

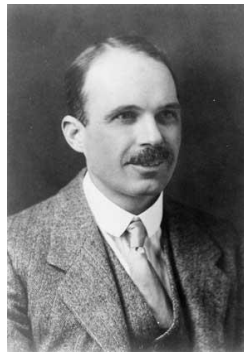
АТОМ, КАК ОБЪЕКТ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*«Когда мы говорим об атомах, язык можно использовать лишь поэтический»
(Нильс Бор)*

РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМОВ И ИОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Атомные, металлические и ковалентные радиусы

После открытия М. Лауэ (1912) в течение ряда последующих лет были подвергнуты рентгеноструктурному анализу десятки кристаллов, в основном минералов и металлов. Располагая примерно сотней значений межатомных расстояний, В.Л. Брэгг смог уже в 1920 году определить размеры индивидуальных атомов в кристалле. Способ определения радиусов атомов в простых веществах, например в металлах, был 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 FeS_2 ($r_s = 2,05/2 = 1,02 \text{ \AA}$). Затем можно было вычислить «по цепочке» и радиусы других атомов (Zn из ZnS , O из ZnO и т. п.).



Атомные, металлические и ковалентные радиусы

Всего Брэгг определил таким путем размеры около 40 атомов, что дало основание для ряда сопоставлений. Так, оказалось, что в системе Брэгга размеры электроотрицательных атомов ($r_P = 0,67 \text{ \AA}$; $r_O = 0,65 \text{ \AA}$; $r_{Cl} = 1,05 \text{ \AA}$; $r_S = 1,02 \text{ \AA}$) значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов ($r_{Na} = 1,77 \text{ \AA}$; $r_{Mg} = 1,42 \text{ \AA}$; $r_{Sr} = 1,95 \text{ \AA}$ и т.д.). Это вступало в противоречие с представлениями ионной модели Косселя, согласно которой электроны отрываются от катиона и переносятся к аниону, делая его крупнее. Действительно, в кристалле Na^+F^- , состоящем из двух неоноподобных ионов, ион Na^+ с зарядом ядра +11 должен быть очевидно меньше иона F^- с зарядом ядра +9. Поэтому от использования системы радиусов Брэгга как универсальной пришлось на несколько десятилетий отказаться.

Атомные, металлические и ковалентные радиусы

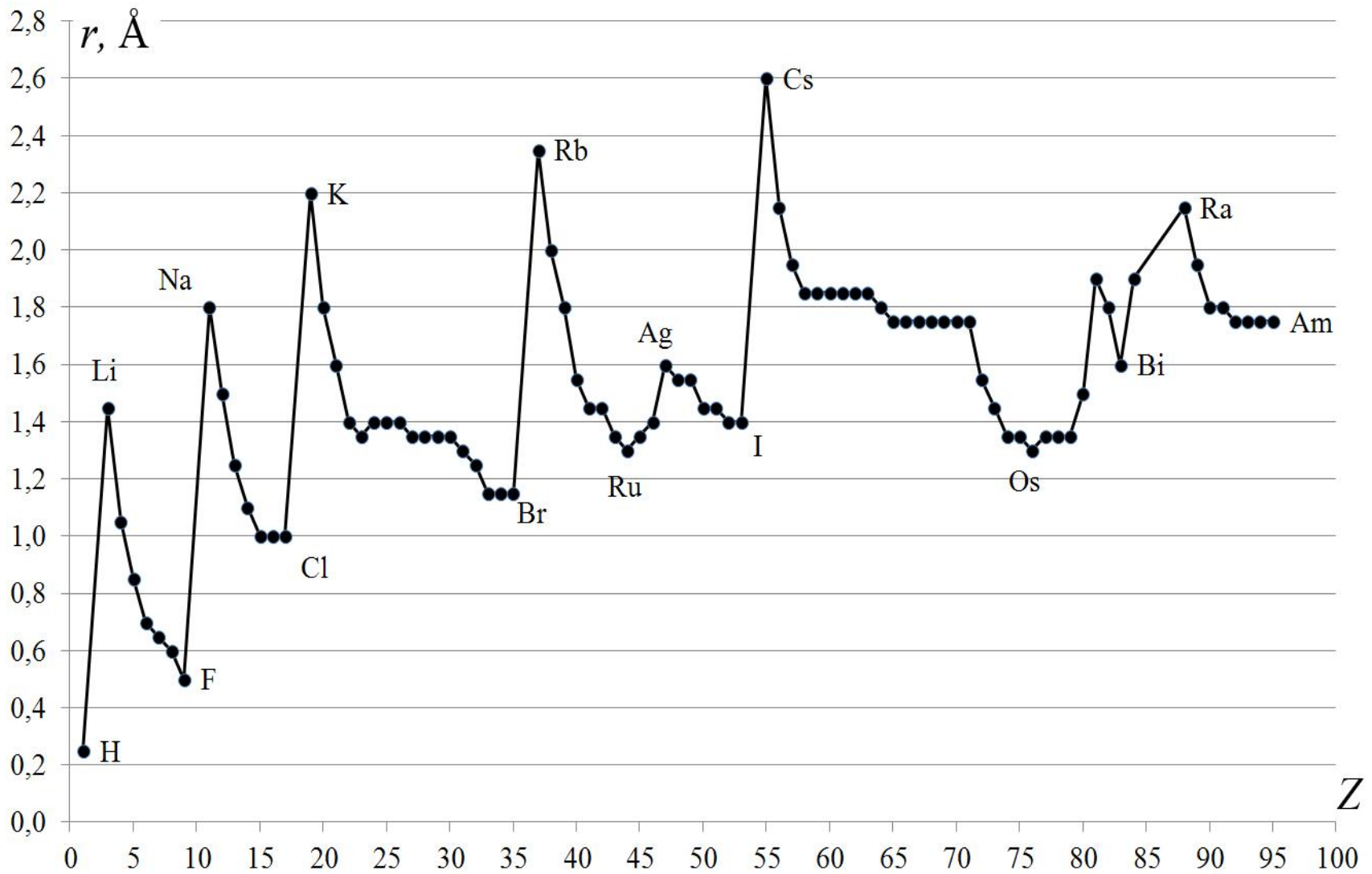
К этой идее обратились спустя много лет (Слейтер, 1964), когда стало ясно, что механизм образования химической связи един и во всех случаях отвечает *принципу максимального перекрывания* электронных плотностей валентных оболочек. Значит, можно ожидать, что *атомные радиусы Слейтера* должны быть близки к орбитальным радиусам атомов r_0 , которые как раз и измеряют расстояние от ядра до максимума электронной плотности валентной оболочки. Действительно, брэгговский радиус атома Na $1,77\text{\AA}$ очень близок к его орбитальному радиусу ($1,79\text{\AA}$), радиус Al $1,35\text{\AA}$ немного меньше орбитального ($1,42\text{\AA}$), а радиус S ($1,02\text{\AA}$) несколько больше орбитального ($0,85\text{\AA}$) и близок к среднему радиусу ($1,09\text{\AA}$)

Атомные, металлические и ковалентные радиусы

Используя результаты теоретических вычислений r_0 , которые были закончены к 1964 г. а также межатомные расстояния, измеренные приблизительно для 1200 кристаллов самых различных типов, Слейтер построил свою систему атомных радиусов. Они оказались весьма близкими к более ранним радиусам Брэгга (разница составляет обычно не более 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.

