потенциал ионизации  $I$** ,
  - Присоединить электрон к Cl – **выделяется** сродство к электрону  $F$ .
  - Образование кристалла с **выигрышем** энергии решетки  $U$

## Цикл Борна-Габера

$$\Delta H_f = S + (1/2)D + I - F + U$$

$$U_{B-\Gamma} = \Delta H_f - S - (1/2)D - I + F$$

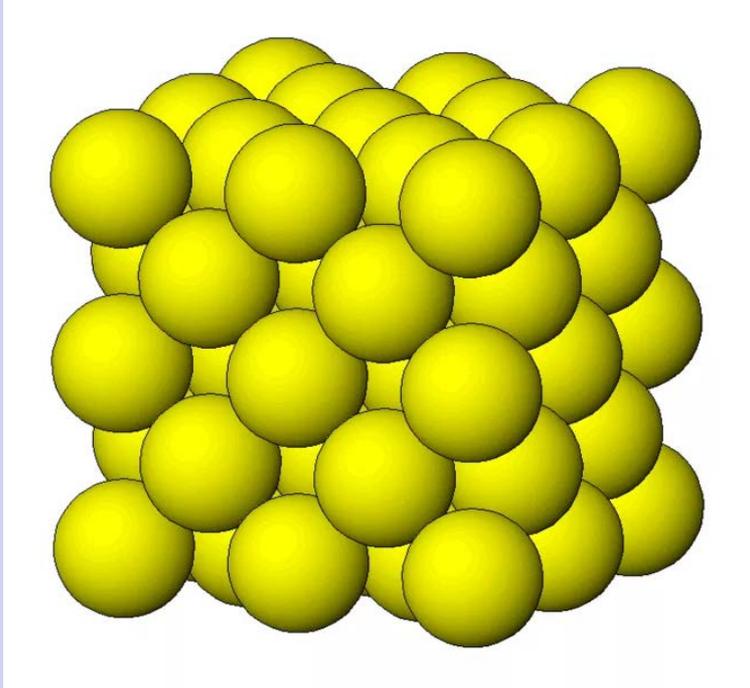
$$U_{B-\Gamma} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{am} - \sum_k I + \sum_l F$$

# Цикл Борна-Габера

Сравнение рассчитанных  $U_{Б-Л}$  и  $U_{Б-М}$  и экспериментальных  $U_{Б-Г}$  энергий решеток (ккал/моль) некоторых щелочных галогенидов

Кристалл	$U_{Б-Л}$	$U_{Б-М}$	$U_{Б-Г}$
LiCl	193	196	199
NaF	214	220	215
NaCl	179	182	183
KCl	163	166	166
KBr	157	158	159
RbI	143	143	145
CsI	148	150	155

# Для понимания структурных особенностей ионной связи нам потребуется машина времени. Летим в 1948 год



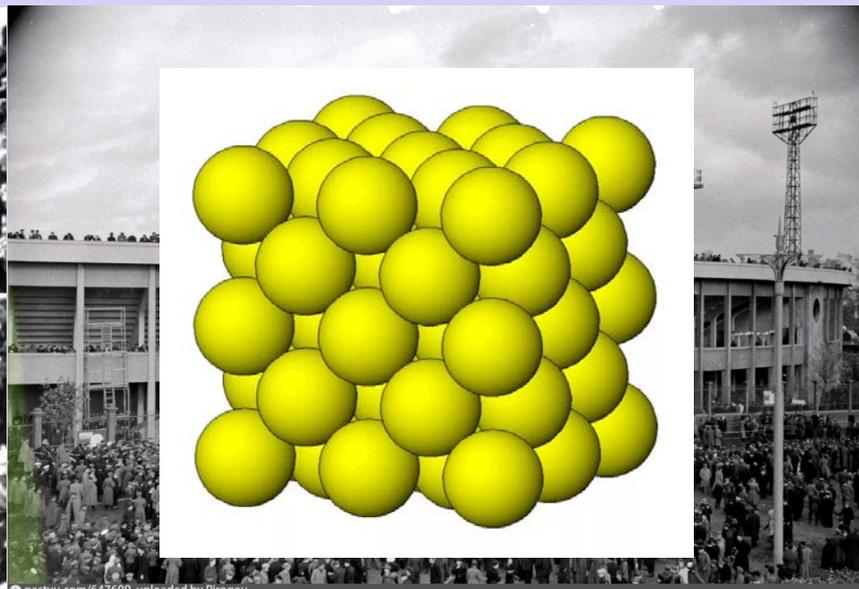
Тогда народ валом валил на футбол, стадионы трещали по швам и ночами стояли очереди у билетных касс.

