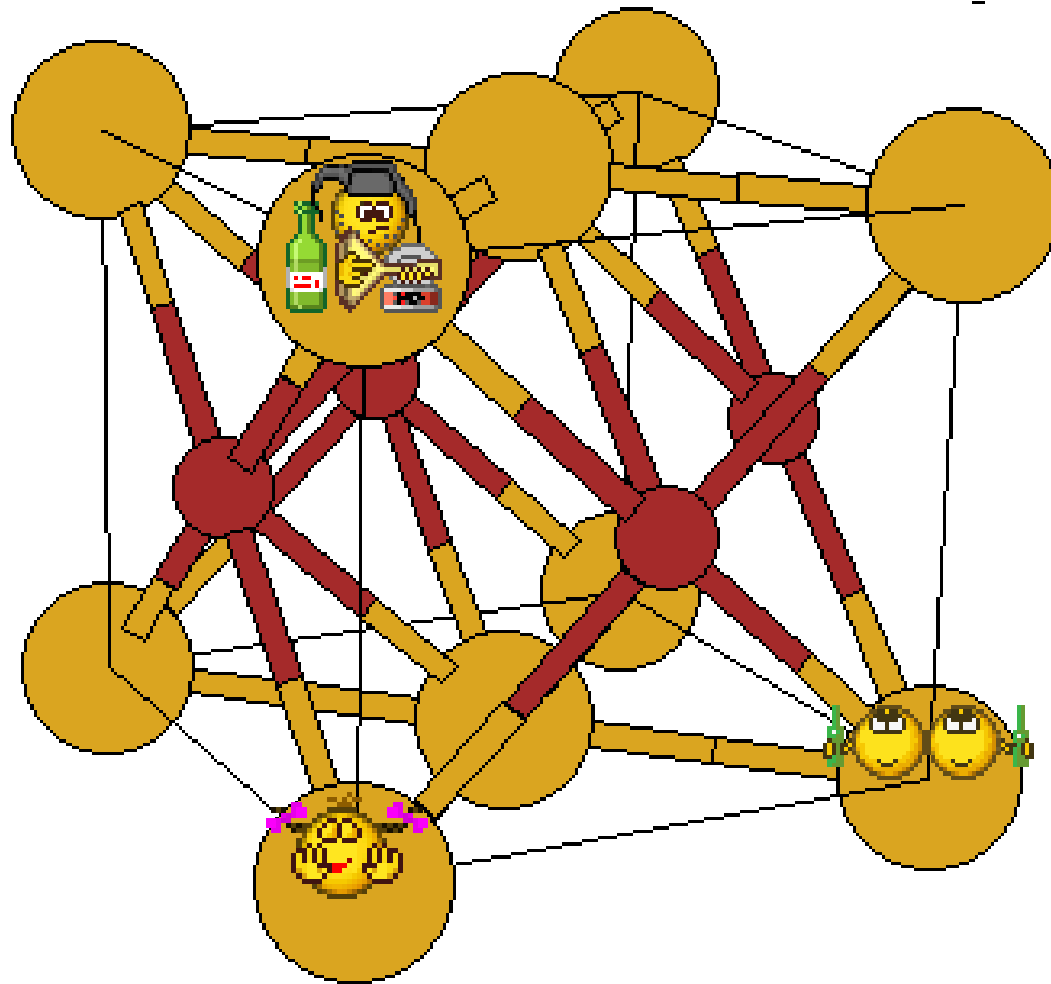


Лекция 8

Свойства атомов в кристалле

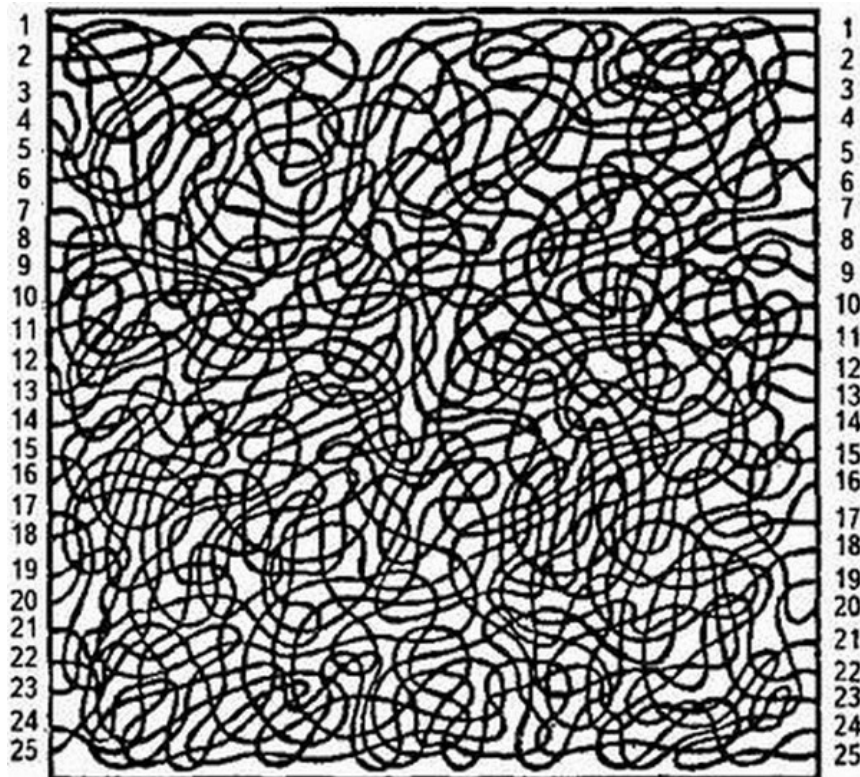
Размеры атомов в кристалле



Даже в 21-ом веке не прекращаются многочисленные попытки усовершенствовать и уточнить системы радиусов атомов и ионов **в кристаллах**, расширить сферы их применения и сделать их более универсальными или, наоборот, более специальными.

Системы радиусов

- Ионные
 - Ковалентные
 - Ковалентные- тетраэдрические
 - Металлические
 - Ван-дер-Ваальсовы
 - Несвязывающие
 - Кристаллические
(переменные) радиусы

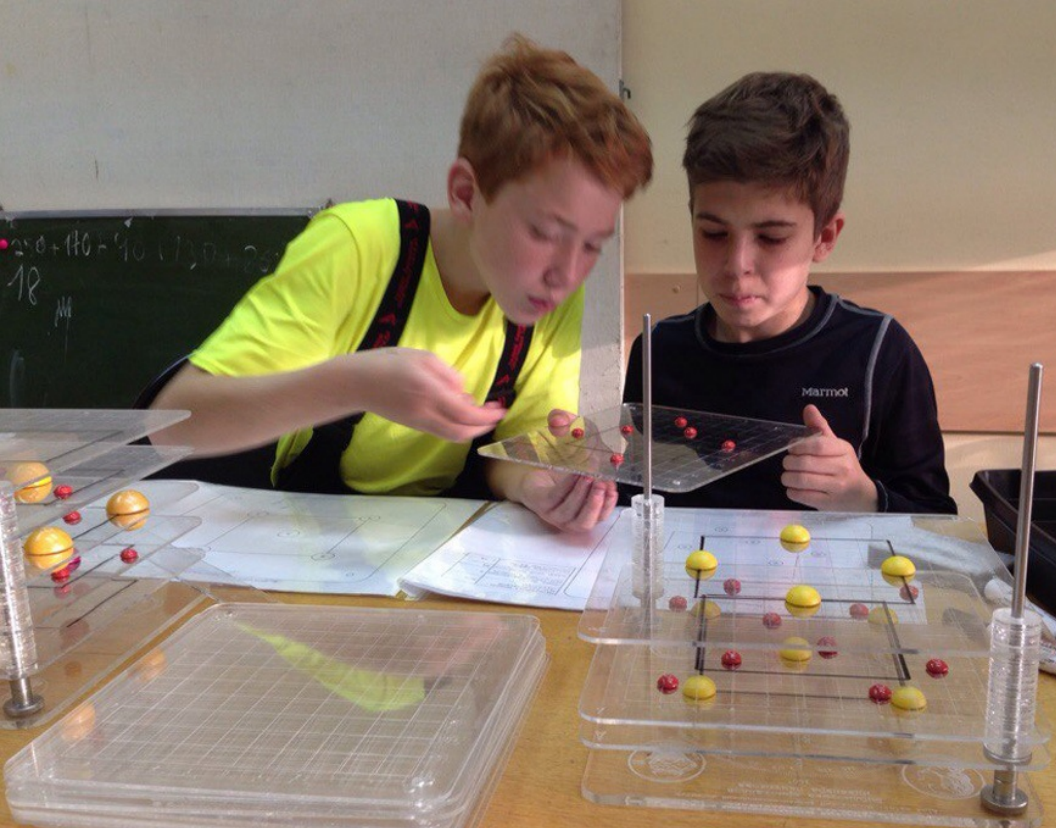


Путаница

с многочисленными существующими системами размеров атомов и ионов в кристаллах приводит к серьезным методическим ошибкам и в наши дни.

Использование атомных радиусов применим лишь для простых веществ, ковалентных и металлических структур.

Для большого числа неорганических кристаллов (оксиды, силикаты, фосфаты, сульфаты и т.д.) **такой подход является неправильным и даже опасным**, поскольку реальные размеры атомов и ионов в таких существенно ионных структурах разительно отличаются от их размерах в простых веществах.

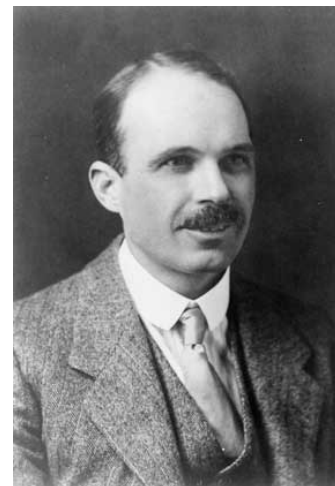


Зрительное восприятие готовой модели учениками, например MgO , может привить у школьной аудитории представление о том, что катион в структуре существенно больше аниона, хотя накопленный кристаллохимией огромный теоретический и экспериментальный материал **позволяет с уверенностью утверждать обратное**

ДАВАЙТЕ!
РАЗБЕРЁМСЯ!

ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ. Атомные радиусы

- Располагая примерно сотней значений межатомных расстояний, В. Л. Брэгг смог уже в 1920 г. определить размеры индивидуальных атомов в кристалле.



- Способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, очень прост: надо разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние.



- Брэгг распространил этот метод и на другие случаи, оценив радиус атома серы как половину межатомного расстояния S-S в пирите

Атомные радиусы

- Затем можно было вычислить «по цепочке» и радиусы других атомов (Zn из ZnS, O из ZnO и т. п.).
- Оказалось, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов.
- Это вступало в противоречие с представлениями ионной модели Косселя, согласно которой электроны отрываются от катиона и переносятся к аниону, делая его крупнее.

Атомные радиусы

- Так, в кристалле Na^+F^- , состоящем из двух неоноподобных ионов, ион Na^+ с зарядом ядра +11 должен быть меньше иона F^- с зарядом ядра + 9.
- Поэтому от использования системы радиусов Брэгга как универсальной пришлось надолго отказаться.
- К этой идее обратились много лет спустя, когда стало ясно, что механизм образования химической связи един и во всех случаях отвечает *принципу максимального перекрывания* электронных плотностей валентных оболочек Слейтера - Полинга.

Атомные радиусы

- Можно ожидать, что *атомные радиусы* должны быть близки к орбитальным радиусам атомов r_0
- Дж. Слейтер построил свою систему атомных радиусов. Они оказались весьма близкими к радиусам Брэгга (среднее отклонение составляет лишь 0,03 Å). *По физическому смыслу их вывода атомные радиусы следует использовать прежде всего в тех случаях, когда атомы соединены друг с другом **ковалентной или металлической связью**.*
- Однако, как подчеркнул Слейтер, общая природа химической связи допускает использование той же системы и для кристаллов с любым типом химической связи.