Атомные, металлические и ковалентные радиусы



Периодические зависимости атомных радиусов Слейтера

№	Элемент	$R_A, \text{Å}$	№	Элемент	$R_A, \text{Å}$	№	Элемент	$R_A, \text{Å}$
1	H	0,25	33	As	1,15	64	Gd	1,80
3	Li	1,45	34	Se	1,15	65	Tb	1,75
4	Be	1,05	35	Br	1,15	66	Dy	1,75
5	B	0,85	37	Rb	2,35	67	Ho	1,75
6	C	0,70	38	Sr	2,00	68	Er	1,75
7	N	0,65	39	Y	1,80	69	Tm	1,75
8	O	0,60	40	Zr	1,55	70	Yb	1,75
9	F	0,50	41	Nb	1,45	71	Lu	1,75
11	Na	1,80	42	Mo	1,45	72	Hf	1,55
12	Mg	1,50	43	Tc	1,35	73	Ta	1,45
13	Al	1,25	44	Ru	1,30	74	W	1,35
14	Si	1,10	45	Rh	1,35	75	Re	1,35
15	P	1,00	46	Pd	1,40	76	Os	1,30
16	S	1,00	47	Ag	1,60	77	Ir	1,35
17	Cl	1,00	48	Cd	1,55	78	Pt	1,35
19	K	2,20	49	In	1,55	79	Au	1,35
20	Ca	1,80	50	Sn	1,45	80	Hg	1,50
21	Sc	1,60	51	Sb	1,45	81	Tl	1,90
22	Ti	1,40	52	Te	1,40	82	Pb	1,80

№	Элемент	$R_A, \text{Å}$	№	Элемент	$R_A, \text{Å}$	№	Элемент	$R_A, \text{Å}$
23	V	1,35	53	I	1,40	83	Bi	1,60
24	Cr	1,40	55	Cs	2,60	84	Po	1,90
25	Mn	1,40	56	Ba	2,15	88	Ra	2,15
26	Fe	1,40	57	La	1,95	89	As	1,95
27	Co	1,35	58	Ce	1,85	90	Th	1,80
28	Ni	1,35	59	Pr	1,85	91	Pa	1,80
29	Cu	1,35	60	Nd	1,85	92	U	1,75
30	Zn	1,35	61	Pm	1,85	93	Np	1,75
31	Ga	1,30	62	Sm	1,85	94	Pu	1,75
32	Ge	1,25	63	Eu	1,85	95	Am	1,75

Среднее отклонение межатомных расстояний, рассчитанных с использованием радиусов из табл, от экспериментальных, составляет для кристаллов самого различного типа $\pm 0,12 \text{ \AA}$. Значит, точность этой системы не очень высока и принцип аддитивности радиусов имеет свои естественные ограничения.

Можно добиться более высокой точности, если применить принцип аддитивности к более узкой группе соединений и построить систему радиусов только для нее. Так были получены системы *ковалентных* (Хаггинс, 1926) радиусов, в частном случае, *тетраэдрических* радиусов для существенно ковалентных веществ со структурой типа алмаз - сфалерит - халькопирит (Полинг и Хаггинс, 1934) и другие системы. Многие из них имеют сейчас только историческое значение, и мы не будем останавливаться на их выводе подробно.

Покажем, что должно существовать небольшое различие между ковалентными r_K и *металлическими* r_M радиусами.

Так, для Sn находим ковалентный радиус как половину межатомного расстояния Sn-Sn в сером олове α -Sn: $r_K = 2,80/2 = 1,40 \text{ \AA}$. Таков же тетраэдрический радиус Sn, так как серое олово имеет структуру алмаза.

Однако минимальное значение металлического радиуса Sn определяется как половина кратчайшего межатомного расстояния в белом олове β -Sn: $r_M = 3,03/2 = 1,51 \text{ \AA}$.

В таблице атомных радиусов в качестве атомного радиуса r_a олова фигурирует промежуточное значение $1,45 \text{ \AA}$,

а в таблице с металлическими радиусами – среднее расстояние Sn-Sn в первой координационной сфере для β -Sn (КЧ=10).

Для меди Cu нетрудно найти значение металлического радиуса из межатомного расстояния в металле со структурой кубической плотнейшей упаковки: $r_M = 2,56/2 = 1,28 \text{ \AA}$.

Тетраэдрический ковалентный радиус меди можно определить из межатомных расстояний в кристаллах со структурой типа сфалерита CuCl, CuBr, CuI; он оказывается равным $1,35 \text{ \AA}$. Это же значение приводится в системе r_A Слейтера

Металлические r_M (КЧ=12) и орбитальные r_O радиусы (Å) и их отношение r_M/r_O для типичных металлов

Элемент	r_M	r_O	r_M/r_O	Элемент	r_M	r_O	r_M/r_O
Li	1,56	1,64	0,95	Nb	1,47	1,75	0,84
Be	1,13	1,09	1,04	Mo	1,40	1,682	0,83
Na	1,91	1,79	1,06	Ru	1,34	1,57	0,85
Mg	1,60	1,37	1,17	Rh	1,35	1,52	0,89
Al	1,43	1,42	1,00	Ag	1,44	1,44	1,00
K	2,37	2,29	1,03	In	1,66	1,56	1,06
Ca	1,98	1,83	1,08	Sn	1,65	1,37	1,20
Sc	1,64	1,71	0,96	Cs	2,73	2,72	1,00
Ti	1,46	1,61	0,91	Ba	2,24	2,27	0,99
V	1,35	1,53	0,88	La	1,87	2,10	0,89
Cr	1,29	1,60	0,81	Lu	1,74	1,71	1,02
Mn	1,31	1,40	0,94	Hf	1,58	1,61	0,98
Fe	1,28	1,35	0,95	Ta	1,47	1,54	0,95
Co	1,25	1,30	0,96	W	1,41	1,48	0,95
Ni	1,25	1,26	1,00	Re	1,37	1,42	0,96
Cu	1,28	1,34	0,96	Os	1,35	1,37	0,99
Zn	1,38	1,48	0,96	Ir	1,36	1,33	1,02
Ga	1,44	1,37	1,04	Pt	1,39	1,34	1,04
Rb	2,54	2,45	1,04	Au	1,44	1,30	1,11
Sr	2,15	2,01	1,07	Hg	1,56	1,22	1,28
Y	1,80	1,85	0,97	Tl	1,72	1,56	1,10
Zr	1,60	1,74	0,92	Pb	1,75	1,45	1,25