На топовых матчах на «Динамо» присутствовало то 80, то 90, а то и 100 тысяч зрителей, хотя, как известно, стадион этот вмещал 55 тысяч.

# ЦДКА -Динамо

Стадион трещали по швам и ночами стояли очереди у билетных касс. Динамовский стадион бывал заполнен до отказа и об имеющемся «лишнем билетике»

*страшновато было объявить во  
всеуслышание –  
могли в свалке легко намять бока*



## ЦДКА –Динамо. 1948 год. 24 сентября

Благословенные времена, о которых до сих пор вздыхают на московских трибунах! Никаких иных сомнений кроме «ЦДКА или „Динамо“?» Все остальные клубы, и даже «Торпедо», «Спартак», тбилисское и киевское «Динамо», служили им фоном. Оба лидера послевоенной поры признавали только атакующий футбол. В том сезоне в 26 матчах динамовцы забили 85 голов, а армейцы – 82. Больше чем по три гола в одном матче!

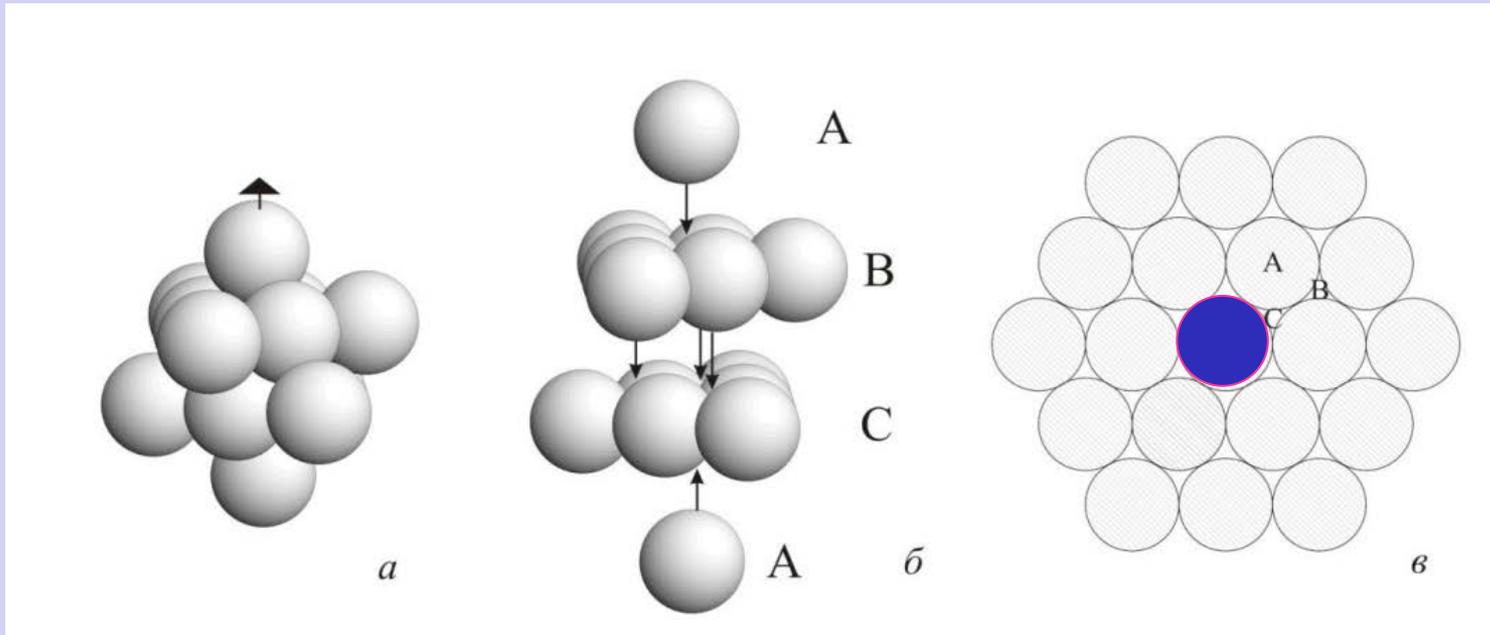
В тот раз ЦДКА имел 39 очков, «Динамо» – 40. Волею календаря их встреча оказалась последней..

