

# Категории кристаллохимии

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

*Л. Полинг*

**Тетраэдр кристаллохимии.  
Морфотропия.**

# 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.

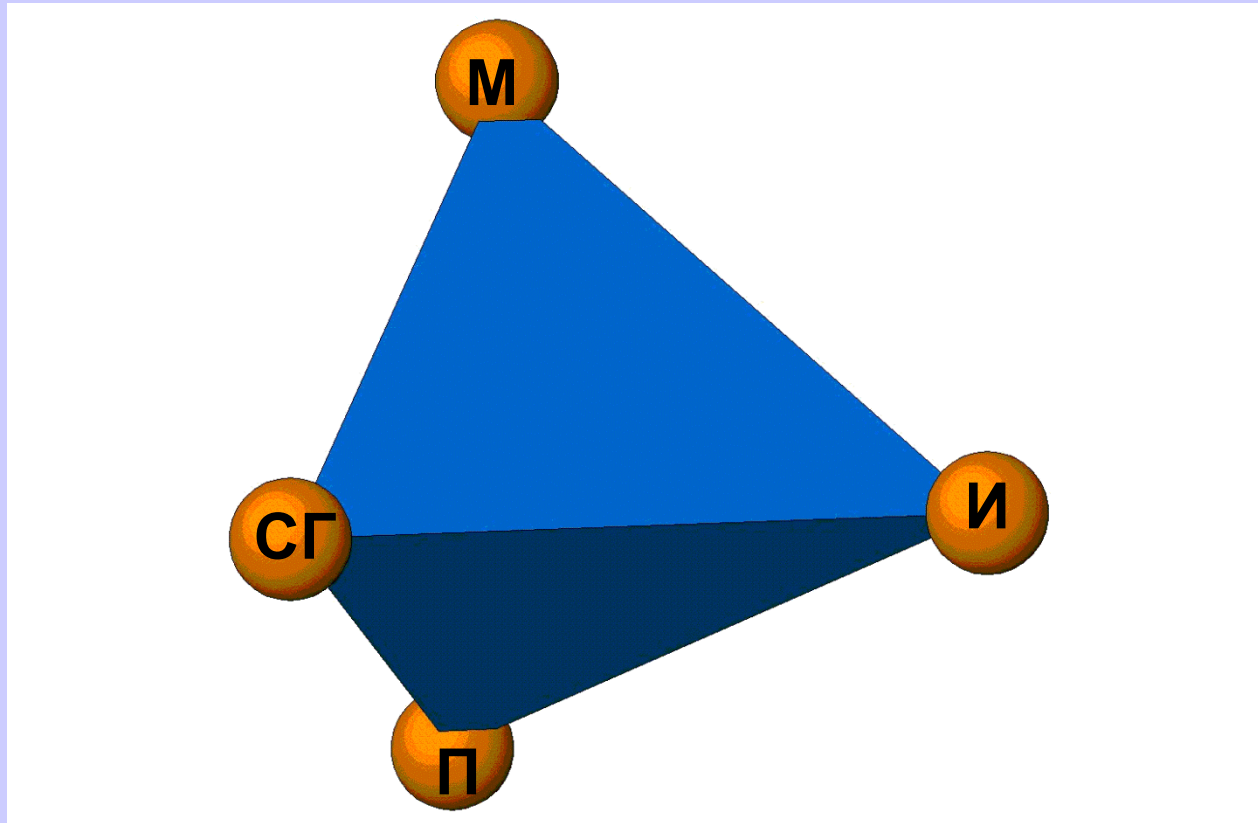


- Наличие таких связей и взаимных переходов категорий стали графически изображать в виде «*треугольника кристаллохимии*»

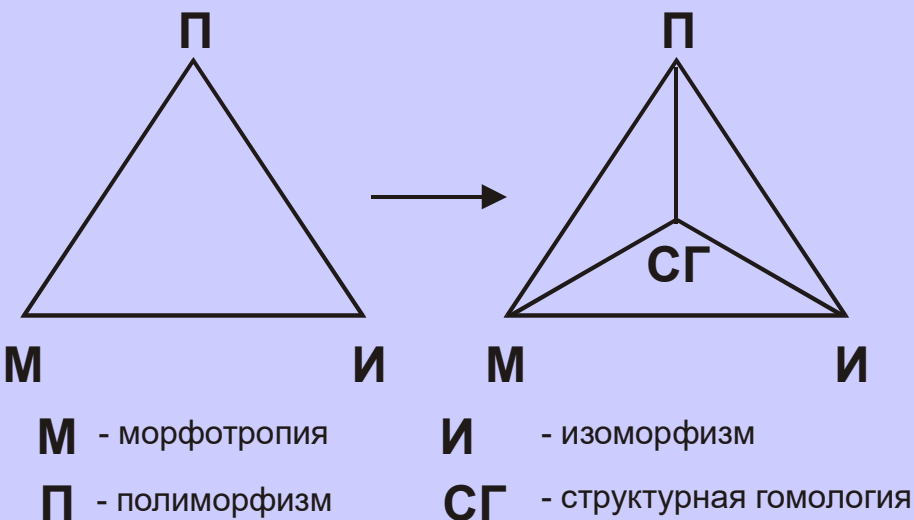
- Современные знания позволяют дополнить его четвертой вершиной до «*тетраэдра кристаллохимии*». Этой четвертой вершиной служит *структурная гомология*

# Определения основных категорий

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

# 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 витерит  $BaCO_3$  - 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

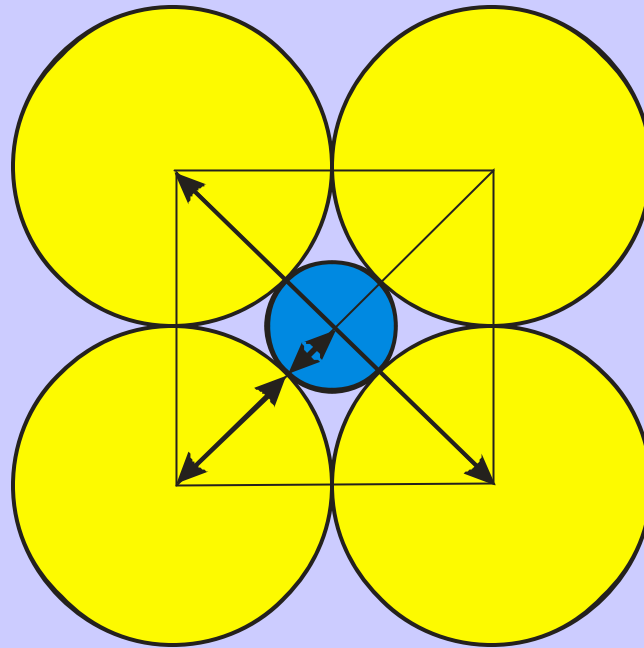
Решение (графическим построением).

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

- 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

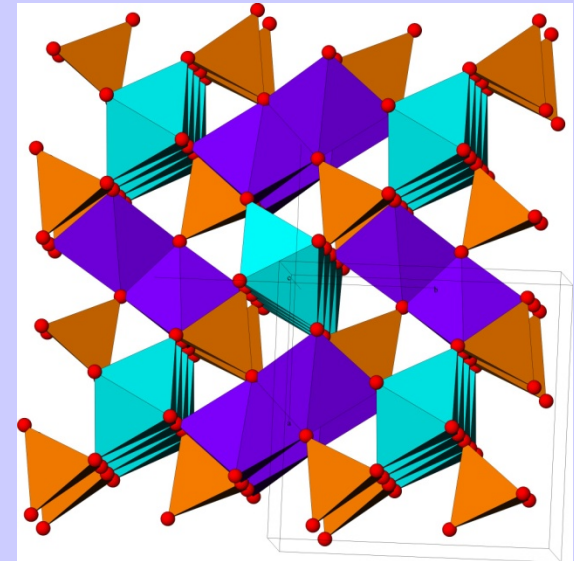
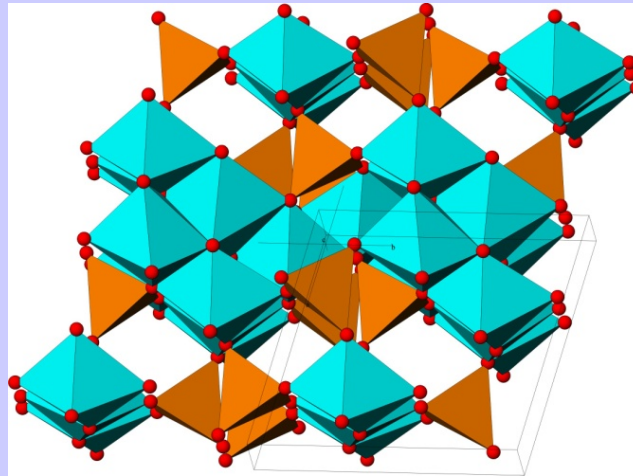
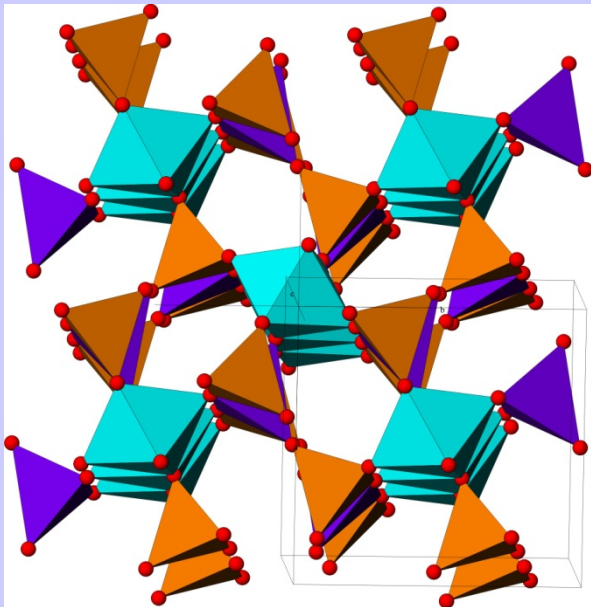
Алюминий с ионным радиусом  $0,57\text{\AA}$  ( $r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} \approx 0,42$ ) как следует из таблицы должен с одной стороны тяготеть к тетраэдрической кислородной координации, а с другой стороны уметь образовывать координационные кислородные полиэдры с большими координационными числами. 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

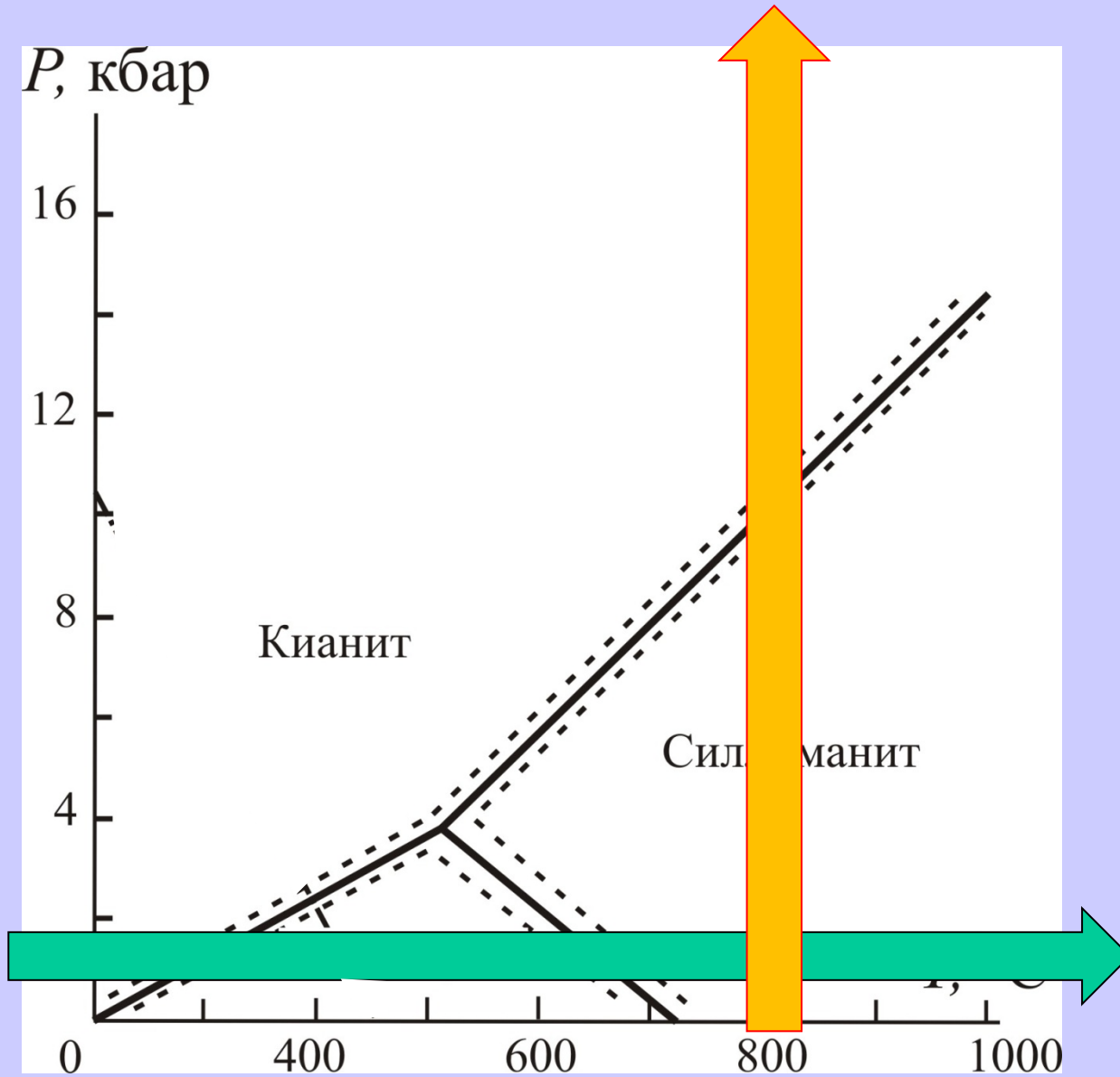
- В трех модификациях  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (*кианите*, *андалузите* и *силлиманите*) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4

Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода

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

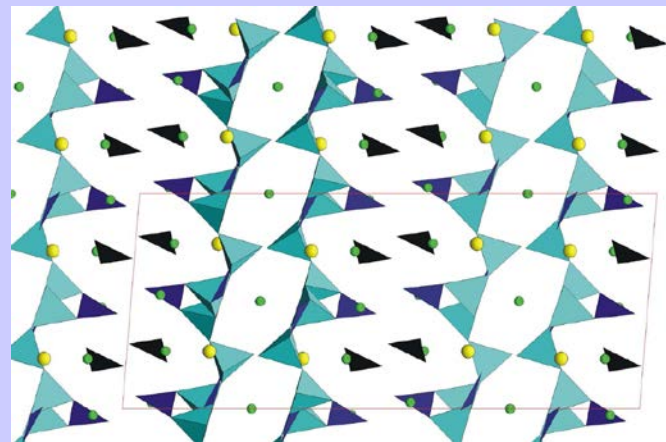


# 1-ое правило Полинга



# 1-ое правило Полинга

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

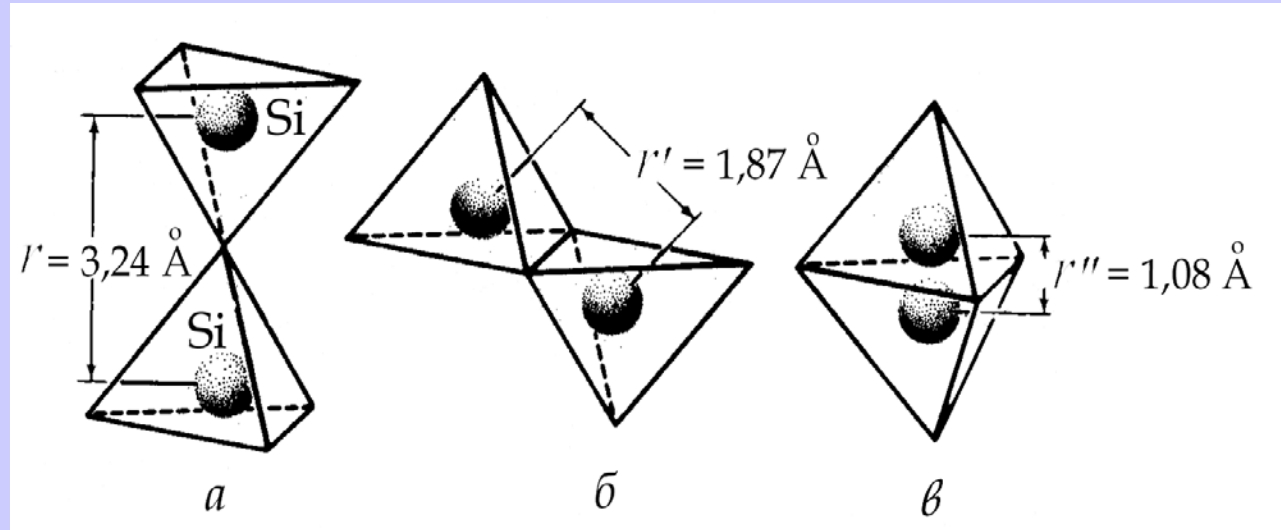


- Несмотря на то, что заряд  $B^{3+}$  меньше, чем у  $Si^{4+}$ , его меньший по сравнению с кремнием ионный радиус компенсирует уменьшение числителя в формуле кулоновского взаимодействия
- Силы отталкивания между соседними ионами  $B^{3+}$  также велики и сопоставимы с отталкиванием соседних ионов  $Si^{4+}$  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.