В таблице даны металлические радиусы r_M наиболее типичных металлов для структур, построенных как плотнейшие и плотные упаковки (КЧ=12), в сравнении с орбитальными радиусами r_O внешних электронных оболочек. Среднее отношение r_M/r_O составляет 0,98, т.е. очень близко к единице. Это означает, что в металлах существует весьма эффективное наложение максимумов электронных плотностей соседних атомов, в полном соответствии с принципом максимального перекрывания. **Для переходных металлов** среднее отношение r_M/r_O несколько меньше единицы (0,93), что еще раз указывает на участие в металлической связи «внутренних» *nd*-оболочек. Обратное положение, а именно $r_M/r_O > 1$, наблюдается для **тех *sp*-элементов** (Ga, In, Tl, Sn, Hg, Pb), которые могут проявлять более низкую, чем групповая, валентность, т.е. не использовать в связях все свои валентные электроны.

Ковалентные радиусы могут быть получены в принципе тем же путем, что и металлические, т.е. делением пополам межатомного расстояния между одинаковыми атомами в тех кристаллах, в которых атомы связаны друг с другом ординарной σ -связью. Система ковалентных радиусов *Полинга* (1960) с некоторыми более современными уточнениями и поправками (*Бриз и О'Кифф*, 1991) дана в табл. в сравнении с орбитальными r_0 и средними $\langle r \rangle$ радиусами типичных неметаллических атомов

Ковалентные r_K , орбитальные r_O и средние $\langle r \rangle$ радиусы (Å) для
неметаллических атомов

Элемент	r_K	r_O	r_K/r_O	$\langle r \rangle$	$r_K/\langle r \rangle$
H	0,37	0,52	0,71	0,79	0,47
B	0,78	0,84	0,93	1,17	0,84
C	0,77	0,64	1,20	0,92	0,84
N	0,70	0,52	1,42	0,76	0,92
O	0,66	0,44	1,50	0,65	1,02
F	0,64	0,38	1,68	0,57	1,12
Si	1,17	1,15	1,02	1,47	0,80
P	1,09	0,98	1,11	1,25	0,87
S	1,03	0,85	1,21	1,09	0,94
Cl	1,00	0,76	1,31	0,97	1,03
Ge	1,23	1,19	1,03	1,53	0,80
As	1,21	1,05	1,15	1,35	0,90
Se	1,18	0,96	1,23	1,21	0,98
Br	1,14	0,89	1,28	1,11	1,03
Sb	1,41	1,24	1,14	1,53	0,92
Te	1,42	1,15	1,23	1,40	1,01
I	1,33	1,07	1,24	1,30	1,02

Анализ данных показывает, что только для водорода и металлоидных элементов третьей группы (бор, алюминий) ковалентные радиусы меньше орбитальных, что свидетельствует о сильном перекрывании валентных оболочек в кристаллах металлоидов.

Во всех остальных случаях, т.е. для типичных неметаллов, они заметно больше орбитальных радиусов, причем в каждом периоде отношение r_K/r_O растет с ростом числа валентных электронов.

Таким образом, можно думать, что эффективное перекрывание в таких случаях достигается уже при наложении электронных плотностей соседей в области их средних радиусов $\langle r \rangle$.

Действительно, для наиболее электроотрицательных элементов 6-ой и 7-ой групп Периодической Системы (O, F, S, Cl, Se, Br, Te, I) отношение $r_K/\langle r \rangle$ весьма близко к единице (последний столбец табл.).

Такое отличие поведения ковалентных радиусов неметаллов от радиусов металлических элементов, для которых $r_M/r_O \approx 1$, можно понять, если учесть, что средняя электронная плотность в валентных оболочках первых намного превышает среднюю электронную плотность в валентных оболочках вторых (слева направо вдоль каждого периода от типичного металла к типичному неметаллу уменьшается размер, но увеличивается число электронов во внешней оболочке).

Отметим влияние кратности химической связи на ковалентные радиусы: так, зависимость ковалентного радиуса атома r_K от кратности (порядка) связи n может быть представлена эмпирическим уравнением Полинга:

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

b – эмпирическая постоянная, равная 0,31 Å.

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

$$2r_{\text{К}}(n) = 2r_1 - b \ln(n)$$

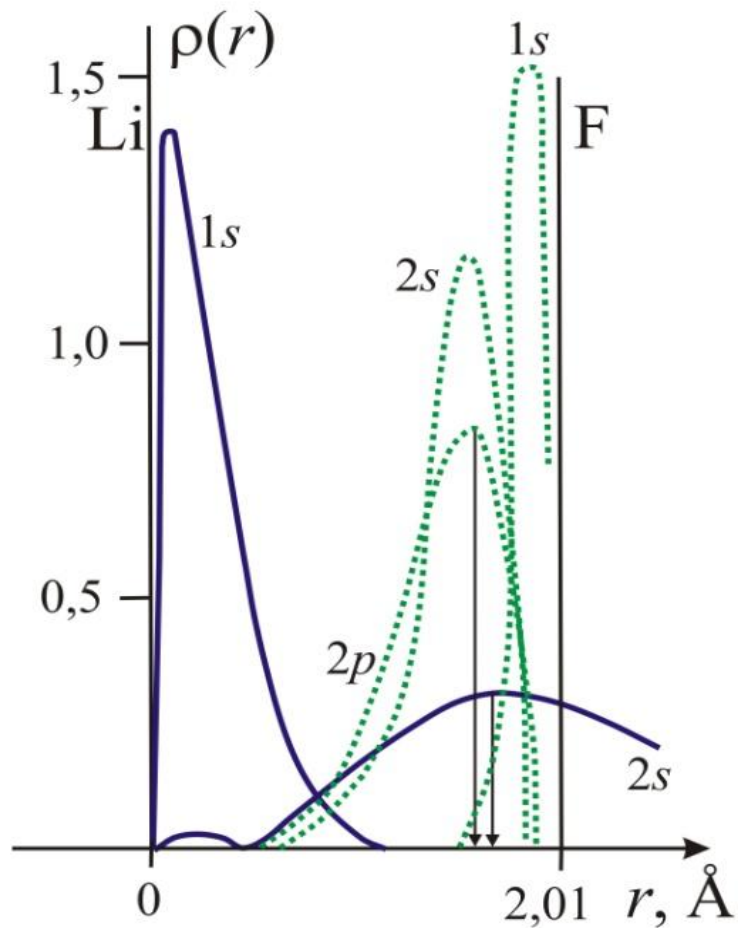
	C	N	O	Si	P	S
1	0,77	0,72	0,66	1,17	1,09	1,04
2	0,66	0,61	0,55	1,06	0,98	0,93
3	0,60	0,55	0,49	1,00	0,92	0,87