Москва была взволнована и с неделю с замиранием сердца ждала этого дня



**Ионная связь – ненаправленная и насыщаемая**

**В приближении сферических болельщиков**



# ЦДКА -Динамо

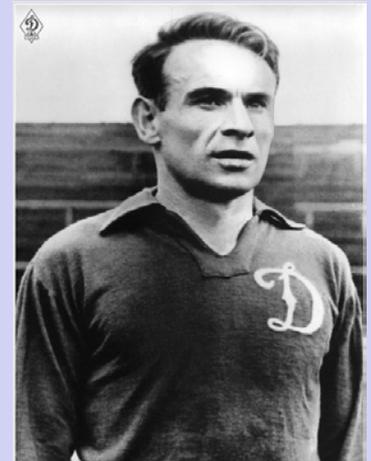
Матч сложился увлекательно, как по заказу. Сразу же Бобров забил гол, и тем самым чемпионом стал ЦДКА. Стадион еще переживал эту новость, как Бесков послал ответный мяч. Теперь чемпион – «Динамо». Тогда электрических табло еще не изобрели, цифры счета переворачивали вручную в круглых бойницах на башнях. Удар Николаева – все оборачиваются, чтобы увидеть, как выглянет двойка. Опять чемпион – ЦДКА.



1948 г. На этот раз обыграть Алексея Хомича не удалось.



Со временем Боброва и Хомича часто можно было видеть у кромки поля – один из них стал тренером, другой – фотокорреспондентом.



# ЦДКА -Динамо

В начале второго тайма – трагедийная ситуация. Слева навесил Савдунин, и центральный защитник армейцев Кочетков, не имея терпения дождаться выбежавшего вратаря Никанорова, нелепо срезает мяч в угол своих ворот. Чемпион – «Динамо».

Даже динамовским болельщикам неловко открыто выразить радость – она отдавала бы злорадством. Оттого и затих, замер стадион...

Гонг: пять минут до конца.



1948 г. На этот раз обыграть Алексея Хомича не удалось.



Со временем Боброва и Хомича часто можно было видеть у кромки поля – один из них стал тренером, другой – фотокорреспондентом.



# ЦДКА -Динамо

Кочетков кинулся вперед, отдал мяч на рывок В. Соловьеву. Сильный удар. Мяч отражен штангой, возле ворот «Динамо» столпотворение. Стадион на ногах, и тут возник Бобров... Один он, с его резиновой, чуткой ловкостью, с его игровым счастьем, был способен угадать и метнуться туда, куда отскочил мяч, и дослать его в ворота. Чемпион – ЦСКА. Теперь уже окончательно.



1948 г. На этот раз обыграть Алексея Хомича не удалось.



Со временем Боброва и Хомича часто можно было видеть у кромки поля – один из них стал тренером, другой – фотокорреспондентом.



**Итого по ионной связи:**

Чем больше разность  
электроотрицательностей, тем более ионный  
характер приобретает связь

Ее характерные черты:

***ненаправленность и ненасыщенность***

КЧ определяется только  
отношением радиусов ионов,  
т.е, в целом будут характеризоваться  
**максимально** **большими**  
**координационными** **числами**  
**катионов в окружении анионов.**



# Правила Магнуса – Гольдшмидта. 1-ое правило Полинга.

• *Правила Магнуса (1922) - Гольдшмидта (1926) - КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов.*



• *1-ое Правило Полинга - расстояние катион - анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ - их отношением*

Эти отношения, найденные из простых геометрических соображений, приведены в таблице для разных КЧ.