Атомные радиусы

- Среднее отклонение межатомных расстояний, рассчитанных с использованием радиусов от экспериментальных, составляет для кристаллов самого различного типа $\pm 0.12 \text{ \AA}$.
- Можно добиться более высокой точности, если применить принцип аддитивности к более узкой группе соединений и построить систему радиусов только для нее
- Так были построены системы *ковалентных радиусов* (Хаггинс, 1926; Гольдшмидт, 1927-1929)
- Так были построены системы *тетраэдрических радиусов* для существенно ковалентных веществ со структурой типа алмаз - сфалерит - халькопирит (Полинг, Хаггинс, 1934)

Атомные радиусы

- *Ковалентные радиусы* могут быть получены в принципе тем же путем, что и металлические, т.е. делением пополам межатомного расстояния между одинаковыми атомами в тех ковалентных кристаллах, в которых атомы связаны друг с другом одинарной σ -связью.

Влиянии кратности связи на ковалентные радиусы:

	C	N	O	Si	P	S
Радиус в простой связи, Å	0,77	0,72	0,66	1,17	1,09	1,04
Радиус в двойной связи, Å	0,665	0,60	0,55	1,07	1,00	0,94
Радиус в тройной связи, Å	0,60	0,55	0,50	1,00	0,93	0,87

- Зависимость ковалентного радиуса атома r от кратности (порядка) связи n может быть представлена полуэмпирическим уравнением Полинга (1947):

$$2r_K(n) = 2r_1 - b \ln(n)$$

где r_K - ковалентный радиус для простой (ординарной связи), b – эмпирическая постоянная, равная примерно 0.31 \AA

Проверим!

	C	N	O	Si	P	S
Радиус в простой связи, Å	0,77	0,72	0,66	1,17	1,09	1,04
Радиус в двойной связи, Å	0,665	0,60	0,55	1,07	1,00	0,94
Радиус в тройной связи, Å	0,60	0,55	0,50	1,00	0,93	0,87

$$2r_K(n) = 2r_1 - b \ln(n)$$

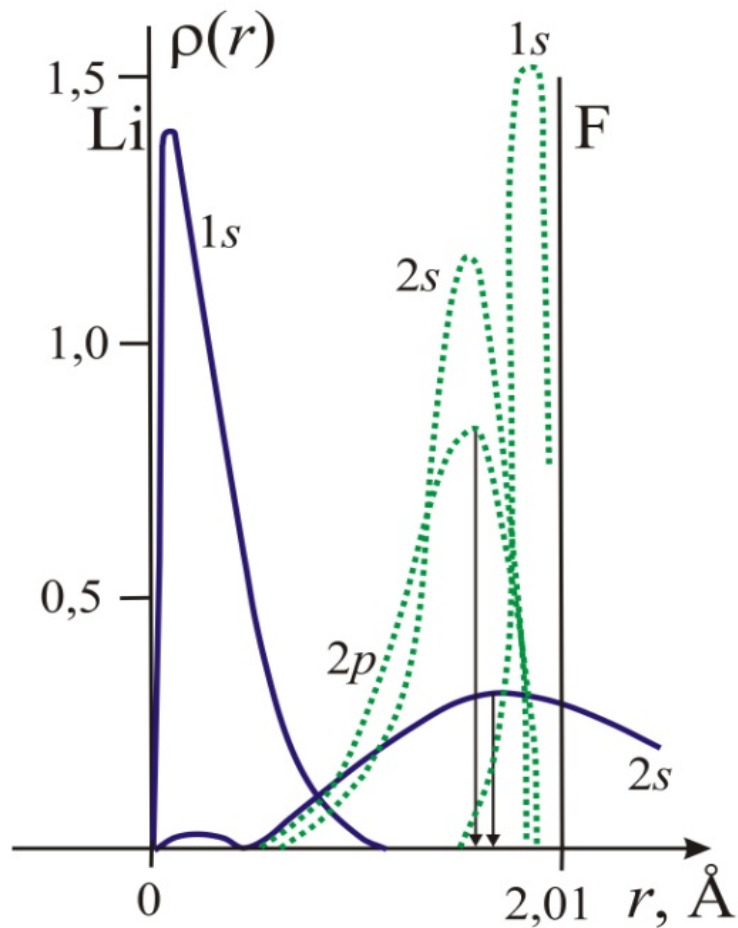
	C	N	O	Si	P	S
1	0,77	0,72	0,66	1,17	1,09	1,04
2	0,66	0,61	0,55	1,06	0,98	0,93
3	0,60	0,55	0,49	1,00	0,92	0,87

Ионные радиусы. Вывод основных систематик ионных радиусов

- Распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических, а именно:

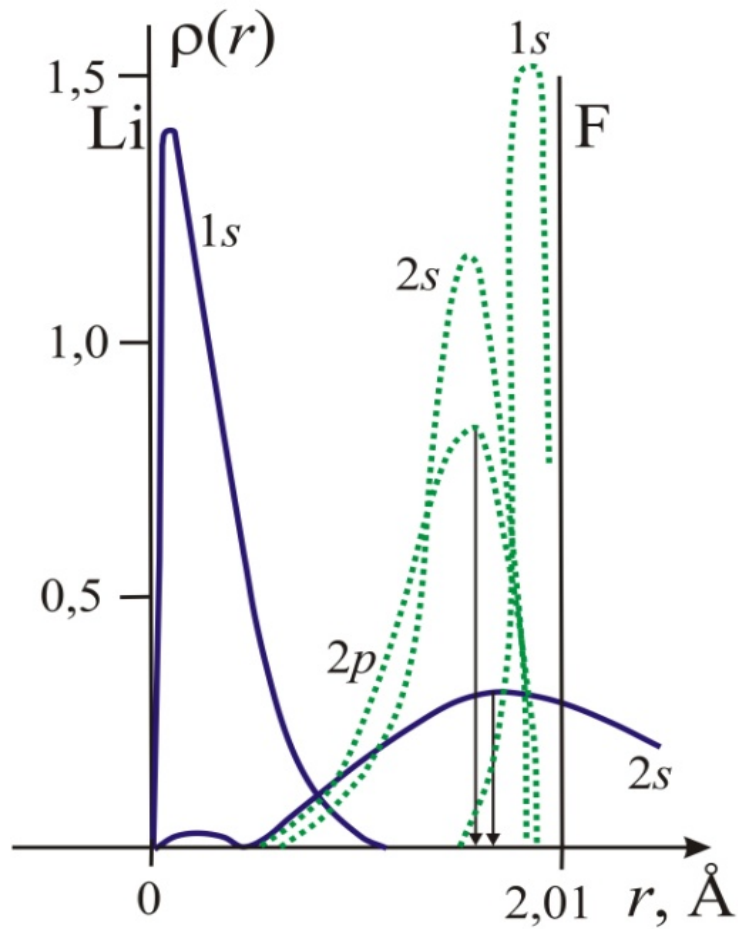
- 1) оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому,

- 2) Наличие минимума электронной плотности по линии связи.



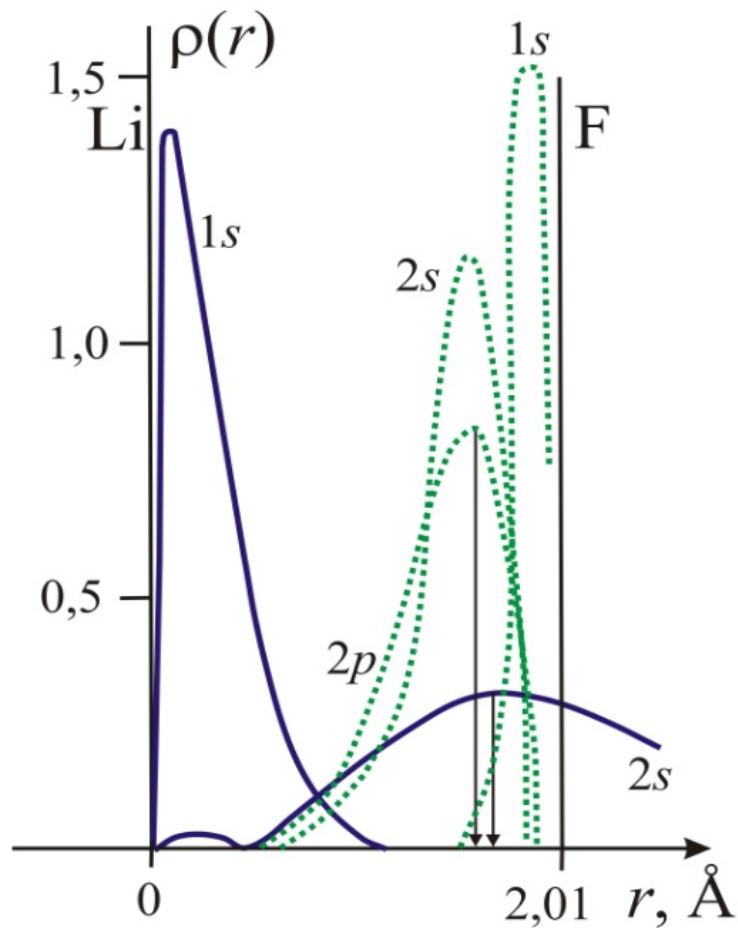
Обратим внимание на то, что валентный $2s$ -электрон Li расположен на столь диффузной орбитали, что при наложении электронных плотностей Li и F, отстоящих на длину связи, он оказывается целиком в области валентной оболочки последнего.

Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора. Вертикальными линиями показаны положения максимумов валентных оболочек атомов.



Другими словами, этот электрон неизбежно подвергается гораздо большему воздействию со стороны атома F, чем остова собственного атома Li. Правильно будет сказать, что 2s-орбиталь Li центрируется в кристалле скорее вокруг ядра атома F, чем атома Li, т.е. принадлежит в большей степени первому, чем второму.

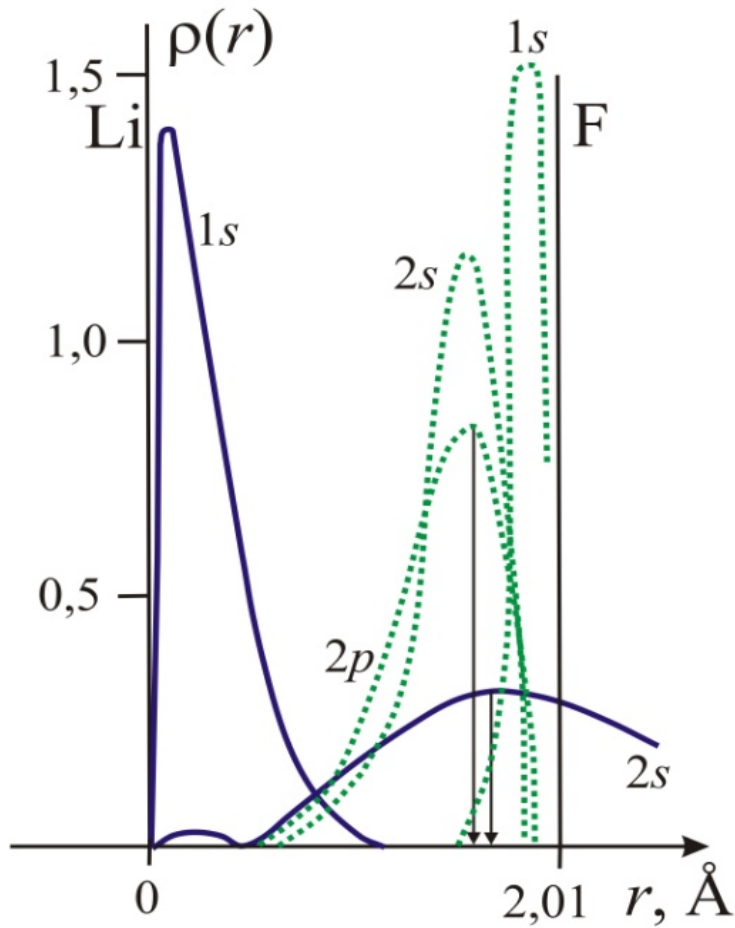
Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора. Вертикальными линиями показаны положения максимумов валентных оболочек атомов.



