

Кристаллохимия и структурная химия

(продолжение курса)



Еремин Николай Николаевич

Окончил **Геологический факультет МГУ** с отличием (1992)

Доктор химических наук с 2010 г.

Заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии с 2015 г.

Член-корреспондент РАН (отделение наук о Земле) с 2019 г.

С 2021 года и.о. декана геологического факультета МГУ

Инфо лист: <https://istina.msu.ru/profile/neremin/>

План 7-ого семестра

6 семестр - 32 лекц., 16 пз, зачет;

7 семестр - 18 лекц., 36 пз, зачет:

8 семестр - 24 лекц., 12 пз, экзамен.

Вспомним предыдущий семестр

- **Основы теории симметрии кристаллов на макроуровне**
- **Основы теории симметрии кристаллов на микроуровне**
- **Основные способы описания атомного строения кристалла**
- **Свойства свободных атомов и атомов в кристалле**
- **Силы и энергия сцепления атомов в кристалле**
- **Типы химической связи и их некоторые структурные особенности**

План 7-ого семестра

Интерактив по темам «Морфотропия» +
«Структурная гомология»

Интерактив по темам Полиморфизм+ «Изоморфизм»
+ Кристаллохимия реальных кристаллов» +
«анионно-центрированная кристаллохимия» +

Зачет

***экзамен по всему курсу – 8
семестр***

ДОГОВОРЕННОСТИ:

- **НА ЭКЗАМЕНЕ МОЖНО И НУЖНО!**
ПОЛЬЗОВАТЬСЯ **ЛИЧНЫМ** атласом, так что чем вы туда больше напишите, тем лучше для вас же.

НА ЭКЗАМЕНЕ 3 теоретических вопроса + беседа (по атласу) про 10 случайных структур

Литература

Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Марченко Е.И.

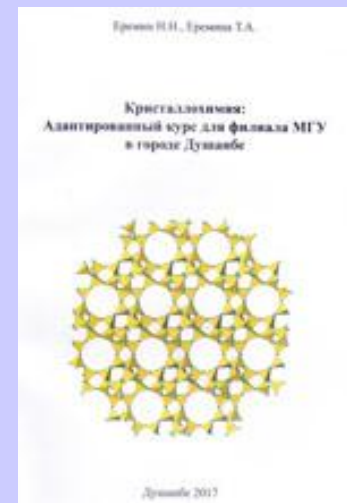
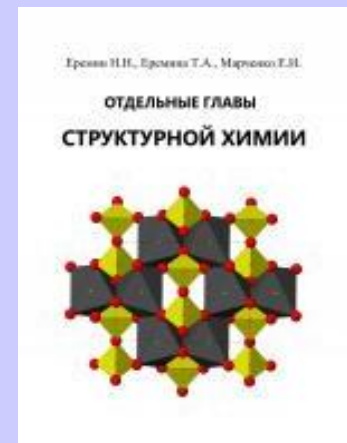
Отдельные главы структурной химии: учебно-методическое пособие, электронное издание сетевого распространения / коллектив авторов. — М.: «КДУ», «Добросвет», 2018.

<https://bookonlime.ru/product-pdf/otdelnye-glavy-strukturnoy-himii>

- живые гиперссылки (сифники, str и т.д.)

Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Кристаллохимия:

Адаптированный курс для филиала МГУ в г. Душанбе. Отдел оперативной печать филиала МГУ в г. Душанбе , 164 стр.

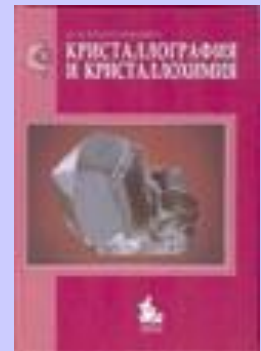


Литература

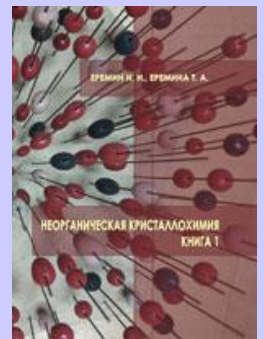
Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия, краткий курс, М, 2010



Егоров-Тисменко Ю. К. «Кристаллография и кристаллохимия» М. Изд-во «Книжный Дом Университет», 2005 г., 587 с.



Еремин Н.Н., Еремина Т.А. Неорганическая кристаллохимия. Книга 1. М.: КДУ, 2018, 394 с.



Категории кристаллохимии

*Я всегда хотел знать как
можно больше об этом мире.*

Л. Полинг

Лекция 0-1

Тетраэдр кристаллохимии.

Морфотропия.

1, 3, 4, правила Полинга.

Фактор «толерантности»

Модельные структуры.

Основные категории кристаллохимии

- Каждая научная дисциплина располагает определенным набором понятий и определений.

- Наиболее крупные и общие понятия называются *категориями*.

- Химическая кристаллография передала кристаллохимии три крупнейшие категории: *морфотропию, полиморфизм, изоморфизм*

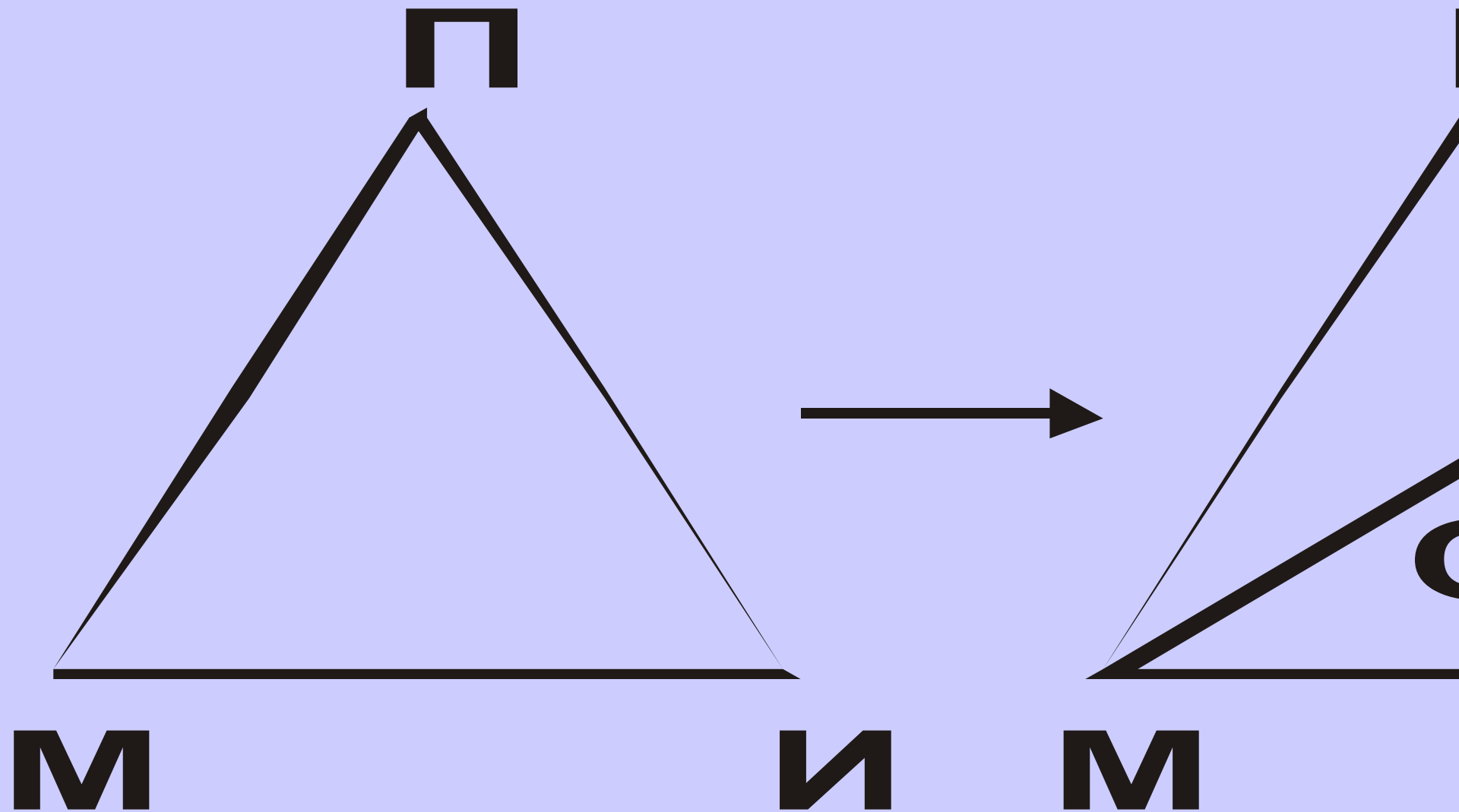
- Гольдшмидт высказал мысль о существовании скрытых связей между основными категориями кристаллохимии.



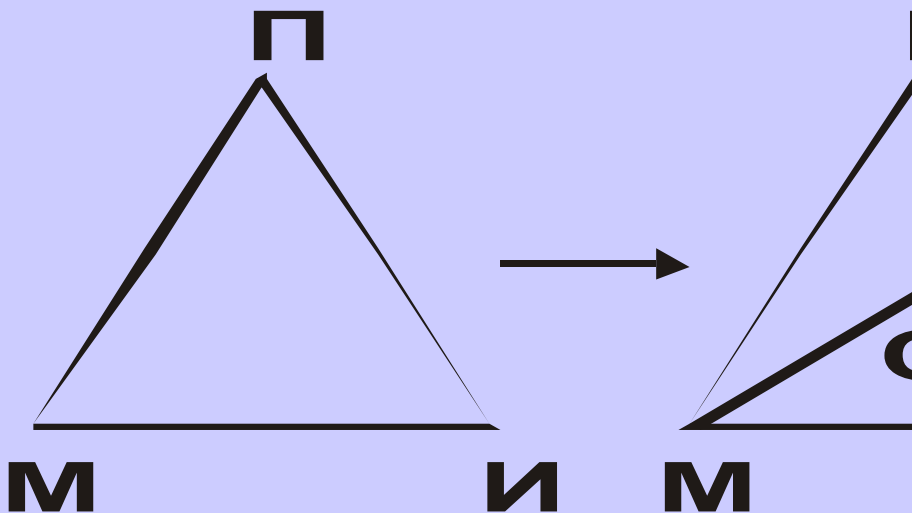
- Наличие таких связей и взаимных переходов категорий стали графически изображать в виде «*треугольника кристаллохимии*»

- Современные знания позволяют дополнить его четвертой вершиной до «*тетраэдра кристаллохимии*». Этой четвертой вершиной служит *структурная гомология*

Основные категории кристаллохимии



Определения основных категорий



- **Морфотропией** называется резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц

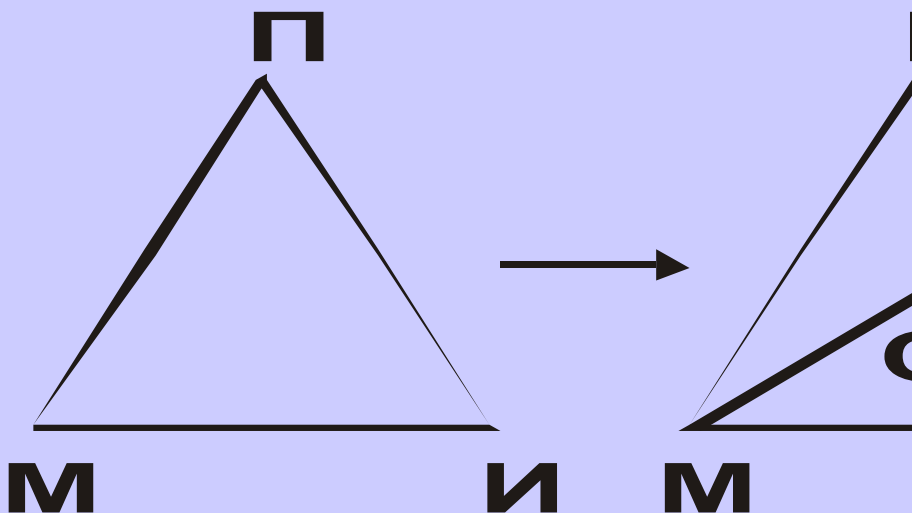
- Пример - **сфалерит** ZnS , **троилит** FeS , **ольдгамит** CaS принадлежат к трем различным структурным типам: сфалерита, никелина и галита соответственно. Изменение структуры вызвано заменой катиона при том же анионе и отношения атомных количеств катиона и аниона 1:1

- По существу, только морфотропия вполне соответствует духу закона Гаюи: химически различные вещества обладают и различным кристаллическим строением



- Действие этого закона ограничивают 2 других кристаллохимических понятия - изоморфизм и полиморфизм

Определения основных категорий



Изоморфизм - взаимное замещение химически различных компонентов в эквивалентных позициях кристаллической структуры.

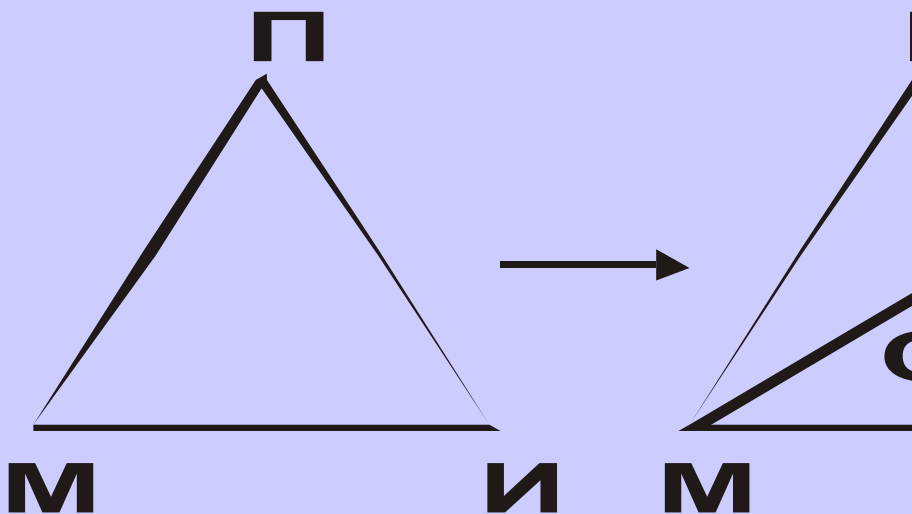
- Пример - сфалерит ZnS и *метациннабарит* HgS изоструктурны и изоморфны, так как возможно образование смешанных кристаллов (твердого раствора замещения) состава $(Zn, Hg)S$ с различным соотношением количеств Zn и Hg

Определения основных категорий



- Пример - при высокой температуре ZnS стабилен в гексагональной структуре вюртцита, при низкой - в кубической сфалеритовой.