КЧ	КП	$r+/r-$
12	кубооктаэдр	$>1,000$
9	«триг. призма» (центр. 2 грани)	$>0,732$
8	куб	$>0,732$
8	квадратная антипризма	$>0,645$
7	октаэдр с 1 центр.гранью	$>0,592$
6	октаэдр	$>0,414$
4	тетраэдр	$>0,215$
3	Треугольник	$>0,155$

# 1 правило Полинга - Задача.

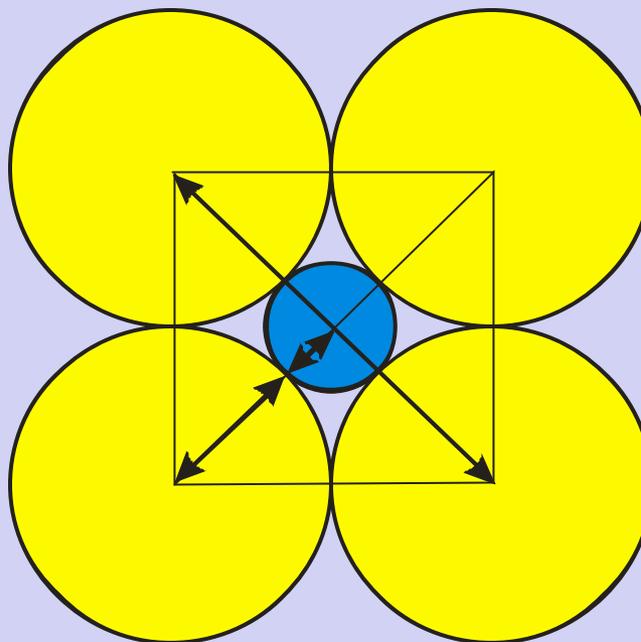
- *Определить минимальное отношение радиуса катиона в правильном октаэдрическом окружении*

Решение (графическим построением).

- 1) Рисуем сечение октаэдра:
- 2) Проводим необходимые расчеты:

$$\text{Диагональ} = 2R(\text{ан}) + 2R(\text{кат})$$

$$\text{Диагональ} = \sqrt{2} (2R(\text{ан}))$$



- 3) Итого:  $R(\text{кат})/R(\text{ан}) = 0,4142$  (Это отношение, при котором атомы касаются – если меньше, то катион будет «болтаться» - и переходит в меньшую координацию)

# 1-ое правило Полинга

- Отметим, что «критические» значения из таблицы не имеют смысла точных границ
- Но! использование «критических условий» Магнуса-Гольдшмидта позволило Полингу указать на важные случаи пограничного (неустойчивого) поведения некоторых катионов в кислородных соединениях.
- К ним относятся Al и В с отношениями  $r^+/r^- = 0,4$  и  $0,2$  соответственно.