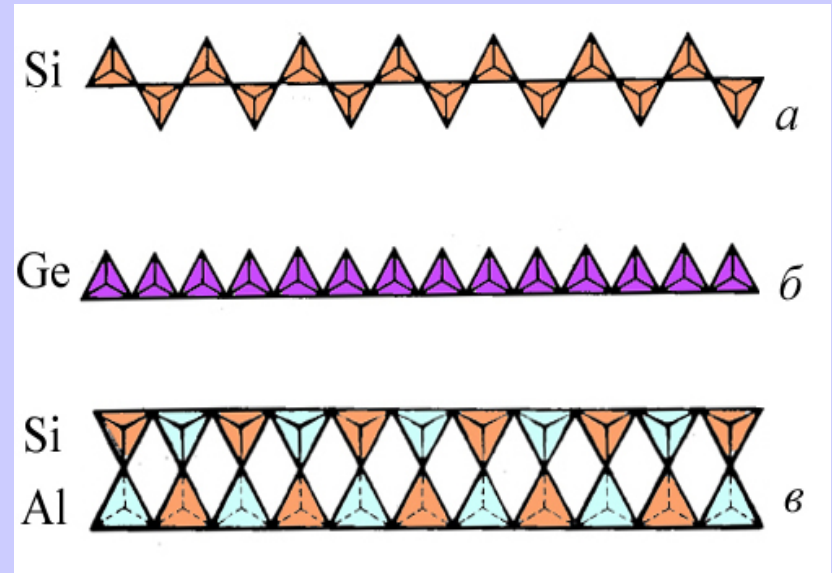
- Так, расстояния, между центрами тетраэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как **1:0,53:0,33**. При столь значительном сближении резко возрастают силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой.

- По этой причине  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры связываются друг с другом только вершинами.



## 3-4 правила Полинга.

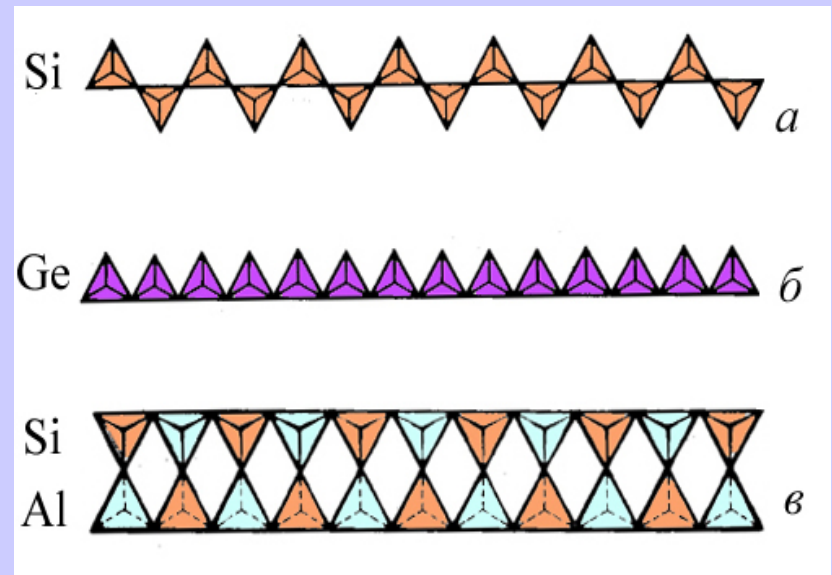
• Показательным примером проявления третьего правила Полинга являются тетраэдрические цепочечные мотивы силикатов. Как хорошо известно, наиболее распространенной является пироксеновая  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$  цепочка, в которой реализуется линейная мостиковая связь Si-O-Si с максимально возможным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



## 3-4 правила Полинга.

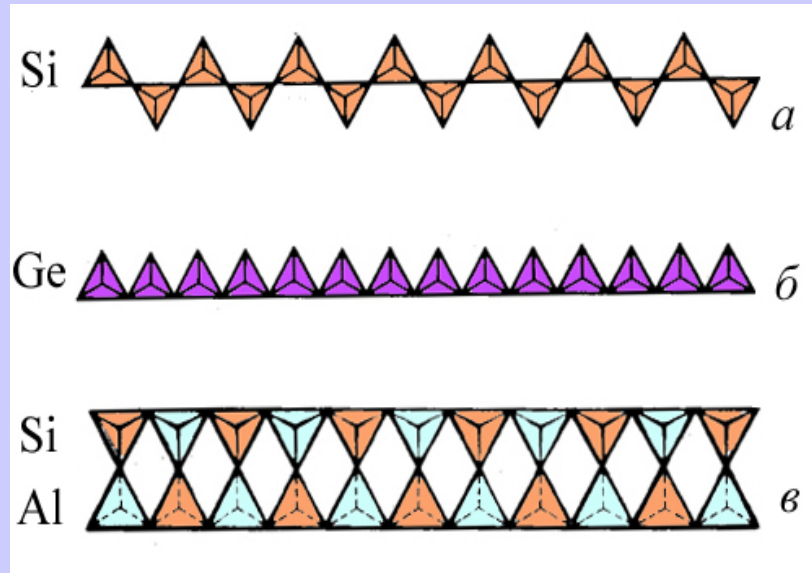
• Тем не менее, более простой является цепочка  $[AO_3]_{\infty}$ . Однако ввиду сильного отталкивания Si-Si она не реализуется в силикатах, а обнаружена лишь в кристаллохимических «аналогах» силикатов - синтетических германатах. Так как расстояния Ge-Ge в соседних тетраэдрах несколько больше аналогичных 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  $\text{Si}^{4+}\text{O}_4$  и  $\text{Al}^{3+}\text{O}_4$ . Как видно из рисунка наиболее электростатически невыгодная конфигурация, при которой два  $\text{Si}^{4+}\text{O}_4$ -тетраэдра являются ближайшими соседями, в такой ленте не реализуется, что и повышает энергетическую стабильность этой кристаллической постройки.

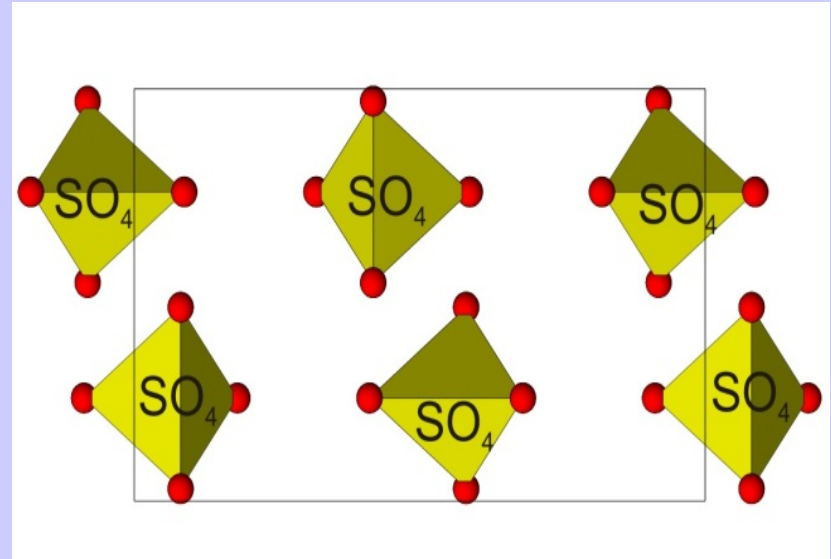
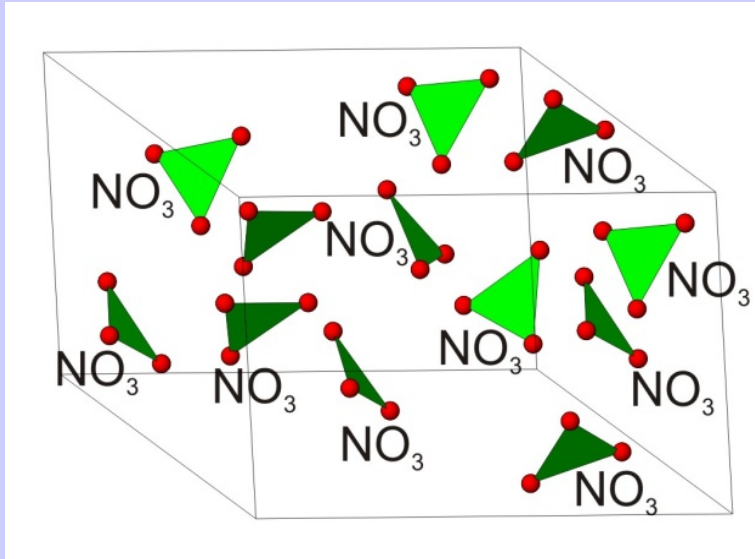


### 3-4 правила Полинга.

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.

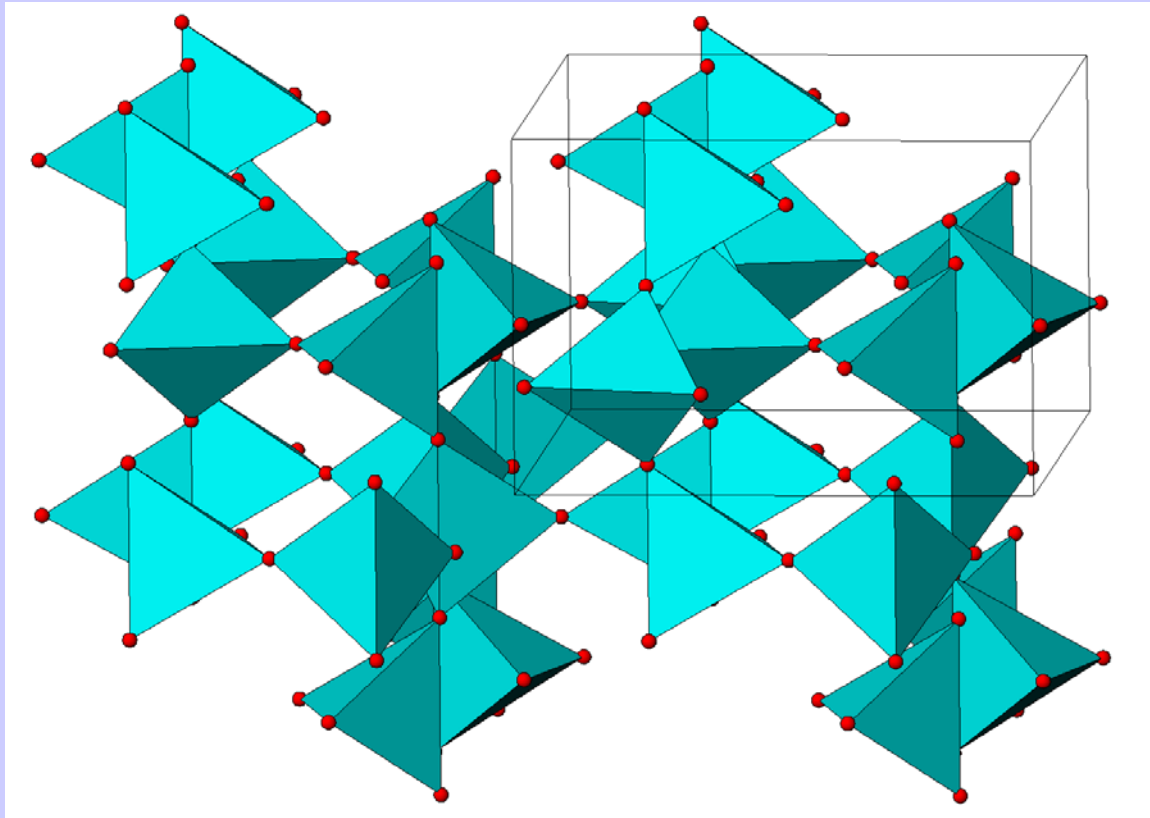
Если перейти к мелким катионам еще большего заряда, то возможность полимеризации полиэдров даже в экзотических условиях становится исчезающе малой. Действительно, такие многогранники как  $[N^{5+}O_3]$ -треугольники в нитратах (ионный радиус  $N^{5+} = 0,15 \text{ \AA}$ ),  $[P^{5+}O_4]$ -тетраэдры в 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  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\text{BaSO}_4$  барит и гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 3-4 правила Полинга.



Вынужденными исключениями являются простые оксиды этих элементов ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  и др.), где в отсутствии других структурных единиц этим полиэдрам приходится связываться непосредственно между собой.

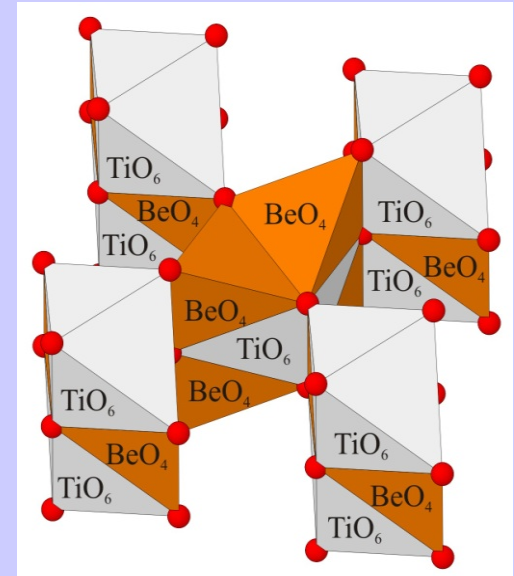
## 3-4 правила Полинга.

### Распространенные варианты полимеризации кислородных полиэдров.

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

## 3-4 правила Полинга.

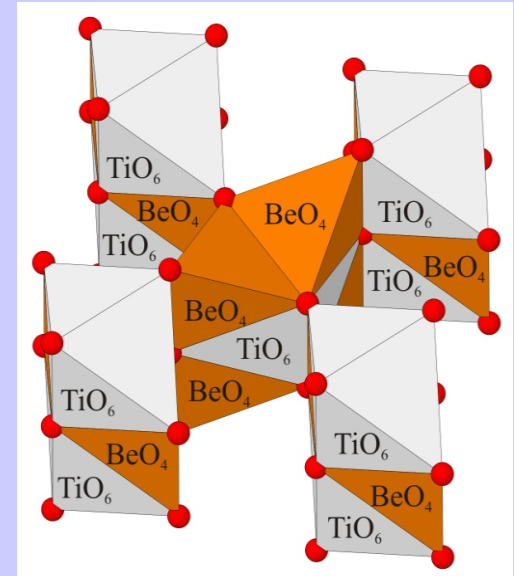
Так, одним из редких, помеченных в таблице звездочкой, но очень изящных случаев полимеризации является реберное соединение двух  $\text{BeO}_4$ -тетраэдров в структуре  $\beta$ - $\text{BeO}$ . Этот СТ можно назвать «антирутиловым», поскольку в рутиле вертикальная колонка формируется заполненными октаэдрами  $\text{TiO}_6$ , 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  $\beta$ -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  $1/2$ .

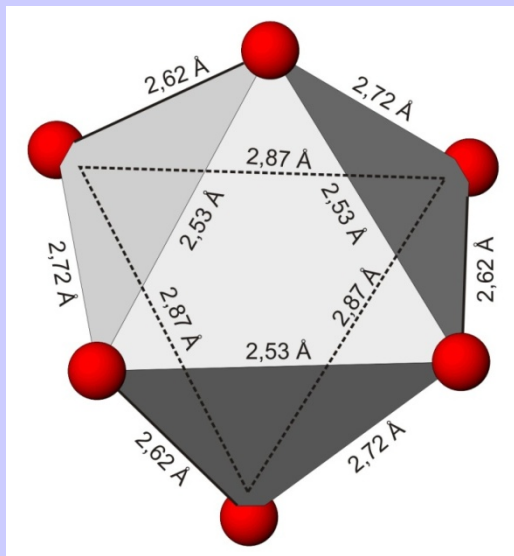


### 3-4 правила Полинга.

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.