СЧИТАЕМ РАССТОЯНИЕ В ГРАФИТЕ!

$$2r_{\text{к}}(n) = 2r_1 - b \ln(n)$$

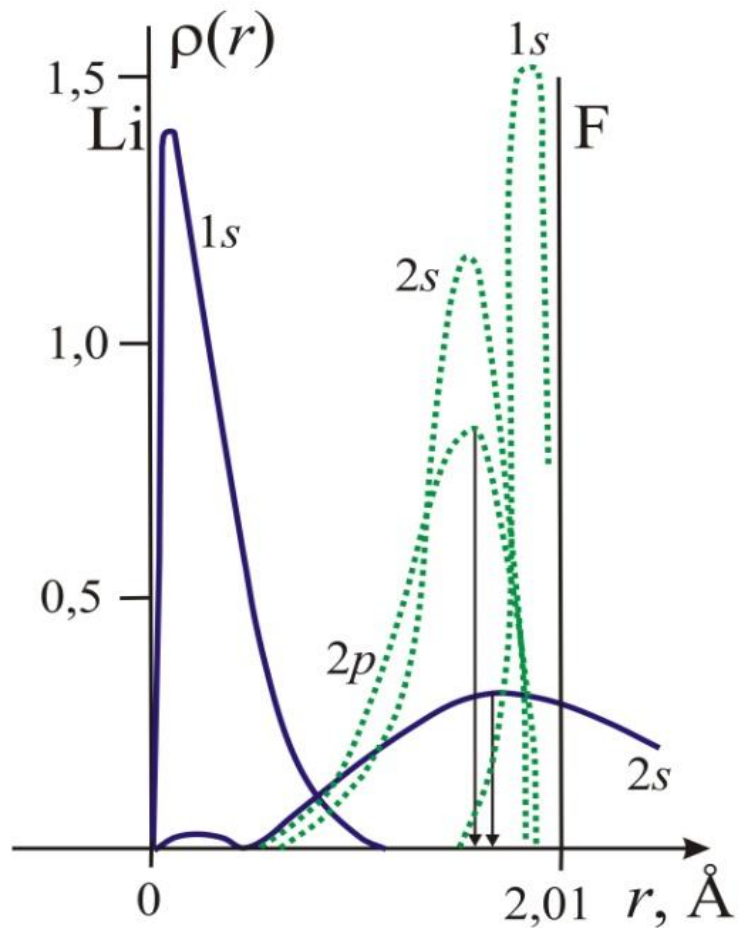
Экспериментальное значение
радиуса атома углерода в
графитовом слое составляет 0,71
Å в хорошем согласии с
рассчитанной величиной.

Ионные радиусы



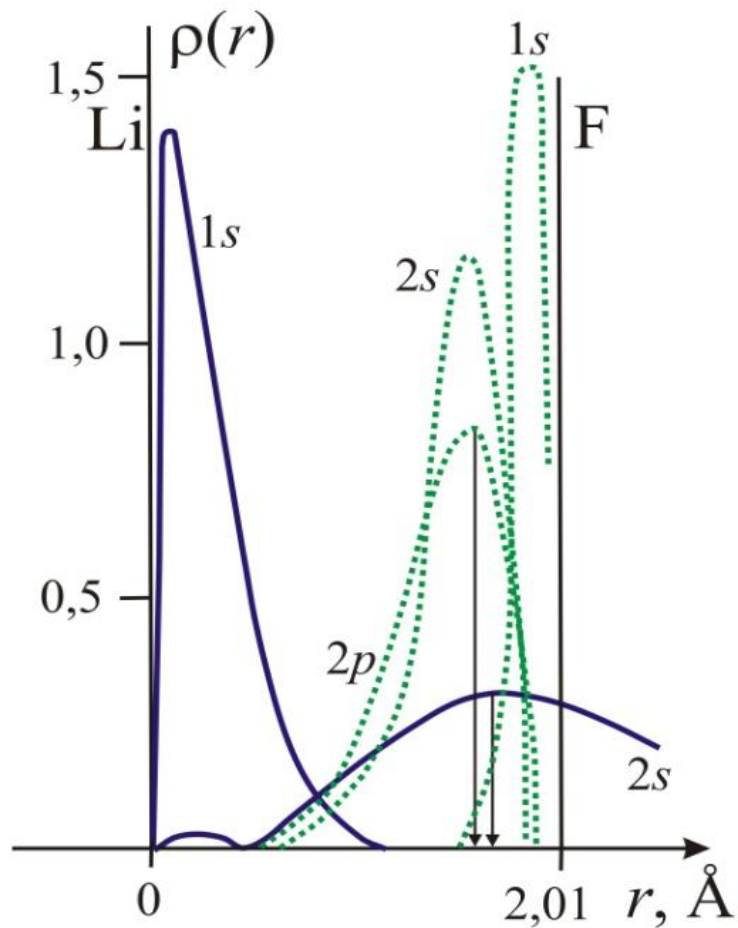
Обратим внимание на то, что валентный $2s$ -электрон Li расположен на столь диффузной орбитали, что при наложении электронных плотностей Li и F, отстоящих на длину связи, он оказывается целиком в области валентной оболочки последнего.

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.