# 1-ое правило Полинга

Вспомним про изоморфное замещение Si на Al в алюмосиликатах

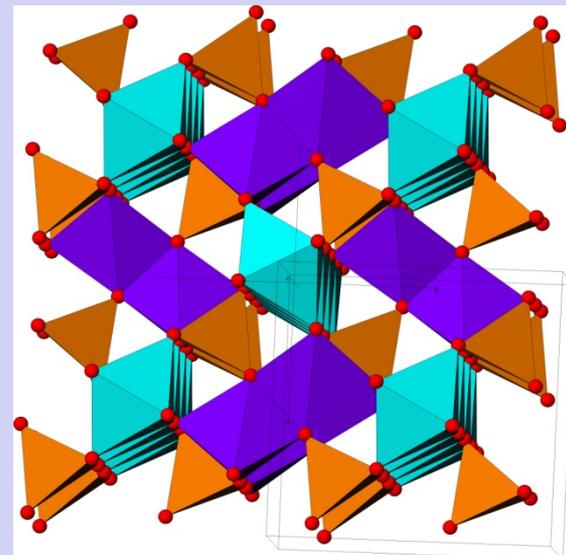
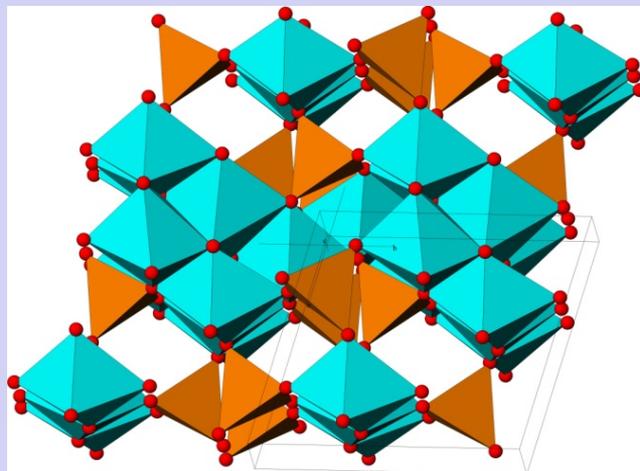
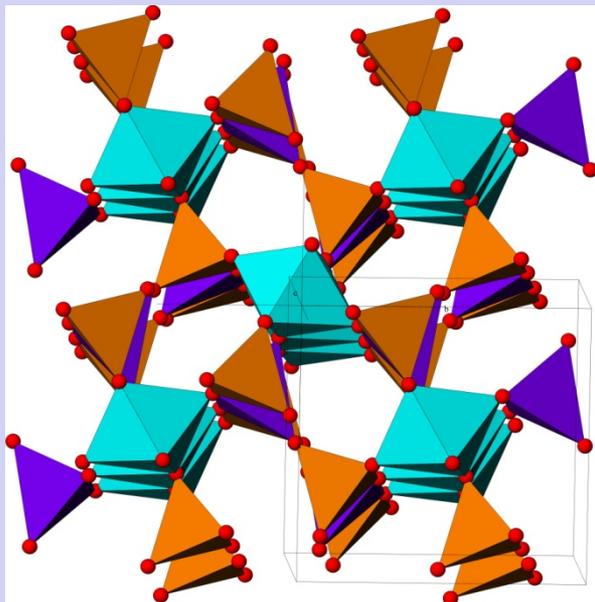
Алюминий с ионным радиусом  $0,57\text{\AA}$  ( $r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} \approx 0,42$ ) как следует из таблицы должен с одной стороны тяготеть к тетраэдрической кислородной координации, а с другой стороны уметь образовывать координационные кислородные полиэдры с большими координационными