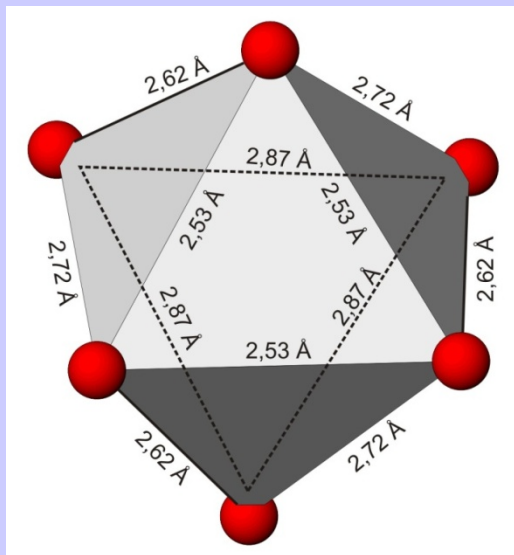
Если КП вокруг катионов с большим зарядом имеют общие ребра или грани, то отталкивание между ними ведет к такой деформации КП, при которой расстояние между катионами было бы как можно больше. Это достигается за счет уменьшения длин таких общих ребер КП. Показательными примерами являются кислородные октаэдры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



Изменение длин ребер AO<sub>6</sub>-  
октаэдров в корунде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3-4 правила Полинга.

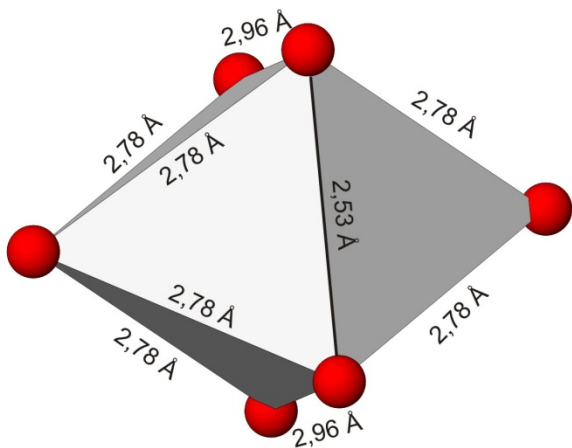
Стандартная длина ребра правильного кислородного октаэдра в оксидах и силикатах составляет около 2,7-2,8 Å, т. е. приблизительно равна удвоенному значению ионного радиуса кислорода ( $2 \times 1,36 \text{ Å}$ ). Но длина ребер октаэдров в корунде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые окаймляют обобществленные 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



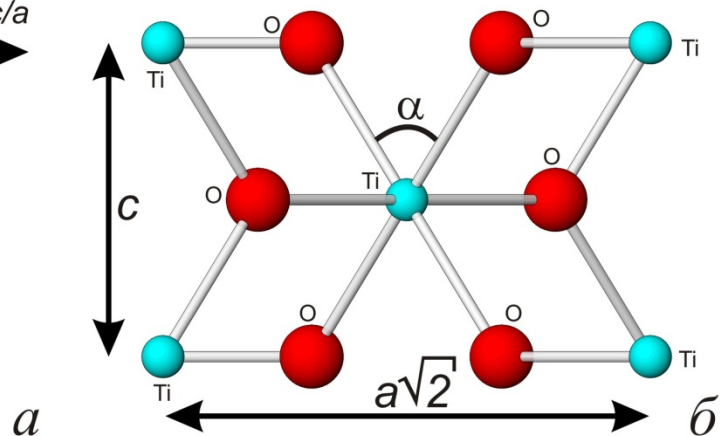
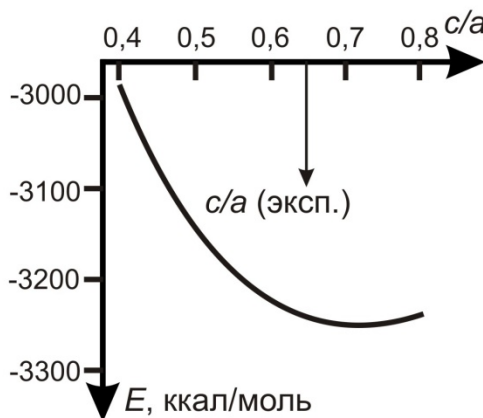
Изменение длин ребер  
 $\text{AO}_6$ -октаэдров в корунде  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3-4 правила Полинга.

В рутиле  $\text{TiO}_6$ -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  $\text{TiO}_6$ -октаэдров очевидна.



Изменение длин ребер  $\text{AO}_6$ -октаэдров в рутиле  $\text{TiO}_2$



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

# Фактор толерантности

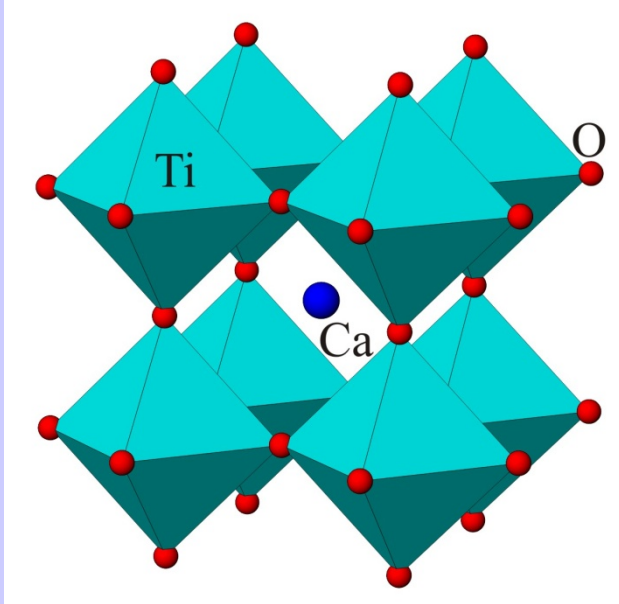


**(не в ЭТОМ СМЫСЛЕ, а в нашем)**

- **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 $\text{CaTiO}_3$



- Структура имеет кубическую или псевдокубическую ячейку

- Ионы А расположены в ее вершинах, В - в центре, а Х - в центре граней;  $KЧ(A) = 12$  (кубооктаэдр),  $KЧ(B)=6$  (октаэдр),  $KЧ(X) = 6(4A+2B)$

- Для куба, А - Х в  $\sqrt{2}$  раза больше, чем В- Х, т. е

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

- Поскольку большинство перовскитов некубические, то в общем виде

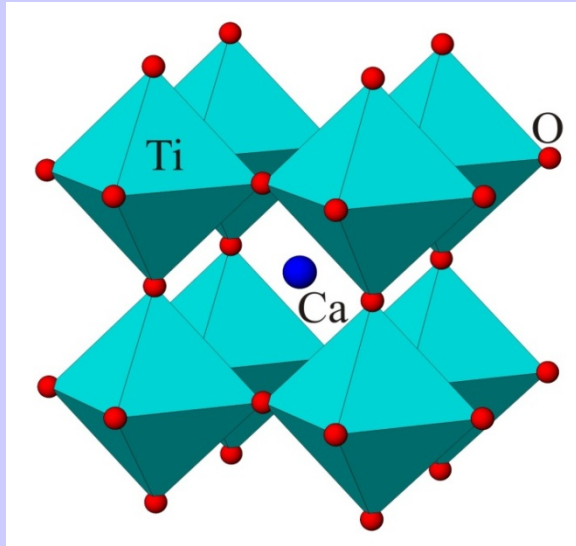
$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

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



# Фактор толерантности.

## Перовскит $\text{CaTiO}_3$



- 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*  $\text{SrTiO}_3$   $t$  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 ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$  и др.).
- Когда фактор толерантности  $t$  выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений  $\text{ABX}_3$ .
- Рассмотрим смену структурных типов в ряду *ильменит* → *перовскит* → *кальцит* → *арагонит* →  $\text{RbNO}_3$  по мере увеличения фактора толерантности  $t$ .

# Фактор толерантности.

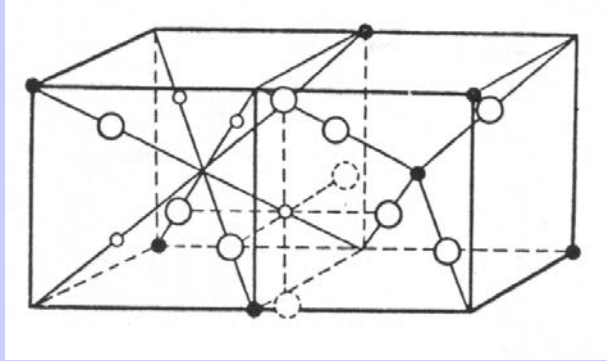
Минерал	$t$	Структурный тип; КЧ
MgTiO <sub>3</sub> , гейкилит	0,75	ильменит 6:6:4
FeTiO <sub>3</sub> , ильменит	0,77	
MnTiO <sub>3</sub> , пирофанит	0,77	
YTiO <sub>3</sub>	0,83	GdFeO <sub>3</sub> 8:6:4,5
SmFeO <sub>3</sub>	0,86	
SrZrO <sub>3</sub>	0,89	
MgTiO <sub>3</sub> , <b>бриджманит</b>	0,90	
CaGeO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

## Фактор толерантности.

- Заметим, что на границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  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  $\text{ABX}_3$ .
- 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 $AB_2X_4$

## 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

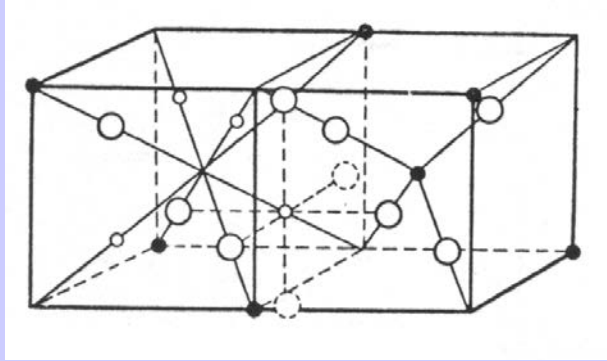
$$r_T + r_X = 0,87(r_O + r_X)$$

- 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 ( $\approx$ )

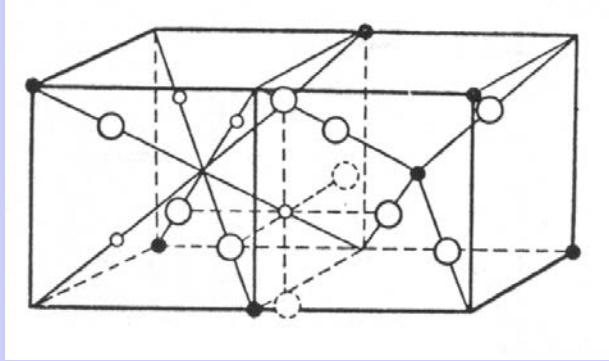
$$r_T + r_X = 0,87t(r_O + r_X)$$

- 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.

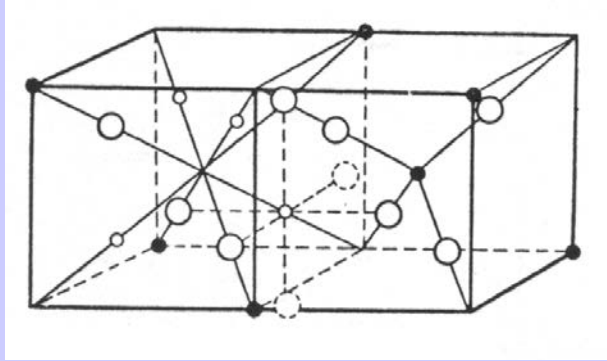
## Шпинель $AB_2X_4$



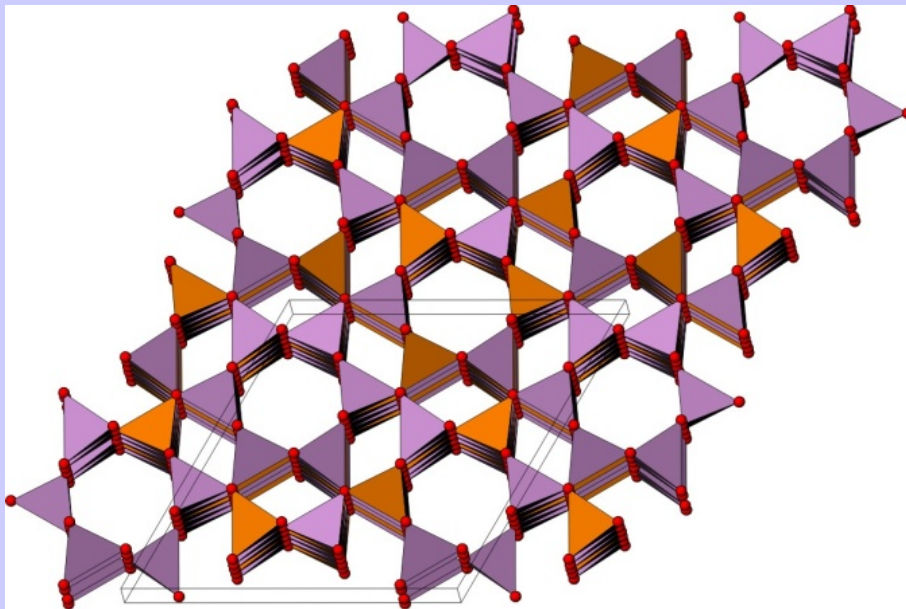
- Если фактор  $t$  становится меньше 1, что можно достигнуть либо увеличением  $r_o$  (Вариант 1)
  - либо уменьшением  $r_t$  (Вариант 2)
  - То структурный тип шпинели сменяется структурным типом оливина  $Mg_2SiO_4$ .
- 
- В нем кристаллизуются многие ортосиликаты и ортогерманаты, для которых ( $r_t <$ ) 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

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

Например, известны:

- перовскиты:  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$ ;
  - шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ,
  - нитраты ( $\text{LiNO}_3$ ), карбонаты ( $\text{MgCO}_3$ ), бораты ( $\text{ScBO}_3$ ) 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  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$
- 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  $\text{GeO}_2$  (структуры кварца и рутила) и  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  (структуры оливина и шпинели), - прототипы переходов кварца  $\text{SiO}_2$  в стишовит и оливина  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  в **силикатную шпинель (рингвудит)** при высоких давлениях.

## 5-ое правило Полинга

*Пятое правило Полинга*, которое также называют «правилом экономичности» или правилом *парсимонии* формулируется следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

То есть это правило утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных условиях количеством.

При кристаллизации химического соединения оно выберет наиболее подходящий для данного стехиометрического соотношения СТ, причем, по возможности максимально простой.

## 5-ое правило Полинга

Согласно сформулированного В.М. Гольдшмидтом «*основного закона кристаллохимии*» структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров (для ионных кристаллов) и их поляризационными свойствами (электронными характеристиками в современном понимании).

Тем не менее, несмотря на уникальность этих отношения для каждой химической формулы число реализуемых СТ является крайне небольшой величиной относительно числа известных на сегодняшний день химических неорганических соединений. Таким образом, правило экономичности является проявлением общего закона мироздания об ограничении многообразия применительно к кристаллическому строению вещества.

## 5-ое правило Полинга

Однако указанное требование является лишь общей тенденцией и имеет огромное число исключений, вызванное тем, что формирование кристалла представляет собой сложный многопараметрический физико-химический процесс. Например, к исключениям из этого правила можно отнести целых четыре неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах, кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах, октаэдрические и тетраэдрические позиции трехвалентного железа в магнетите и синтетическом иттриевом ферригранате  $Y_3Fe_2^{[6]}Fe^{[4]}O_{12}$ . Этот список исключений при желании можно продолжать до бесконечности.

## 5-ое правило Полинга

Правило парсимонии имеет непосредственное отношение к понятию «сложности» кристаллической структуры. Сам Полинг ограничился качественным подходом к этому понятию, однако в конце XX и начале XXI века появились попытки выразить кристаллохимическую сложность структуры в виде некоторых количественных величин. Так, в 1983 году Баур с соавторами ввели понятие кристаллографического индекса парсимонии  $I_c$ :

$$I_c = (c - e)/c$$

где  $c$  – число независимых позиций, а  $e$  – число различных химических элементов в кристаллической структуре. Например, для ромбических андалузита и силлиманита  $I_c = 1,33$ , тогда как для триклинного кианита с той же химической формулой  $Al_2SiO_5$  но с большим числом неэквивалентных позиции атомов  $I_c$  вырастает до 4,33. Однако, как было верно подмечено впоследствии, использование формулы Баура оказалось, в целом, неудачным.