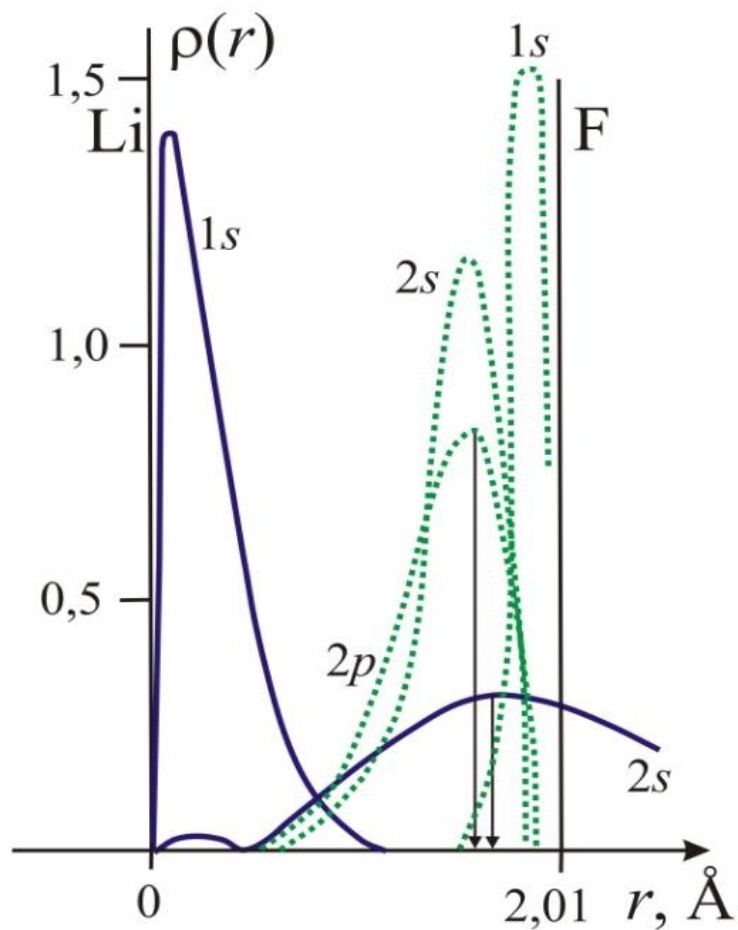
Наложение электронных плотностей атомов лития и фтора. Вертикальными линиями показаны положения максимумов валентных оболочек атомов.



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 Li^+-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^- .

Итак, распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах несомненно иное, чем в ковалентных или металлических, а именно, оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по линии связи. **Логично считать этот минимум областью контакта между отдельными ионами и попытаться определить их радиусы как расстояния от ядра до указанного минимума**

Обычным результатом рентгеноструктурного анализа являются координаты атомов в кристалле, т. е. данные о межатомных расстояниях, которые следует, затем каким-то способом разделить на доли отдельных ионов.

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.



Альфред Ланде

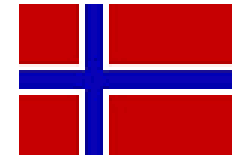


(1888-1976) немецкий физик, работавший в области квантовой теории и спектроскопии.