числами. Эту кристаллохимическую «амфотерность» алюминия нагляднее всего можно наблюдать в кристаллических структурах силикатов, где алюминий входит как в тетраэдрический каркас, изоморфно замещая кремний, так и образует собственные координационные полиэдры с большими КЧ (5, 6).

# 1-ое правило Полинга

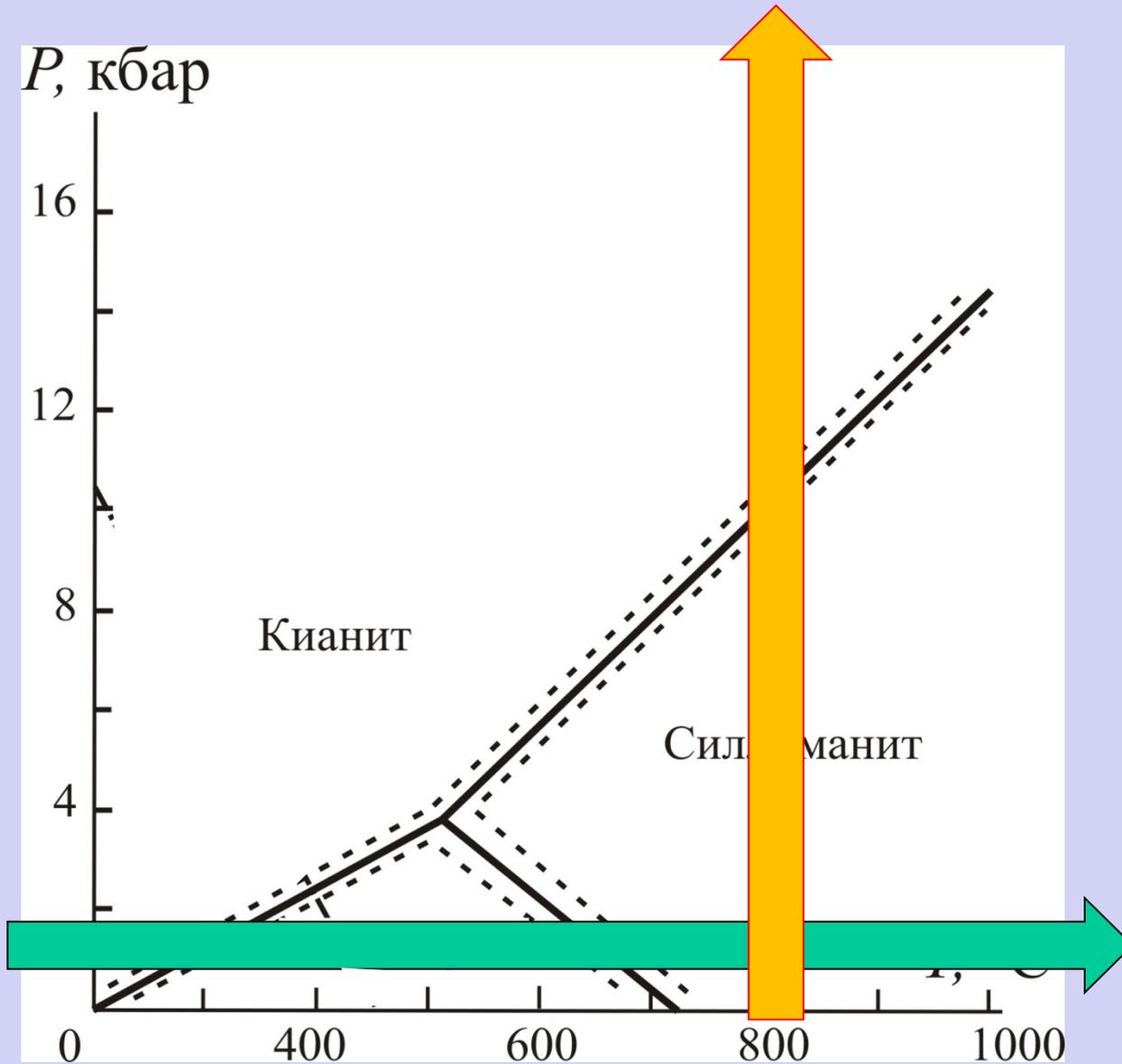
- В трех модификациях  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (*кианите*, *андалузите* и *силлиманите*) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4

Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода

Другая же половина в силлиманите имеет тетраэдрическую, в кинаните - снова октаэдрическую, а в андалузите - необычную искаженную пятерную координацию

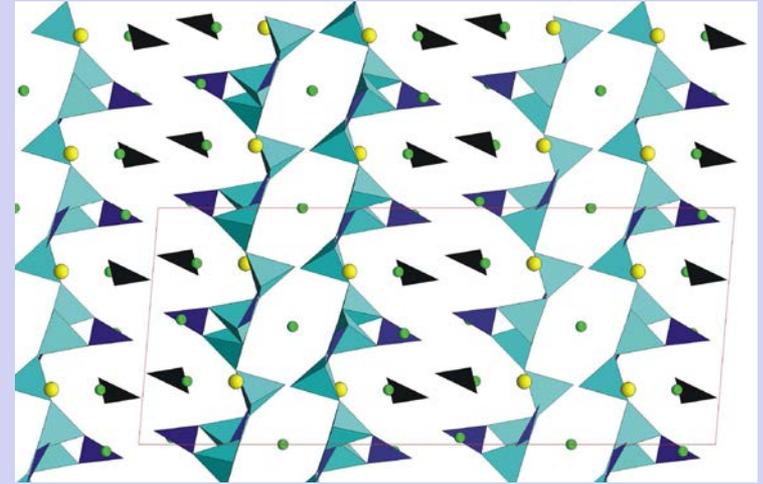


# 1-ое правило Полинга



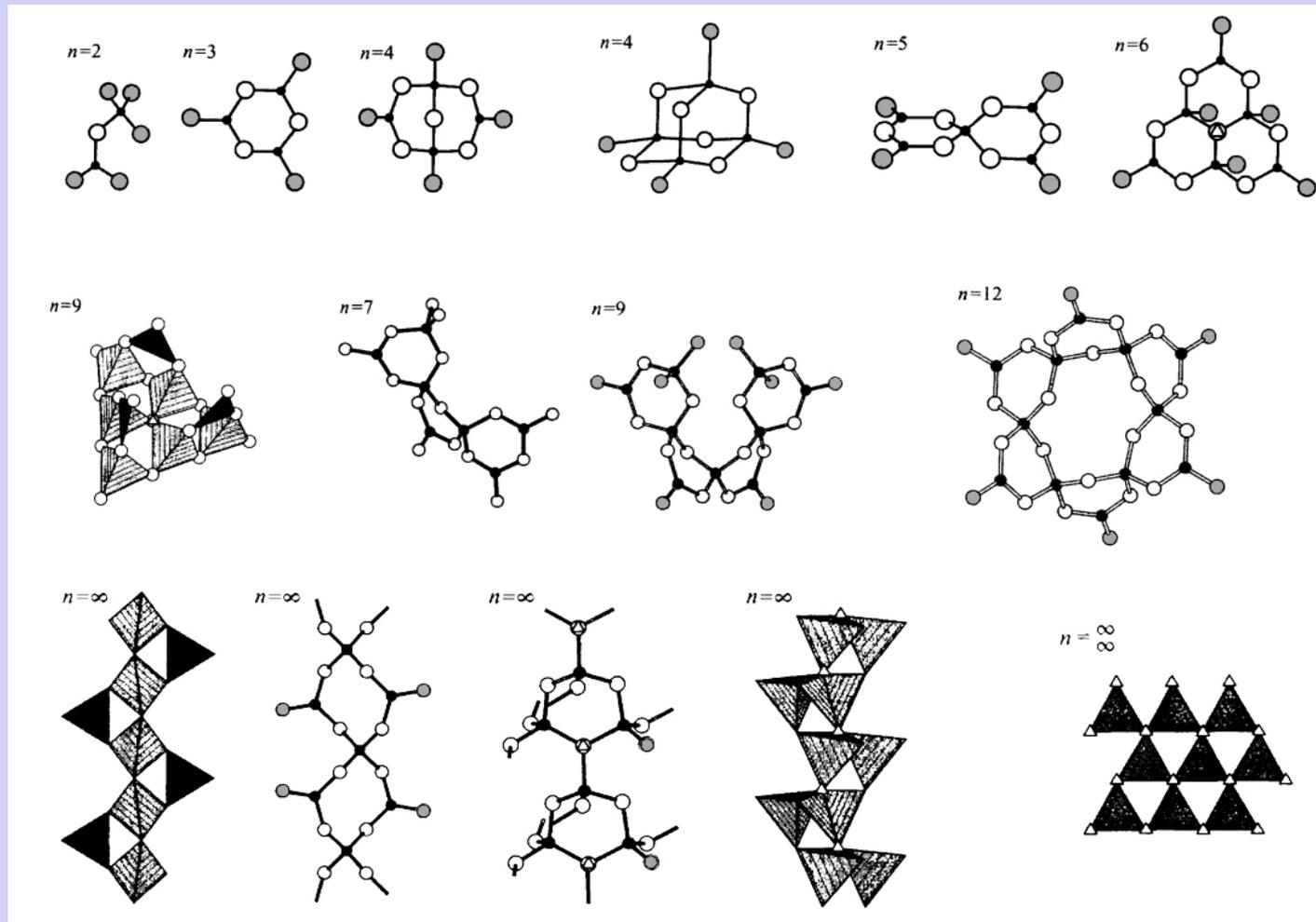
# 1-ое правило Полинга

- Бор одинаково охотно окружает себя как тремя лигандами (треугольник), так и четырьмя (тетраэдр).



- Несмотря на то, что заряд  $B^{3+}$  меньше, чем у  $Si^{4+}$ , его меньший по сравнению с кремнием ионный радиус компенсирует уменьшение числителя в формуле кулоновского взаимодействия
- Силы отталкивания между соседними ионами  $B^{3+}$  также велики и сопоставимы с отталкиванием соседних ионов  $Si^{4+}$  в силикатах. В этой связи до недавнего времени считалось, что кислородные полиэдры бора могут связываться между собой тоже исключительно вершинами.

# 1-ое правило Полинга



Примеры полимеризации В-О-полиэдров в конечные группы из  $n$  полиэдров и бесконечные цепи ( $n=\infty$ ) и слои

# 1-ое правило Полинга

Заметим, что в настоящее время известны примеры структур боратов синтезированных при высоком давлении, где **полимеризация тетраэдров  $\text{BO}_4$  осуществляется по ребрам O-O:**

$\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ho}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ,  
серия  $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) и некоторые другие.

Эта новая топологическая возможность вносит в кристаллохимию боратов еще большее многообразие.