# 5-ое правило Полинга

Следующий шаг был сделан в работах Кривовичева, который применил достаточно популярную в наши дни теорию информационного подхода Шеннона к кристаллическим структурам.

## Формула Шеннона



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

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

*I – количество информации,  
N – количество возможных событий  
p<sub>i</sub> – вероятности отдельных событий*

## 5-ое правило Полинга

Согласно Кривовичеву количество информации, приходящейся на один атом  $I_G$ , может быть рассчитано следующим образом:

$$I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i$$

где  $k$  – число различных позиций в структуре, занятых атомами,

$v$ - общее число атомов в ячейке,

$p_i$  - рассчитывается как кратность  $i$ -позиции, деленная на  $v$

## 5-ое правило Полинга

Соединение	Формула	Позиции	$\nu$	$k$	$p_i$	$I_G$ , <i>бит на атом</i>	$I_{G,total}$ , <i>бит на структуру</i>
Галит	NaCl	Na 4a Cl 4b	8	2	0.500 0.500	1,000	2,000
Рутил	TiO <sub>2</sub>	Ti 2a O 4f	6	2	0,333 0,667	0,918	5,510
титанат бария	BaTiO <sub>3</sub>	Ba 1a Ti 1b O 3c	5	3	0,200 0,200 0,600	1,371	6,855
перовскит	CaTiO <sub>3</sub>	Ca 4c Ti 4b O1 4c O2 8d	20	4	0,2 0,2 0,2 0,4	1,922	38,439
паулингит	K <sub>6</sub> Ca <sub>16</sub> (Al <sub>38</sub> Si <sub>130</sub> O <sub>336</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>113</sub>		1278	54		5,295	6766,998



## 5-ое правило Полинга

К этой таблице необходимо сделать ряд комментариев.

1) предложенный подход значительно более объективно количественно отражает имеющее место усложнение кристаллических структур по сравнению с формулой Баура. Действительно, интуитивно-понятное усложнение структуры  $\text{BaTiO}_3$  (три атомные позиции, три различных КМ) относительно рутила (две атомные позиции, разные КЧ и КМ для Ti и O, всего один позиционный параметр  $x_0$ ) и тем более галита (одинаковые КМ и КЧ, структура безпараметрическая) передается в этом ряду в отличии от формулы Баура на количественном уровне абсолютно правильно.

## 5-ое правило Полинга

2) Во-вторых, отметим огромный диапазон (несколько порядков) значений  $I_{G,total}$  даже для минералов: от первых единиц для простых структур до 6766 в случае паулингита.

## 5-ое правило Полинга

3) В третьих, отметим, что этот индекс может сильно варьировать от одной структуры к другой даже в рамках одного СТ. Как видно из таблицы структуры титаната бария и собственно ромбического перовскита отличаются по величине  $I_{G,total}$  более чем в семь(!) раз, несмотря на очевидную топологическую идентичность. Поэтому утверждать, что предложенный способ расчета сложности структуры является абсолютно объективным и единственно правильным нельзя.

*Скорее он указывает именно на число структурных параметров, которые необходимо знать для полной метрической характеристики конкретного химического соединения.*

## 2-ое правило Полинга.

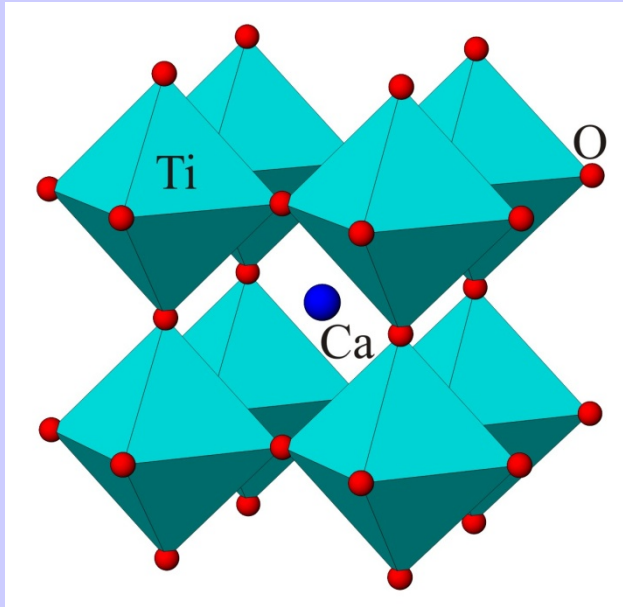
- Сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона *или более точно: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой координационной сферы*

$$z^- = \sum_i v_i = \sum_i z_i^+ / \text{КЧ}_i \quad z^- \text{ - заряд аниона}$$

$v_i$  - валентное усилие  $i$ -катиона, равное отношению его заряда к КЧ

- Для многих простых и даже довольно сложных структур это правило выполняется точно.

## Перовскит $\text{CaTiO}_3$



- Ион  $\text{O}^{2-}$  в структуре перовскита окружен:

- двумя  $\text{Ti}^{4+}$  (КЧ = 6):

- четырьмя  $\text{Ca}^{2+}$  (КЧ=12)

- валентные усилия которых равны  $\nu_{\text{Ti}}=4/6=2/3$  и  $\nu_{\text{Ca}}=2/12=1/6$ . )

- Сумма валентных усилий равна  $2(2/3)+4(1/6)=2$  и точно соответствует заряду аниона

- Это простое правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур

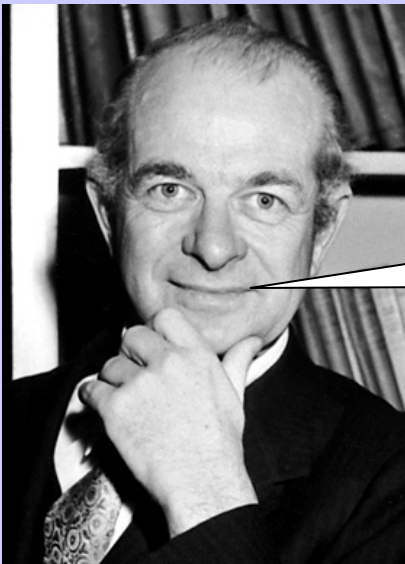
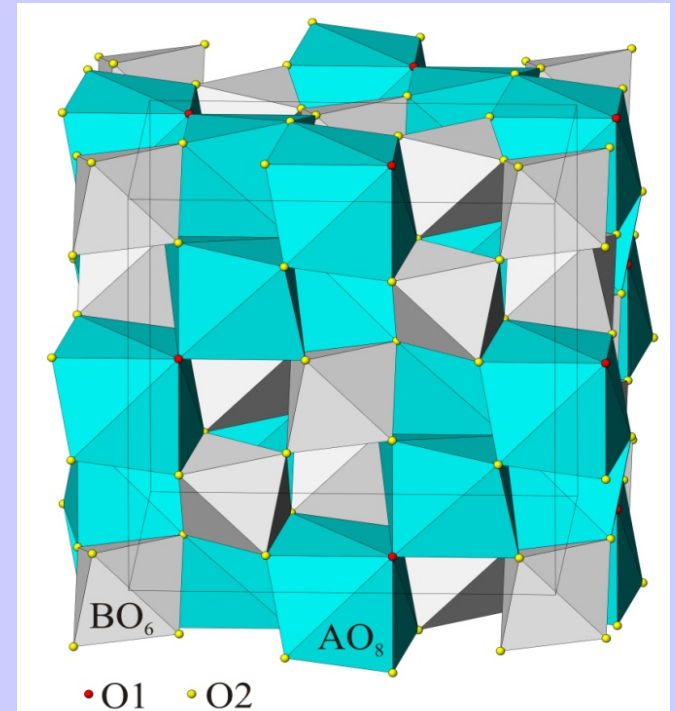
- Полинг считал, что **для устойчивых кристаллических построек, особенно минералов, отклонения от его правила не должно превышать  $\pm 10\%$**

# Пироклор. Считаем по Полингу

$$O1 = 4 * (2/8) + 0 * (5/6) = 1.00$$

$$O2 = 2 * (2/8) + 2 * (5/6) = 2.17$$

- Расхождение, особенно в случае O1, недопустимо велико для устойчивой структуры.



Такого структурного типа  
быть не может!

- В первоначальной формулировке Полинга *валентные усилия катиона распределялись поровну* между окружающими его анионами вне зависимости от расстояния катион - анион

- Это верно только для правильных КП, в которых все расстояния от центра до вершин равны

- Для *искаженных КП валентные усилия катиона должны* распределяться между анионами не равномерно, а каким-то образом *зависеть от величины расстояния катион - анион*

- Еще в конце 50-х годов было обнаружено при анализе некоторых кристаллических структур (**цоизит**, **бадделейт**), что «недосыщенные» катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «пересыщенные», наоборот, более длинными

- Позже появились попытки количественно выразить обратную зависимость между величиной пая валентности и межатомным расстоянием



## Приближения Пятенко, Шеннона (70-ые годы)

- Попытки количественного выражения обратной зависимости между величиной пая валентности и межатомным расстоянием

$$v = k/R^\lambda$$

$k$  - эмпирический показатель степени, который изменяется от 2 для электроположительных химических элементов до 7 для электроотрицательных. Его находят из условия равенства суммы валентных усилий катиона его заряду

$$k = z_i^+ / \sum_j (1 / R_{ij}^\lambda)^j$$

- В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%

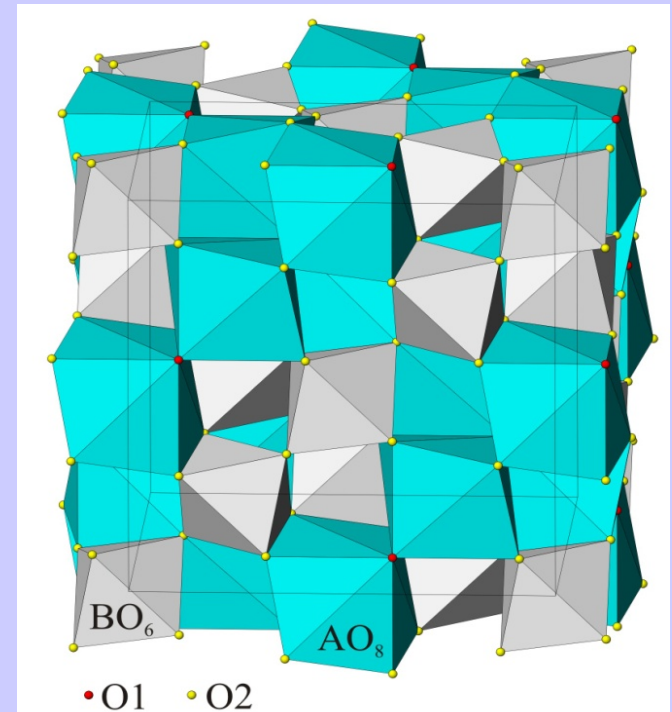
## Приближения Пятенко, Шеннона (70-ые годы)

- Рассмотрим такое модифицированное второе правило Полинга на примере соединений  $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ , принадлежащих структурному типу *пирохлора*
- В этой структуре  $KЧ(A)=8$ ,  $KЧ(B)=6$ . Атомы кислорода занимают две позиции - O1 и O2. На каждом атоме O1 сходятся только четыре восьмивершинника вокруг атомов  $A^{2+}$  ( $\nu = 2/8$ ), а каждый O2 принадлежит одновременно двум восьмивершинникам ( $\nu = 2/8$ ) и двум октаэдрам ( $\nu = 5/6$ )

# Пироклор. Считаем по Пятенко и Шеннону

- Однако, если обратиться к анализу конкретных межатомных расстояний в структуре пироклора.

- Все шесть расстояний В-О в ней точно равны друг другу, так как В занимает правильную систему точек с симметрией  $-3m$ . Следовательно,  $\nu$  (В) остается равным  $5/6$ .



- Однако А-восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  два расстояния Cd-O1 равны  $2,25 \text{ \AA}$ , а остальные шесть расстояний Cd-O2 составляют  $2,73 \text{ \AA}$ .

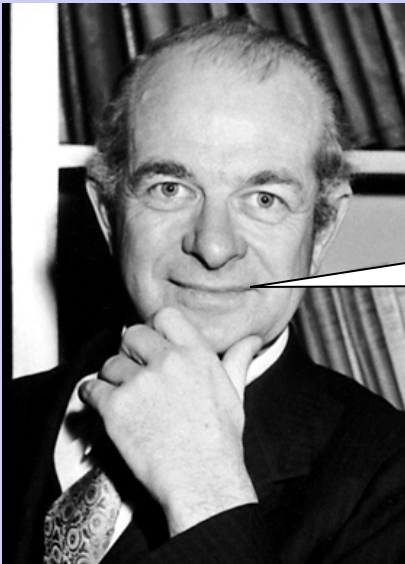
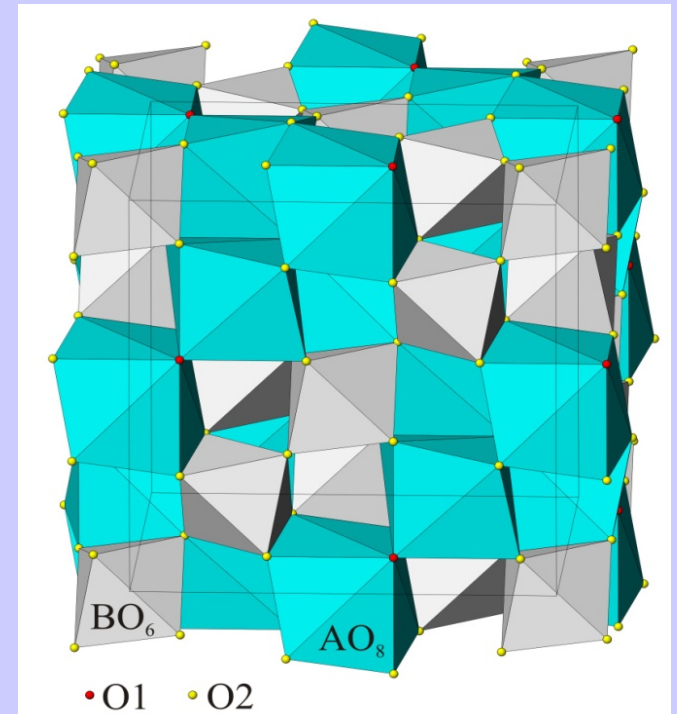
- Величина  $k$  для Cd равна 6, отсюда найдем, что валентное усилие в связи Cd-O1 оказывается равным 0,52, а в связи Cd-O2 только 0,16.

# Пирохлор. Считаем по Пятенко и Шеннону

$$O1 = 4 \cdot (0.52) + 0 \cdot (5/6) = 2.08$$

$$O2 = 2 \cdot (0.16) + 2 \cdot (5/6) = 1.99$$

- Оба новых значения весьма близки к валентности аниона 2, т. е. отвечают условию локального баланса валентностей.



Какой славный структурный тип!

В последние несколько десятилетий активно развивается *метод валентности связей* (МВС), в котором с помощью компьютера для конкретной топологической модели кристаллической структуры решается система линейных уравнений, основанная на модифицированном втором правиле Полинга. Теоретические основы МВС были разработаны в серии работ [например, *Brown and Shannon, 1973; Brown, 1981; O'Keeffe, 1989*]. Детальное полуэмпирическое обоснование метода было приведено Урусовым [Урусов, 1995, 1996], а его возможности и достигаемая точность были проанализированы в работе [Урусов и Орлов, 1997] с помощью банка структурных данных для неорганических кристаллов (ICSD).

# Метод валентности связи

В основе метода лежит условие соблюдения локального баланса «валентностей связей», согласно которому в стабильной кристаллической структуре должно приближенно выполняться равенство

$$V_j = \sum_i s_{ij}$$

Т.е. формальная валентность атома  $j$ , равна сумме  $s_{ij}$  – так называемых «валентностей связей»  $i$ - $j$ .