1920

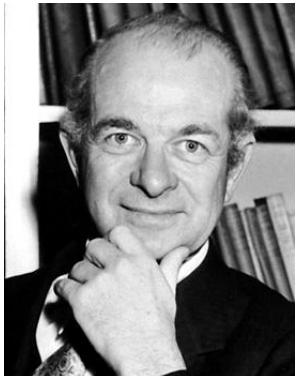


В.М.Гольдшмидт



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

1926



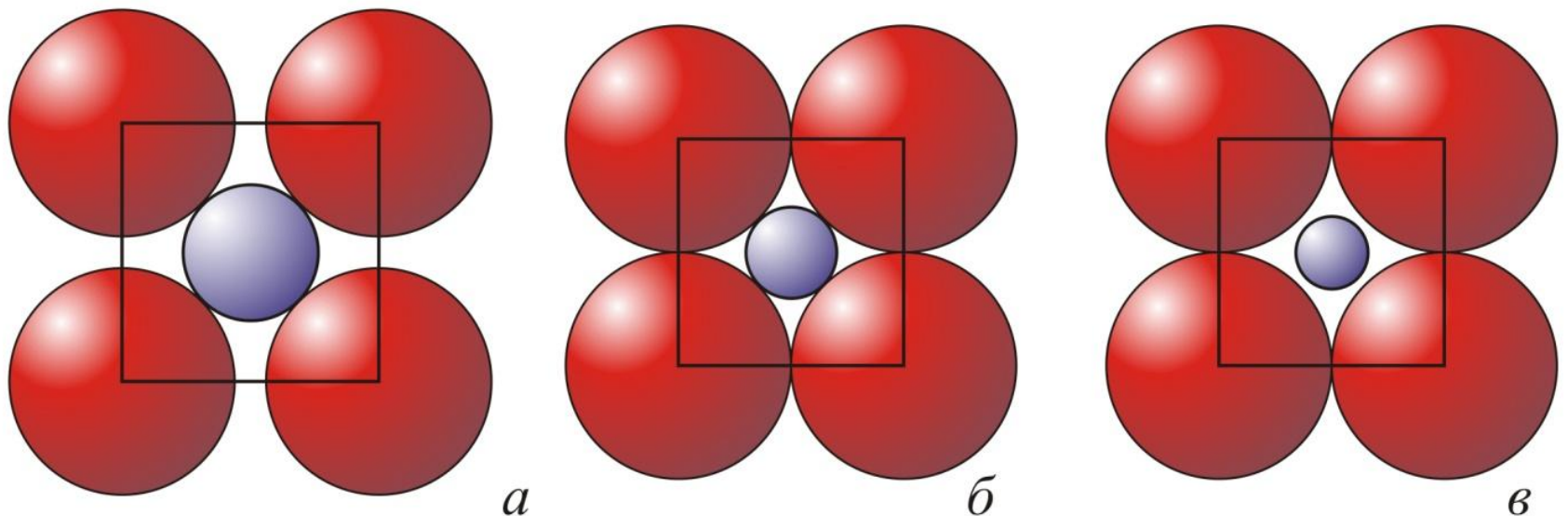
Л.К. Полинг



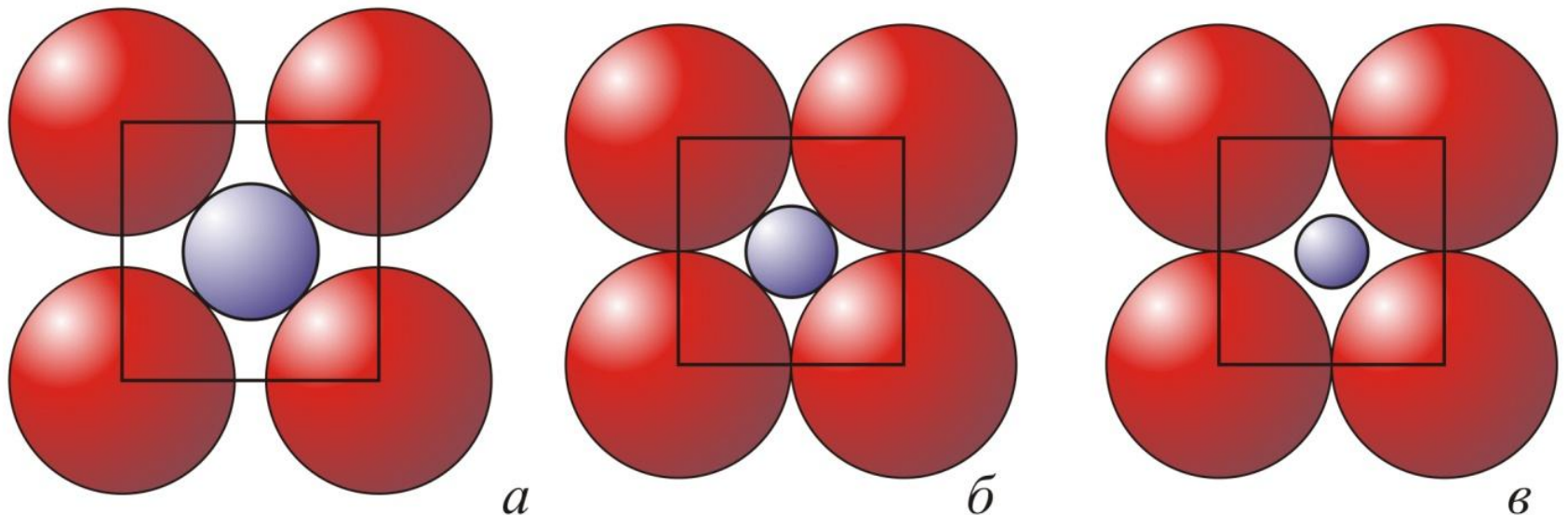
(1901-1994) американский химик, кристаллограф, лауреат двух Нобелевских премий: по химии (1954) и премии мира (1962),

1927

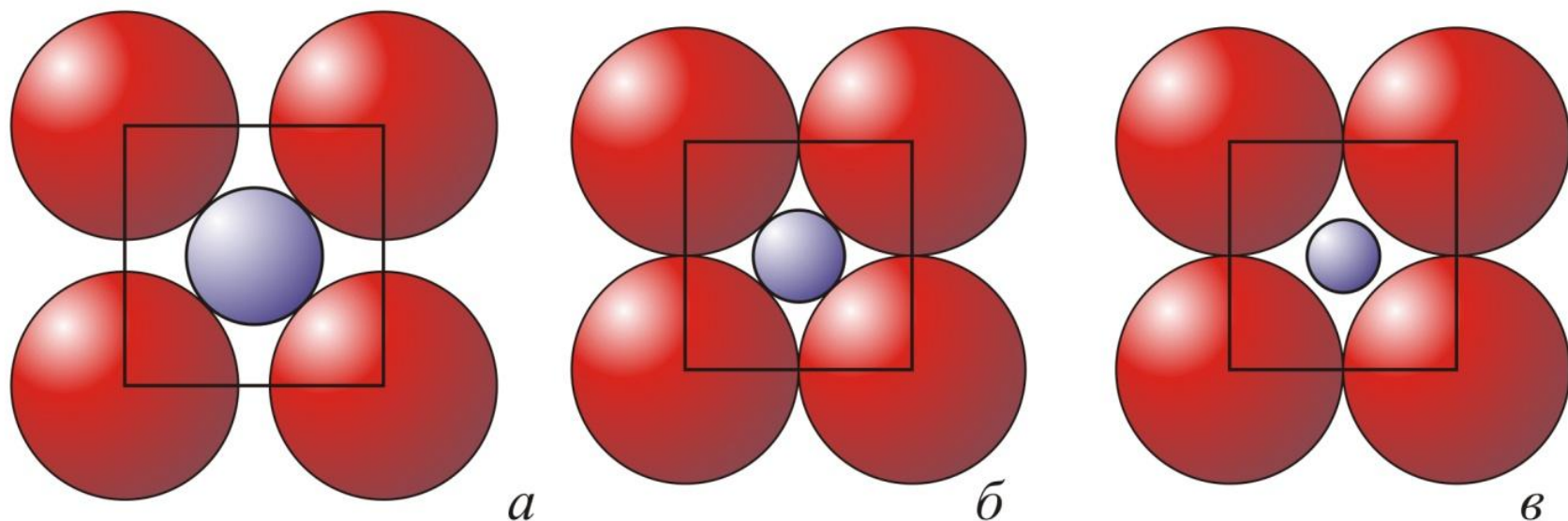
Первым по времени был критерий, предложенный А. Ланде (*Lande*, 1920). Он предположил, что в кристаллах с крупными анионами и мелкими катионами должен существовать непосредственный контакт между первыми, т. е. катионы как бы начинают слегка «болтаться» в крупной пустоте между анионами



Это предположение действительно подтверждается сопоставлением межатомных расстояний (Å), например, в соединениях 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, которая в последующее время неоднократно дополнялась и уточнялась

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.

Почти одновременно с Гольдшмидтом и независимо от него *Л. Полинг* (1927) развил 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 эффективным зарядам 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.

Сравнение 3 систем ионных радиусов

- В 1987 г. Полинг вспоминал, что
- В 1920 г. Ланде нашел для иона I^- 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 и последующие поколения ученых, в результате чего со временем возникло представление, что понятие «радиус иона» отражает некую

объективную реальность



Хмм..
Странно а
чухонец этот
2,19 онгстрем
намерял

У немца то
этого
Йод в 2.14
ангстрем
получился

Наш
Полинг –
голова!
Он придумает
как точнее
намерять

1927 год... Где-то на лавочке в Нью-Йорке

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».