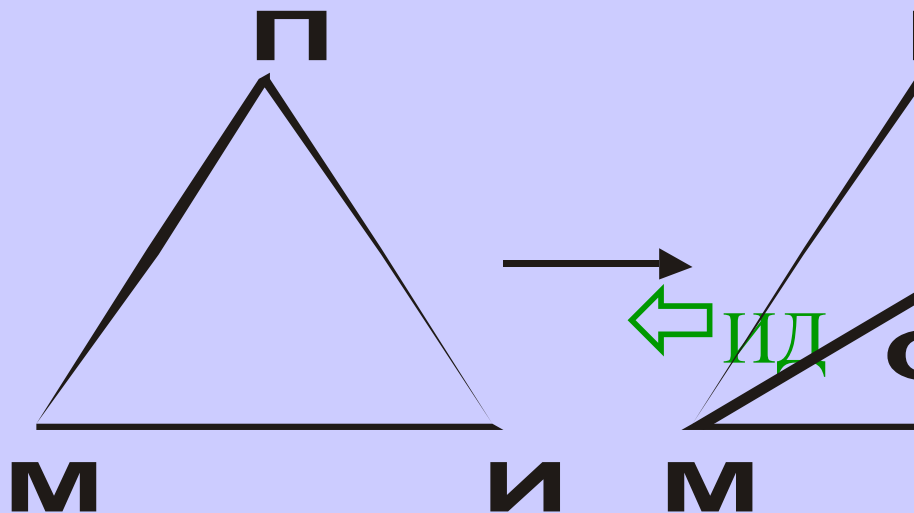
Определения основных категорий



Структурная гомология - существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между собой промежуточными членами ряда.

- Структурная гомология, таким образом, имеет дело с постепенностью структурных изменений дискретных членов ряда в противоположность морфотропии, которая описывает резкие изменения структуры.
- Пример - типичные гомологические ряды химических составов и кристаллических структур известны для **пирроотинов** $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ ($n \geq 8$),

Определения основных категорий

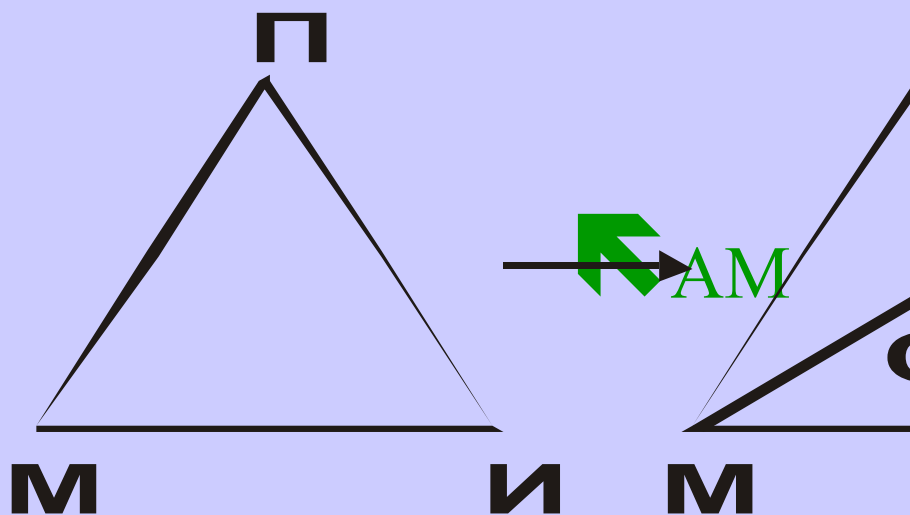


*Связи между
вершинами
тетраэдра*

- Структура изоморфной смеси может скачком перестроиться при достижении некоторой определенной концентрации примеси (**изодиморфизм**).

- **Пример** - при относительно небольших примесях кадмия твердый раствор (Zn, Cd)S имеет структуру сфалерита, а при больших - (Cd, Zn)S переходит в структуру вюртцита (*гринокит*). Этот переход можно рассматривать условно как морфотропное превращение, при частичном замещении катионной структурной единицы. Оно является следствием деформации структуры твердого раствора под влиянием изменения среднего размера катиона.

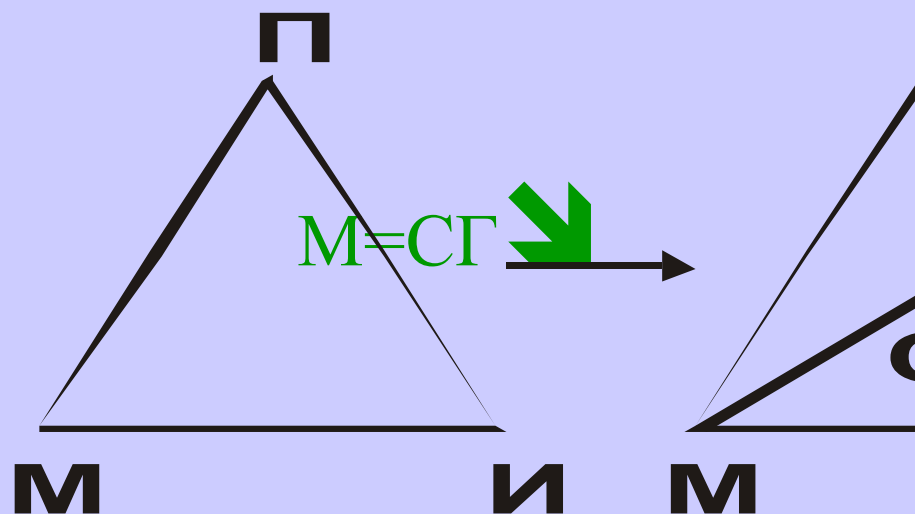
Определения основных категорий



*Связи между
вершинами
тетраэдра*

- Полиморфизм можно рассматривать и как следствие изменения отношения размеров катиона и аниона при постоянном составе и назвать, вслед за В. М. Гольдшмидтом, **автоморфотропией** (кроме простых веществ).
- Пример - относительные размеры структурных единиц изменяются и под действием внешних факторов. Так, давление относительно сильнее уменьшает радиус крупного и рыхлого аниона, чем катиона в ионных кристаллах. Повышение температуры, наоборот, сильнее увеличивает размер аниона, чем катиона

Определения основных категорий

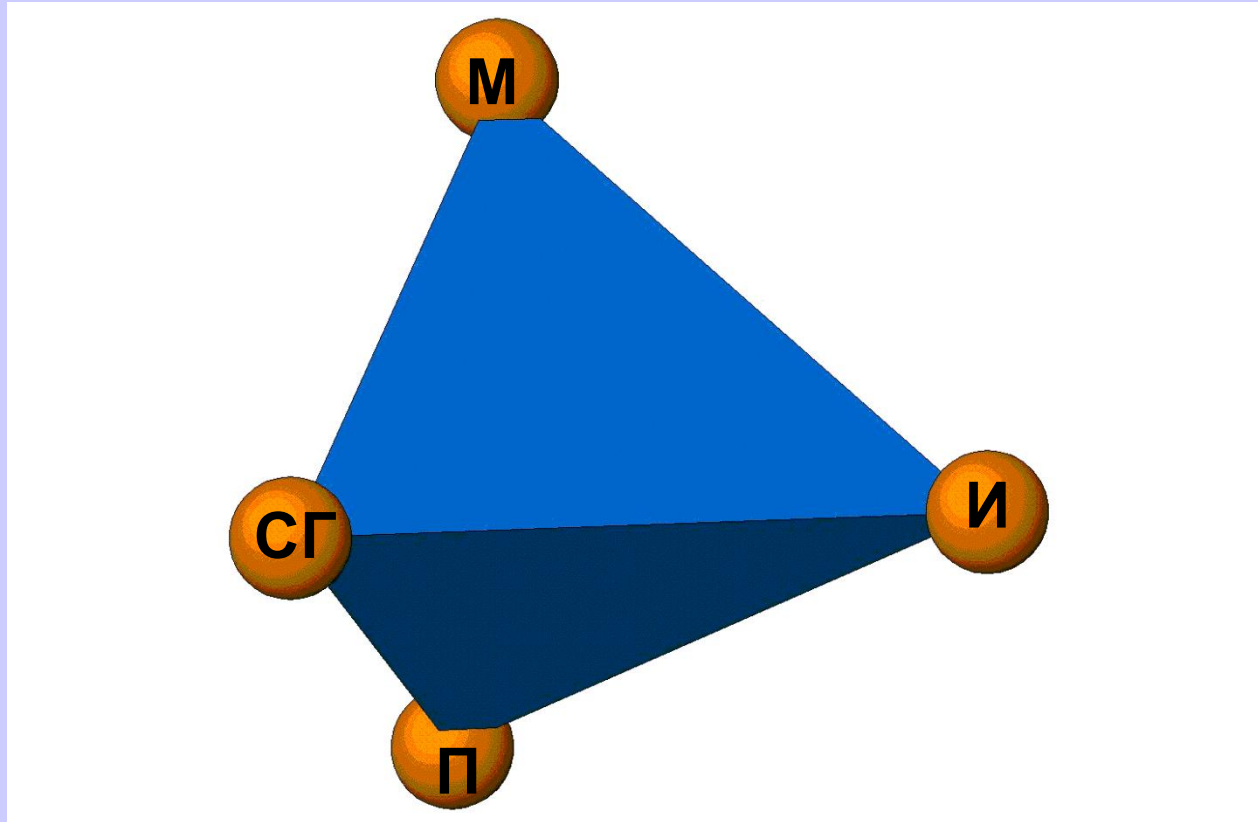


*Связи между
вершинами
тетраэдра*

- В тех случаях, когда в морфотропном ряду соединений сохраняется сходство кристаллических структур, понятия морфотропии и структурной гомологии сближаются.
- Пример - ряд *фаз Лавеса* MgCu_2 - MgNi_2 - MgZn_2 близко родственных по структуре.
- Между остальными вершинами также можно провести связи.

Определения основных категорий

Это в конечном счете ведет к взаимным перекрытиям между СГ и остальными категориями (М, И, П), что и выражается «тетраэдром кристаллохимии».



ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОТРОПИИ

- В 1870 г. П. Грот обратил внимание на то, что под влиянием закономерного замещения химических составных частей некоторого ряда соединений в определенном месте наступает изменение кристаллической формы.



- Он обобщил эти наблюдения введением понятия морфотропии (буквально - поворот формы)

- В ряду карбонатных минералов магнезит $MgCO_3$, сидерит $FeCO_3$, родохрозит $MnCO_3$, кальцит $CaCO_3$ кристаллизуются в структуре типа кальцита, а арагонит $CaCO_3$, стронцианит $SrCO_3$ и виверит $BaCO_3$ - в структуре типа арагонита. Значит, именно карбонат кальция, имеющий две структурные модификации, попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода

- В дальнейшем особенно мюнхенская школа кристаллографов под руководством П. Грота в течение нескольких десятилетий накапливала и обрабатывала огромный фактический материал, который лег в основу пятитомной «Химической кристаллографии» Грота

Критерии устойчивости структурного типа. Правила Магнуса - Гольдшмидта, Полинга и др. (ионные кристаллы)

- Вместе с накоплением эмпирических фактов кристаллохимия обогащалась правилами и законами, определяющими условия стабильного существования кристаллической структуры (или ее фрагментов) того или иного типа.
- Эти правила способны с определенной долей вероятности предсказать характер изменения структуры при заданном изменении состава, т. е. указать место и тип морфотропного перехода
- На основании обобщения довольно ограниченного экспериментального материала Л. Полинг еще в 1928 г. вывел *пять правил*, или принципов, которым должны подчиняться стабильные структуры *существенно ионных кристаллов*
- Отметим, что первое из этих правил суммирует более ранние *правила Магнуса (1922) - Гольдшмидта (1926)*.



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.

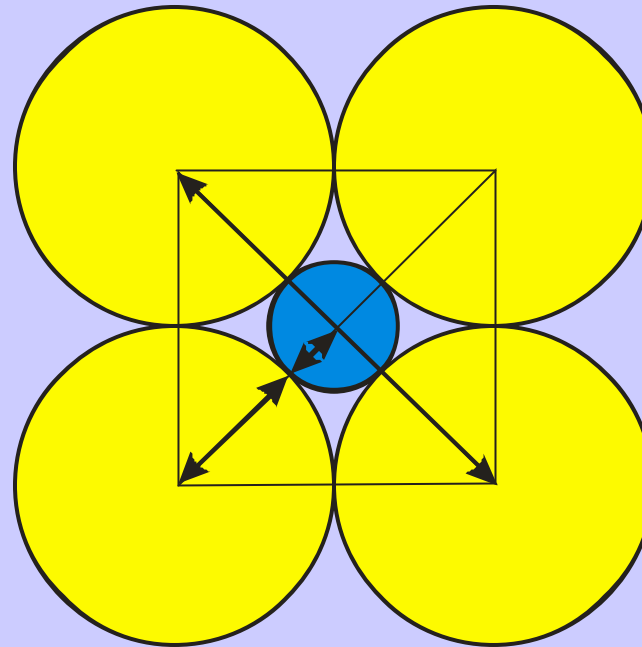
Определить минимальное отношение радиуса катиона в правильном октаэдрическом окружении

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

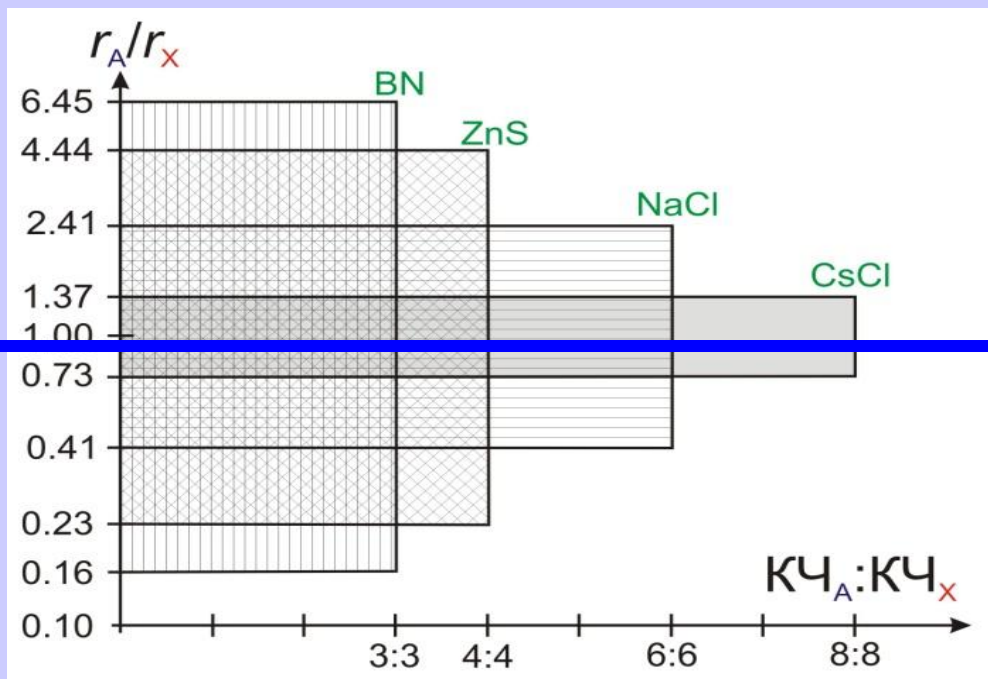


Диаграмма стабильности
AX соединений

По оси абсцисс отложены координационные числа атомов, а по оси ординат – отношения радиуса катиона к радиусу аниона. Как видно, каждый структурный тип стабилен только внутри определенного интервала r_A/r_X . Нижняя и верхняя граница интервала соответствует точному выполнению правилу Магнуса-Гольдшмидта. **В подавляющем большинстве случаев практическое значение имеет только нижняя часть диаграммы с диапазоном $0 < r_A/r_X < 1$.**