«Валентность связи» между атомами  $i$  и  $j$  зависит от межатомного расстояния  $R_{ij}$  с помощью эмпирического уравнения

$$s_{ij} = \exp[(R_1 - R_{ij})/b]$$

Значения эмпирических параметров  $b$  и  $R_1$  этого уравнения для многих пар связей  $i$ - $j$  были определены путем обработки больших массивов экспериментальных данных по неорганическим структурам и табулированы

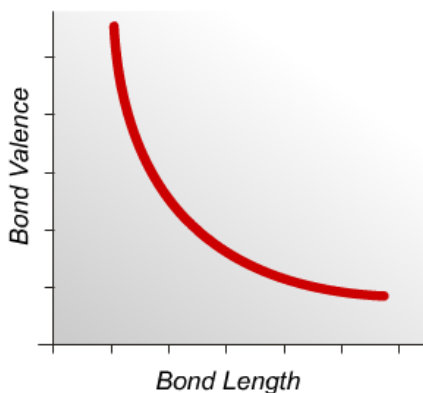
## Predicting Bond Lengths in Inorganic Crystals

BY I. D. BROWN\*

### BOND VALENCE MODEL

### WHAT IS IT ?

Donnay, Allmann (1970) considered functional forms :



$$s_{ij} = \left( R_{ij} / R_1 \right)^{-N}$$

$s_{ij}$  - bond valence  
 $R_{ij}$  - bond length       $R_1$  - empirical (unit) length  
 $N$  - second empirical parameter (4...8)

Brown and Altermatt (1985) suggested exponential form :

$$s_{ij} = \exp \left[ (R_1 - R_{ij}) / b \right]$$

where  $R_{ij}$  is the bond distance between atoms  $i$  and  $j$  and  $R_1$  and  $b$  are parameters to be determined empirically.

Altermatt and Brown (1985) analyzed ~15000 cation environments from the Inorganic Crystal Structure Database, and determined reliable bond valence parameters  $R_l$  for ~150 bonds, mostly metal-oxygen, and metal-sulfur.

Some Typical Bond Valence Parameters  $R_l$  (in  $\text{\AA}$ ) for metal-oxides:

<i>Bond</i>	<i><math>R_l</math> (<math>\text{\AA}</math>)</i>	<i>Bond</i>	<i><math>R_l</math> (<math>\text{\AA}</math>)</i>
<i>Cu(I)-O</i>	<i>1.593</i>	<i>Cu(II)-O</i>	<i>1.679</i>
<i>Fe(II)-O</i>	<i>1.734</i>	<i>Fe(III)-O</i>	<i>1.759</i>
<i>Mn(II)-O</i>	<i>1.790</i>	<i>Mn(III)-O</i>	<i>1.760</i>
<i>Mn(IV)-O</i>	<i>1.753</i>		

Breese and O'Keefe (1991) and others have tabulated additional bond valence parameters for more than 1500 pairs...



**BOND VALENCE SUM EXAMPLES**

$$V_{\text{sum}} = \sum_{j=1}^N \exp \left[ (R_1 - R_{ij}) / 0.37 \right]$$

Mineral/Site	Oxygen Coordination	$V_{\text{sum}}$	$V_{\text{formal}}$
<b>Cu<sub>2</sub>O (cuprite)</b>			
Cu(I)	2 @ 1.849 ° A	1.002	1
<b>CuO (tenorite)</b>			
Cu(II)	2 @ 1.951 ° A, 2 @ 1.961 ° A, 2 @ 2.784 ° A	1.993	2
<b>FeO (ferrous oxide)</b>			
Fe(II)	6 @ 2.1387 ° A	2.010	2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite)</b>			
Fe(III)	3 @ 1.946 ° A, 3 @ 2.226 ° A	2.955	3
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannite)</b>			
Mn(II)	4 @ 2.044 ° A	2.013	2
Mn(III)	4 @ 1.932 ° A, 2 @ 2.283 ° A	3.000	3

Было продемонстрировано, что в большинстве случаев значение  $b$  может быть приравнено к универсальной величине  $0.37 \text{ \AA}$ . Тогда в уравнении остается только один эмпирический параметр -  $R_1$ . Такое однопараметрическое уравнение с  $b$  в подавляющем большинстве случаев с успехом применяется для решения многих кристаллохимических задач уже несколько десятилетий

$$s_{ij} = \exp[(R_1 - R_{ij})/0,37]$$

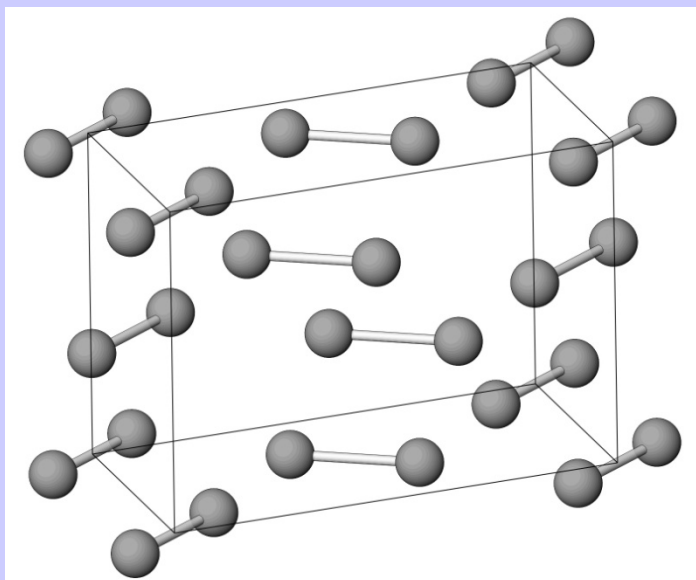
Уравнение с универсальным множителем 0,37 сейчас широко используется в МВС для анализа выполнения локального баланса валентностей в кристаллах самых различных типов, вне зависимости от характера химической связи. Оно позволяет, например:

- 1) локализовать положение протонов в структуре,
- 2) указать в случае сильного отклонения рассчитанных валентностей от реальных на неточность в структурной расшифровке,
- 3) определить позиции, в которых произошло замещение  $O^{2-}$  на одновалентные ионы  $F^-$  и  $OH^-$ .  
Заметим, что последний случай представляет определенные трудности для рентгеноструктурного анализа из-за близости атомных факторов рассеяния  $O$ ,  $OH$  и  $F$ .

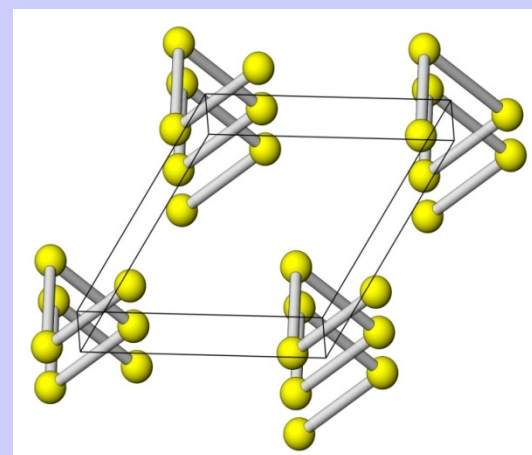
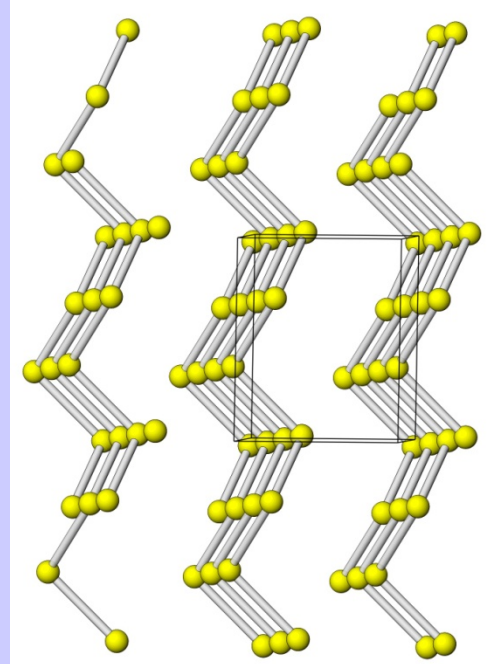
## *Гравило Юма-Розери*



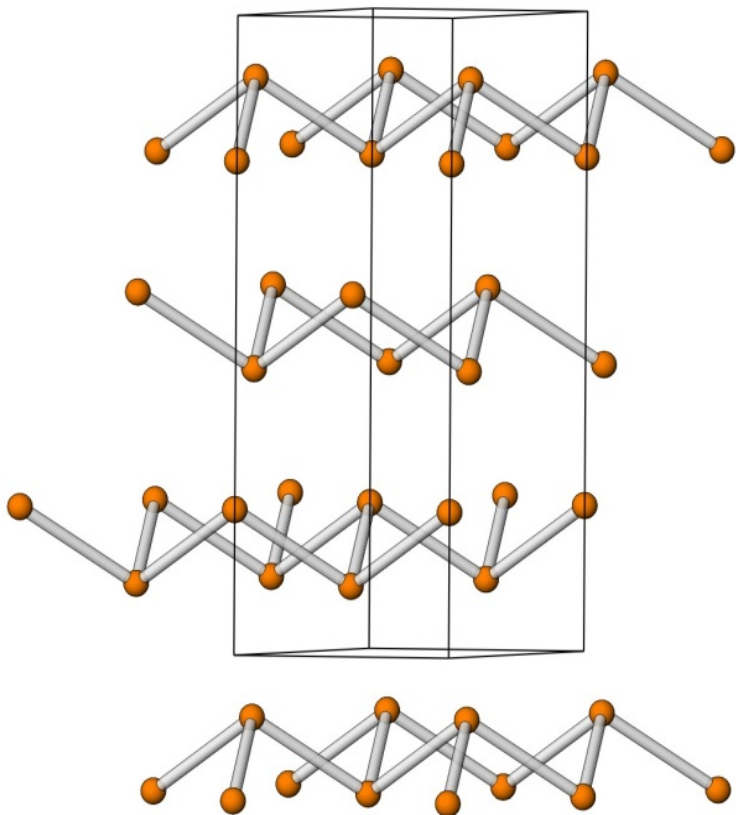
Юм-Розери, Уильям (англ. William Hume-Rothery, 1899-1968) английский металловед, внесший значительный вклад в изучение кристаллического строения металлов и сплавов. Установил, что кристаллическая структура сплавов определяется соотношением радиусов атомов компонентов, числом валентных электронов и разницей электро-отрицательностей, что позволило сформулировать правила Юм-Розери, определяющие закономерности образования твердых растворов.



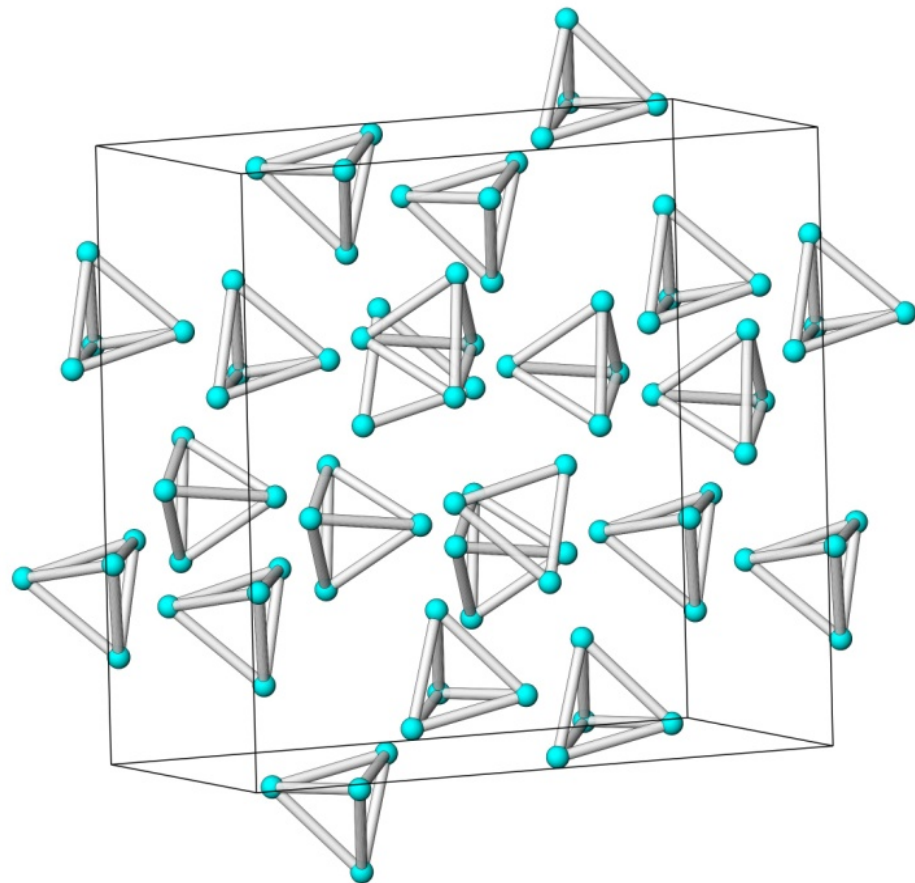
Структура кристаллического  
**хлора** ( $N=7$ ;  $KЧ=1$ )



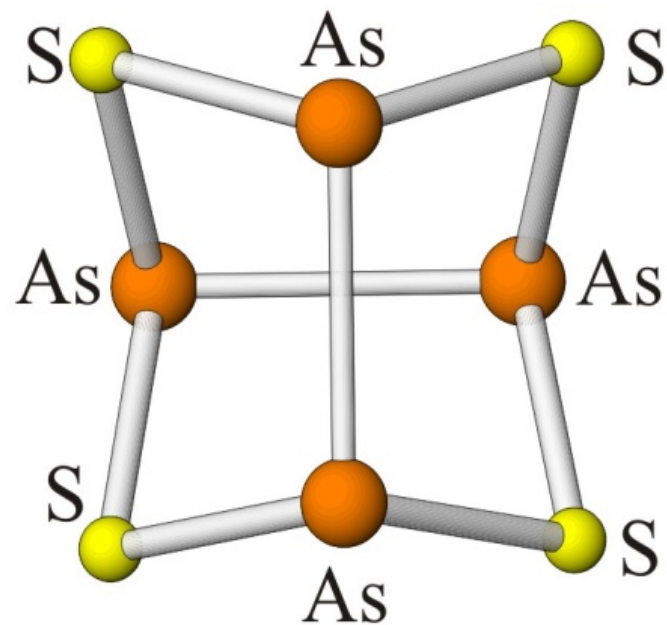
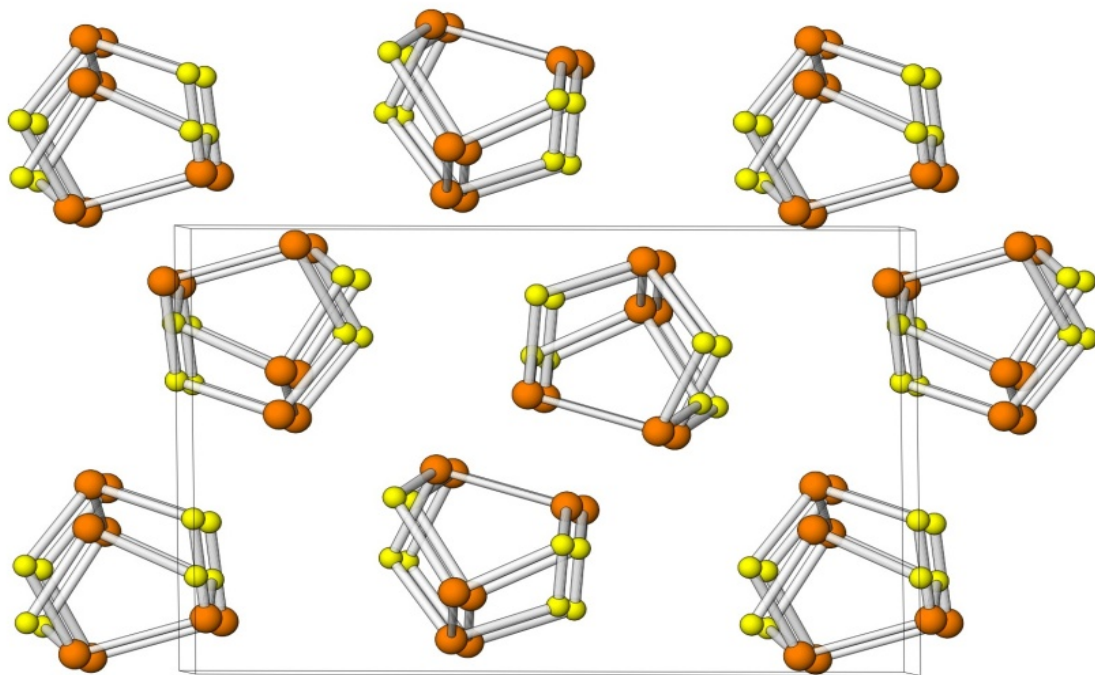
Структура **селена** ( $N=6$ ;  
 $KЧ=2$ )



Структура **мышьяка**  
( $N=5$ ;  $KЧ=3$ )