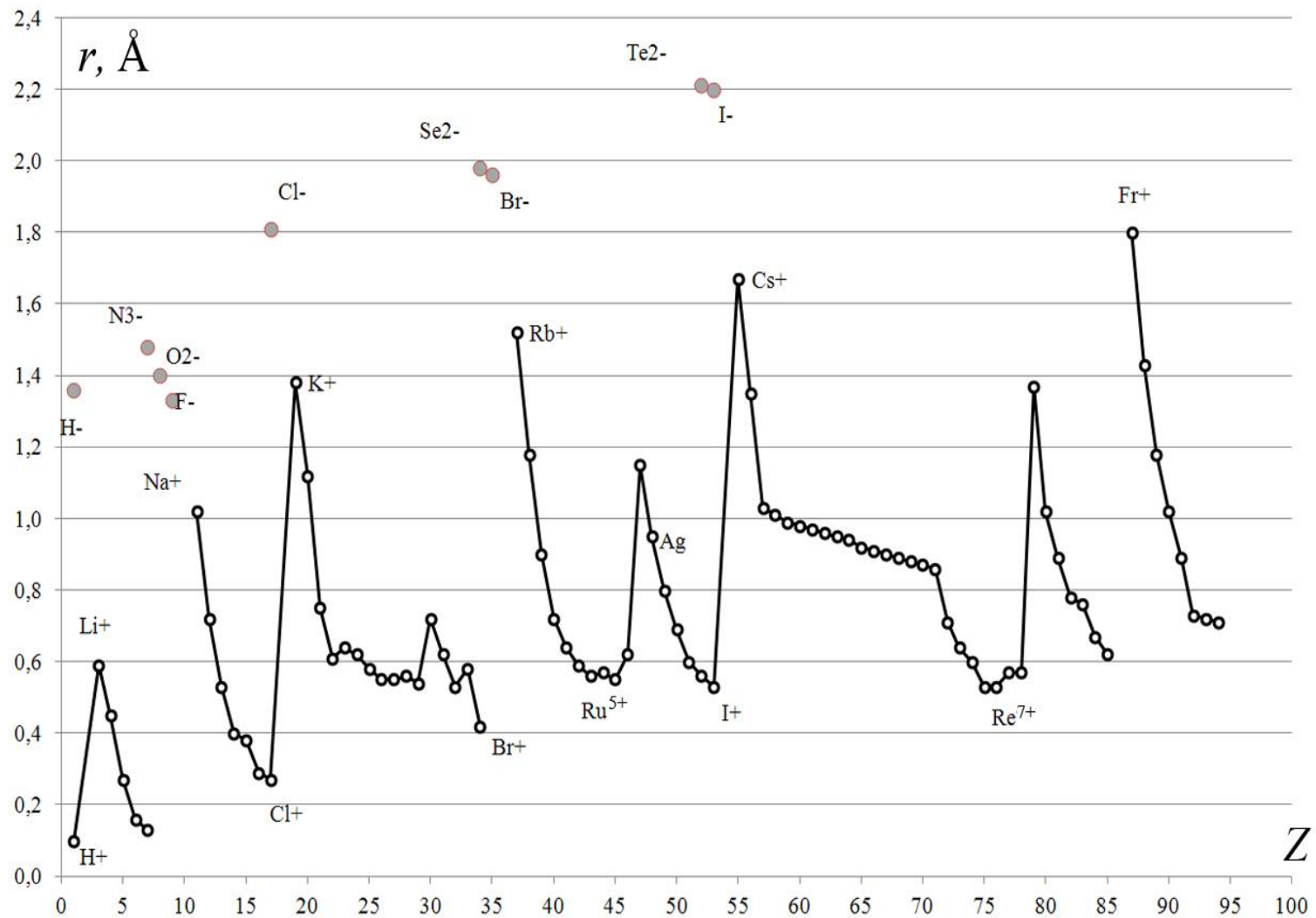
Полинг утверждал:

«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».

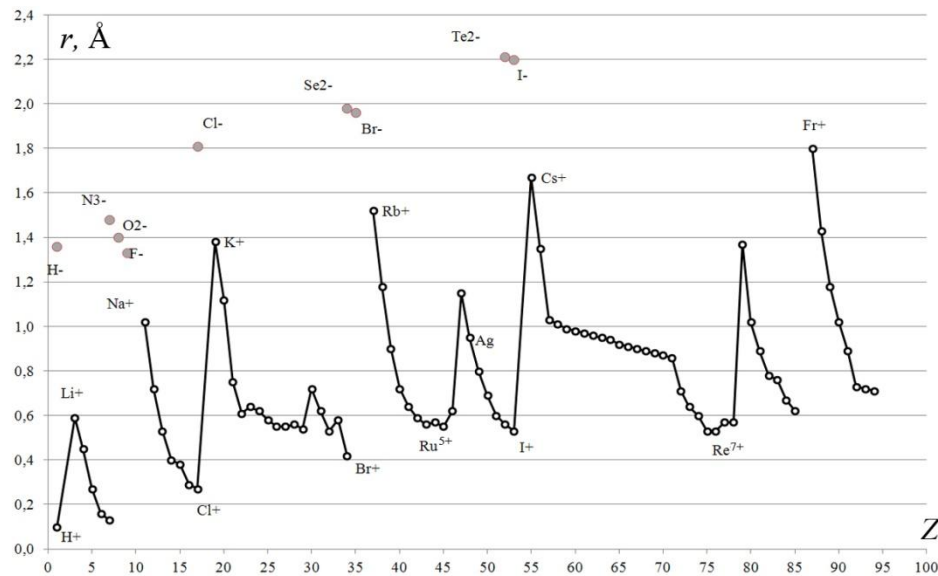
Тем не менее, до сих пор остается справедливым и высказывание А. Е. Ферсмана:

«...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».

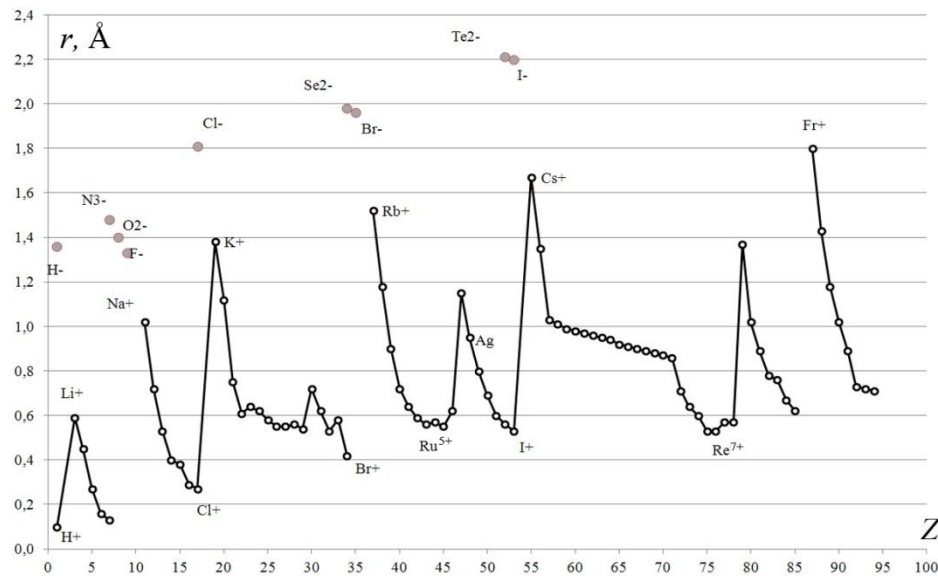
Действительно, располагая набором величин порядка сотни - числа химических элементов, можно приближенно предсказать многие тысячи межатомных расстояний, их разностей или отношений. Для кристаллохимии это обстоятельство радикальным образом облегчает анализ экспериментальных данных и обеспечивает возможность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