1-ое правило Полинга

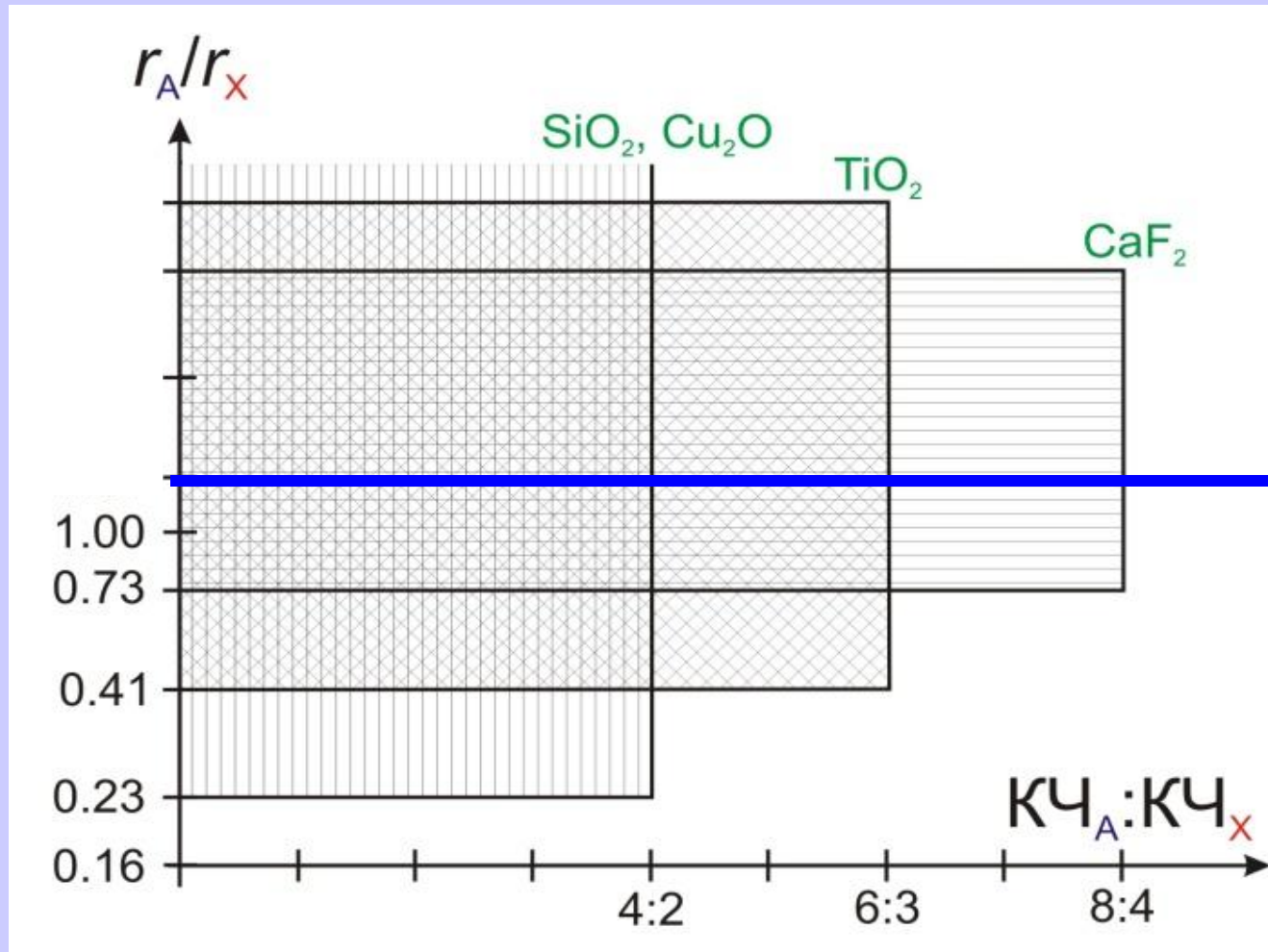
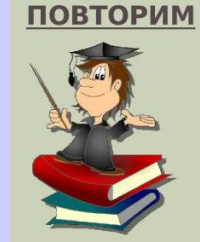


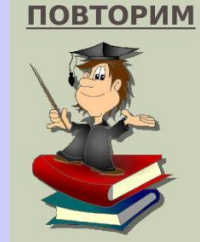
Диаграмма стабильности AX_2 соединений

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).

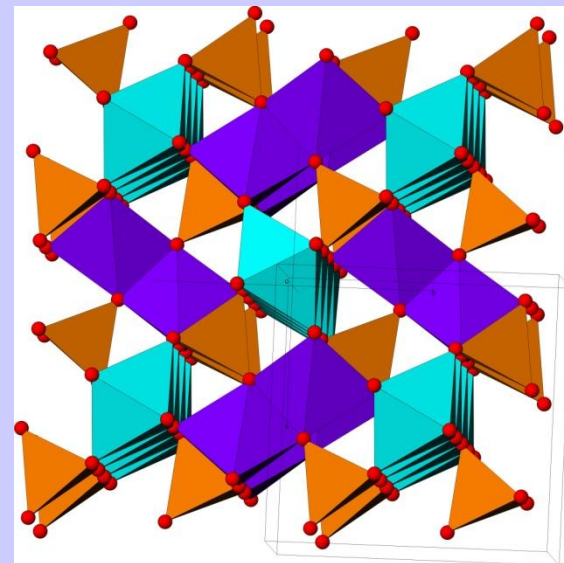
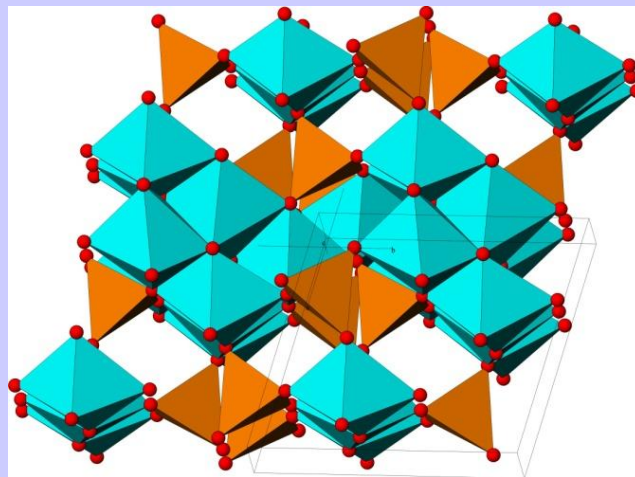
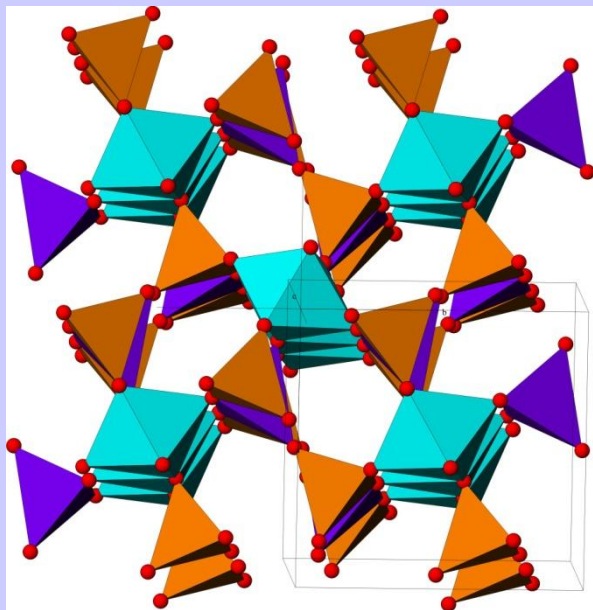
1-ое правило Полинга

- В трех модификациях Al_2SiO_5 (*кианите*, *андалузите* и *силлиманите*) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4

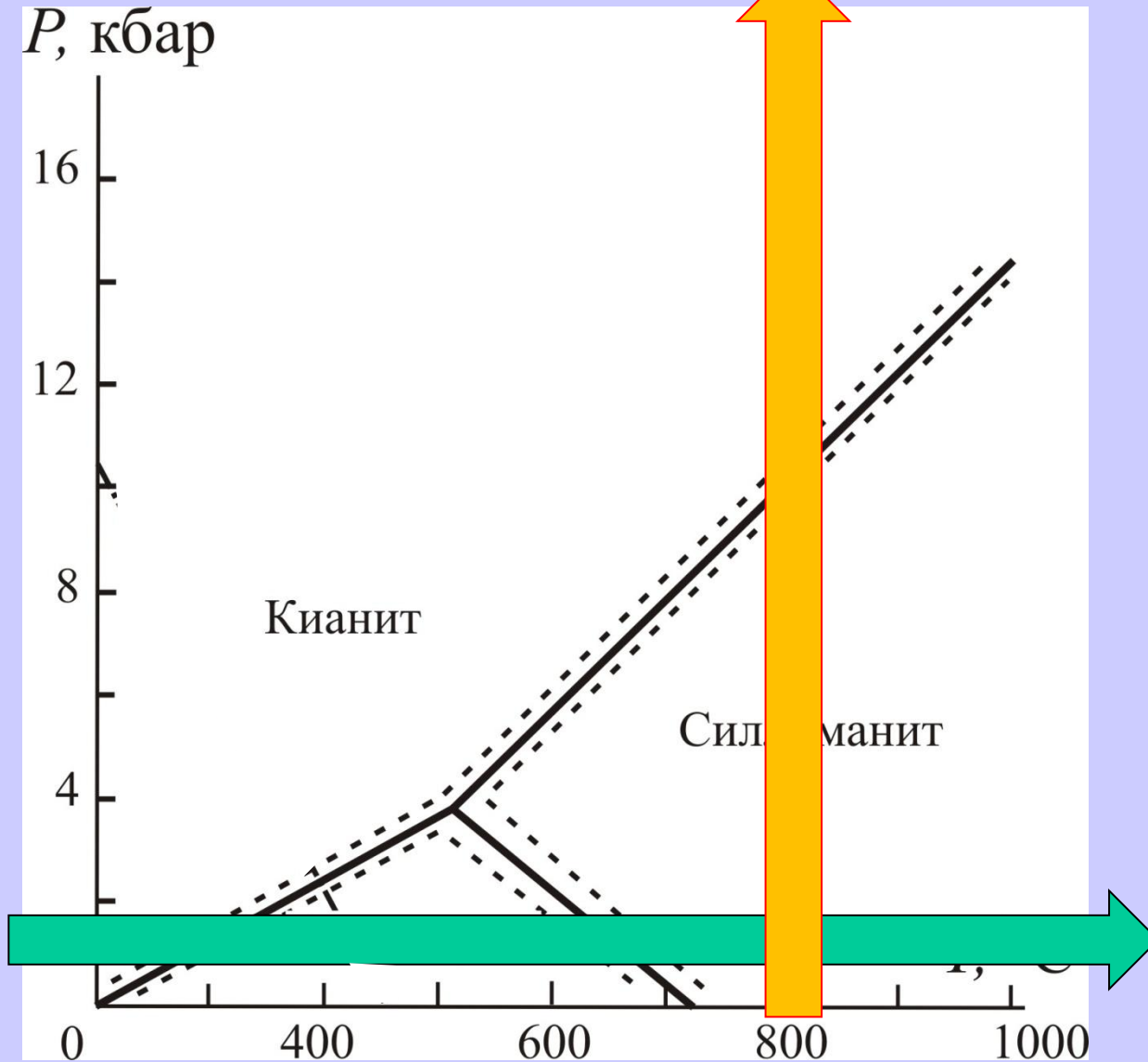
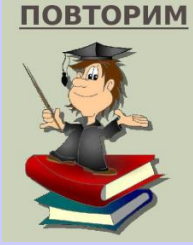


Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода

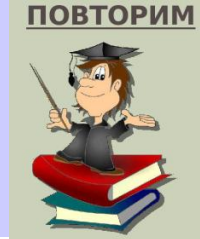
Другая же половина в силлиманите имеет тетраэдрическую, в кинаните - снова октаэдрическую, а в андалузите - необычную искаженную пятерную координацию



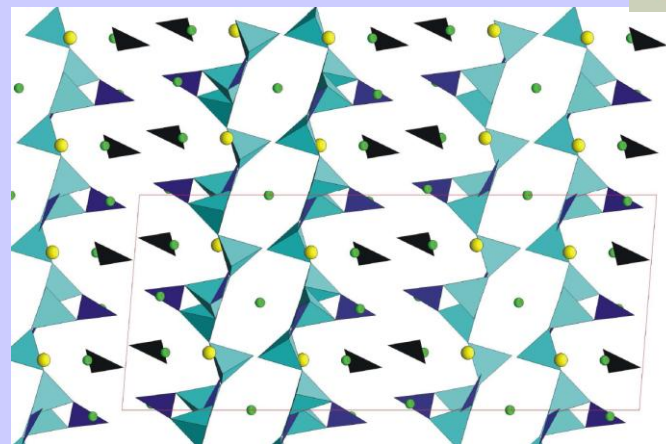
1-ое правило Полинга



1-ое правило Полинга



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

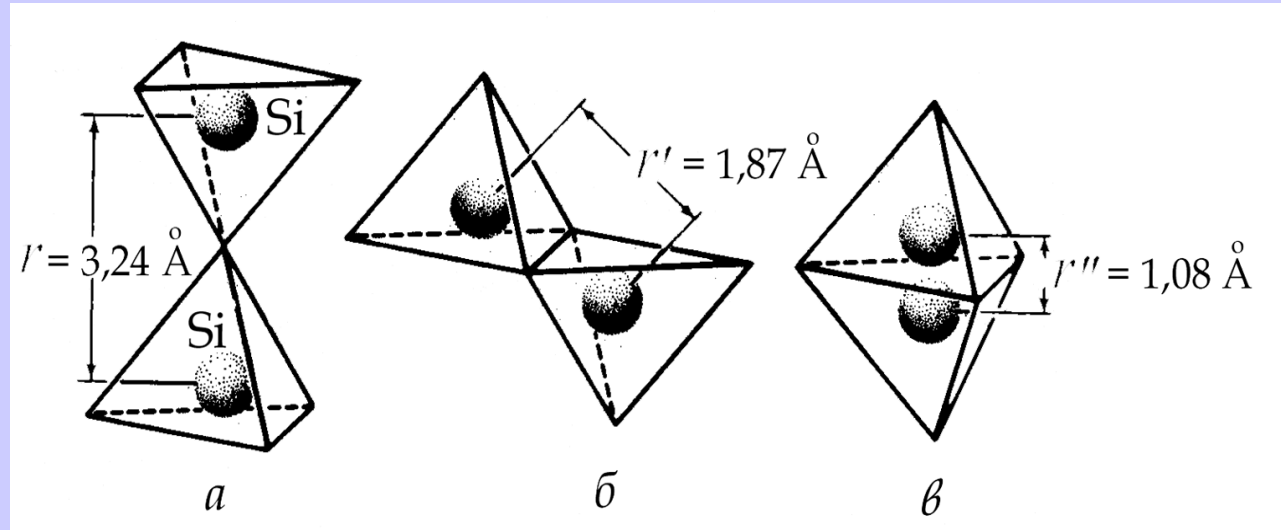


- Несмотря на то, что заряд B^{3+} меньше, чем у Si^{4+} , его меньший по сравнению с кремнием ионный радиус компенсирует уменьшение числителя в формуле кулоновского взаимодействия
- Силы отталкивания между соседними ионами B^{3+} также велики и сопоставимы с отталкиванием соседних ионов Si^{4+} в силикатах.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

3-4 правила Полинга.