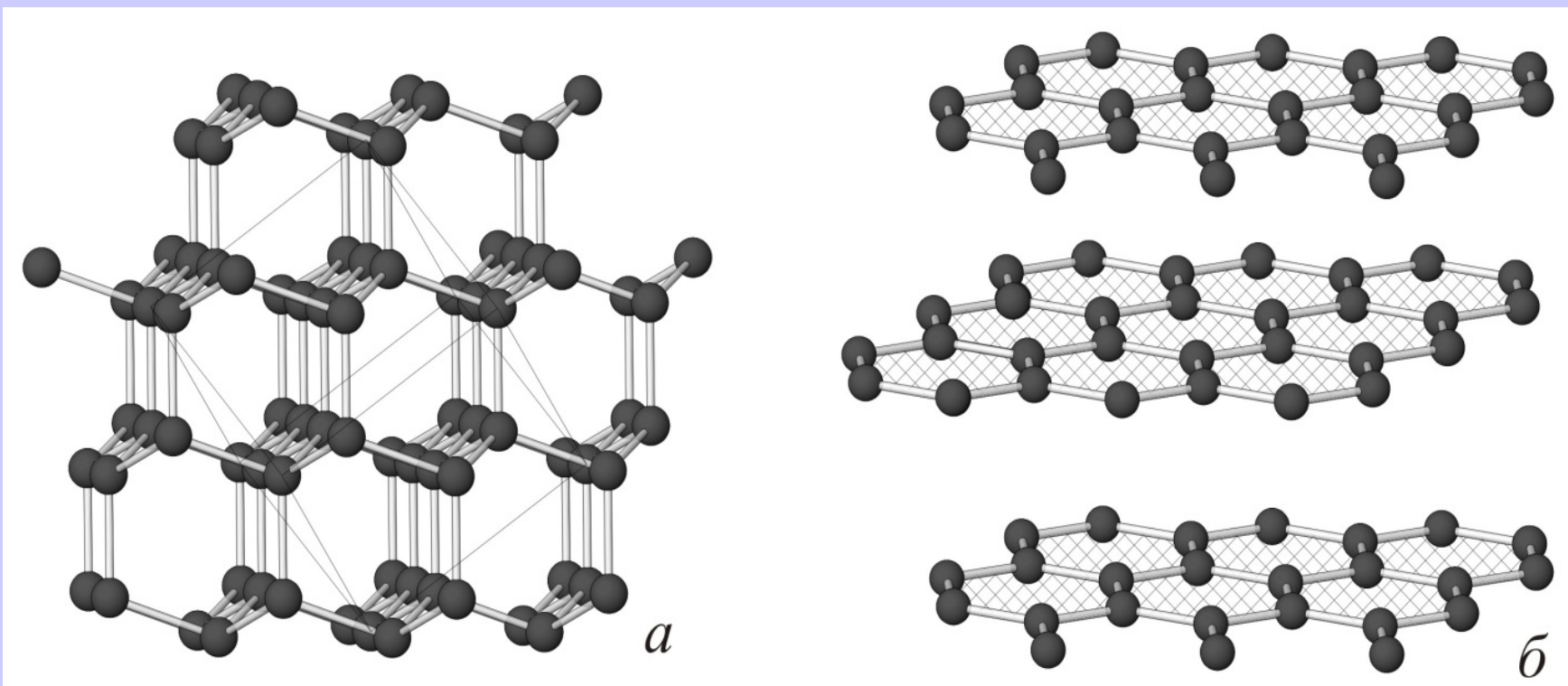


Структура **белого фосфора**  
( $N=5$ ;  $KЧ=3$ )



Кристаллическая структура реальгара  $\text{AsS}$  ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) (*a*);  
молекула  $\text{As}_4\text{S}_4$  в структуре реальгара (*б*).

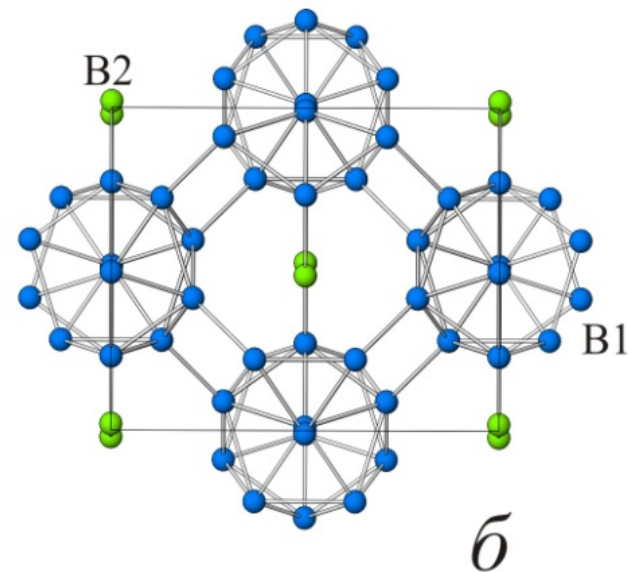
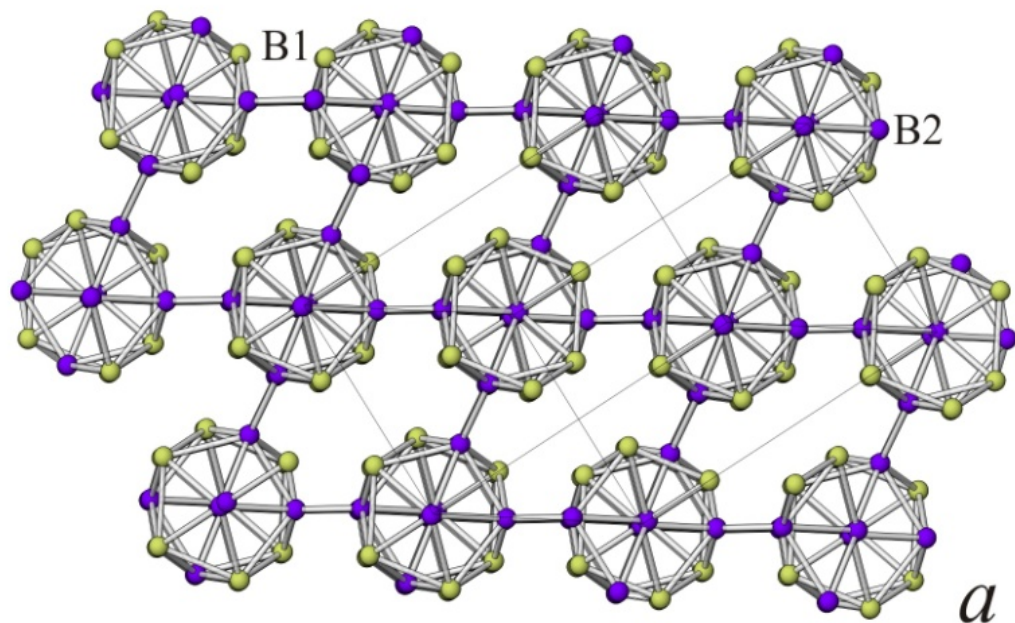




Структура алмаза (а) графита (б), ( $N=4$ ;  $KЧ=4$ )



Есть еще неметалл в 3 группе В... Итак, **5 соседей?  $L_5$ ?**



Кристаллические структуры бора:  
а)  $\alpha$ -В модификация б)  $\gamma$ -В<sub>28</sub> модификация

Правило Юм-Розери -  
простейший случай  
так называемой серии  
правил ОКТЕТА  
(греч. Окта – 8)

Если не простое вещество  
а бинарное соединение?

- *Правило Юма-Розери* для бинарных соединений трансформируется в *правило Х. Гримма и А. Зоммерфельда*
- *Правило Гримма и Зоммерфельда* - существует особая устойчивость структуры типа сфалерита (вюртцита), если сумма номеров группы  $N_M + N_X = 8$ .

Другими словами, атомы М и Х так расположены в Периодической системе, что атом М на столько клеток предшествует атомам IV группы Si, Ge, Sn, на сколько клеток позади них расположен атом Х

- *Отношение  $n/m$  можно назвать также «концентрацией валентных электронов» (VEC).*

Это правило легко понять с точки зрения теории направленных валентностей, если допустить  $sp^3$ -гибридизацию валентных оболочек обоих партнеров, что и приводит к тетраэдрической конфигурации окружения. Четыре связи между атомом и его ближайшими соседями оказываются ординарными  $\sigma$ -связями, и на каждый из них размещаются два валентных электрона.

• *Дальнейшим обобщением правила октета* для существенно ковалентных соединений типа  $M_kX_l$ , обычно обладающих полупроводниковыми свойствами, является *правило Музера-Пирсона*

$$n_e/l = 8 - b$$

$l$  - число анионов,  $b$  - число связей, образуемых между одноименными атомами.

$$n_e/l = 8 - b$$

Дано вещество  $\text{ZnP}_2$ .

Что бы вы сказали о нем с точки зрения правила Музера-Пирсона?

В тетрагональной фазе  $\text{ZnP}_2$  имеются спиральные цепочки из атомов Р. Следовательно, каждый атом Р связан с двумя другими и  $b = 2$  (каждая связь принадлежит данному атому наполовину). Правило выполняется при  $n_e = 12$ ,  $l = 2$ .

- **Обобщенному правилу Пирсона для сложных соединений** можно придать следующий вид:

$$(n_e + n_{\text{ХХ}} - n_{\text{ММ}}) / l = 8$$

$n_e$  - сумма валентных электронов всех атомов в химической формуле соединения,

$n_{\text{ХХ}}$  - число электронов, участвующих в связях анион - анион,

$n_{\text{ММ}}$  - число электронов, образующих связи катион - катион или остающихся на неподеленных  $L$ -парах.



Например:

1) В галените  $PbS$  из четырех валентных электронов Рв два остаются в качестве неподеленной пары.

Значит,  $n_e = 6 + 4 = 10$ ,  $n_{XX} = 0$ ,  $n_{MM} = 2$ ,  $l = 1$ ,  
и правило выполняется.

2) Для кристалла  $In_2Te_3$   $n_e = 24$ ,  $n_{XX} = n_{MM} = 0$ ,  
 $l = 3$ ,

и правило Пирсона также действует.



Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1972)

Его **первое правило** выражается следующим образом

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

$m$  – число атомов в формуле,

$b_L$  – число неподеленных пар.

При  $b_L = 0$   $n_e / m = 4$  первое правило Парте переходит в правило Гримма - Зоммерфельда для «нормальных» тетраэдрических структур.



## 1-ое Правило Парте

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

При  $4 < n_e / m \leq 6$  появляются дефектные тетраэдрические структуры.

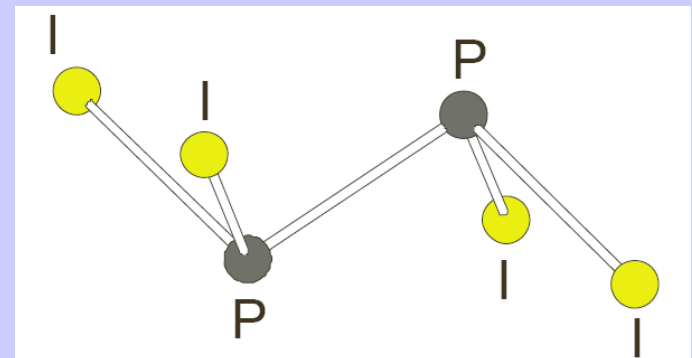
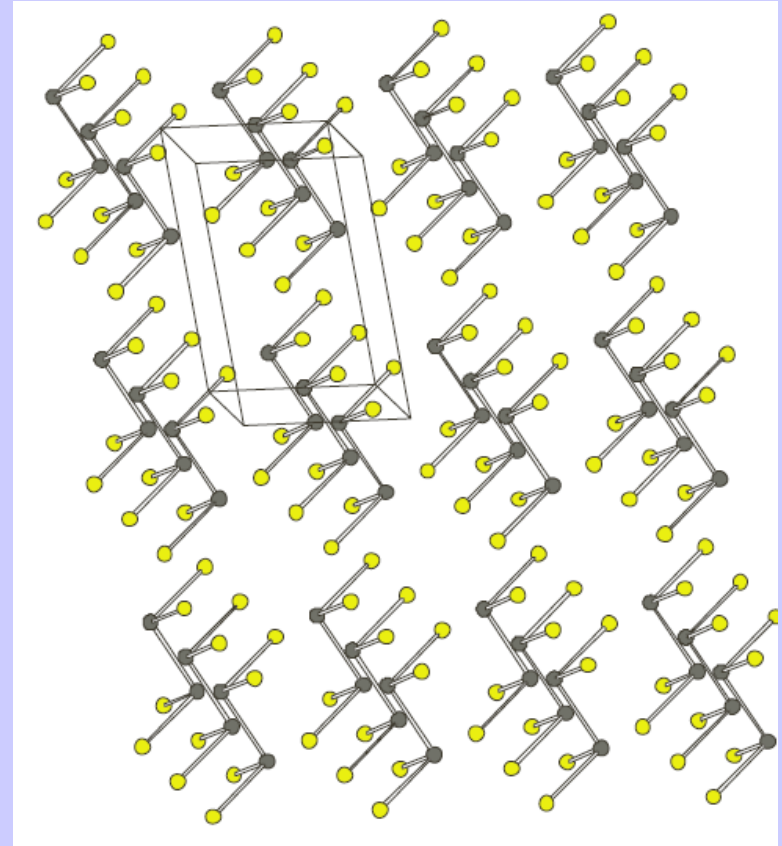
**$ZnIn_2S_4$**  ( $n_e / m = 4,57$ ) имеет дефектную структуру типа **халькопирита**  $CuFeS_2(Cu_2Fe_2S_4)$ , в которой остается вакантной одна из четырех тетраэдрических катионных позиций.

# 1-ое Правило Парте

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

При  $n_e / m > 6$ , то образуются молекулярные структуры.

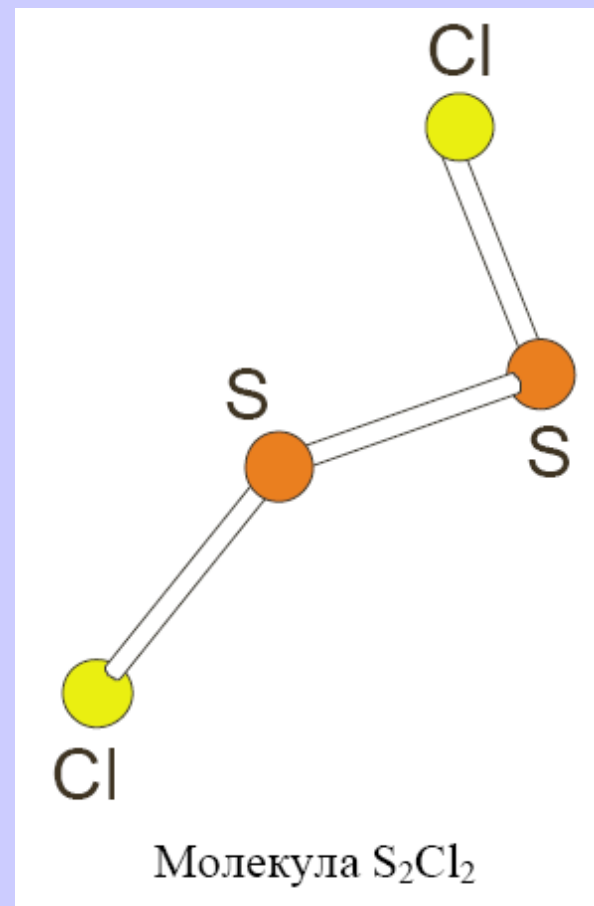
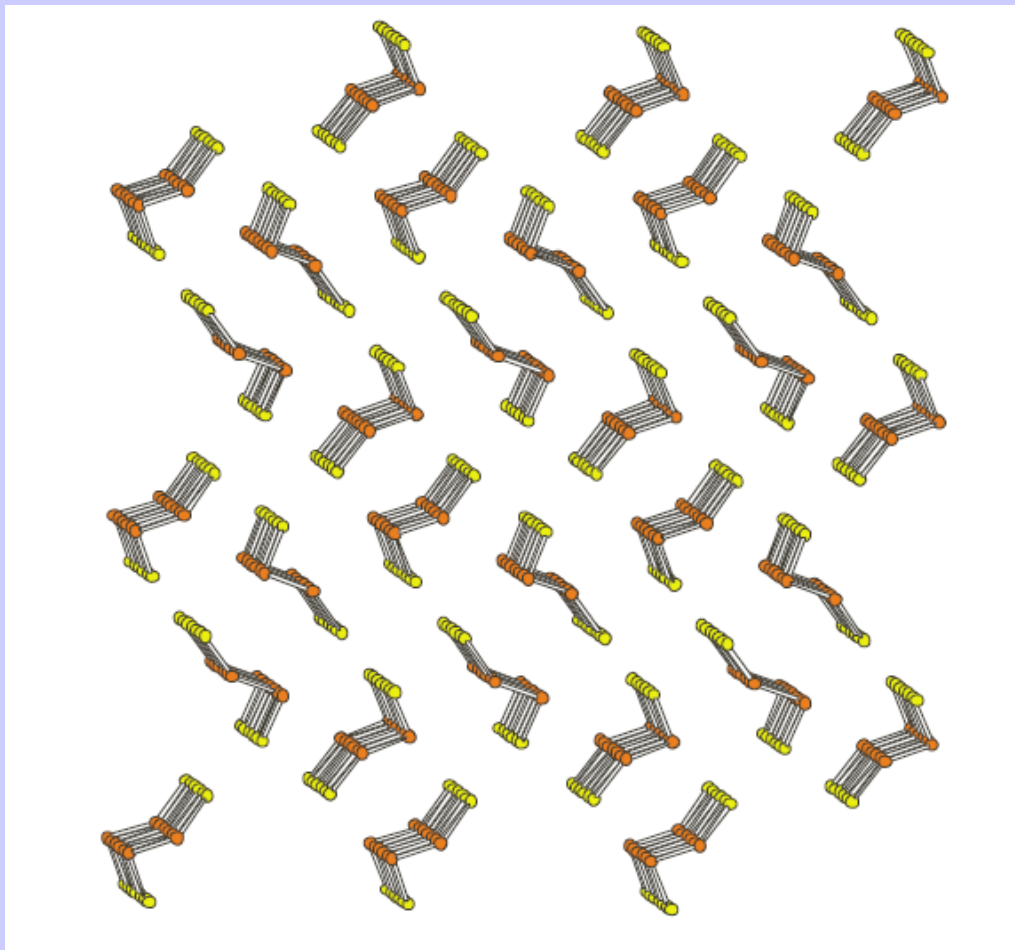
Например, структура  $\mathbf{PI}_2$  ( $n_e / m = 6,33$ ) образована молекулами  $\mathbf{P}_2\mathbf{I}_4$ ,



Молекула  $\mathbf{P}_2\mathbf{I}_4$

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

структура **SCI** ( $n_e / m = 6,5$ ) состоит из молекул  $S_2Cl_2$ .