Это и есть не что иное, как перенос электрона от катиона к аниону, или образование ионов Li^+ и F^- .

Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора. Вертикальными линиями показаны положения максимумов валентных оболочек атомов.

Это и есть не что иное, как перенос электрона от катиона к аниону, или образование ионов Li^+ и F^- .



Кроме того, заметим, что на рис. появляется некоторый минимум электронной плотности по линии связи $\text{Li}^+ - \text{F}^-$, который естественно рассматривать как границу между ионами или место их соприкосновения. Окажется что ион Li^+ значительно (примерно вдвое) меньше по размеру, чем ион F^- .

Ионные радиусы. Вывод основных систематик ионных радиусов

- Располагая только суммой экспериментальных данных по межатомным расстояниям, невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов - *ионные радиусы*
- Для этого нужно знать по крайней мере радиус одного какого-либо иона или отношение радиусов ионов хотя бы в одном кристалле. Поэтому в 20-х годах, когда стало ясно, что система радиусов Брэгга не удовлетворяет очевидным требованиям ионной модели, появились критерии такого деления, использующие некоторые предположения теоретического или полуэмпирического характера.



Альфред Ланде

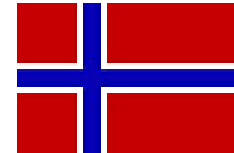


(1888-1976) немецкий физик, работавший в области квантовой теории и спектроскопии.

1920

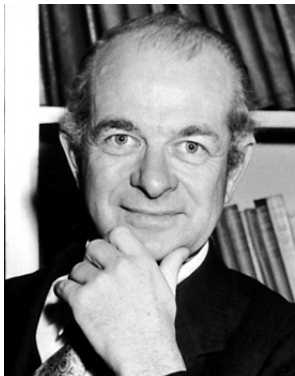


В.М.Гольдшмидт



(1888-1947) норвежский ученый, один из основоположников геохимии и кристаллохимии.

1926



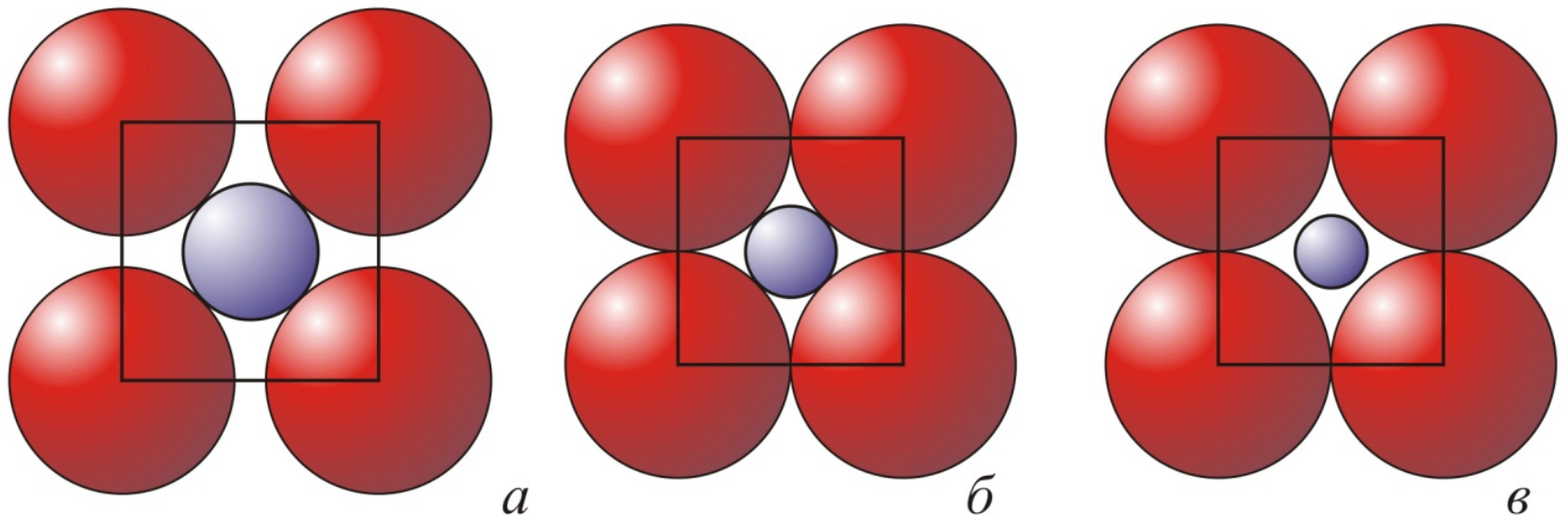
Л.К. Полинг



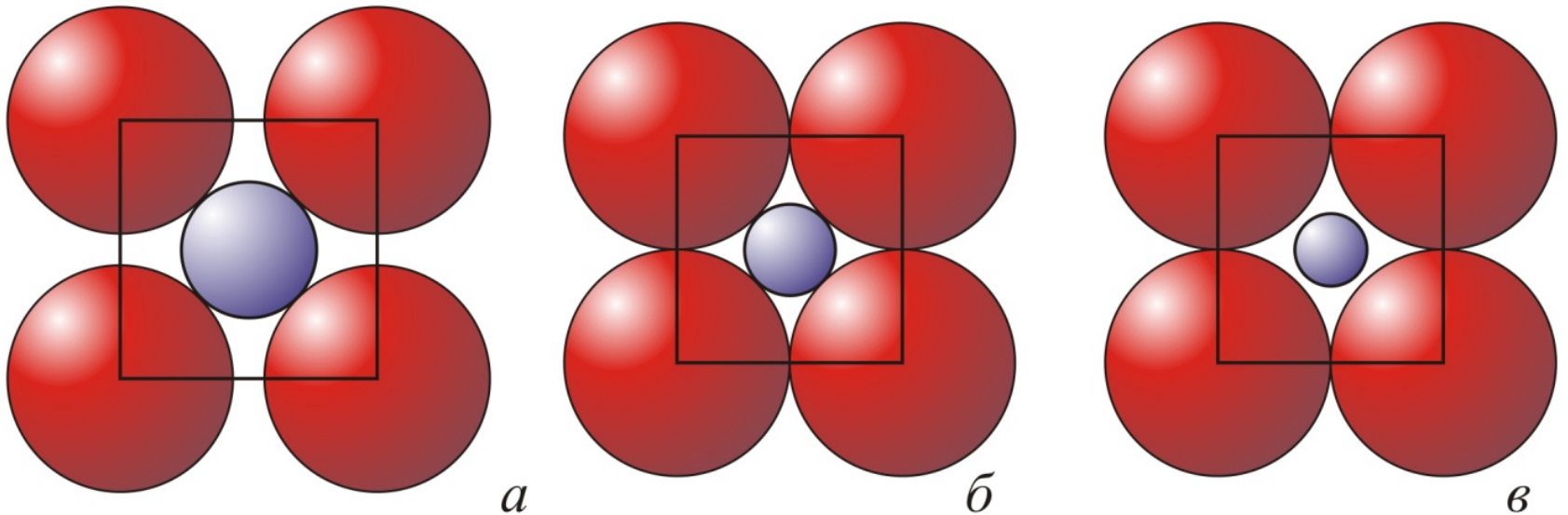
(1901-1994) американский химик, кристаллограф, лауреат двух Нобелевских премий: по химии (1954) и премии мира (1962),

1927

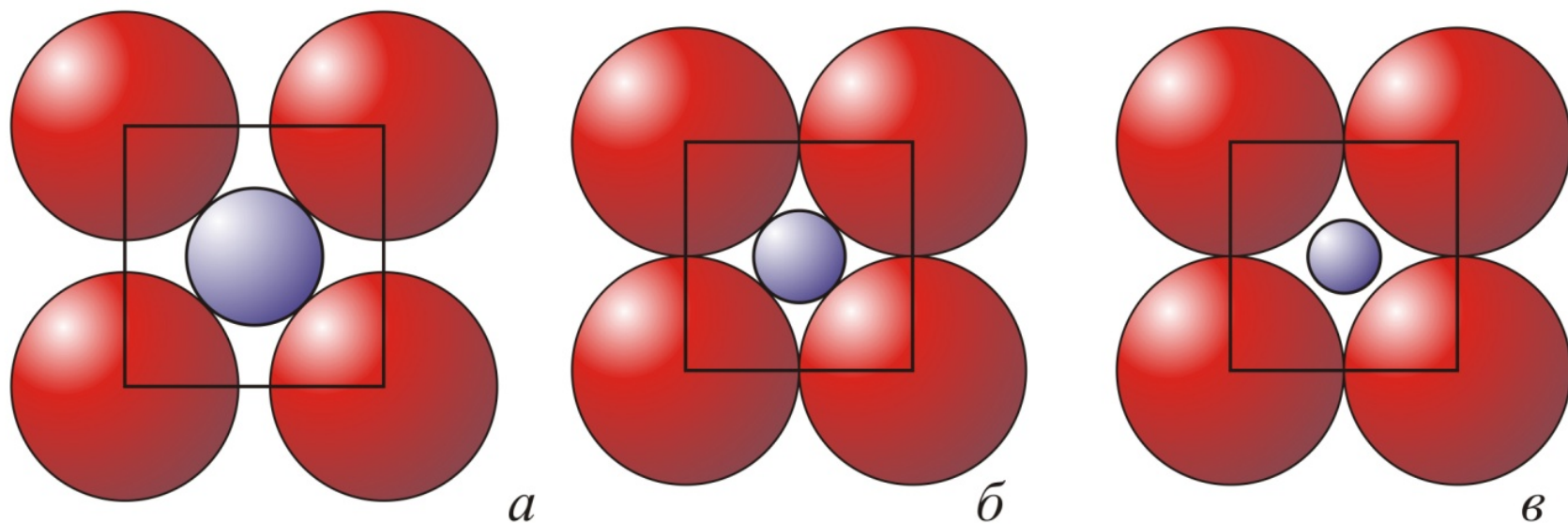
Первым по времени был критерий, предложенный А. Ланде (*Lande*, 1920). Он предположил, что в кристаллах с крупными анионами и мелкими катионами должен существовать непосредственный контакт между первыми, т. е. катионы как бы начинают слегка «болтаться» в крупной пустоте между анионами



Это предположение действительно подтверждается сопоставлением межатомных расстояний (Å), например, в соединений Mg и Mn со структурой типа NaCl: MgO 2,10; MnO 2,24; $\Delta = 0,14$; MgS 2,60; MnS 2,61; $\Delta = 0,01$; MgSe 2,73; MnSe 2,73; $\Delta = 0,00$. Из значений Δ следует, что уже для сульфидов и тем более для селенидов Mg и Mn межатомные расстояния практически одинаковы. Это означает, что размеры катионов перестают влиять на период ячейки, который контролируется только расстоянием анион - анион



Отсюда нетрудно вычислить и радиус аниона как половину этого расстояния: в нашем примере $r(\text{S}^{2-}) = 1,83 \text{ \AA}$, $r(\text{Se}^{2-}) = 1,93 \text{ \AA}$. Этих значений вполне достаточно для того, чтобы вывести далее полную систему ионных радиусов из некоторой совокупности межатомных расстояний.