- *3-е Правило Полинга* - **устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней КП (тут вспомним про кажущееся противоречие – рутил)**
- *4-ое Правило Полинга* - **высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов (тут вспомним опять про кажущееся противоречие – рутил)**
- Третье и четвертое правила тесно связаны между собой и имеют прямое отношение к тому факту, что появление; общих ребер и особенно граней КП приводит к сильному уменьшению расстояний между катионами, находящимися в их центрах.

3-4 правила Полинга.

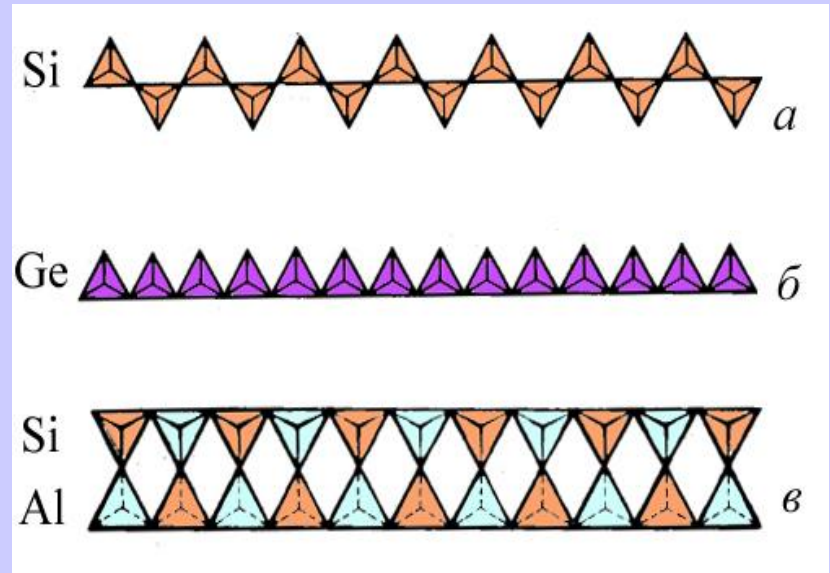


- Так, расстояния, между центрами тетраэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как **1:0,53:0,33**. При столь значительном сближении резко возрастают силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой.

- По этой причине SiO_4 -тетраэдры связываются друг с другом только вершинами.

3-4 правила Полинга.

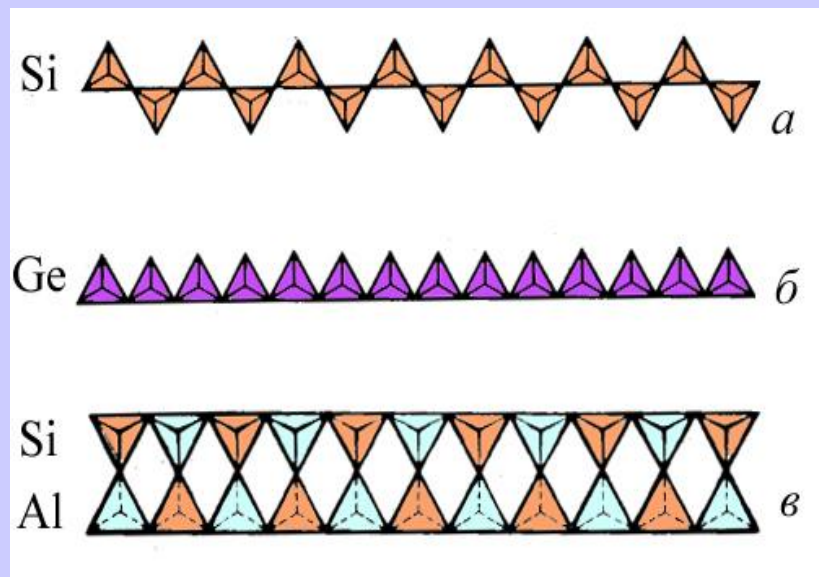
• Показательным примером проявления третьего правила Полинга являются тетраэдрические цепочечные мотивы силикатов. Как хорошо известно, наиболее распространенной является пироксеновая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ цепочка, в которой реализуется линейная мостиковая связь Si-O-Si с максимально возможным удалением двух катионов кремния друг от друга. Большая группа важнейших минералов Земной коры – пироксенов содержит цепь именно такой конфигурации.



3-4 правила Полинга.

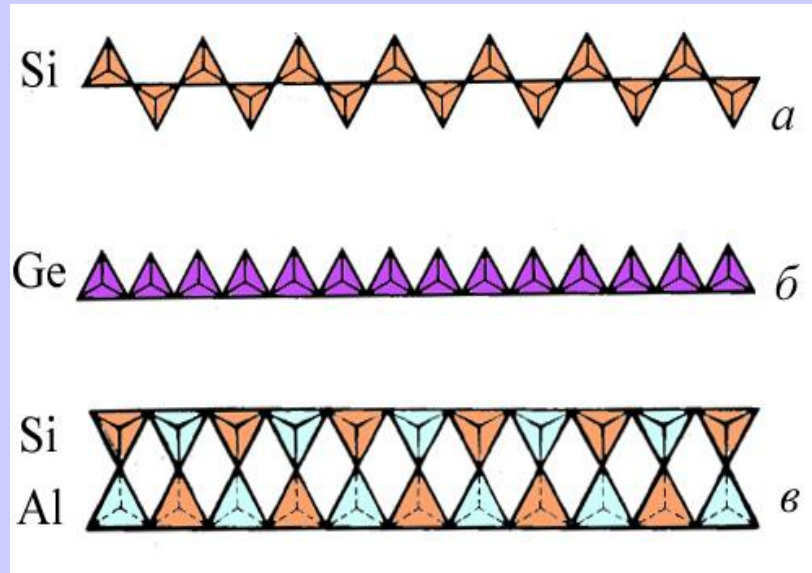
• Тем не менее, более простой является цепочка $[AO_3]_{\infty}$. Однако ввиду сильного отталкивания Si-Si она не реализуется в силикатах, а обнаружена лишь в кристаллохимических «аналогах» силикатов - синтетических германатах. Так как расстояния Ge-Ge в соседних тетраэдрах несколько больше аналогичных расстояний Si-Si, то силы отталкивания между соседними катионами Ge уменьшаются \approx на 13% по сравнению с силикатами (в случае линейного соединения),

что и дает германатам возможность реализовать этот более простой тетраэдрический мотив, названный метагерманатной цепью.



3-4 правила Полинга.

• Заметим, что sdвоенная метагерманатная цепь (лента) в силикатах уже реализуется (например, в силлиманите). Это становится возможным из-за упорядоченного расположения в шахматном порядке тетраэдров Si^{4+}O_4 и Al^{3+}O_4 . Как видно из рисунка наиболее электростатически невыгодная конфигурация, при которой два Si^{4+}O_4 -тетраэдра являются ближайшими соседями, в такой ленте не реализуется, что и повышает энергетическую стабильность этой кристаллической постройки.

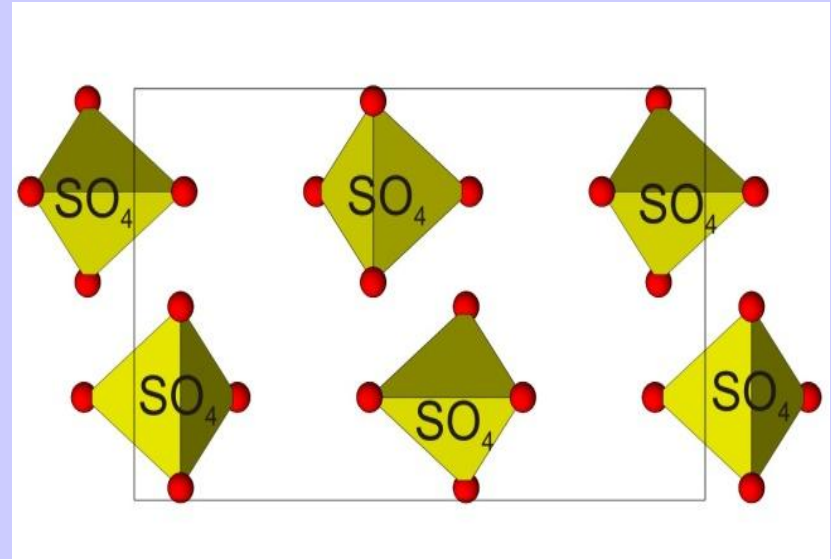
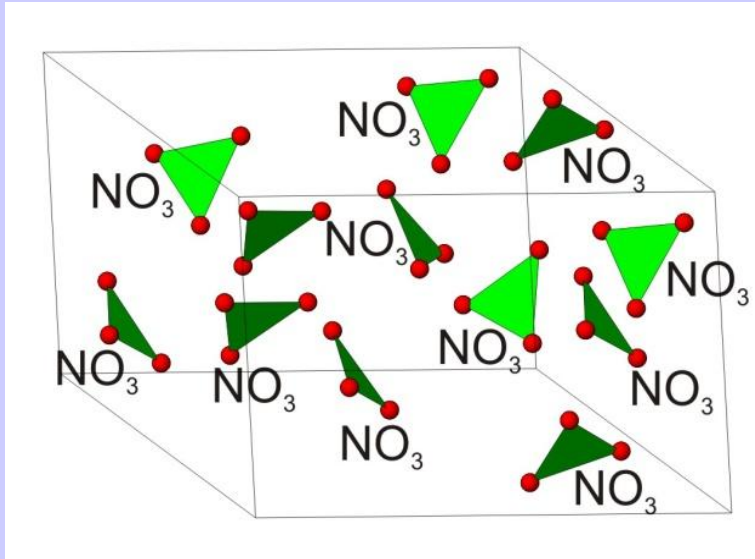


3-4 правила Полинга.

Если рассмотреть кристаллохимические особенности кислородных соединений более мелкого, чем кремний углерода, то можно отметить, что треугольники $[C^{4+}O_3]$ при нормальных условиях никогда не объединяются между собой в полном соответствии с 4-ым правилом Полинга; таким образом, ионы C^{4+} находятся достаточно далеко друг от друга.

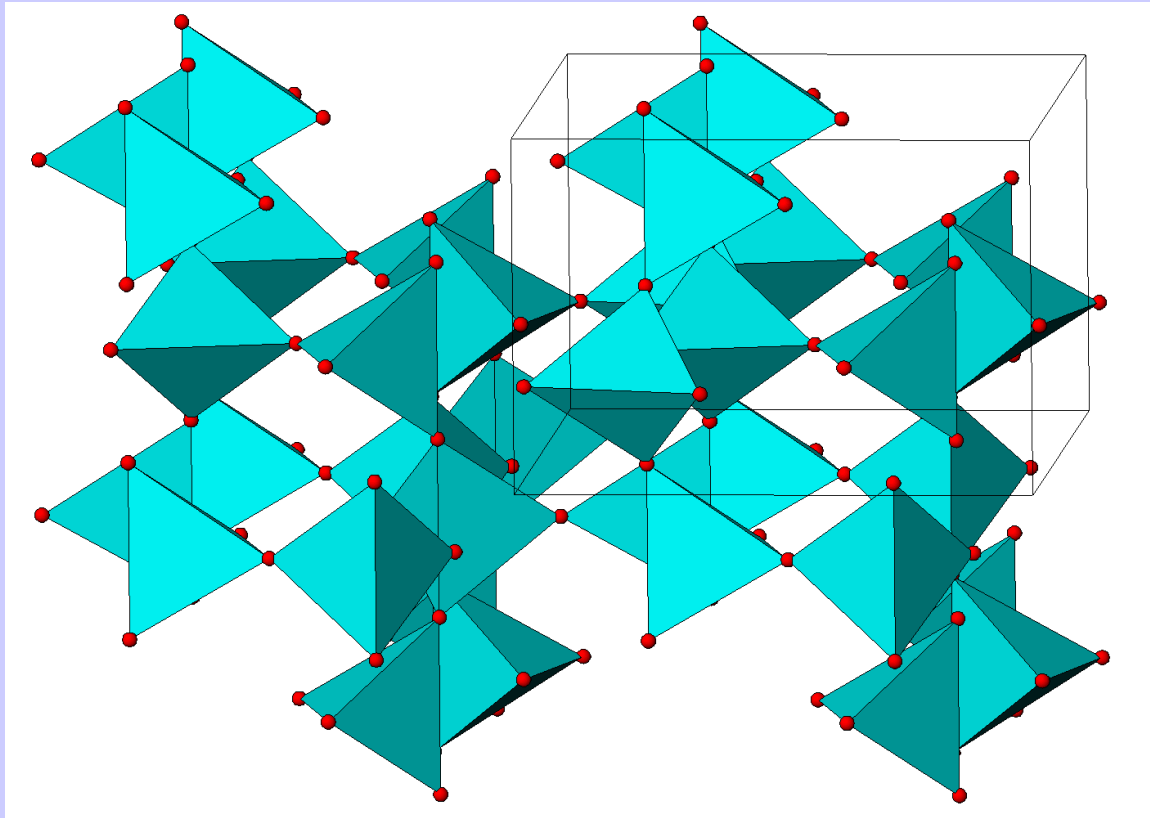
Если перейти к мелким катионам еще большего заряда, то возможность полимеризации полиэдров даже в экзотических условиях становится исчезающе малой. Действительно, такие многогранники как $[N^{5+}O_3]$ -треугольники в нитратах (ионный радиус $N^{5+} = 0,15 \text{ \AA}$), $[P^{5+}O_4]$ -тетраэдры в фосфатах (ионный радиус $P^{5+} = 0,35 \text{ \AA}$), $[S^{6+}O_4]$ -тетраэдры в сульфатах (ионный радиус $S^{6+} = 0,29 \text{ \AA}$) напрямую между собой стараются не контактировать.

3-4 правила Полинга.



Характерными представителями структурами этих классов, демонстрирующими выполнение 4-ого правила Полинга являются RbNO_3 , KH_2PO_4 (KDP), BaSO_4 барит и гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3-4 правила Полинга.