# 1-ое правило Полинга

Относительная близость ионного радиуса германия  $0,44\text{\AA}$  ( $r_{\text{Ge}}/r_{\text{O}} \approx 0,33$ ) к критической величине  $0,41$  приводит к часто наблюдаемому диморфизму некоторых его кислородных соединений, например, двуокись германия  $\text{GeO}_2$  имеет полиморфные модификации со структурами кварца (КЧ = 4) и рутила (КЧ = 6, аргутит). Заметим, что химический родственник германия - кремний с несколько меньшим ионным радиусом  $0,39\text{\AA}$  ( $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}} \approx 0,29$ ) при нормальных условиях координируется всегда по тетраэдру, попадая своим отношением  $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}}$  ровно в середину интервала  $0,22-0,41$  таблицы ионных радиусов.

# 1-ое правило Полинга

Поэтому переход к октаэдрической координации кремния возможен лишь при существенном росте давления (так, переход коэсит – стишовит осуществляется при  $P=8$  ГПа, соответствующему глубине  $\sim 130$  км в недрах Земли). Таким образом, соединения германия как бы «имитируют» поведение аналогичных соединений кремния при повышении давления.

# 1-ое правило Полинга

Все приведенные выше примеры подчеркивают исключительную важность первого правила Полинга для выбора той или иной координации катиона и, следовательно, формирования морфотропного ряда для соединений с определенной стехиометрической формулой. Например, морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой  $MO_2$  можно представить с позиций критерия Магнуса-Гольдшмидта следующим образом ( $r_A/r_O$  в скобках):

<b>СТ</b>	<b>СТ</b>	<b>СТ</b>	<b>СТ</b>	<b>СТ</b>
<b>флюорита</b>	<b>бадделеита</b>	<b>рутила</b>	<b>кварца</b>	<b>углекислоты</b>
КЧ = 8 : 4	КЧ = 7 : 3,4	КЧ = 6 : 3	КЧ = 4 : 2	КЧ = 2 : 1
$ThO_2$ (0.70)	$ZrO_2$ (0.60)	$TiO_2$ (0.47)	$SiO_2$ (0.29)	$CO_2$ (0.11)

# 1-ое правило Полинга

Причинами, осложняющими простое применение 1-ого правила Полинга являются зависимость радиусов ионов от многих факторов (например, спинового состояния и валентности), несферичность самих ионов, частичная ковалентность химической связи, наличие постоянных диполей и склонность анионов к поляризуемости.

# 1-ое правило Полинга

В морфотропном ряду  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$  только периклаз  $\text{MgO}$  ( $r_A/r_O = 0,54$ ) находится в соответствии с правилами Магнуса-Гольдшмидта, а  $\text{CaO}$  ( $r_A/r_O = 0,76$ ) должен находиться на границе устойчивости структурного типа  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$  с  $r_A/r_O > 0,80$  должны были бы иметь структуру типа  $\text{CsCl}$  (8:8). Объяснение этого кажущегося противоречия заключается в том, что «жесткой» можно считать только нижнюю границу устойчивости КЧ в таблице, но не верхнюю, поскольку «расталкивание» ионов, составляющих плотнейшую упаковку не только допустимо, но и весьма обычно. Напротив, «болтание» катиона в пустоте ( $r_A/r_O$  меньше критического значения) крайне невыгодно и приводит к переходу в КП с меньшим КЧ.

# 1-ое правило Полинга

Ионные радиусы  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r=0,99 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r=1,04 \text{ \AA}$ ) близки друг к другу, поэтому *монтепонит*  $\text{CdO}$  имеет структуру типа  $\text{NaCl}$  в соответствии с правилами устойчивости.

Однако цинкит  $\text{ZnO}$  при радиусе  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r=0,80 \text{ \AA}$ ) несколько больше, чем радиус  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r=0,74 \text{ \AA}$ ), кристаллизуется в структуре типа вюртцита (КЧ=4) в противоречии с ожидаемой устойчивостью структуры типа  $\text{NaCl}$ . Объяснение этого несоответствия заключается в том, что структуры типа сфалерита – вюртцита с низкими КЧ стабилизируются высокой долей ковалентности химической связи, когда проявляется ее направленный характер.



***В СЛЕДУЮЩИЙ РАЗ:***

***Ковалентная связь***

***и***

***ее некоторые структурные особенности***