Через некоторое время появились более прочно обоснованные вычисления ионных радиусов. В 1926-1927 гг. *Гольдшмидт* использовал для этих целей данные финского ученого А. Вазашерны, который вычислил некоторые значения радиусов из найденных им поляризуемостей (рефракций) анионов в водных растворах солей и кислот, используя давно известную пропорциональность между поляризуемостью и объемом иона (атома).

Рефракции анионов Вазашерна нашел из допущения, что протон, лишенный электронной оболочки, не дает никакого вклада в рефракцию водного раствора, следовательно, ее можно отнести целиком за счет аниона. Таким образом Вазашерна установил, что радиус O^{2-} равен 1,32 Å, а радиус F^{-} 1,33 Å. Для Гольдшмидта этих данных оказалось достаточно, чтобы вывести из экспериментальных значений межатомных расстояний полную систему ионных радиусов

Почти одновременно с Гольдшмидтом и независимо от него *Л. Полинг* (1927) разработал другой подход к оценке радиусов ионов. Он предположил, что в таких кристаллах, как Na^+F^- , K^+Cl^- , Rb^+Br^- , Cs^+I^- , состоящих из изоэлектронных ионов, подобных одному и тому же инертному газу (Ne, Ar, Xe и Kr соответственно), радиусы катиона и аниона должны быть обратно пропорциональны эффективному заряду ядра, действующим на внешние электронные оболочки.

С учетом экранирования эффективный заряд ядра $Z_{\text{эф}} = Z - S$, где Z - порядковый номер элемента, S - константа экранирования, зависящая от числа и типа внутренних электронов. Для ионов с одинаковой электронной оболочкой значение S будет одинаковым. Так, для подобных неону Na^+ и F^- $S = 4,52$.

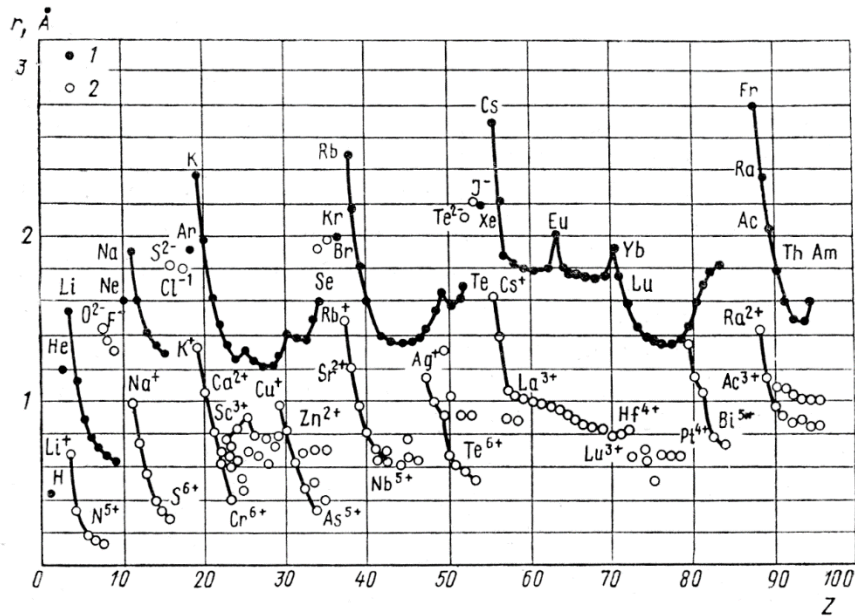
Тогда отношение радиусов Na^+ и F^- должно быть равно:
 $r_{\text{Na}}/r_{\text{F}} = (9-4,52)/(11-4,52) = 4,48/6,48 = 0,69$.

Привлекая экспериментальное значение межатомного расстояния R (Na-F) = $r_{\text{Na}} + r_{\text{F}} = 2,31 \text{ \AA}$, нетрудно разделить его в найденной пропорции и получить такие значения ионных радиусов: $r_{\text{Na}} = 0,95 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}} = 1,36 \text{ \AA}$.

Следуя по этому пути, Полинг определил «одновалентные» радиусы многих ионов, т. е. такие радиусы, которыми они обладали бы в структуре типа хлористого натрия ($\text{КЧ}=6$), состоящей из одновалентных ионов.

Замечательным оказалось близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов, основанных на независимых критериях Гольдшмидта, Полинга и Ланде.

ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ.



- Уменьшение размеров катионов от начала к концу каждого периода
- Крутое падение размеров ионов от низковалентных (щелочные металлы) к высокозаряженным (N^{5+} , Cr^{6+} и т. п.) нарушается лишь в семействах переходных металлов, где уменьшение радиусов более медленное

- Длительное плавное уменьшение радиусов ионов лантаноидов TR^{3+} было названо В. М. Гольдшмидтом *лантаноидным сжатием*: радиусы тяжелых лантаноидов (Lu^{3+}) почти на $0,2 \text{ \AA}$ меньше, чем радиусы легких (La^{3+}).
- В большинстве случаев ход кривой ионных радиусов как бы повторяет аналогичный ход кривой атомных радиусов, со смещением первых вниз по отношению ко вторым

Сумма атомных и ионных радиусов для каждой данной пары элементов должна быть практически одинакова

Сравнение 3 систем ионных радиусов

В 1987 г. Л. Полинг писал: что

- В 1920 г. Ланде нашел для иона Γ^- значение радиуса $2,14 \text{ \AA}$
- Через три года Вазашерна определил величину этого радиуса как $2,19 \text{ \AA}$
- Еще через четыре года он сам нашел для него промежуточное значение $2,16 \text{ \AA}$
- Это совпадение не могло не произвести большого впечатления *на современников*, в результате чего возникло представление, что понятие «радиус иона» отражает некоторую ***объективную реальность***

При этом постепенно была забыта точка зрения самих создателей первых систем ионных радиусов, которые рассматривали их как некоторые эффективные величины.

Так, Гольдшмидту принадлежат следующие слова:

«Ясно, что определяемый радиус есть эффективный, или кажущийся, а не действительный».

Полинг утверждал:

«Функция распределения электронов в ионе не имеет определенной границы... Поэтому нельзя приписать иону какой-то характерный для него размер. Кажущийся радиус иона зависит от того, какое физическое свойство рассматривается, и будет различным для разных свойств».

Тем не менее, до сих пор остается справедливым и высказывание А. Е. Ферсмана:

«...как бы ни относиться к физическому смыслу радиусов ионов... они имеют огромное практическое значение как величины, с которыми легко и просто можно оперировать как в кристаллохимии, так и в геохимии».

Действительно, располагая набором величин порядка сотни - числа химических элементов, можно приближенно предсказать многие тысячи межатомных расстояний, их разностей или отношений. Для кристаллохимии это обстоятельство радикальным образом облегчает анализ экспериментальных данных и обеспечивает возможность свертки громадной информации.

В настоящее время наиболее обоснованной и подробной является система *Р. Шэннона* и *Ч. Пруитта*, которую эти авторы вывели сначала в 1969 г. и затем уточняли (1970, 1976) на основе многочисленных экспериментальных данных для самых ионных соединений, т.е. фторидов, оксидов, гидроксидов и кислородных солей. Они оценили среднюю ошибку своей системы ионных радиусов величиной около 0,02 Å. Эта система получила настолько широкую известность и область применения, что она считается одним из лидеров по цитируемости в современной кристаллохимической литературе.

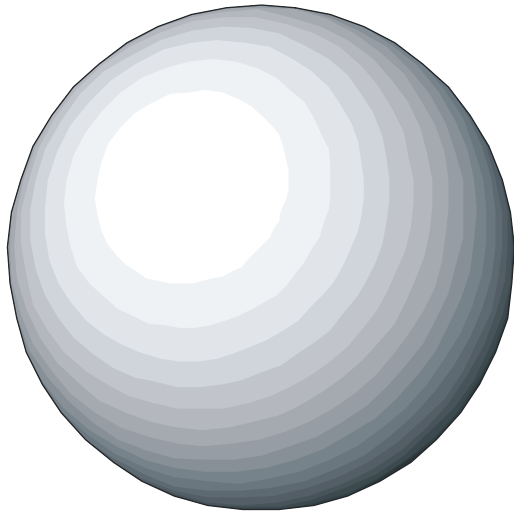
Shannon R.D., Prewitt C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst. B25: pp. 925-946 (1970) B26, p. 1046.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

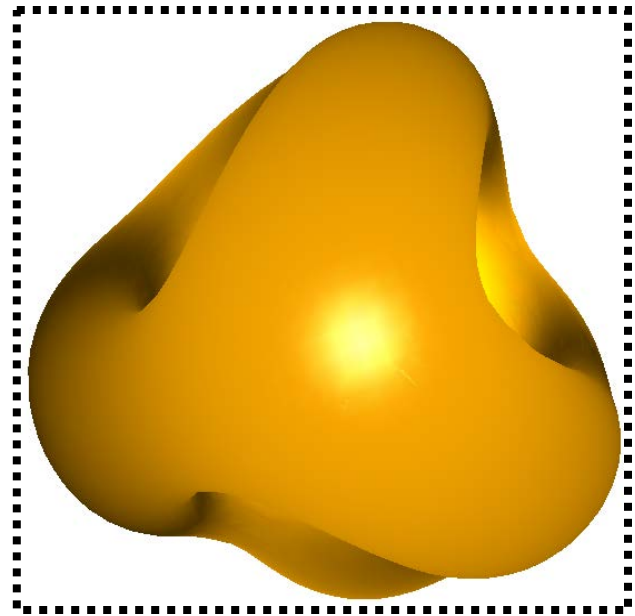
Основные затруднения, которые возникают при использовании многочисленных и существенно различающихся между собой систем ионных радиусов, возникают из-за неоправданного преувеличения их точности и расширения области их применимости. Чтобы избежать возможных ошибок и недоразумений и правильно пользоваться той или иной таблицей ионных радиусов, необходимо понять и запомнить следующие основные правила.

Проблема использования

1) Ионы несферичны (особенно актуально для частично ковалентной связи и ионов переходных металлов)



**Атом в
кристалле
не такой**



**А какой то
такой**

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

2) Радиус иона зависит от координационного числа: чем больше КЧ, тем больше радиус иона. Если в таблицах приводятся стандартные радиусы ионов для КЧ = 6, то для других КЧ следует ввести такие приближенные поправки: умножить их на 1,03 для перехода к КЧ = 8 и на 0,93-0,95 для перехода к КЧ = 4 (Гольдшмидт, 1926). По этой причине в таблицах часто приводятся значения радиусов ионов для разных КЧ.

Так, например, радиус Ca^{2+}
увеличивается от 1,00 до 1,34 Å,
или на 34%,
при изменении КЧ от 6 до 12

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

3) Радиус иона сильно зависит от его заряда

- Mn^{2+} - 0,97 Å (КЧ = 6),
- Mn^{4+} - 0,68 Å (КЧ = 6),
- Mn^{6+} - 0,41 Å (КЧ = 4)
- Mn^{7+} - 0,40 Å (КЧ = 4).

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

3) Радиус иона сильно зависит от его заряда

Для катиона с ростом заряда он заметно уменьшается.

Так, для Sn^{2+} он равен $1,22\text{\AA}$ (КЧ = 8), а для Sn^{4+} - $0,81\text{\AA}$ (КЧ=8). Для Cr^{2+} - $0,80\text{\AA}$ (КЧ = 6), тогда как для Cr^{3+} - $0,62\text{\AA}$ (КЧ = 6).