Вынужденными исключениями являются простые оксиды этих элементов (P_2O_5 , N_2O_5 , SO_3 и др.), где в отсутствии других структурных единиц этим полиэдрам приходится связываться непосредственно между собой.

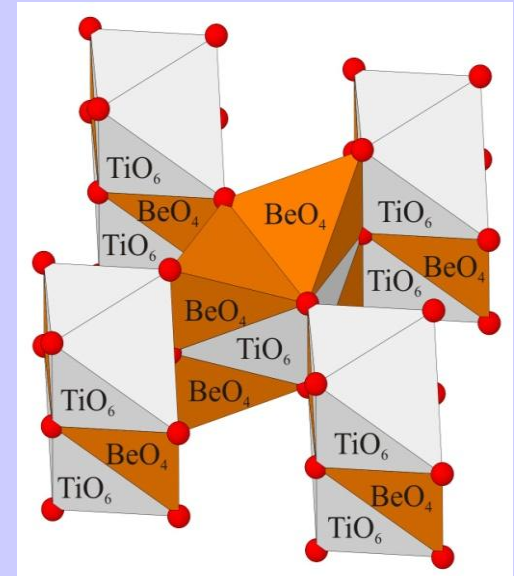
3-4 правила Полинга.

Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров.

| Полиэдр | Нет контакта | Полимеризация вершинами | Полимеризация ребрами | Полимеризация гранями |
|--------------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Треугольник [BO ₃] | + | + | - | - |
| Треугольник [CO ₃] | + | - | - | - |
| Треугольник [NO ₃] | + | * | - | - |
| Тетраэдр [BeO ₄] | + | + | * | - |
| Тетраэдр [ZnO ₄] | + | + | - | - |
| Тетраэдр [BO ₄] | + | + | * | - |
| Тетраэдр [AlO ₄] | + | + | - | - |
| Тетраэдр [SiO ₄] | + | + | - | - |
| Тетраэдр [GeO ₄] | + | + | - | - |
| Тетраэдр [PO ₄] | + | * | - | - |
| Тетраэдр [SO ₄] | + | * | - | - |

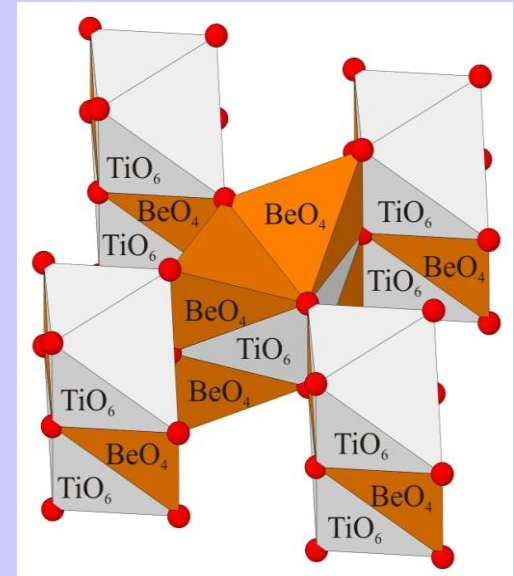
3-4 правила Полинга.

Так, одним из редких, помеченных в таблице звездочкой, но очень изящных случаев полимеризации является реберное соединение двух BeO_4 -тетраэдров в структуре $\beta\text{-BeO}$. Этот СТ можно назвать «антирутиловым», поскольку в рутиле вертикальная колонка формируется заполненными октаэдрами TiO_6 , при этом две тетраэдрические пустоты остаются вакантными, а в $\beta\text{-BeO}$ заполнены как раз две тетраэдрические пустоты, имеющие общее ребро.



3-4 правила Полинга.

Октаэдрическая пустота в колонке в β -BeO остается незанятой. Как видно из рисунка если «вложить» эти две структуры одну в другую, то заполненные в шахматном порядке колонки будут представлять собой бесконечные вдоль оси c псевдотетрагональные призмы без каких-либо зазоров. Если условно считать, что сечения заполненной и пустой колонки равны (что не совсем так в реальности), то коэффициент заполнения пространства полиэдрами в такой вложенной гипотетической структуре будет равен ровно $1/2$.

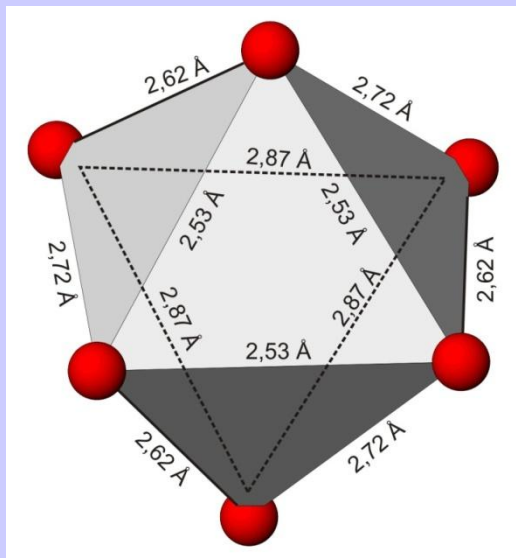


3-4 правила Полинга.

Если перейти к более крупным чем треугольники и тетраэдры октаэдрам, то за счет увеличения расстояния А-О силы электростатического отталкивания оказываются не столь велики. По этой причине реберные и даже гранные сочленения октаэдров получили значительное распространение. Так, в полиморфных модификациях TiO_2 октаэдры TiO_6 имеют два (рутил), три (брукит) и даже четыре общих ребра (анатаз). Справедливости ради надо заметить, что стабильной модификацией TiO_2 является именно рутил, имеющий наименьшее число таких ребер.

3-4 правила Полинга.

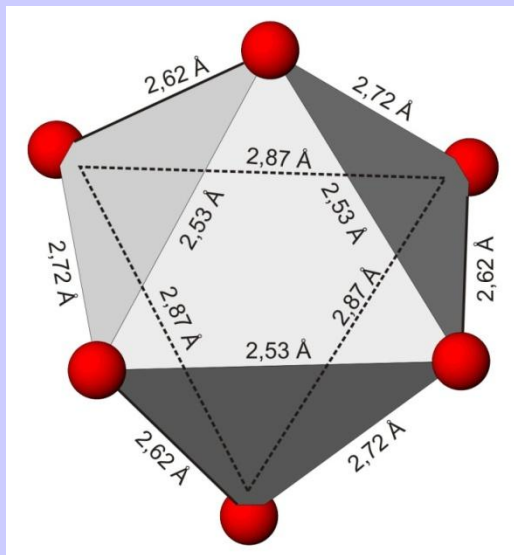
Если КП вокруг катионов с большим зарядом имеют общие ребра или грани, то отталкивание между ними ведет к такой деформации КП, при которой расстояние между катионами было бы как можно больше. Это достигается за счет уменьшения длин таких общих ребер КП. Показательными примерами являются кислородные октаэдры в *корунде*



Изменение длин ребер AlO_6 -октаэдров
в корунде Al_2O_3

3-4 правила Полинга.

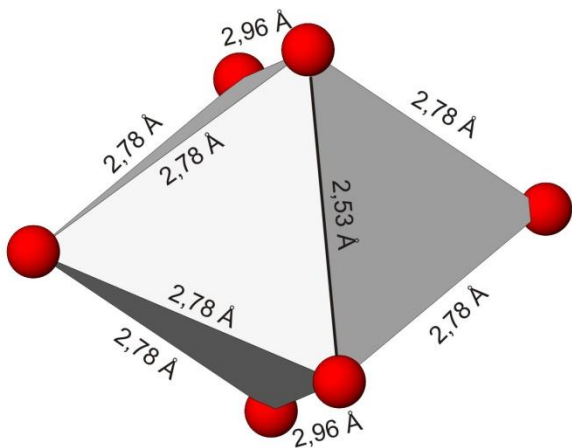
Стандартная длина ребра правильного кислородного октаэдра в оксидах и силикатах составляет около 2,7-2,8 Å, т. е. приблизительно равна удвоенному значению ионного радиуса кислорода ($2 \times 1,36 \text{ Å}$). Но длина ребер октаэдров в **корунде Al_2O_3** , которые окаймляют обобществленные между ними грани, закономерно уменьшается до 2,53 Å, а общих ребер – до 2,62 Å. Ребра противоположной треугольной грани, по которой заполненный октаэдр граничит с незаполненным, напротив, увеличиваются до 2,87 Å



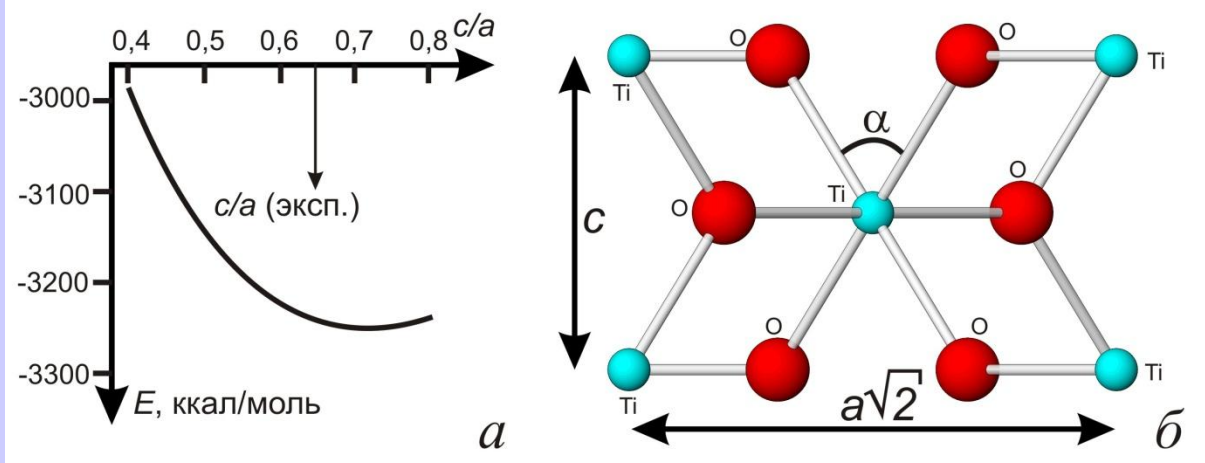
Изменение длин ребер
 AO_6 -октаэдров в корунде Al_2O_3

3-4 правила Полинга.

В **рутиле** TiO_6 -октаэдры имеют два укороченных общих ребра длиной $2,53 \text{ \AA}$, два удлиненных ребра $2,96 \text{ \AA}$, параллельных оси z и восемь ребер «нормальной» длины $2,78 \text{ \AA}$. Электростатическая природа этих искажений TiO_6 -октаэдров очевидна.



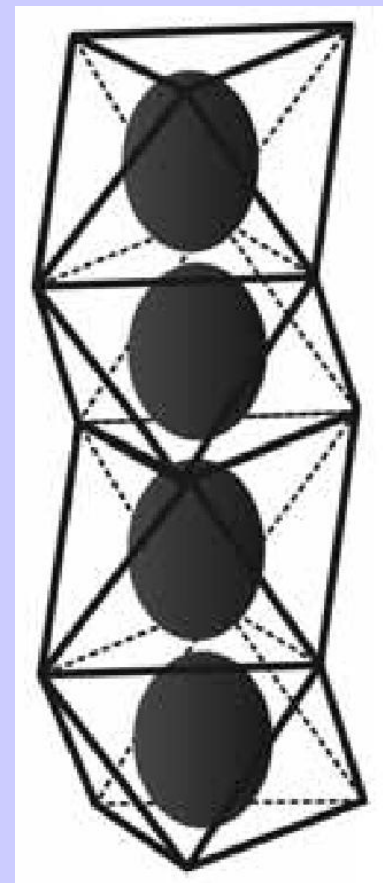
Изменение длин ребер AO_6 -октаэдров в рутиле TiO_2



Электростатическая энергия структуры рутила как функция величины отношения c/a (а); сечение (110) элементарной ячейки рутила (б). Изменение угла α обуславливает изменение величины c/a

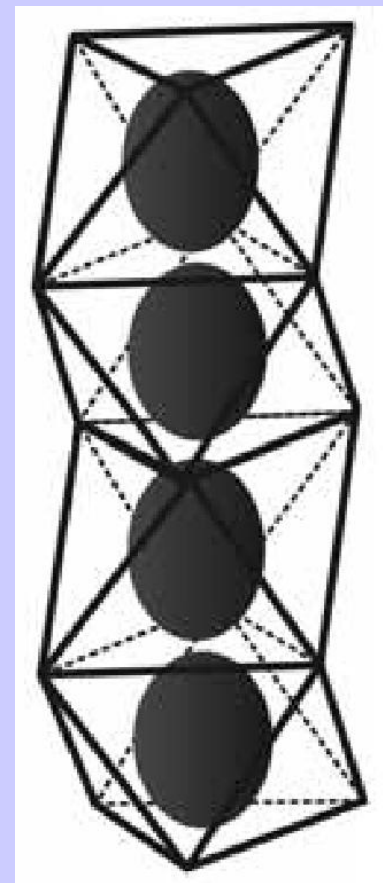
3-4 правила Полинга.

Строго говоря, третье и четвертое правила Полинга, относятся к КП вокруг ионов с заполненной оболочкой типа инертного газа. Незаполненные *d*-оболочки ионов переходных металлов оставляют возможности для металл-металл валентных взаимодействий, которые становятся более эффективными при сближении катионов друг с другом. Поэтому многие переходные металлы в разнообразных соединениях типа AX (арсениды, антимониды, висмутиды, станниды, сульфиды, селениды, теллуриды) склонны кристаллизоваться в структуре типа NiAs, в которой октаэдры вокруг атомов металла имеют общие грани.

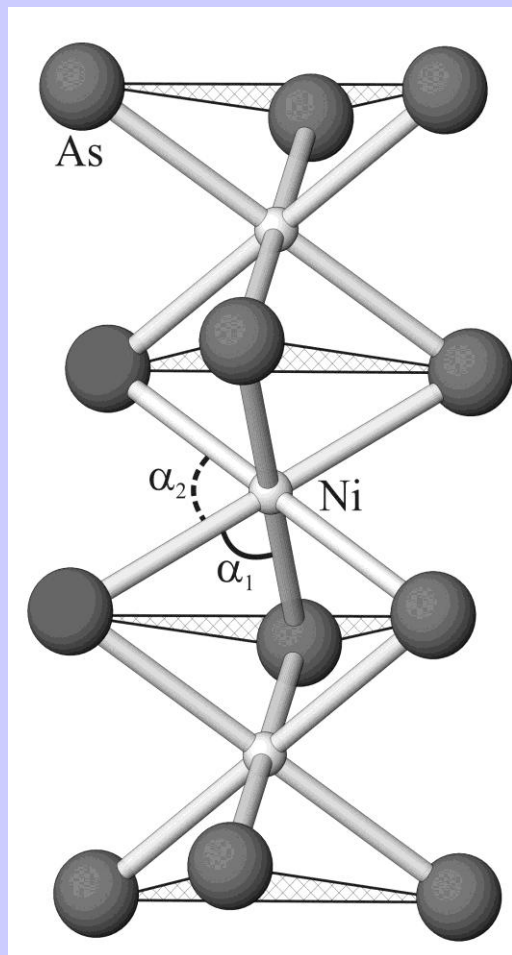


3-4 правила Полинга.