- **Второе правило Парте** записывается следующим образом

$$n_e / l = 8 - (k / l) b_{\text{ММ}} + b_{\text{ХХ}}$$

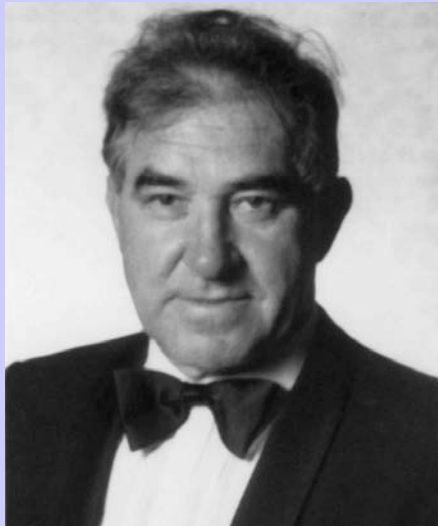
$k$  - число катионов,  $l$  - число анионов,  $b_{\text{ММ}}$  и  $b_{\text{ХХ}}$  - числа связей катион - катион (и неподеленных электронных пар катионов) и анион - анион.

При  $n_e / l = 8$  образуются **нормальные валентные соединения**, взаимодействия анион - анион и катион - катион отсутствуют ( $b_{\text{ХХ}} = b_{\text{ММ}} = 0$ ).

Это условие отвечает, очевидно, возможности для аниона создать устойчивую восьмиэлектронную оболочку, т. е. стать подобным соседнему инертному газу, хотя это, конечно, не означает, что все 8 валентных электронов принадлежат безраздельно аниону.

Отметим, что нормальные валентные соединения могут образовываться как при полной (либо частичной) передаче электронов от электроположительного элемента к более электроотрицательному с образованием ионной связи, так и при относительно равномерном распределении электронов между атомами с образованием ковалентного связывания.

# Нормальные валентные соединения



**Я НОРМАЛЬНЫЙ**



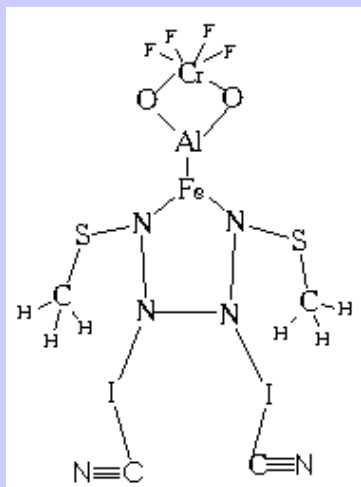
**СОВЕРШЕННО  
НОРМАЛЬНЫЙ**

# 18 возможных составов бинарных нормальных валентных соединений

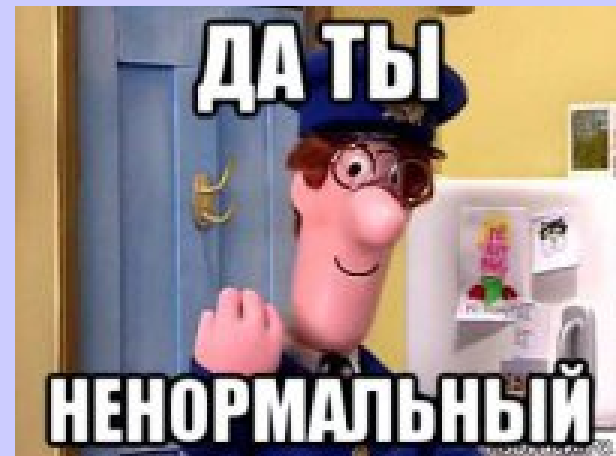
		Анионы X				
		Группа	4	5	6	7
Катионы A	6	-	-	-	$A_2X_5$	$A_2X_6$
	5	-	-	$A_2X_5$	$A_2X_5$	$A_2X_5$
	4	-	$A_3X_4$	$A_2X_5$	$A_2X_5$	$A_2X_5$
	3	$A_4X_3$	$A_3X_4$	$A_2X_5$	$A_2X_5$	$A_2X_5$
	2	$A_2X$	$A_3X_2$	$A_2X_3$	$A_2X_3$	$A_2X_3$
	1	$A_4X$	$A_3X$	$A_2X$	$A_2X$	$A_2X$
	1	$A_4X$	$A_3X$	$A_2X$	$A_2X$	$A_2X$

**Заполним таблицу**





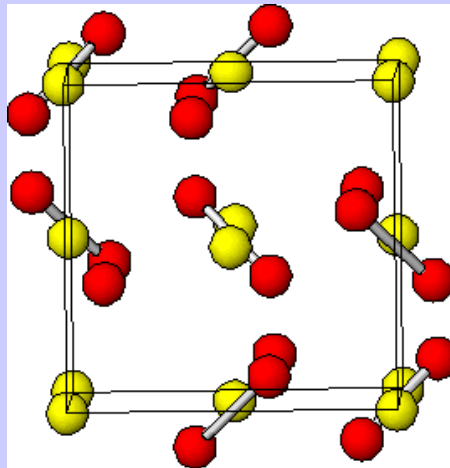
# «Ненормальные» валентные соединения



Обобщенные валентные  
соединения:  
полианионные  
И  
поликатионные

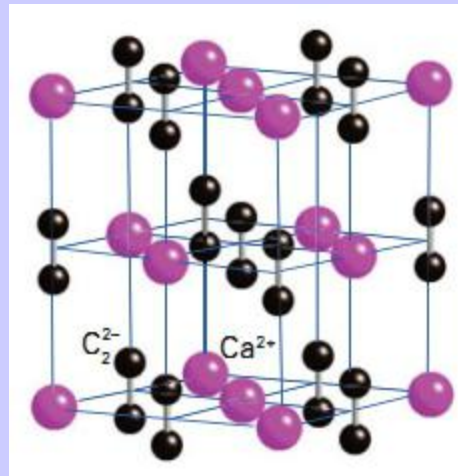
Если  $n_{\ell} < 8$ , т. е. электронов недостаточно,  
то появляется возможность анион -  
анионных взаимодействий.

Например, **ауростибит  $\text{AuSb}_2$**  ( $n_{\ell} = 5,5$ )  
имеет структуру типа пирита с  
«молекулярной» гантелью  $\text{Sb}_2$ .



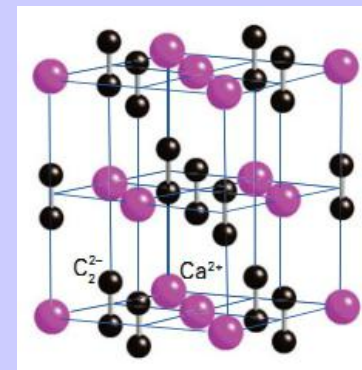
Если  $n_e/l < 8$ , т. е. электронов недостаточно,  
то появляется возможность анион -  
анионных взаимодействий.

Структура карбида кальция  $\text{CaC}_2$  ( $n_e/l = 5$ )  
содержит молекулярные группы  $\text{C}_2$ .



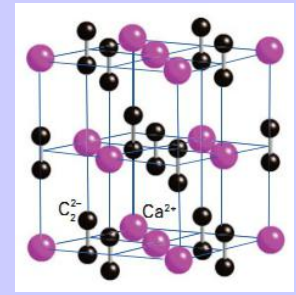
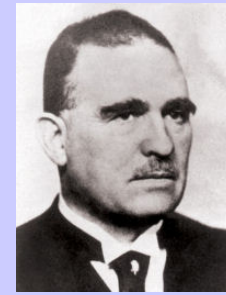
# Карбид кальция $\text{CaC}_2$

События произошли в период острых таможенных конфликтов между Норвегией и Англией. До этого на протяжении многих лет Норвегия экспортировала в Англию карбид кальция, применявшийся, в частности, в ацетиленовых фонарях на рыбачьих лодках и судах



Ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$  выделяется в процессе гидратации карбида кальция в соответствии с реакцией  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2\text{C}_2$ . Пытаясь защитить свою химическую промышленность от иностранной конкуренции, Англия ввела высокие таможенные пошлины на ввозимые в страну органические соединения, к числу которых был отнесён и карбид кальция. Для Норвегии это решение грозило большими убытками, поскольку экспорт карбида кальция к тому времени достиг 30 000 тонн в год.

# Карбид кальция $\text{CaC}_2$

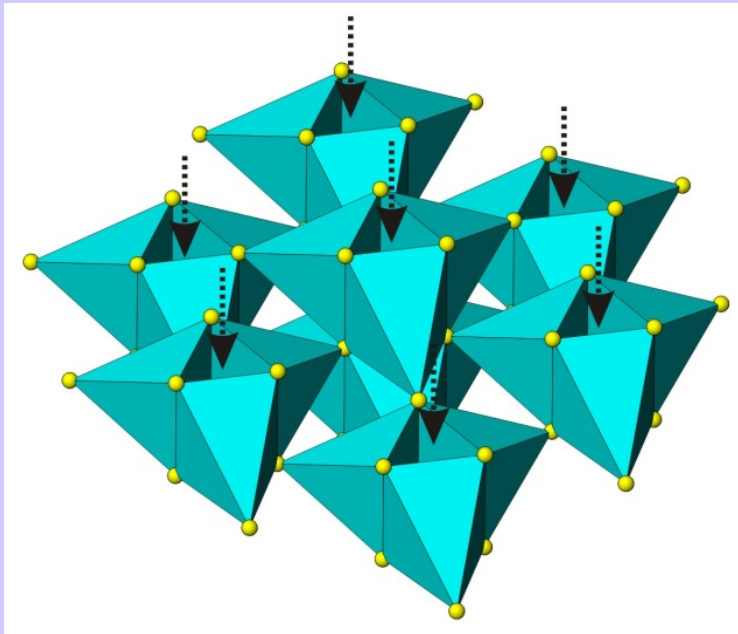


Защитить интересы Норвегии в английском суде было поручено В. М. Гольдшмидту, которому предстояло доказать, что карбид кальция не следует относить к органическим соединениям.

Во время морского путешествия он по радиотелеграфу попросил провести рентгеноструктурное исследование этого соединения как в своей лаборатории в Осло, так и в лаборатории В. Г. Брегга в Лондоне. В результате в начале судебного заседания В. М. Гольдшмидт располагал точными сведениями о кристаллической структуре  $\text{CaC}_2$

Таким образом, явная родственность структуры  $\text{CaC}_2$  широко представленному именно среди неорганических соединений структурному типу  $\text{NaCl}$ , подкреплённая демонстрацией в суде модели кристаллической структуры, позволила Гольдшмидту выиграть это судебное дело в пользу Норвегии.

- Когда  $n_{\ell}l > 8$ , возникает общий «избыток» электронов для завершения по донорно - акцепторному механизму анионной оболочки и возможно образование катион - катионных связей.
- Миллерит NiS  $n_{\ell}l = 16$  (если считать валентной всю незаконченную  $d$ -подоболочку никеля).



- КЧ никеля 5, а КП - полуоктаэдр. Такие полуоктаэдры объединяются по три своими квадратными основаниями в бесконечные «пустые внутри» каналы тригонального сечения. Атомы Ni «выглядывают» из оснований полуоктаэдров и осуществляют взаимодействие Ni-Ni.

- Этот пример показывает, что в существенно ковалентных соединениях переходных металлов с незаполненными  $d$ -оболочками электронная конфигурация металла (катиона) должна служить не менее важным критерием выбора устойчивой взаимной координации атомов, чем условие завершения электронной оболочки аниона.

- На это обстоятельство обратил внимание Н.В.Белов, который предложил так называемые «числовые законы» строения сульфидов и сульфосолей

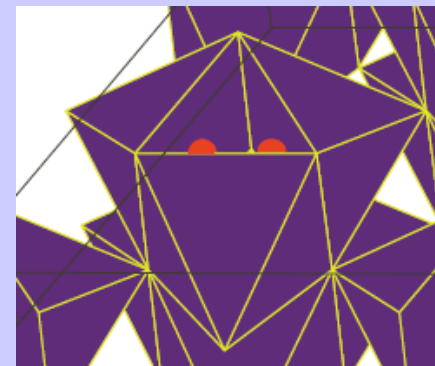
- Согласно им, наиболее устойчивыми являются 18-электронные «криптоновые» и «ксеноновые» оболочки катионов, которые формируются по донорно-акцепторному механизму.

Так, в миллерите образование Ni-Ni связей обязано стремлению атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. КЧ Ni и S равны 5.

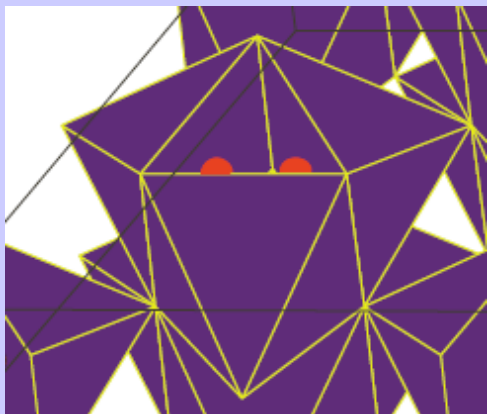
Мысленно завершим оболочку аниона до  $S^{2-}$ , для чего потребуются временно «занять» два валентных электрона у каждого Ni.

Во внешней оболочке последнего остается 8 электронов, и необходимо еще 10 для устойчивой 18-электронной конфигурации. Однако  $S^{2-}$ , окруженный пятью  $Ni^{2+}$ , способен дать только четыре донорные электронные пары.

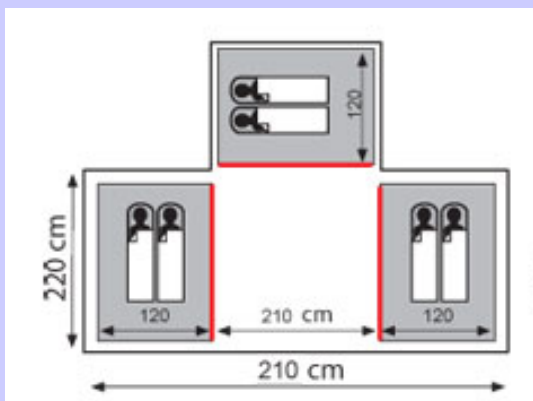
**Это вынуждает Ni образовать кластеры  $Ni_3$ ,**  
чтобы восполнить недостаток электронов для завершения своих оболочек.