Если сопоставить эти данные с орбитальными радиусами внешних электронных оболочек ионов Cr и Sn, то нетрудно сделать вывод, что радиусы катионов с небольшим зарядом значительно превышают их орбитальные радиусы. При увеличении заряда катиона значения орбитальных и ионных радиусов ассимптотически сближаются, т. е. **электростатическое поле кристалла стягивает ионы вплоть до соприкосновения максимумов электронной плотности их оболочек.**

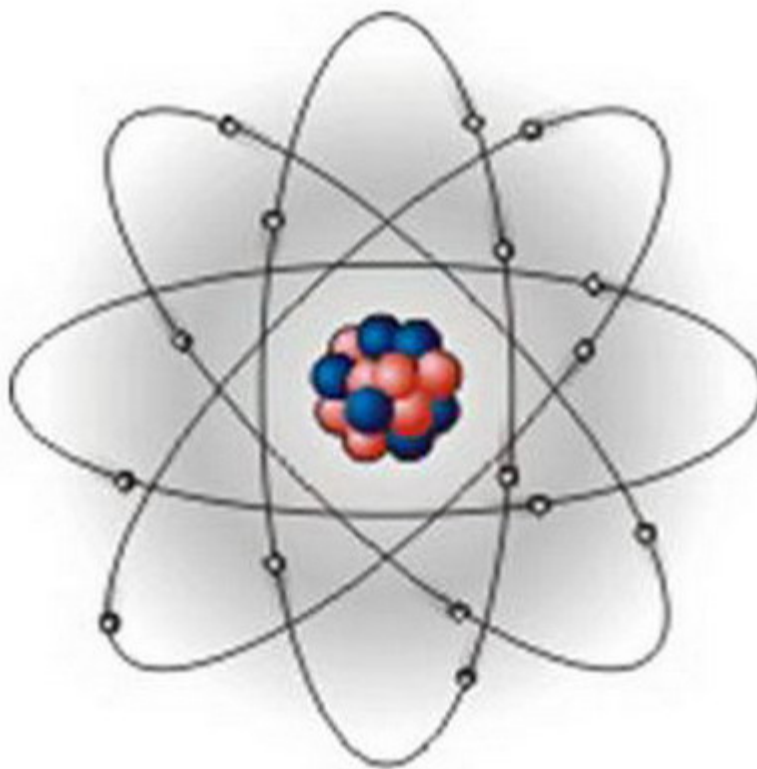
Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

3) Радиус иона сильно зависит от его заряда

Если сопоставить эти данные с орбитальными радиусами внешних электронных оболочек ионов Cr и Sn, то нетрудно сделать вывод, что *радиусы катионов с небольшим зарядом значительно превышают их орбитальные радиусы.*

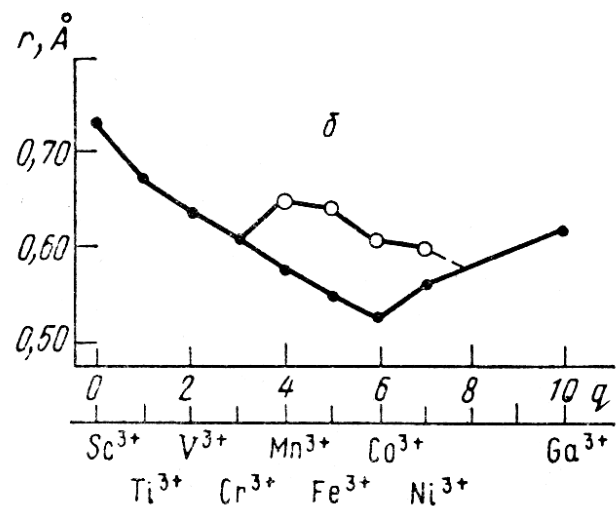
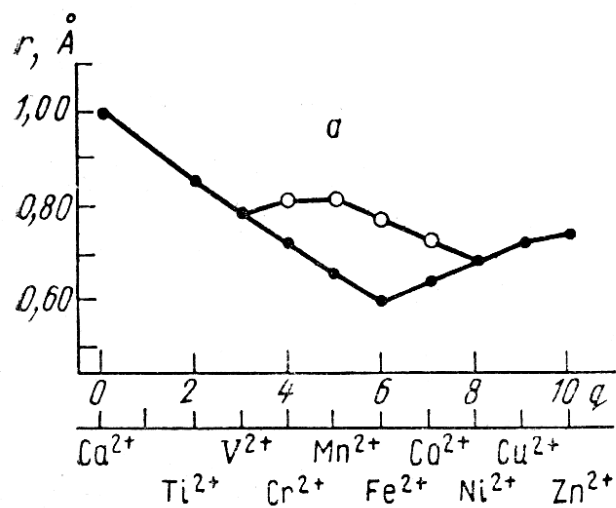
При увеличении заряда катиона значения орбитальных и ионных радиусов асимптотически сближаются.

4) СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ!



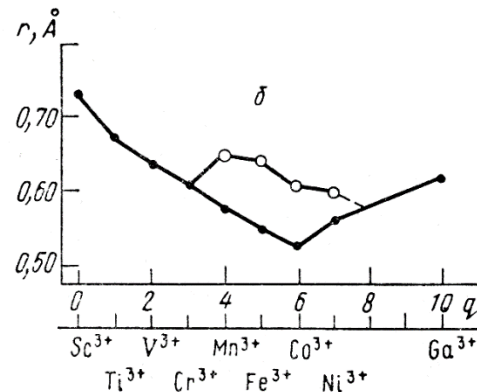
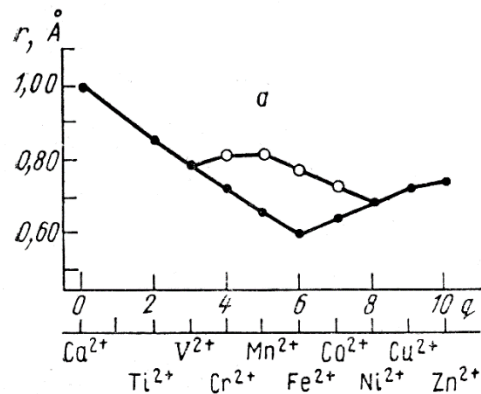
Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

- Для ионов переходных металлов указаны две серии значений ионных радиусов – в высоко- (вс) и низкоспиновом (нс) состояниях. На рис. показаны эмпирические радиусы двух- и трехвалентных $3d$ -элементов для октаэдрической координации в низкоспиновых (нижняя кривая) и высокоспиновых (верхняя кривая) состояниях.



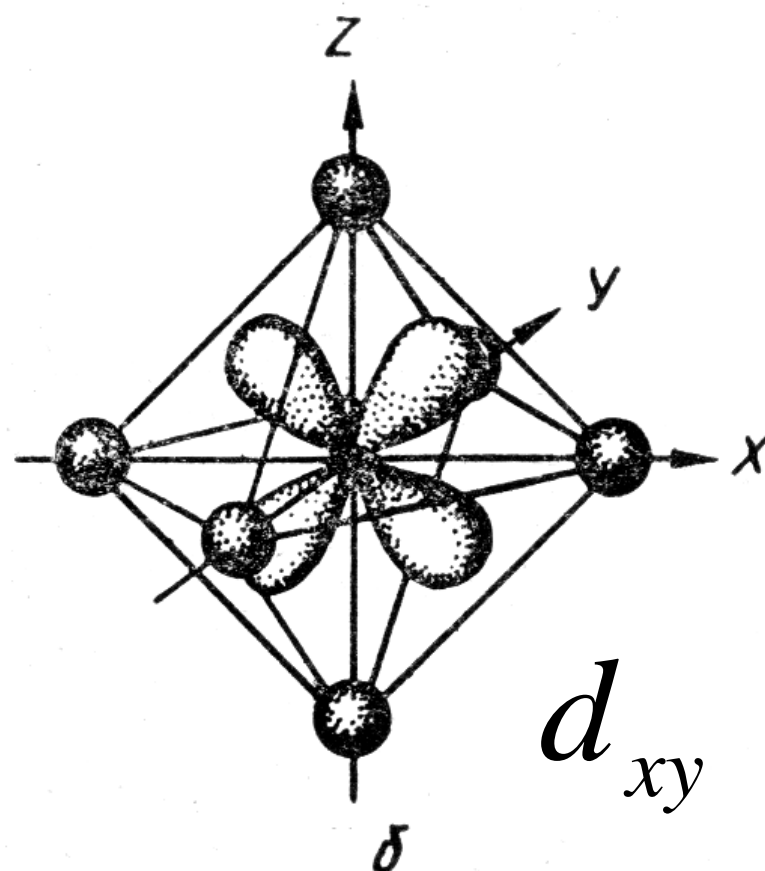
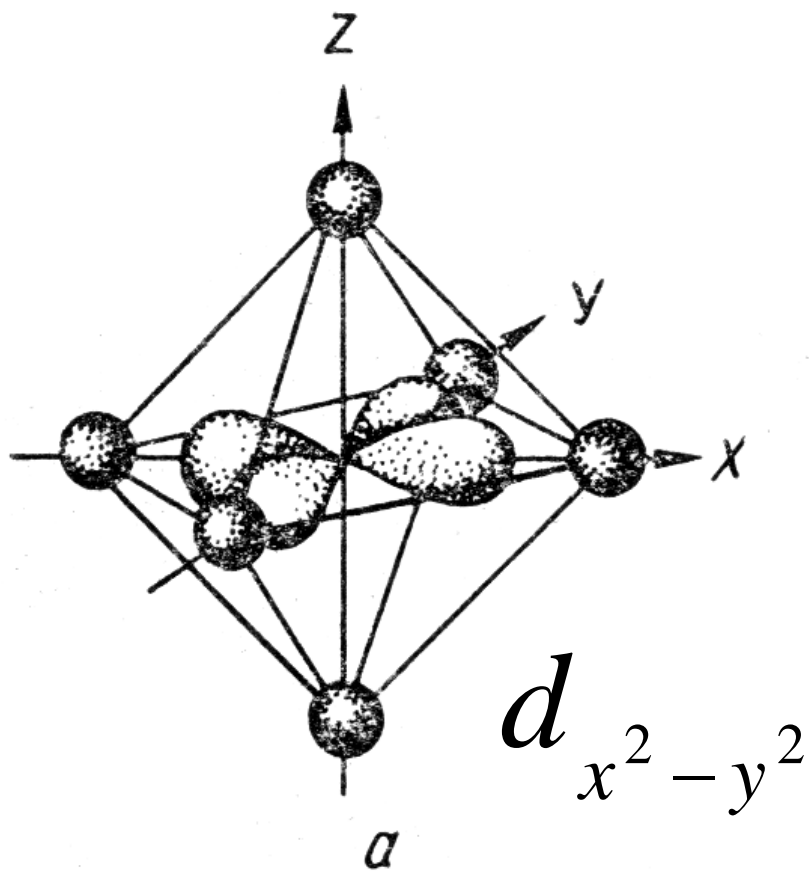
Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

- Минимумы на нижних кривых приходятся на Fe^{2+} и Co^{3+} соответственно, т. е. на ионы с шестью d -электронами, которые в низкоспиновом состоянии все размещаются на нижних орбиталях
- Максимумы на верхних кривых приходятся на Mn^{2+} и Fe^{3+} , т. е. ионы с пятью d -электронами, которые в высокоспиновом состоянии не имеют стабилизации из-за того, что их d -электроны по одному распределены и на нижних, и на верхних орбиталях.