Более того, в этих случаях не наблюдается явление укорочения ребер, окаймляющих эти общие грани, что подчеркивает связывающий характер металл-металл взаимодействий. По мнению Полинга, явление укорочения либо удлинения общих ребер полиэдров служит хорошим индикатором преимущественной ионности или ковалентности химической связи. Образование непрерывных «стержней» со связями М-М, проходящими через всю структуру, хорошо объясняет магнитные (ферромагнетик) и электрические (проводник) свойства пирротина



3-4 правила Полинга.



| Соединение | α_1 | α_2 |
|------------|------------|------------|
| MgPo | 90,1 | 89,9 |
| MnTe | 90,08 | 89,92 |
| ScTe | 89,97 | 90,03 |
| HfPo | 89,98 | 90,52 |
| ZrPo | 91,87 | 88,13 |
| RhBi | 95,85 | 84,15 |
| NiSb | 97,9 | 82,1 |
| FeSn | 99,68 | 80,32 |
| BaPt | 103,54 | 76,45 |

3-4 правила Полинга.

Такие связи типичны для переходных металлов с незаполненными электронными оболочками, и поэтому они часто образуют структуру пирротина.

Морфотропный ряд $\text{MgS} - \text{FeS} - \text{CoS} - \text{MnS} - \text{CaS}$.

Так, *найнинджерит* MgS ($r_A/r_S = 0,41$) имеет структуру типа NaCl , а *пирротин(троилит)* FeS и *джайпурит* CoS с очень близкими отношениями r_A/r_S (0,44 и 0,43) - структуру типа NiAs . Интересно, однако, что *алабандин* MnS (0,50) имеет структуру типа NaCl - Mn^{2+} обладает наполовину заполненной d^5 -оболочкой, которая по правилу Гунда представляет собой устойчивую конфигурацию, и поэтому соседние атомы Mn не стремятся обобществить свои d -электроны за счет образования связей металл-металл. *Ольдгамит* CaS с относительно большим значением $r_A/r_S = 0,57$ также «предпочитает» структуру типа NaCl .

АХ



Для маленьких а также любителей ковалентных направленных

связей



Для унылых, кому все равно и ничего не надо



Для тех кто готов делиться с друзьями электронными излишками..

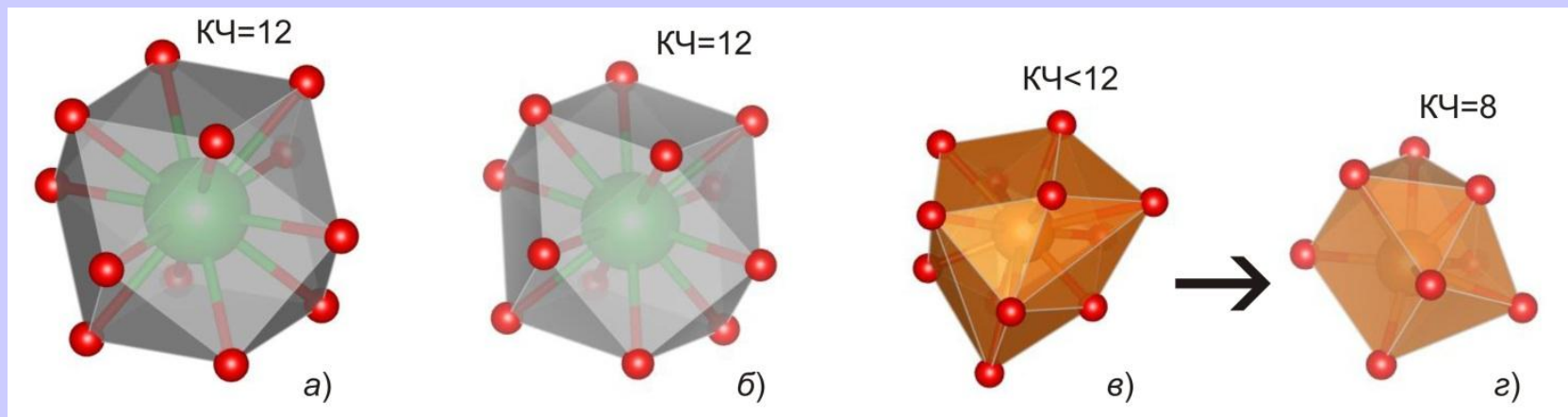


ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»



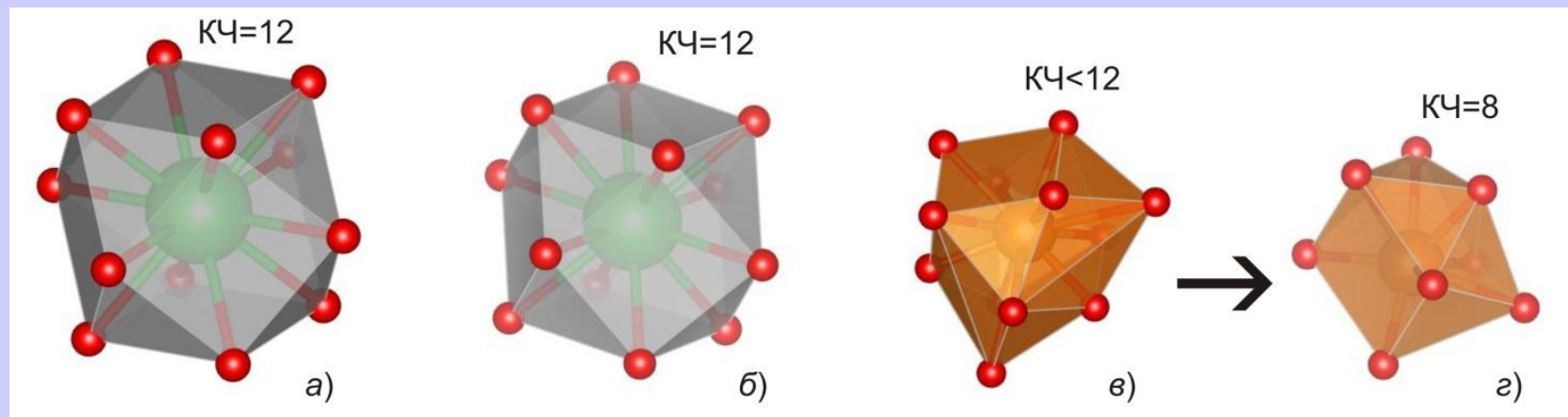
Различные степени подобия между структурами «А» и «В»

ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»

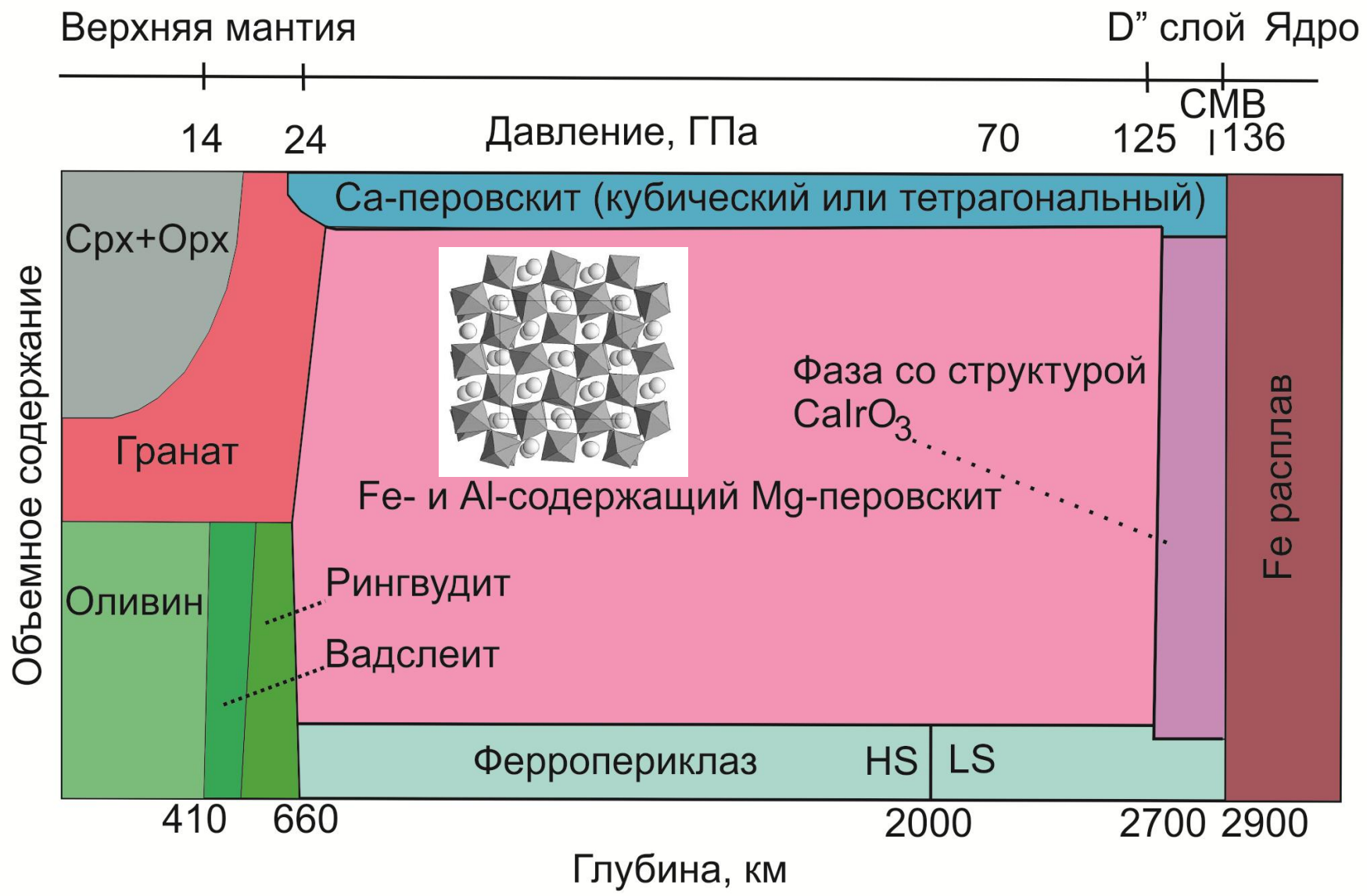


Крупные координационные полиэдры в соединениях структурных типов **перовскита** и **GdFeO₃**: а) неискаженный кубоктаэдр BaO₁₂ в BaTiO₃ (пр. гр. *Pm3m*), б) искаженный кубоктаэдр BaO₁₂ в BaTiO₃ (пр. гр. *P4mm*), в) 12 ближайших соседей Mg в **бриджманите MgSiO₃**, г) 8-вершинный полиэдр вокруг Mg в бриджманите MgSiO₃.

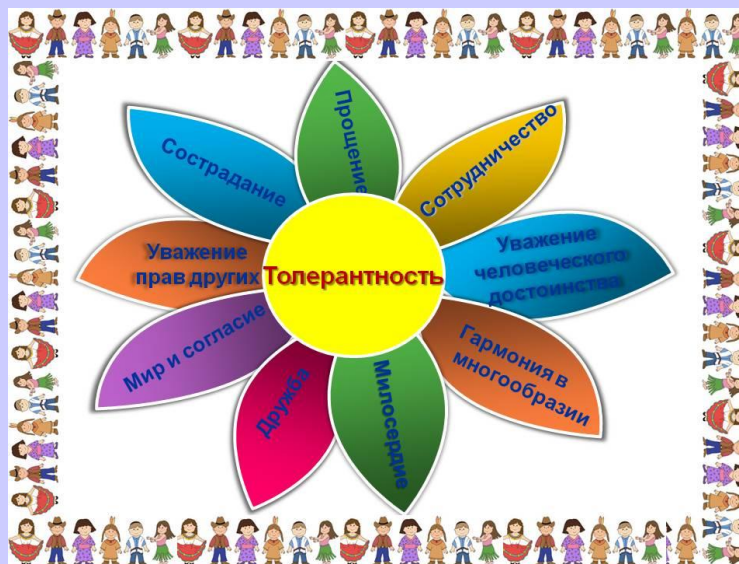
ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»



2 независимых теоретических подхода (метод валентности связи и метод пересекающихся сфер указывают на то, что четыре атома кислорода на расстояниях 2.85–3.11 Å от атома Mg не могут входить в его первую координационную сферу. Это означает, что MgSiO₃-бриджманит не относится к структурному типу перовскита. Этот родственный перовскитовому и производный от него структурный тип был выделен в под названием «*структурный тип GdFeO₃*». К этому типу относится достаточно большое число кристаллических структур химических соединений из разных классов, в том числе CaGeO₃, LuFeO₃, SeCuO₃, TeCoO₃



Фактор толерантности

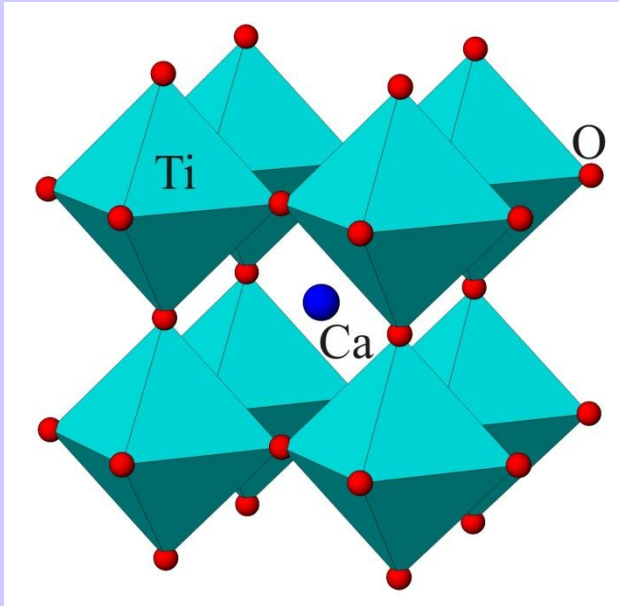


(не в ЭТОМ смысле, а в нашем)

- **Правила** - *работают* для простых бинарных соединений.
- *Если кристалл состоит из КП разного сорта* - ставится задача определить критерии наилучшего (в смысле плотности упаковки) сочетания их друг с другом.
- **Пример решения** такой задачи привел В. М. Гольдшмидт (1927) для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



- Структура имеет кубическую или псевдокубическую ячейку
- Ионы А расположены в ее вершинах, В - в центре, а X - в центре граней; $KЧ(A) = 12$ (кубооктаэдр), $KЧ(B)=6$ (октаэдр), $KЧ(X) = 6(4A+2B)$
- Для куба, А - X в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В- X, т. е

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

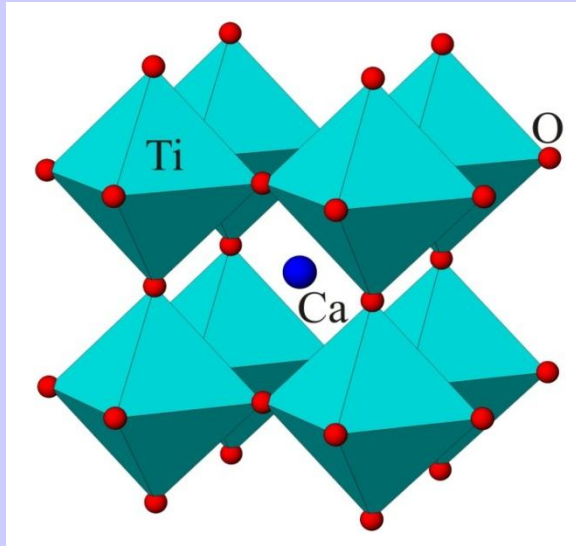
- Поскольку большинство перовскитов некубические, то в общем виде

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

- где t - **фактор толерантности** (приспособляемости), учитывающий искажение структуры.