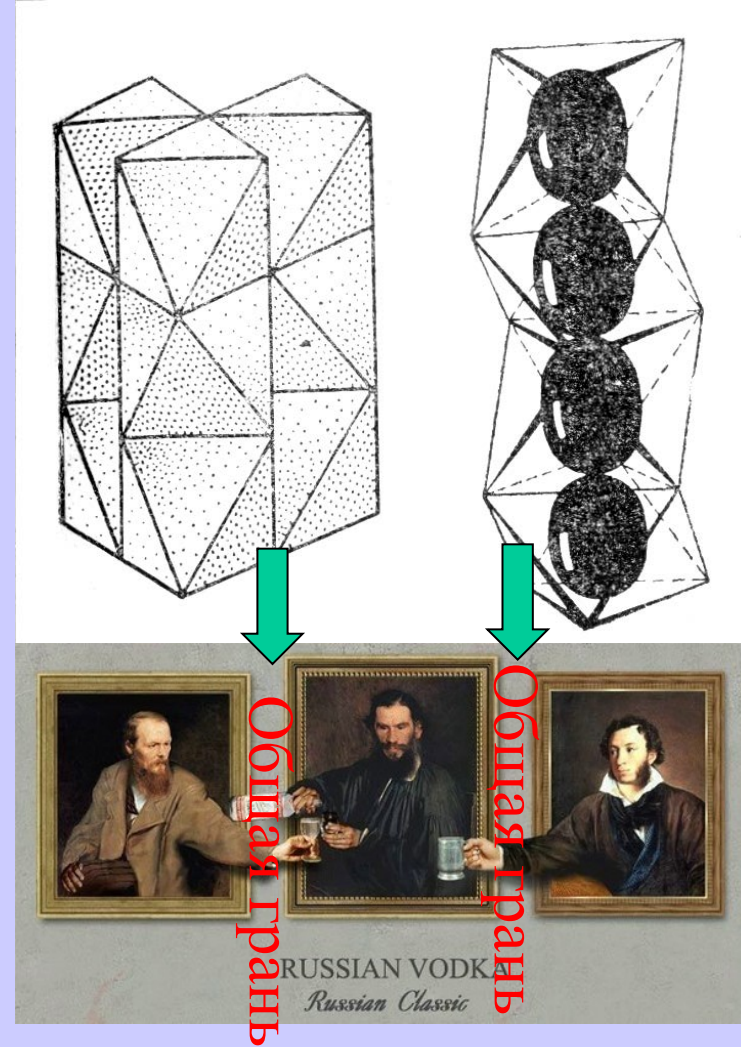




Кластеры  $Ni_3$   
втроем веселее!



• Типична кластеризация атомов Fe в **пирротине**  $Fe_{1-x}S_x$ , кубаните  $CuFe_2S_3$ . Fe в пирротине получает недостающие ему для построения 18-электронной оболочки электроны путем обобществления граней соседних  $FeS_6$ -октаэдров, которые образуют цепочечные кластеры (опять на троих!).



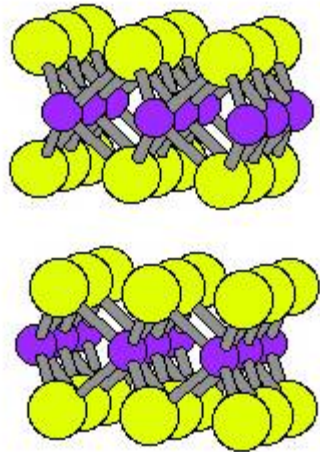
• Другое «число» Белова - **13**. Оно отвечает относительной устойчивости (по правилу Гунда) наполовину занятой  $d^5$ -оболочки, характерной для переходных элементов из середины соответствующих групп -  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Re^{2+}$ .

Своеобразны соотношения между структурным типом пирита  $\text{FeS}_2$  и слоистыми структурами типа молибденита  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CdI}_2$  для существенно ковалентных халькогенидов.

Гольдшмидт заметил еще в 1931 г., что соединение  $\text{MX}_2$  кристаллизуется в слоистой структуре, если металлический радиус атома М относительно велик, а если он меньше  $1,35 \text{ \AA}$ , то стабильной становится структура пирита. Он считал, что большие металлические атомы легче отдают сере электроны для завершения ее электронной оболочки, а малые - с трудом, что заставляет атомы серы объединяться в молекулярную гантель  $\text{S}_2$ .

Своеобразны соотношения между структурным типом **пирита** и слоистыми структурами типа **молибденита** и **CdI<sub>2</sub>** для существенно ковалентных халькогенидов.

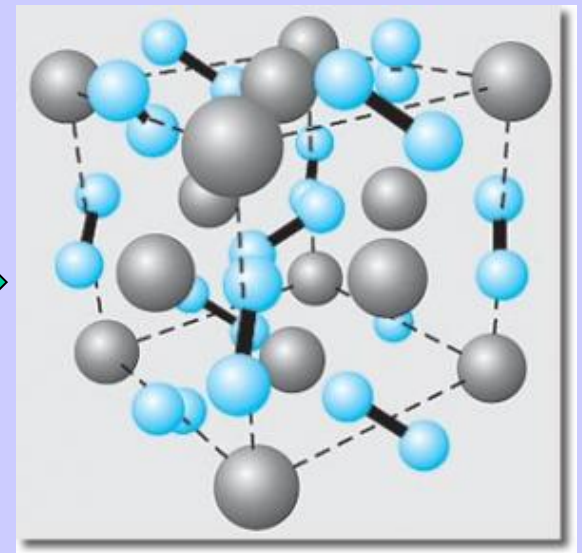
$R_M > 1,35 \text{ \AA}$



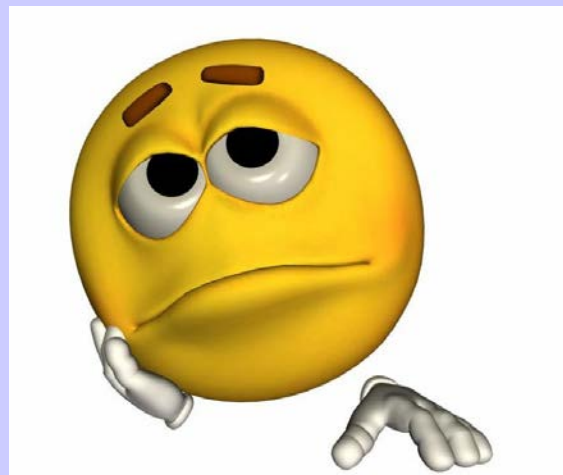
**MoS<sub>2</sub>**



$R_M < 1,35 \text{ \AA}$



**FeS<sub>2</sub>**





# Сортировочные диаграммы

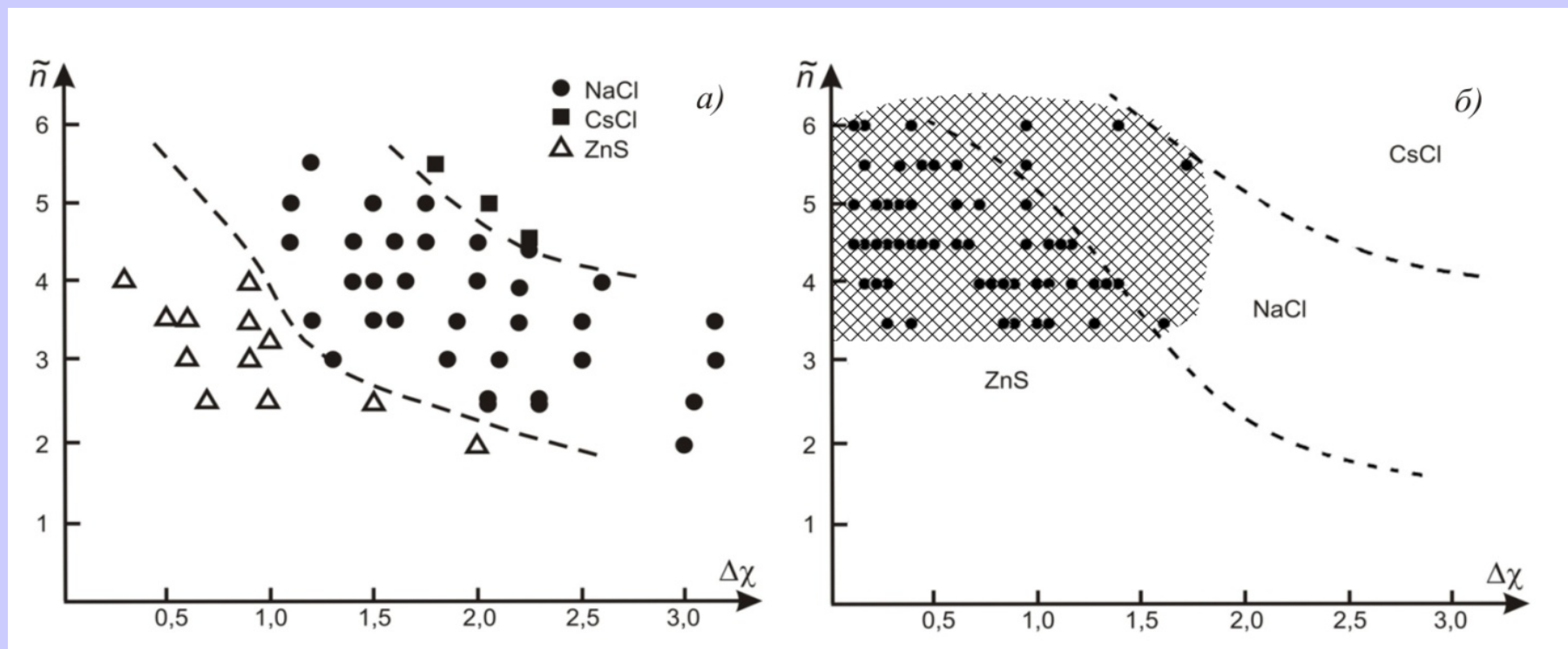


Диаграмма Музера-Пирсона для MX соединений. а) поля устойчивости структурных основных типов согласно [Mooser and Pearson, 1959]: тип NaCl (соединения показаны кружками), тип CsCl (квадраты), тетраэдрические структуры типа сфалерита и вюрцита (треугольники)

- На диаграмме  $n\sim-\Delta\chi$  четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюрцит) занимают свои поля.

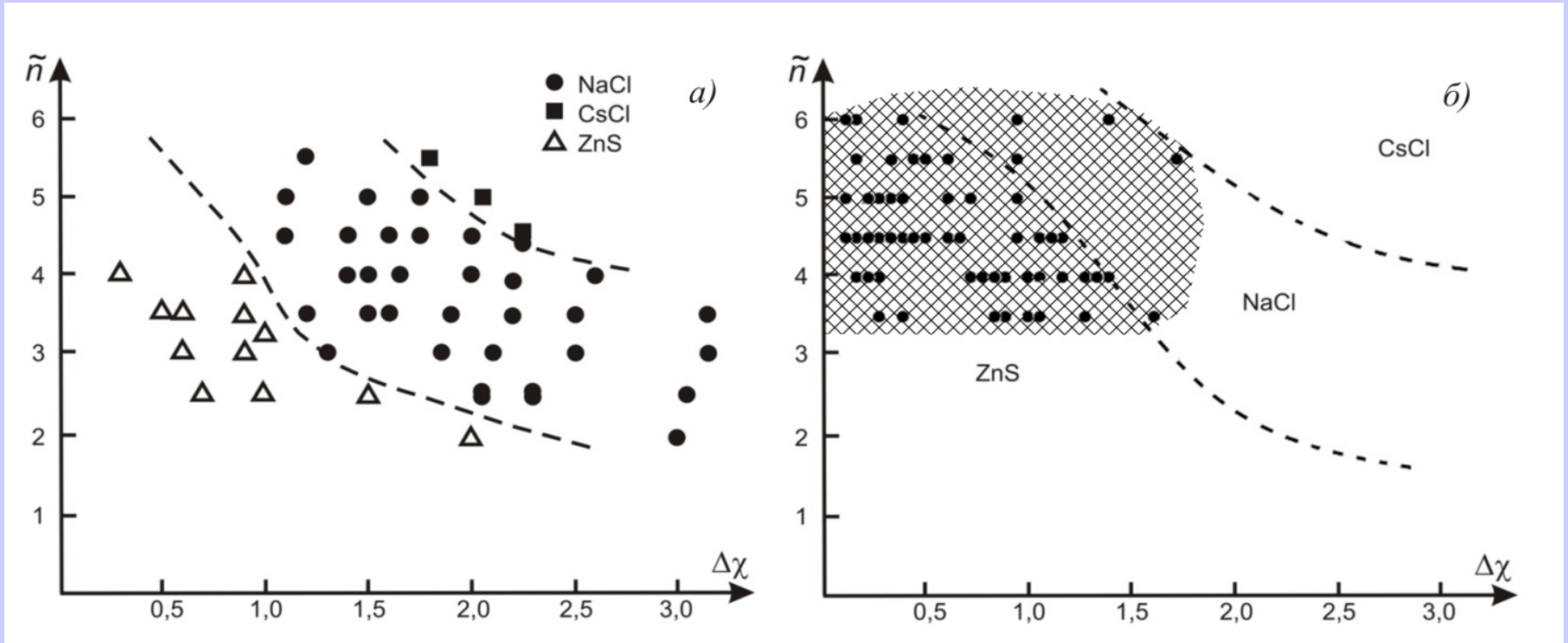
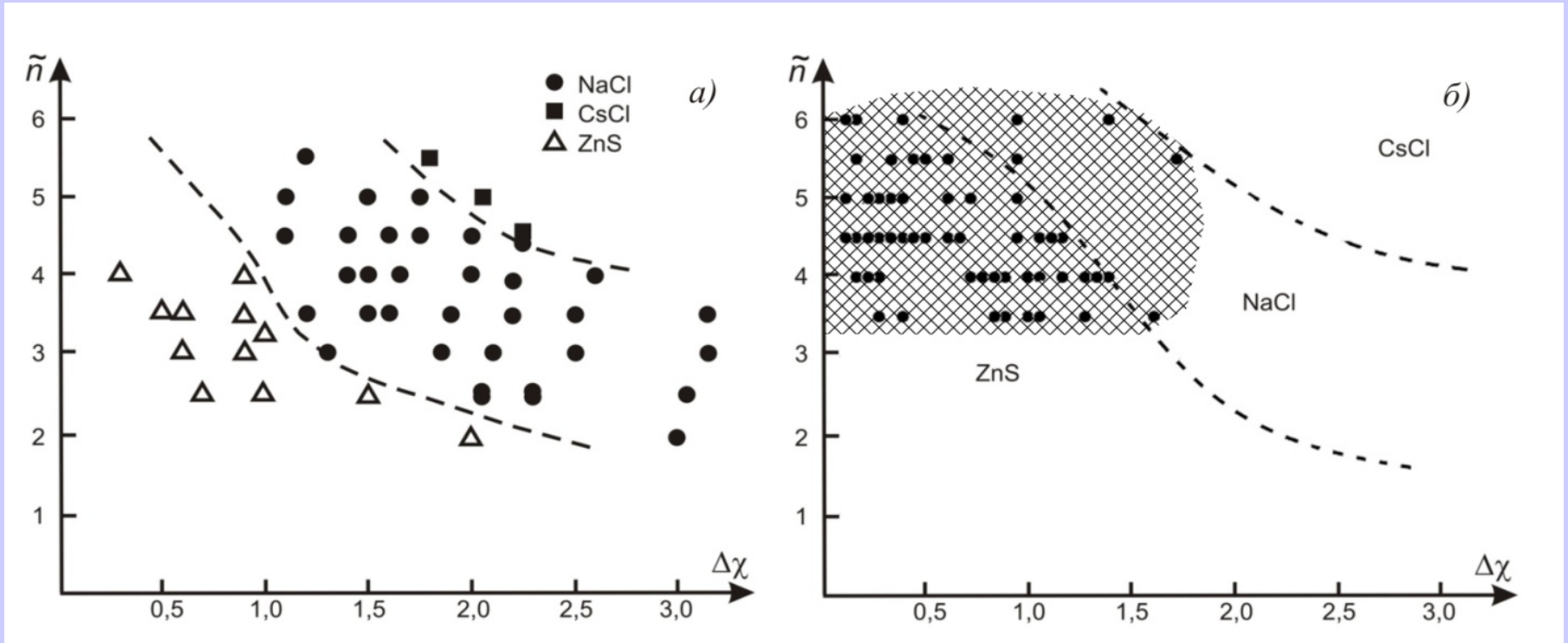


Диаграмма Музера-Пирсона для MX соединений. *a)* поля устойчивости структурных основных типов согласно [Mooser and Pearson, 1959]: тип NaCl (соединения показаны кружками), тип CsCl (квадраты), тетраэдрические структуры типа сфалерита и вюрцита (треугольники)

- На диаграмме  $n\sim-\Delta\chi$  четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюртцит) занимают свои поля.



б) Положение на диаграмме соединений структурного типа NiAs (заштрихованная область, данные работы [Еремин и др., 2019]).