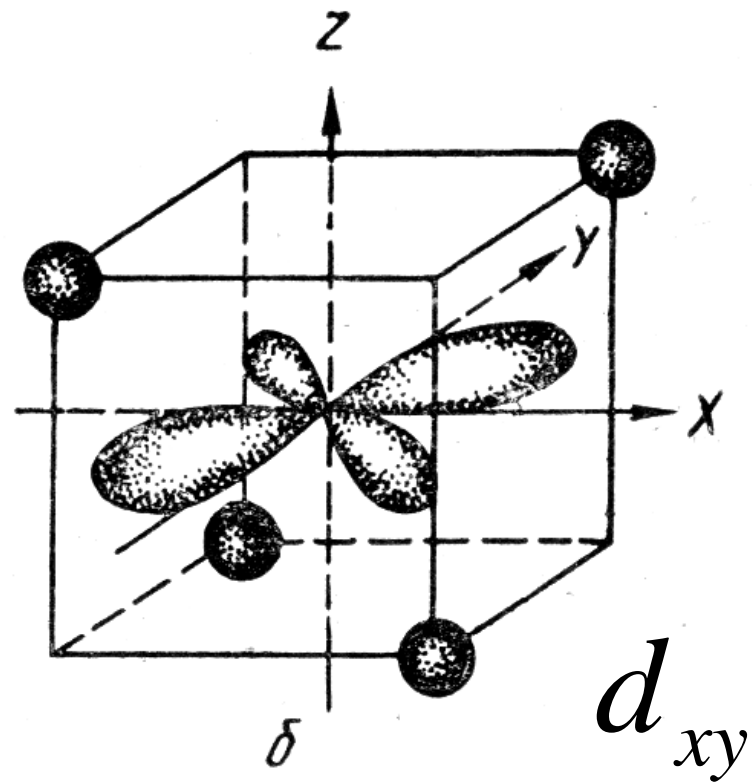
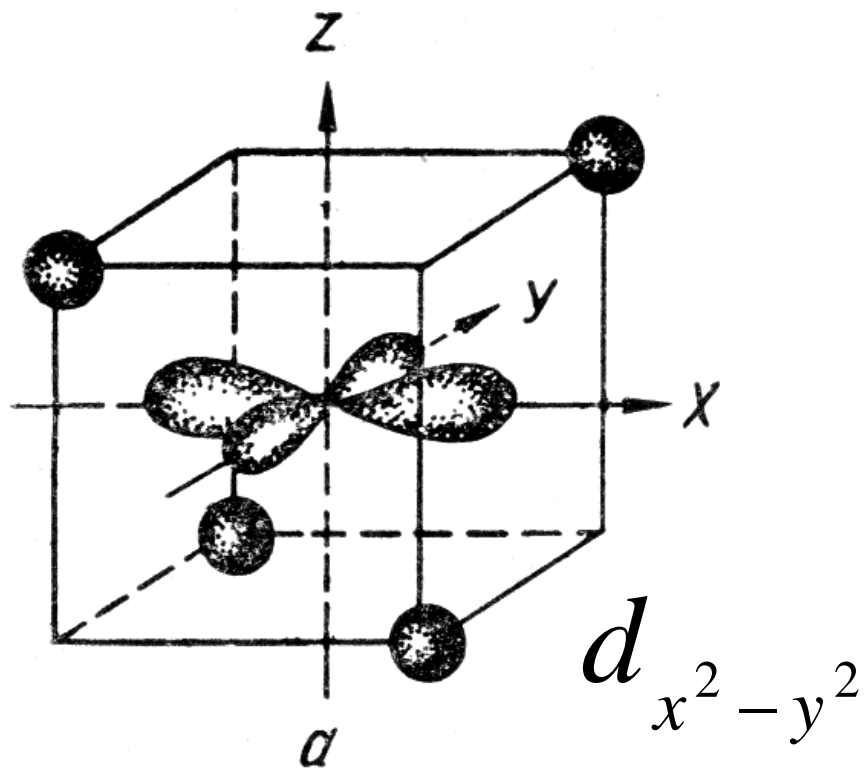
- Fe^{2+} в высокоспиновом (*пирротин FeS*) и низкоспиновом (*пирит FeS_2*) состояниях. При одинаковом КЧ=6 расстояния Fe - S различны в этих кристаллах: в пирротине 2,45, в пирите - 2,26 Å. Это указывает на значительное уменьшение размера (радиуса) переходного металла в сильном кристаллическом поле.

Ионы переходных металлов в кристаллическом поле



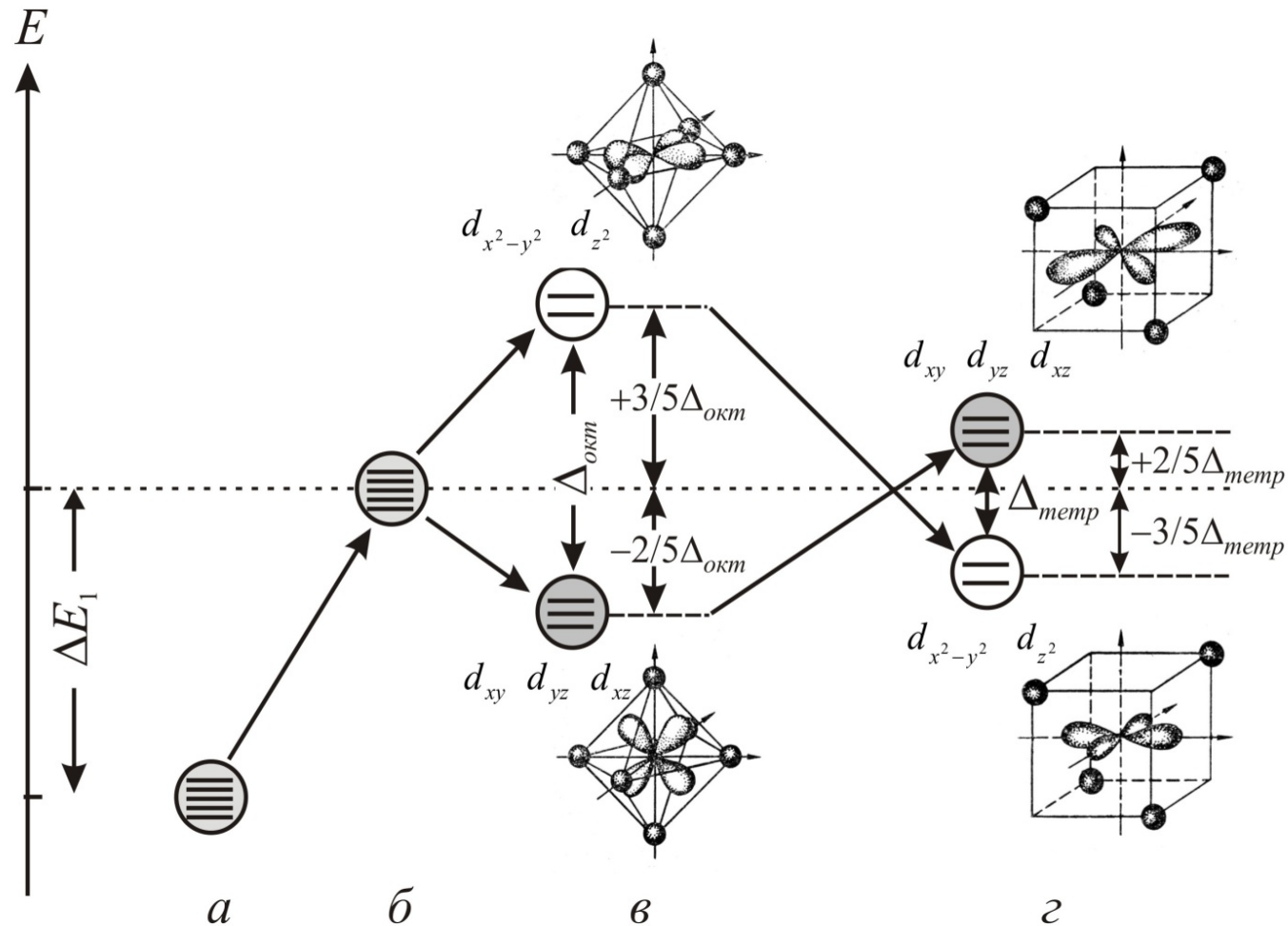
d - орбитали в октаэдрическом поле лигандов

Ионы переходных металлов в кристаллическом поле

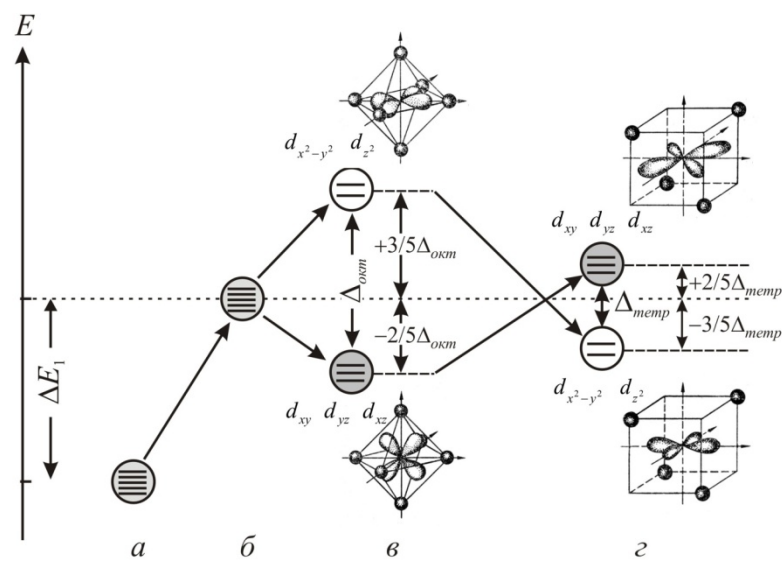


d - орбитали в тетраэдрическом поле лигандов

Ионы переходных металлов в кристаллическом поле

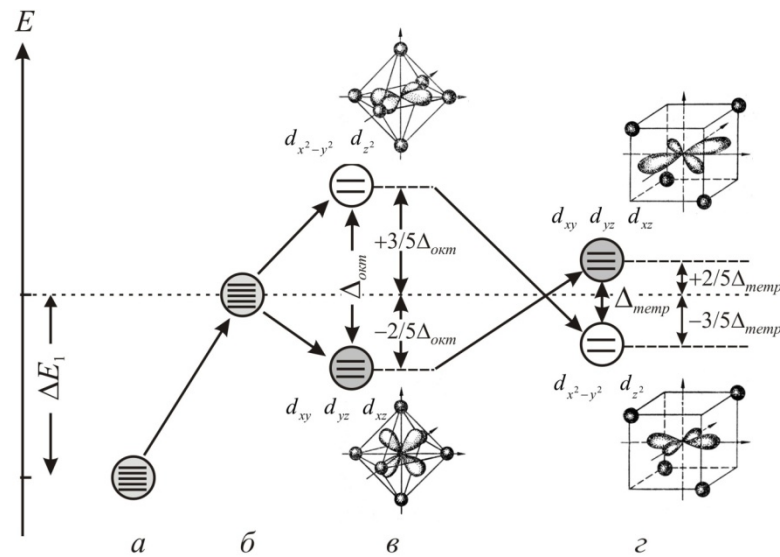


Расщепление d -уровней кристаллическим полем разной симметрии: *a* - свободный ион, *б* - ион в сферическом поле, *в* - ион в октаэдрическом поле, *г* - ион в тетраэдрическом поле.



$$\Delta = \text{const}/R^5 = 10Dq,$$

где Dq - так называемая сила кристаллического поля. В октаэдрическом поле с кубической точечной симметрией O_h одни орбитали понижают свою энергию относительно исходного уровня на $-2/5 \Delta$, а другие орбитали повышают ее на $3/5\Delta$. За исходный уровень энергии в этом случае принимается средневзвешенная энергия d -орбиталей DE_1 на рис. В тетраэдрическом окружении e -орбитали понижают свою энергию на $-3/5\Delta$, а t -орбитали повышают ее на $2/5\Delta$ (за нуль энергии и в этом случае принимается величина ΔE_1).



Таким образом, распределение по уровням d -электронов переходного металла в кристалле управляется двумя противоположными тенденциями. Отталкивание между электронами (обозначим его энергию через π) заставляет их стремиться к максимальному числу неспаренных спинов по правилу Гунда, а расщепление уровней в кристаллическом поле Δ благоприятствует преимущественному заполнению нижних уровней.