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



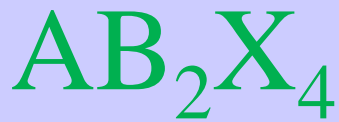
- Если использовать стандартные ионные радиусы для КЧ = 6, то t для реальных структур находится в пределах 0,8-1,0
- Для истинно кубического представителя перовскитов *таусонита* SrTiO_3 t находится как раз в середине этого интервала (0,9)
- Если учесть, что расстояние А-Х в кубооктаэдре примерно на 6% больше, чем сумма стандартных радиусов, то фактор t приблизится к 1 для строго кубических перовскитов (SrTiO_3 , KNiF_3 , LaAlO_3 , NaTaO_3 и др.).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Рассмотрим смену структурных типов в ряду *ильменит* → *перовскит* → *кальцит* → *арагонит* → RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

Фактор толерантности.

| Минерал | <i>t</i> | Структурный тип; КЧ |
|--|----------|----------------------------|
| MgTiO ₃ , гейкилит | 0,75 | ильменит 6:6:4 |
| FeTiO ₃ , ильменит | 0,77 | |
| MnTiO ₃ , пирофанит | 0,77 | |
| YTiO ₃ | 0,83 | GdFeO ₃ 8:6:4,5 |
| SmFeO ₃ | 0,86 | |
| SrZrO ₃ | 0,89 | |
| MgTiO ₃ , бриджманит | 0,90 | |
| CaGeO ₃ | 0,92 | |
| LaMnO ₃ | 0,95 | |
| CaZrO ₃ | 0,94 | перовскит 12:6:6 |
| CaTiO ₃ , перовскит | 0,98 | |
| SrTiO ₃ , таусонит | 1,00 | |
| BaTiO ₃ | 1,05 | |
| MgCO ₃ , магнезит | 1,16 | кальцит 6:3:3 |
| MnCO ₃ , родохрозит | 1,20 | |
| CaCO ₃ , кальцит | 1,30 | |
| CaCO ₃ , арагонит | 1,39 | арагонит 9:3:4 |
| SrCO ₃ , стронцианит | 1,45 | |
| BaCO ₃ , витерит | 1,54 | |
| RbNO ₃ | 1,65 | RbNO ₃ 12:3:5 |
| CsNO ₃ | 1,75 | |

Фактор толерантности.

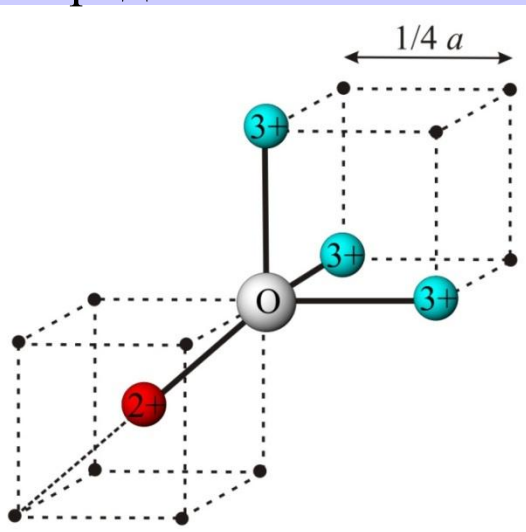
- Заметим, что на границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например CaCO_3 и KNO_3 со структурами кальцита и арагонита.
- Структура арагонита с более высокими КЧ одновременно и более плотная, поэтому она стабилизируется при повышенных давлениях
- Морфотропные ряды, подобные указанным в табл., указывают на возможность направленной перестройки структуры как при изменении состава (изодиморфизм), так и при изменении термодинамических условий (полиморфизм).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Так, давно известно, что Sr постоянно присутствует в арагоните в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления.



Фактор толерантности для AB_2X_4

Среди соединений со стехиометрии AB_2X_4 с огромным отрывом лидирует СТ шпинели, который является абсолютным чемпионом среди всех химических соединений (более 4700 структурных расшифровок по состоянию на 2023 год). В этом кубическом (либо псевдокубическом) структурном типе катионы В заселяют по особому «шпинелевому» закону половину октаэдров, а катионы А одну восьмую тетраэдрических пустот кубической упаковки из атомов кислорода.

Как видно, задействованы и тетраэдрические пустоты и октаэдрические, что позволяет задействовать катионы различного заряда и валентности.

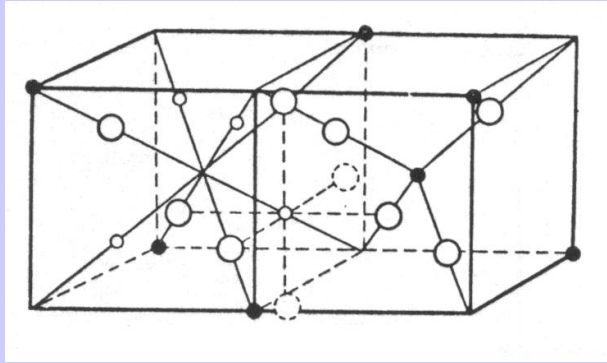


Ближайшее окружение ионов кислорода в структуре нормальной шпинели:

- A** – тетраэдрический катион,
- B** - октаэдрический катионы

Фактор толерантности для AB_2X_4

Шпинель AB_2X_4



- Начнем с кубического структурного типа нормальной шпинели, в которой катионы В заселяют половину октаэдров, а катионы А четверть тетраэдров плотнейшей кубической упаковки из атомов кислорода.
- В идеальной структуре шпинели расстояние В-Х равно $(1/4) a$, а расстояние А-Х $= (1/8) a \sqrt{3}$. Поэтому

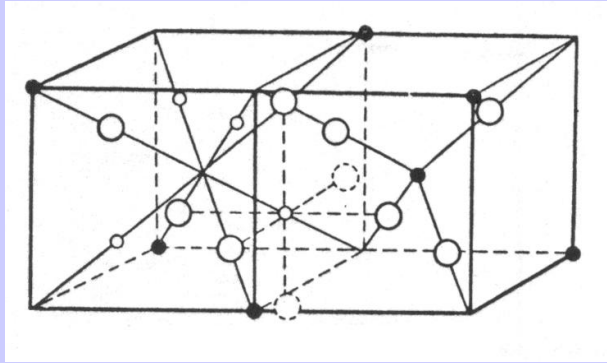
$$r_T + r_X = 0,87(r_O + r_X)$$

- Из-за изменения кислородного параметра и в структуре шпинели возможны отклонения от идеального значения 0,87, которые можно учесть с помощью фактора толерантности t :

$$r_T + r_X = 0,87t(r_O + r_X)$$

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4



- Для стабильных шпинелей (как нормальных, так и обращенных) t обычно находится в интервале 1,0-1,2

- Это, во-первых, означает что катионы А и В в шпинелях должны быть весьма близки по размерам (\approx)

$$r_T + r_X = 0,87t(r_O + r_X)$$

- Во-вторых, обуславливает возможность их неупорядоченного распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям

- Действительно, для кислородных шпинелей характерны катионы с радиусами 0,6-0,9 Å (Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}), и многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям (например, $MgFe_2O_4$ или $MnFe_2O_4$).

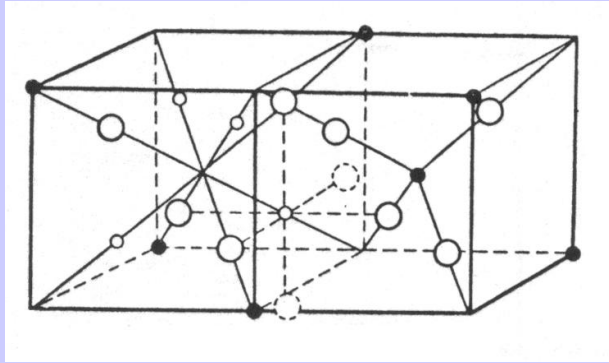
Фактор толерантности.

Одним из важнейших факторов, определяющих стабильное существование СТ, является точное либо приближенное выполнение правила локального баланса валентностей Полинга в его современной трактовке. Примечательно, что для рассматриваемого СТ шпинели сумма валентных усилий от катионов, сходящихся на ионе кислорода, будет в точности равна его валентности при любой степени обращенности δ

Таким образом, СТ шпинели в силу своей исключительно удобной и относительно простой топологии, допустимости входить большому числу химически различных элементов во все структурные полиэдры, возможностью даже в рамках одного химического состава конструировать структуры с разнообразной степенью δ , а также строгому соблюдению баланса валентных усилий при любом значении δ оказался максимально выгодным с точки зрения реализуемых в материаловедении и природе простых топологических конструкций. Это определило его огромную распространенность, особенно среди кислородных соединений.

Фактор толерантности.

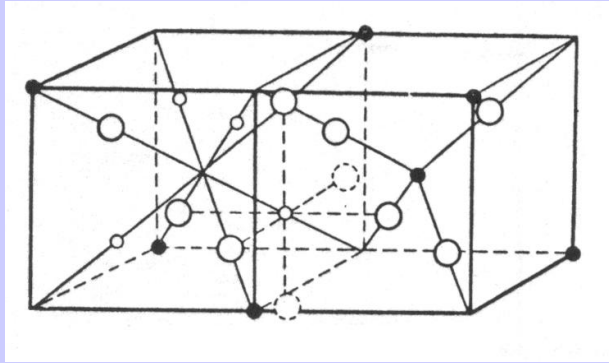
Шпинель AB_2X_4



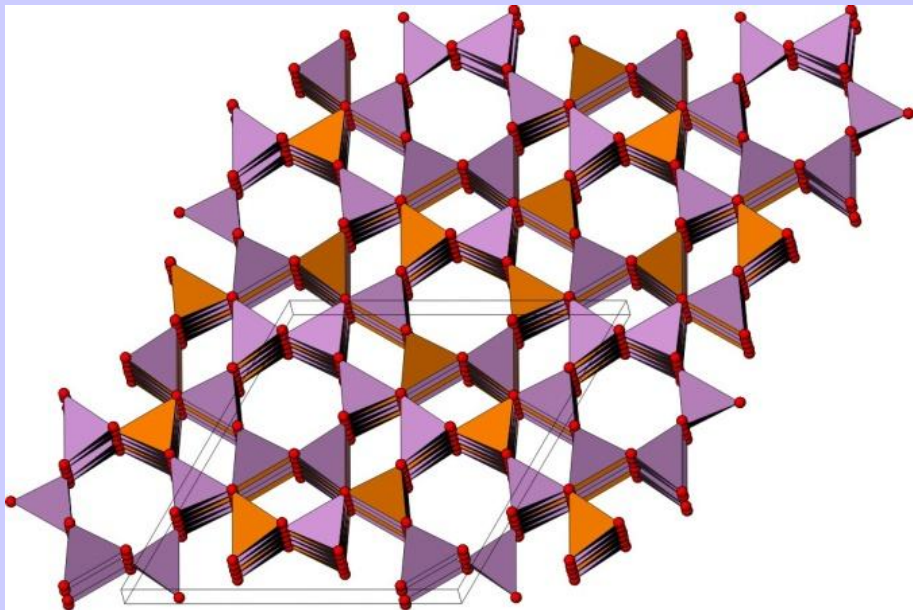
- Если фактор t становится меньше 1, что можно достигнуть либо увеличением r_o (Вариант 1)
 - либо уменьшением r_t (Вариант 2)
 - То структурный тип шпинели сменяется структурным типом оливина Mg_2SiO_4 .
-
- В нем кристаллизуются многие ортосиликаты и ортогерманаты, для которых ($r_t <$) из-за относительно малых размеров A (Si, Ge)
 - Критическим значением $t=0,97$ характеризуется диморфный Mg_2GeO_4 , который при повышении температуры переходит из структуры оливина в структуру шпинели
 - Вариант 2 реализуется и при другом распределении валентностей в *хризоберилле* $BeAl_2O_4$ со структурой оливина (*юв. разн. – александрит*). Здесь в качестве более мелкого катиона выступает Be^{2+} , занимающий тетраэдрические позиции, тогда как более крупный и высокозаряженный Al^{3+} находится в октаэдрах.

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4



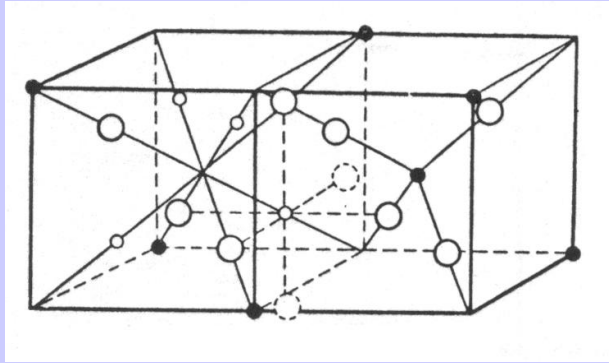
- Наоборот, при $t > 1,2$, что достигается, если $r_a \geq r_b$, соединения типа AB_2O_4 приобретают структуру **фенакита** Be_2SiO_4 , в которой оба катиона имеют почти равные размеры и находятся в тетраэдрических позициях



Кристаллическая структура фенакита Be_2SiO_4 . Тетраэдры BeO_4 и SiO_4 показаны разным цветом

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4

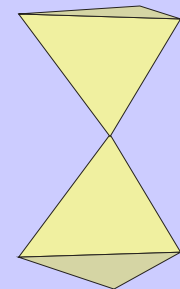
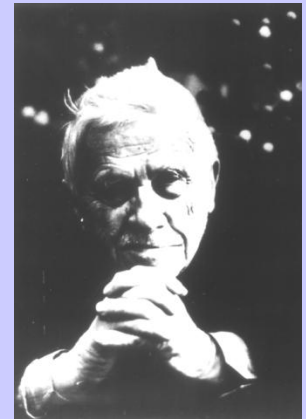


- По существу, на той же гольдшмидтовской идее соразмерности структурных элементов основано деление кристаллохимии силикатов на два раздела (две главы, по Н. В. Белову).