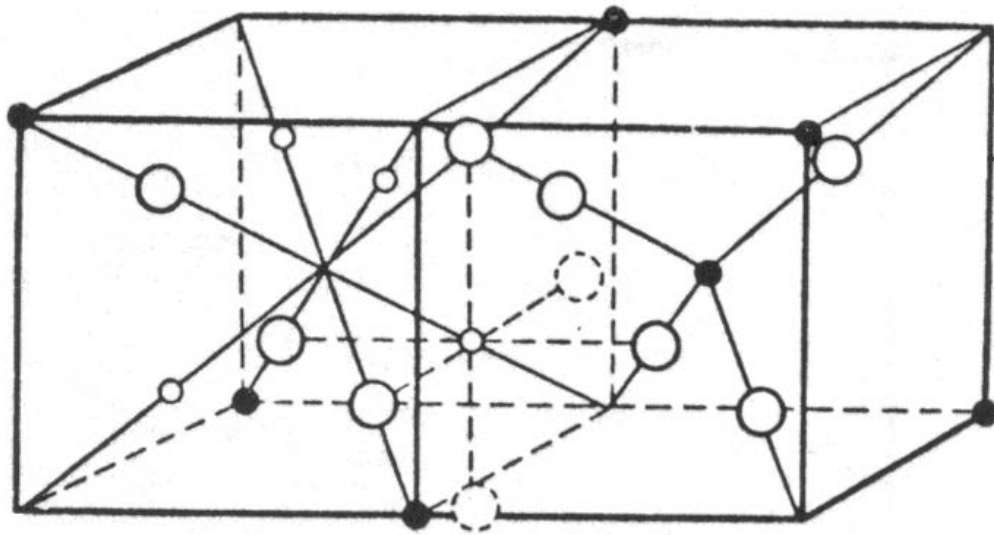
Ионы переходных металлов в кристаллическом поле

Энергия предпочтения октаэдрической координации в слабом кристаллическом поле

Число d -электронов	Ионы	ЭСКП октаэдр	ЭСКП тетраэдр	$\Delta E_{\text{окт}}$
1	(Ti ³⁺ , V ⁴⁺)	-0,4	-0,3	-0,1
2	(Ti ²⁺ , V ³⁺)	-0,8	-0,5	-0,3
3	(V ²⁺ , Cr ³⁺)	-1,2	-0,35	-0,85
4	(Cr ²⁺ , Mn ³⁺)	-0,6	-0,2	-0,4
5	(Mn ²⁺ , Fe ³⁺)	0	0	0
6	(Fe ²⁺ , Co ³⁺)	-0,4	-0,3	-0,1
7	(Co ²⁺ , Ni ³⁺)	-0,8	-0,5	-0,3
8	(Ni ²⁺)	-1,2	-0,35	-0,85
9	(Cu ²⁺)	-0,6	-0,2	-0,4
10	(Cu ⁺ , Zn ²⁺)	0	0	0

Из таблицы можно сделать вывод, что во всех случаях, кроме электронных конфигураций d^5 и d^{10} , ионы переходных металлов должны предпочтительно находиться в октаэдрической координации, так как значения $\Delta E_{\text{окт}}$ для них отрицательны.

Ионы переходных металлов в кристаллическом поле



Структура шпинели.
Крупные кружки – ионы кислорода,
мелкие темные кружки – **катионы в тетраэдрах**,
мелкие светлые – **катионы в октаэдрах**

Нормальная шпинель.



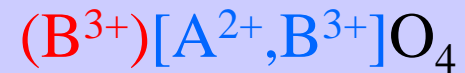
Шпинель $MgAl_2O_4$

Ганит $ZnAl_2O_4$

Хромит $(Mg,Fe)Cr_2O_4$

Франклинит $ZnFe_2O_4$

Обращенная шпинель.



Магнетит $(Fe^{3+})[Fe^{2+},Fe^{3+}]O_4$

Треворит $(Fe^{3+})[Ni^{2+},Fe^{3+}]O_4$

Действительно, Zn (d^{10}) в нормальных структурах *ганита* ZnAl_2O_4 и *франклинита* ZnFe_2O_4 проявляет свое предпочтение к тетраэдрической координации, тогда как Ni^{2+} (d^8), Cr^{3+} , V^{2+} (d^3) с наибольшими абсолютными значениями $\Delta E_{\text{окт}}$, наоборот, почти всегда занимают октаэдрические позиции. Примером могут служить нормальные структуры *хромитов* $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ и обращенная структура *треворита* $\text{Fe}(\text{Ni,Fe})\text{O}_4$.

В остальных случаях вопрос решается рассмотрением соотношения между значениями $\Delta E_{\text{окт}}$ двух- и трехвалентных катионов. Так, *обращенную* структуру магнетита можно понять, учитывая отсутствие предпочтения к октаэдрической координации у $\text{Fe}^{3+} (d^5)$ и наличие таковой у $\text{Fe}^{2+} (d^6)$.

С другой стороны, структура гаусманнита $(\text{Mn}^{\text{II}})[\text{Mn}^{\text{III}}]_2\text{O}_4$ является нормальной, поскольку $\text{Mn}^{2+} (d^5)$ не имеет предпочтения к октаэдрической координации в отличие от $\text{Mn}^{3+} (d^4)$.

Системы радиусов

- Ионные
- Ковалентные
 - Ковалентные- тетраэдрические
 - Металлические
 - Ван-дер-Ваальсовы
 - Несвязывающие
 - Кристаллические
(переменные) радиусы

Ван-дер-Ваальсовы радиусы

- Если атомы в кристалле непосредственно контактируют друг с другом, но не соединены валентными связями, а притягиваются только силами Ван-дер-Ваальса, то расстояния между ними определяются так называемыми *ван-дер-ваальсовыми радиусами* :
- Поскольку контактирующие таким образом атомы обладают обычно уже заполненными за счет других связей электронными оболочками, то такие радиусы близки к соответствующим ионным радиусам.
- В-Д-В радиусы близки к ионным радиусам (ср. O^{2-} , P^{3-} , S^{2-} , Cl^- и др.), которые характеризуют размеры заполненных электронных оболочек .
- Радиус замыкающего период инертного газа как бы задает тот уровень, к которому стремятся в-д-в радиусы .

В таблице приведены найденные Полингом в 1939 г. как округленные ионные радиусы некоторых электроотрицательных атомов, для которых характерны межатомные (межмолекулярные) Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. К ним добавлены половины межатомных расстояний в кристаллах элементов инертных газов, которые измеряют, очевидно, Ван-дер-Ваальсовы (В-д-В) радиусы последних.

Ван-дер-Ваальсовы радиусы атомов, Å

АТОМ	<i>Полинг, 1939</i>	<i>Зефиоров, Зоркий, 1989</i>	АТОМ	<i>Полинг, 1939</i>	<i>Зефиоров, Зоркий, 1989</i>
H	1,2	1,15	Ar	-	1,91
He		1,22	As	2,0	-
C	1,7	1,71	Se	2,0	-
N	1,5	1,50	Br	1,95	1,97
O	1,4	1,36	Kr	-	1,98
F	1,35	1,40	Sb	2,2	-
Ne	-	1,60	Te	2,2	-
P	1,9	-	I	2,15	2,15
S	1,85	1,84	Xe	-	2,18
Cl	1,8	1,90			

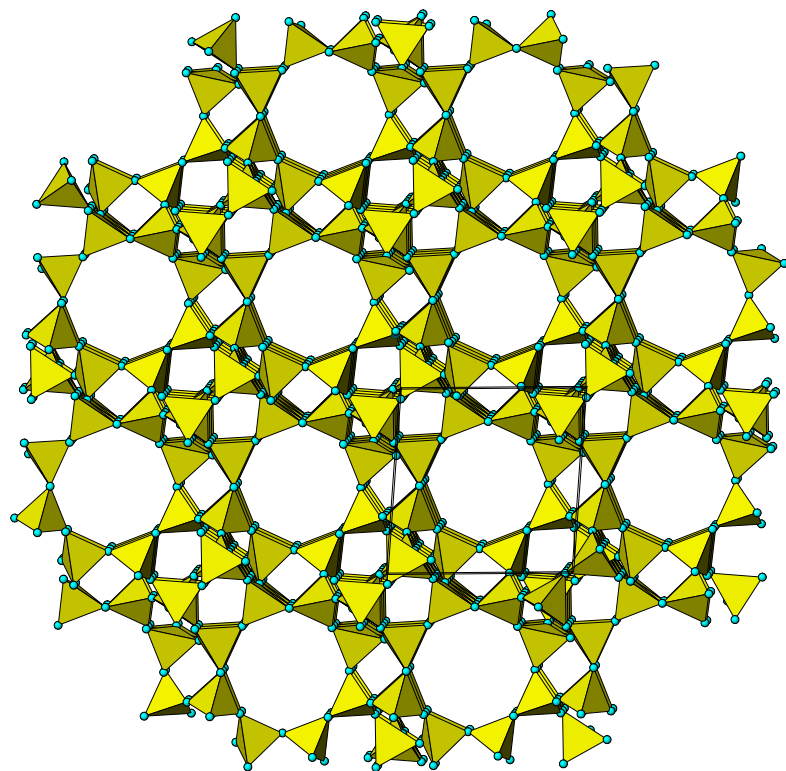
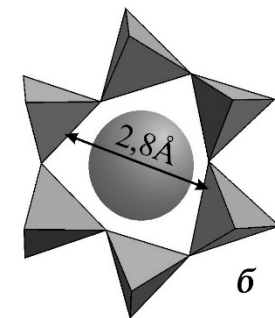
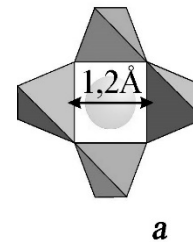
Сравнение данных таблиц В-д-в и ионных радиусов показывает, что В-д-В радиусы действительно близки к ионным радиусам (O^{2-} , P^{3-} , S^{2-} , Cl^- и др.), которые характеризуют размеры заполненных электронных оболочек.

Интересно отметить, что радиус замыкающего период инертного газа как бы задает тот уровень, к которому стремятся В-д-В радиусы, и В-д-В радиусы водорода и галогенов действительно очень близки к радиусам следующих за ними элементов нулевой группы.

Ван-дер-ваальсовы радиусы

- Системы в-д-в радиусов позволяют достаточно точно оценить размеры и форму полостей и каналов в некоторых кристаллических структурах, а также размеры и форму молекул, способных в них внедряться
- Один из наиболее распространенных и известных классов таких молекулярных сит и мембран, находящихся весьма широкое применение в практике, представляют цеолиты.
- В структурах этих минералов и их синтетических аналогов имеются более или менее обширные каналы, образованные кольцами из n сцепленных между собой кислородными вершинами SiO_4 -тетраэдров.

N	4	5	6	8	10	12
$D, \text{Å}$	1,2	2,0	2,8	4,5	6,3	8,0



Очевидно, величина D определяет размер атомов (ионов) и молекул, способных проникать в каналы структуры того или иного цеолита

Каналы различного размера в структуре природного цеолита шабазита

Радиусы атомов в несвязывающих контактах

Ионная модель строения неорганического кристалла концентрирует внимание, в первую очередь, на непосредственных контактах между собой катионов и анионов (так называемых ближайших, или первых, соседей) и, во вторую очередь, на контактах более крупных анионов друг с другом (вторых соседей).

Радиусы атомов в несвязывающих контактах

Если к тому же предполагается плотнейшая укладка анионов и размещение катионов в пустотах такой упаковки, то непосредственные контакты катионов между собой должны, казалось бы, отсутствовать. Эта полезная абстракция имеет, однако, очевидные границы применимости.

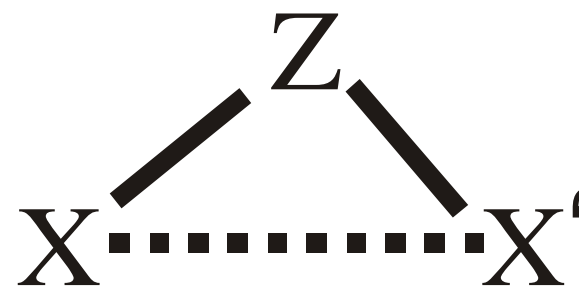
Например, Cs^+ больше по размеру, чем F^- , а Ba^{2+} - того же размера, что и O^{2-} .

Поэтому вполне допустимо считать, что в кристалле CsF плотнейшая кубическая упаковка создается катионами Cs^+ , а более мелкие анионы F^- находятся в октаэдрических пустотах такой упаковки.

Тогда вторые соседи катионов – тоже катионы - оказываются в прямом контакте друг с другом. В кристалле ВаО на равных правах можно усмотреть две плотнейшие кубические упаковки – анионную и катионную, и поскольку ионные радиусы Ba^{2+} и O^{2-} очень близки друг к другу, то если анионы O^{2-} вступают в контакт друг с другом, столь же правомочно допускать и непосредственные контакты между катионами Ba^{2+} .

Еще более очевидной становится возможность прямых *несвязывающих контактов* атомов друг с другом в неплотно упакованных структурах или отдельных их фрагментах. Поэтому имеет смысл рассмотреть закономерности, которым подчиняются такие контакты и, в первую очередь, решить вопрос, существует ли постоянство длин таких контактов и *нельзя ли выразить их с помощью некоторой специальной системы радиусов*, т.е. снова использовать простой принцип аддитивности.

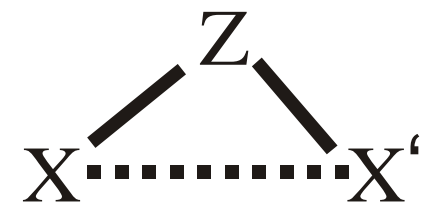
Такая идея была впервые
высказана в 1960 г. Бартеллем
при анализе геометрии
мостиков типа



Bartell L.S. (1960) On the effects of
intramolecular van der Waals forces // J.
Chem. Phys. V. 32, pp. 827–831; (1968)
Molecular geometry: bonded versus non-
bonded interactions. J. Chem. Ed., V. 45,
pp. 754-767.



Здесь Z – единственный мостиковый атом, а атомы X и X' являются соседями, но не связаны валентными взаимодействиями. Оказалось, тем не менее, что длина контактов $X\dots X'$ не зависит от типа Z и является достаточно постоянной величиной, чтобы ее было можно выразить в виде суммы «несвязывающих» радиусов, $r_{\text{НС}}$:



$$R_{(X\dots X')} = r_{\text{НС}}(X) + r_{\text{НС}}(X')$$

Ясно, что угол XZX' является функцией величины радиусов, $r_{\text{НС}}(X)$ и $r_{\text{НС}}(X')$, а также длин связей $Z-X$ и $Z-X'$

Независимо от автора этой идеи В.Л. Брэгг заметил, что в пяти различных типах цепочек $\{\text{SiO}_3^{2-}\}_\infty$, встречающихся в структурах трех пироксенов (клиноэнстатит, пижонит и диопсид) расстояние $\text{Si}\dots\text{Si}$ остается постоянным ($3,06 \text{ \AA}$) для всех трех структур. Однако дальнейшие выводы из этого факта тогда не были еще сделаны.

М.О'Кифф и В.Хайд (1978) нашли, что распределение 140 расстояний Si...Si с мостиковым атомом кислорода между ними дает небольшой разброс вокруг среднего значения 3,06 Å, что отвечает $r_{\text{НС}}(\text{Si}) = 1,53$ Å. Это значение несвязывающего радиуса атома Si объясняет приблизительное постоянство угла мостиковой связи Si-O-Si во многих силикатах и оксидах кремния, который изменяется в узком интервале от 130 до 150° с максимумом частоты встречаемости около 140°.

O'Keeffe M., Hyde B.G. (1978) On Si-O-Si configurations in silicates // *Acta Cryst.* B34, pp. 27–32; (1979) Non-bonded interactions and the crystal chemistry of tetrahedral compounds // *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* V.15, pp. 65–75.



In Russian
<http://kdu.ru/node/822>




ИНТЕРНЕТ МАГАЗИН



Неорганическая кристаллохимия. Книга 1. Фундаментальные основы и понятия: Учебное пособие

Год издания: 2018
ISBN: 978-5-91304-763-2
Страниц: 394
Издательство: КДУ

На складе

 Мне нравится Понравилось Николаю Еремину и ещё 5 людям

 Нравится  Поделиться Нравится вам и ещё 4.



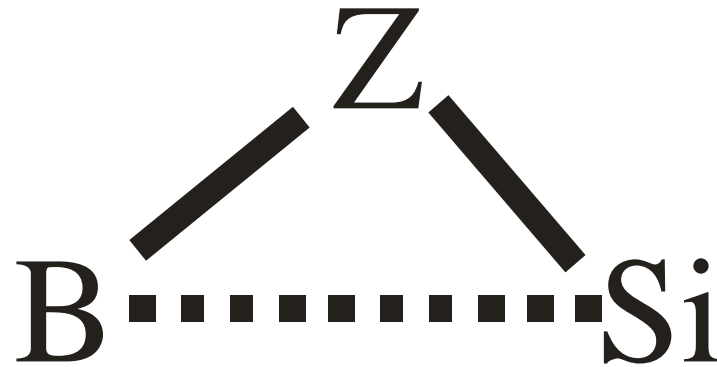
957,00 

1

В корзину

Учебник охватывает тематику лекций первой половины курса «Физическая и теоретическая кристаллохимия», читаемого авторами магистрантам специализации «кристаллография и кристаллохимия» Геологического факультета МГУ. Подробно освещен очерк истории кристаллохимии, включая самые последние достижения науки на стыке XX и XXI веков. Систематически разобраны современные способы и методы кристаллохимического описания атомного строения кристалла, многие из которых не затрагивались в предыдущих изданиях. Разобрана теория плотнейших шаровых упаковок; полиэдрический подход к представлению кристаллических структур рассмотрен как в традиционном представлении, так и в анион-центрированном аспекте. Выделен раздел, касающийся топологии кристаллической структуры. Отдельная глава посвящена непосредственно атому как объекту кристаллохимического анализа. На современном уровне рассмотрены вопросы, касающиеся энергии межатомного взаимодействия и химической связи в кристалле. Отдельная глава знакомит читателей с новыми, оригинальными вопросами, поставленными перед кристаллохимией в последние годы. Главы сопровождаются вопросами для самоконтроля, упражнениями и актуальным списком первоисточников, ознакомление с которыми позволит читателю в полном объеме усвоить предлагаемый материал.

Постоянство *несвязывающих радиусов* и их аддитивность сохраняются и в том случае, если атомы X и X' различны, как, например, в группе



Расстояние B....Si может быть представлено в виде суммы несвязывающих радиусов

$$R_{(B...Si)} = r_{\text{НС}}(\text{B}) + r_{\text{НС}}(\text{Si}).$$

Расстояние В...Si может быть представлено в виде суммы несвязывающих радиусов $R_{(B...Si)} = r_{НС}(B) + r_{НС}(Si)$. Полученная в результате анализа подобных структур система несвязывающих радиусов $r_{НС}$ ряда элементов (*О'Кифф и В.Хайд*, 1981) дана в таблице, в сравнении с типичной длиной связи в соответствующем тетраэдре R . Обратим внимание на то, что наименьшими значениями характеризуются типичные анионы (F, O, N), тогда как типичные катионы (Li, Be, Mg, Al, Si и др.) значительно крупнее их по направлениям несвязывающих контактов. **Другими словами, несвязывающие радиусы изменяются скорее подобно атомным, а не ионным радиусам.**

Несвязывающие радиусы $r_{\text{НС}}$ атомов, длины связей R (Å) и их отношения.

Атом	$r_{\text{НС}}$	R	$r_{\text{НС}}/R$
Li	1,50	1,97	0,76
Be	1,35	1,65	0,82
B	1,26	1,49	0,85
C	1,25	1,28	0,98
N	1,14	1,22	0,94
O	1,12		
Na	1,68	2,37	0,71
Mg	1,66	1,95	0,85
Al	1,62	1,77	0,92
Si	1,53	1,64	0,93
P	1,46	1,55	0,94
S	1,45	1,50	0,97
Zn	1,65	1,98	0,83
Ga	1,63	1,85	0,88
Ge	1,58	1,77	0,89
As	1,54	1,71	0,90

По величине эти радиусы для типичных металлов близки к атомным радиусам, а для неметаллов приближаются к ионным радиусам, но остаются заметно меньше них.

Сравнение значений $r_{\text{НС}}(X)$ с соответствующими значениями $r_{\text{К}}$ и $r_{\text{В}}$ показывает, что величины несвязывающих радиусов находятся **посередине** между величинами ковалентных и ван-дер-ваальсовых (ионных) радиусов.

Например, $r_{\text{НС}}(\text{O})$ равен $1,12 \text{ \AA}$, что меньше, чем величины $r_{\text{В}}(\text{O})$ и $r_{\text{И}}(\text{O})$, составляющие $1,3-1,4 \text{ \AA}$, но значительно больше, чем $r_{\text{К}}(\text{O}) = 0,6 \text{ \AA}$.

Для углерода $r_{\text{К}}(\text{C}) = 0,72 \text{ \AA}$, $r_{\text{В}}(\text{C}) = 1,71 \text{ \AA}$, а $r_{\text{НС}}(\text{C}) = 1,25 \text{ \AA}$.

Это означает, что контакты, длина которых отвечает сумме несвязывающих радиусов, являются, без сомнения, **отталкивающими**.

Если вторые соседи сближаются на расстояние, заметно меньшее, чем сумма их несвязывающих радиусов, то в структуре должны возникнуть дестабилизирующие напряжения.

Так, сравнение двух часто встречающихся конфигураций из SiO_4 - тетраэдров-колец - из трех (Si_3O_9) и четырех (Si_4O_{12}) тетраэдров - показывает, что вторая конфигурация должна быть более благоприятной.

Действительно, Si...Si расстояния в случае четверных колец из правильных тетраэдров с длиной связи Si-O равной 1,60 Å, составляют от 3,00 до 3,15 Å (в зависимости от поворотов тетраэдров друг относительно друга), что близко к $2r_{\text{НС}}(\text{Si}) = 3,06 \text{ Å}$, а в случае тройного кольца они существенно меньше (2,90 Å) и соответственно меньше величина мостикового угла.

Это приводит к тому, что, во-первых, четверные (двухэтажные четверные Si_8O_{20}) кольца, и кольца большей размерности встречаются чаще тройных,

А во-вторых, в тех случаях, когда существуют тройные кольца, **они сопровождаются аномально длинными расстояниями Si-O** (растянутыми под действием отталкивания вторых соседей) в изогнутых мостиках Si-O-Si.

Например, в структуре бенитоита $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ мостиковая связь $\text{Si-O} = 1,65 \text{ \AA}$, что примерно на $0,02-0,03 \text{ \AA}$ больше среднего расстояния.

Примечательно, что в структурах ближайших аналогов силикатов – германатов – **тройные кольца встречаются чаще**, что отвечает меньшему значению $r_{\text{НС}}(\text{Ge})/R(\text{Ge-O}) = 0,89$ по сравнению с $r_{\text{НС}}(\text{Si})/R(\text{Si-O}) = 0,93$ и относительному уменьшению угла мостиковых связей.

Приведенные выше примеры показывают, что концепция несвязывающих радиусов, в сочетании с более широко распространенными системами радиусов (ковалентных, ионных, ван-дер-ваальсовых и др.) *может оказаться очень полезной при кристаллохимическом анализе массива структурных данных.* Как и в других случаях, правильное использование этой концепции требует осторожности и знания границ ее применимости.