- В первую («**брэгговскую**») главу попадают кристаллические структуры силикатов, которые представляют собой плотнейшую упаковку (большой частью кубическую) из атомов O, OH, F и в которых октаэдрические пустоты заселены катионами Mg, Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Ti, а тетраэдрические - атомами Si и Al

Фактор толерантности.

- Ребра октаэдров с этими относительно мелкими ($r < 1 \text{ \AA}$) катионами длиной 2,7-2,9 \AA хорошо приспособляются к ребрам соседних (Si, Al) - тетраэдров длиной 2,55-2,75 \AA .
- «**Вторая глава**» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем **Н. В. Белова**, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r > 1 \text{ \AA}$).
- В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7-3,8 \AA и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится **диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$** - два связанных «мостиком» тетраэдра
- Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 \AA - соизмерима с ребром $(\text{Ca, Na, TR})\text{O}_6$ -октаэдра.

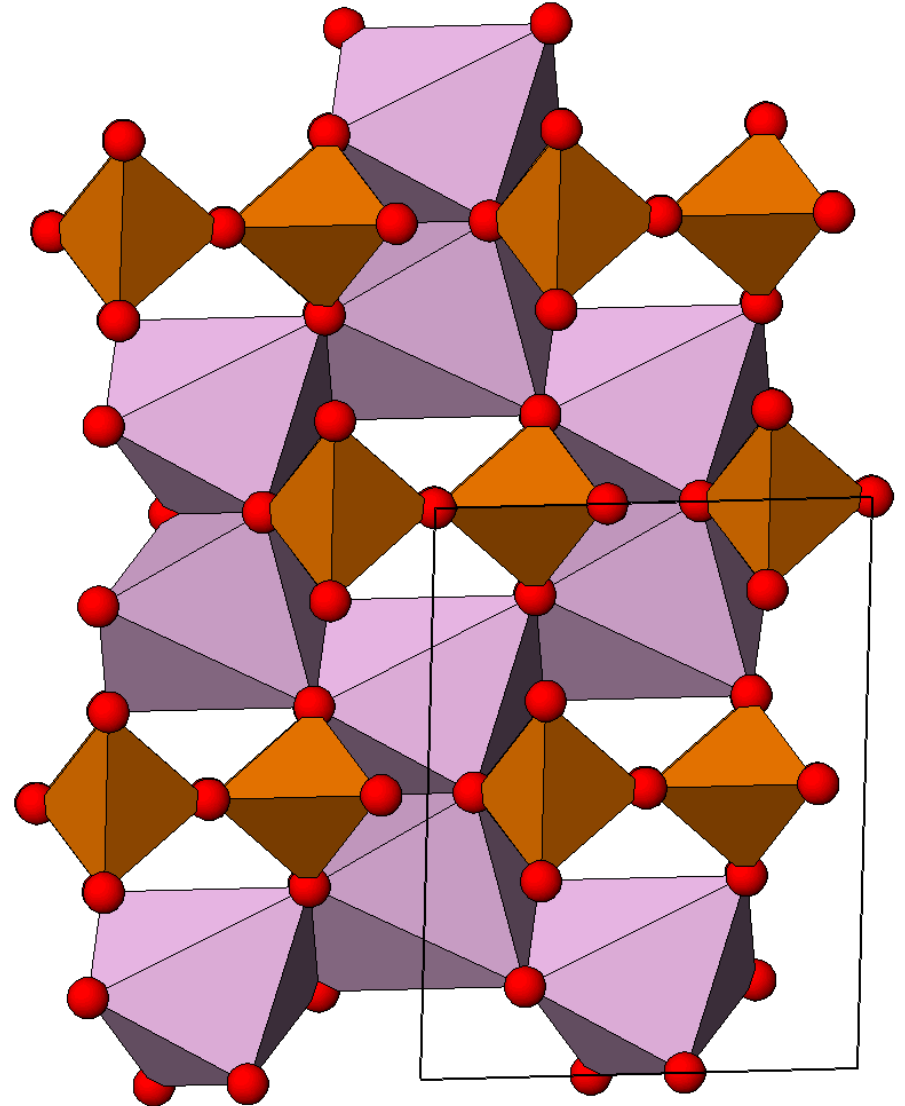
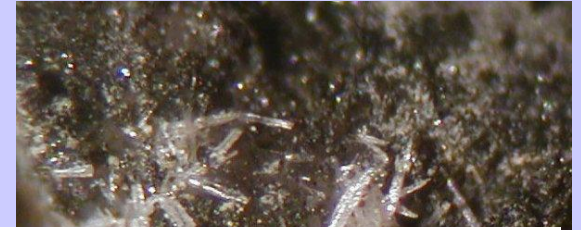


Тортвейтит

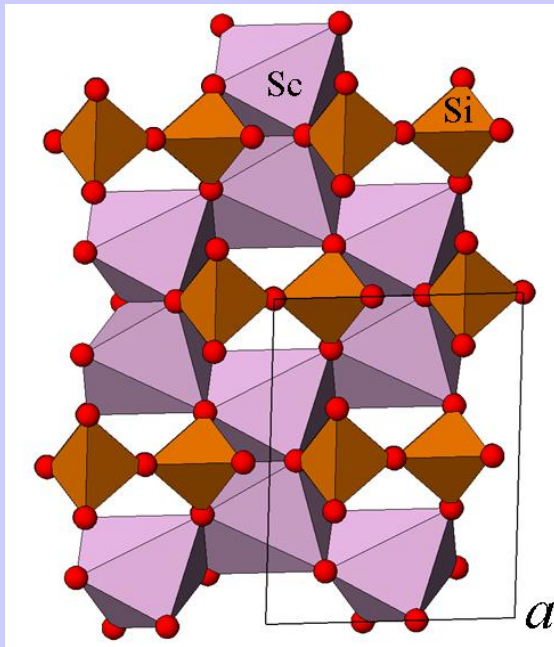


катионы Sc^{3+} (некрупные)
оказались в октаэдрической
координации

Ребра Sc-октаэдра
несоизмеримы с ребрами Si-
O-тетраэдров. Это приводит
к конденсации $[\text{SiO}_4]$ -
тетраэдров с образованием
диортогрупп - **ошибка!**

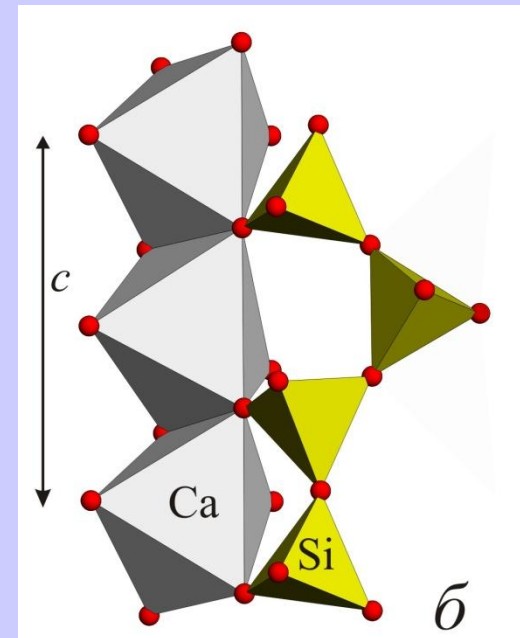


Тортвейтит



Сочленение шестичленных колец из октаэдров с помощью диортогруппы [Si₂O₇] в структуре тортвейтита

Волластонит



Чередование диортогрупп Si₂O₇ с тетраэдром SiO₄ в структуре волластонита как результат приспособления цепи к Ca-октаэдру

Фактор толерантности

• Близкие значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического типа.

Например, известны:

- перовскиты: KIO_3 , CaTiO_3 , LaAlO_3 , KNiF_3 ;
 - шпинели MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , Co_3S_4 , $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$,
 - нитраты (LiNO_3), карбонаты (MgCO_3), бораты (ScBO_3) со структурой кальцита и т. д.
- Это дало основание В. М. Гольдшмидту ввести представление *о кристаллохимических аналогах*, или

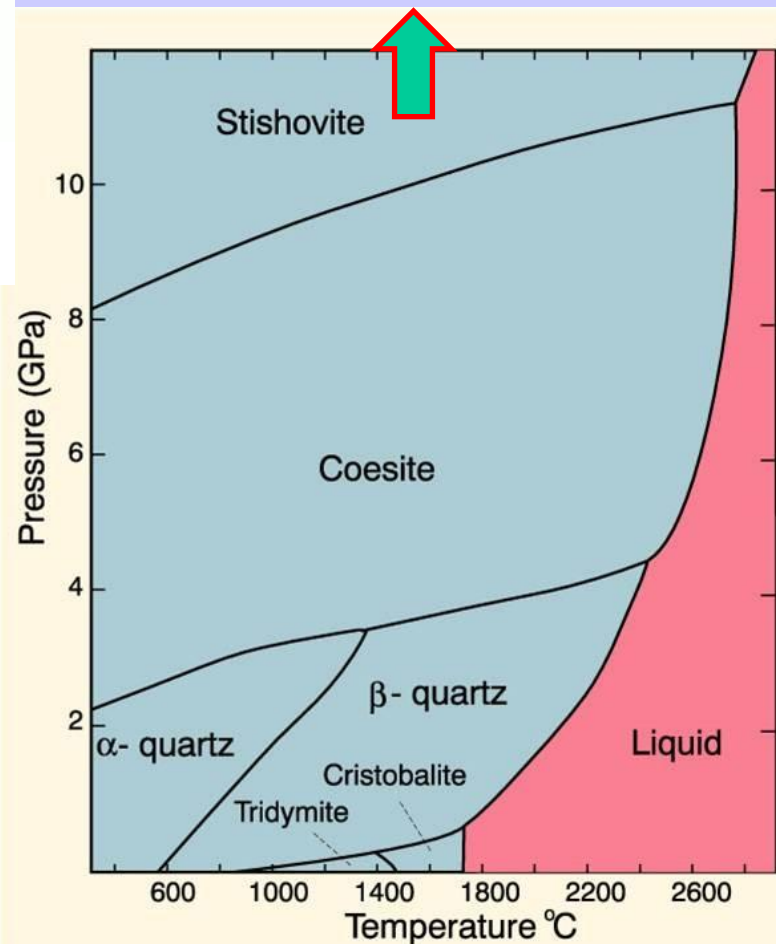
Модельных структурах

Модельные структуры Гольдшмидта

- Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты.
- В структуре оливина кристаллизуются Mg_2SiO_4 , Ca_2GeO_4 и Na_2BeF_4
- Значение модельных структур состоит в том, что **с ними** часто **гораздо легче экспериментировать**, чем с моделируемыми объектами.
- Фторбериллаты - более легкоплавки и растворимы, чем силикаты.
- Германаты - легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях.
- (Диморфизм GeO_2 (структуры **кварца** и **рутила**) и Mg_2GeO_4 (структуры оливина и шпинели), - прототипы переходов кварца SiO_2 в **СТИШОВИТ** и оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$ в **силикатную шпинель (рингвудит)** при высоких давлениях.

Модельные структуры Гольдшмидта

Высокобарные модификации германатов моделируют кристаллические структуры силикатов еще более экстремальных давлений. Так хорошо известно, что поле устойчивости стишовита (СТ рутила) ограничено диапазоном давлений 8-50 ГПа.





*А что, глубже больше ничего
интересного и вкусного не будет?*

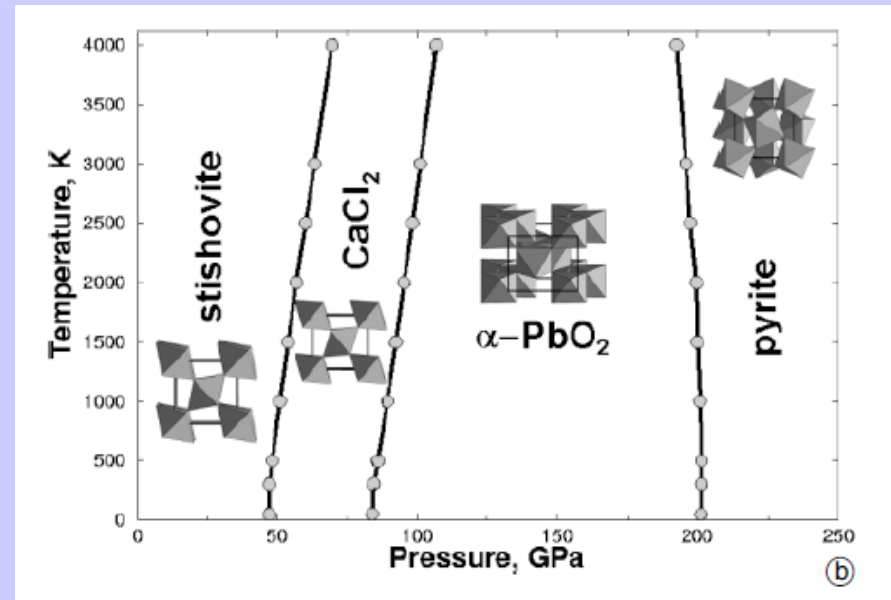


Модельные структуры Гольдшмидта

При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа CaCl_2 . Еще глубже ≈ 2300 км (90 ГПа) происходит трансформация в структурный тип $\alpha\text{-PbO}_2$ (SiO_2 -зейфертит).

Более того, теоретические расчеты показывают, что при сверхвысоком давлении в 210 ГПа появляется фаза со структурой типа «пирита», содержащая молекулярные гантели O-O.

Подтверждением возникновения такой фазы является обнаруженные экспериментально аналогичные переходы при меньших давлениях в «пиритовую структуру» в «модельных» GeO_2 (90 ГПа) [Ono et al, 2003], SnO_2 (21 ГПа), RuO_2 (12 ГПа), PbO_2 (7 ГПа) [Haines et al, 1996].



В следующий раз:

Пятое правило Полинга и споры вокруг него.

Сложность
Информация
Энтропия

Формула Шеннона


$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i$$

I – количество информации,
N – количество возможных событий
p_i – вероятности отдельных событий

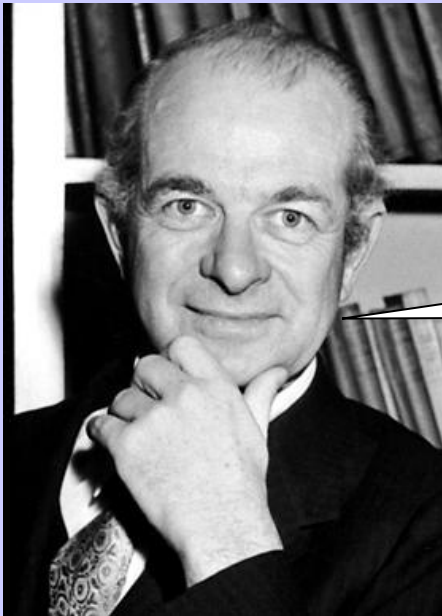
Клод Элвуд Шеннон,
1916 – 2001 гг.
Американский математик
и инженер

Company Logo

Второе правило Полинга и его современная трактовка

Такого
структурного типа
быть не может!

Конструируем
безумные составы..



Спасибо за внимание!



Считаем зафиксированные структуры