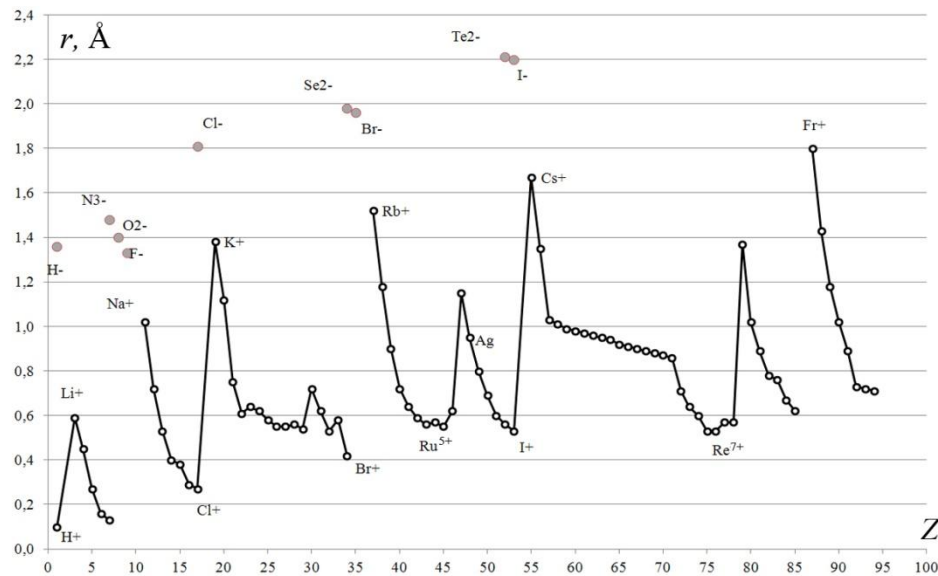
Периодическая зависимость ионных радиусов положительно заряженных ионов (КЧ=6, максимальная степень окисления – белые кружки) и отрицательно заряженных ионов (серые кружки).



Одна из наиболее характерных черт этой зависимости - 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+}). Размер иона Y^{3+} оказывается тождественным радиусу Ho^{3+} , т. е. по геометрическим свойствам он ближе к тяжелым TR, которые поэтому иногда называют «иттриевой» группой в отличие от более легких лантаноидов «цериевой» группы.



Основное значение лантаноидного сжатия для последующего за ним хода ионных радиусов состоит в том, что элементы VI периода оказываются очень близкими по размеру к их аналогам по группам V периода. Так, Hf^{4+} на 0,02 Å мельче, чем Zr^{4+} , W^{6+} на 0,01 Å больше Mo^{6+} , Ta^{5+} и Nb^{5+} практически одинакового размера. Этот эффект сближает также размеры тяжелых платиноидов (Os, Ir, Pt) с более легкими (Ru, Rh, Pd), Au и Ag и т. д. Это будет иметь большую роль в изоморфизме этих элементов и влиять на число известных минералов того или иного элемента

Рассматривая внимательно рис. можно легко заметить, что в большинстве случаев ход кривой радиусов положительных ионов как бы повторяет аналогичный ход кривой атомных радиусов, со смещением первых вниз по отношению ко вторым. Действительно, по словам *Дж. Слейтера* (1964), хотя атомные и ионные радиусы измеряют совершенно различные вещи, между ними не существует никакого противоречия.

Обе серии радиусов пригодны для приближенного определения межатомных расстояний в кристаллах самого разного типа, так как радиусы электроположительных атомов приблизительно на $0,85 \pm 0,10 \text{ \AA}$ больше, чем ионные радиусы соответствующих катионов, в то время как радиусы электроотрицательных атомов на ту же величину меньше, чем радиусы анионов:

$$r_{\text{ат.}} - r_{\text{кат.}} \approx r_{\text{ан.}} - r_{\text{ат.}} \approx 0,85 \text{ \AA}.$$

Отсюда ясно, что сумма атомных и ионных радиусов для каждой данной пары элементов должна быть приблизительно одинакова.

Например, сумма ионных радиусов Na^+ и Cl^- составляет $1,02+1,81 = 2,83 \text{ \AA}$, а сумма атомных радиусов Na и Cl $1,80+1,00 = 2,80 \text{ \AA}$. Оба значения близки к межатомному расстоянию Na-Cl в галите NaCl, равному $2,82 \text{ \AA}$.

Сумма ионных радиусов Mg^{2+} и O^{2-} составляет $0,72+1,40 = 2,12 \text{ \AA}$, а сумма атомных радиусов $1,50+0,60 = 2,10 \text{ \AA}$ при экспериментальном межатомном расстоянии Mg-O в кристалле периклаза MgO, равном $2,11 \text{ \AA}$.

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.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

1) 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 табл. 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, а теоретические оценки по (3-24) предсказывают увеличение межатомного расстояния только на 7-15% для разных n . Эти расхождения можно уменьшить с помощью допущения, что радиус аниона не изменяется при изменении КЧ. Так, если фиксировать радиус иона кислорода на значении 1,4 Å, то изменение межатомного расстояния Ca-O при увеличении КЧ(Ca) от 6 до 12 будет равно 14%, что совпадает с верхней теоретической оценкой.

Если же речь идет о связи Ca-C1, то при фиксированном радиусе иона хлора 1,8 Å, изменение межатомного расстояния составит 12%, т.е. попадает как раз в предсказанный ионной моделью интервал. Поэтому во всех классических системах ионных радиусов действует неявное соглашение о
приблизительном постоянстве радиусов
анионов, и изменение расстояния между
ионами при изменении КЧ практически
полностью относится за счет изменения
радиуса катиона.

Действительно, из данных табл. для анионов получаются гораздо более слабые, чем для катионов, зависимости радиусов (Å) O^{2-} и F^- от их КЧ (ν):

$$r(O^{2-}) = 1,33 \text{ \AA} + 0,01\nu,$$

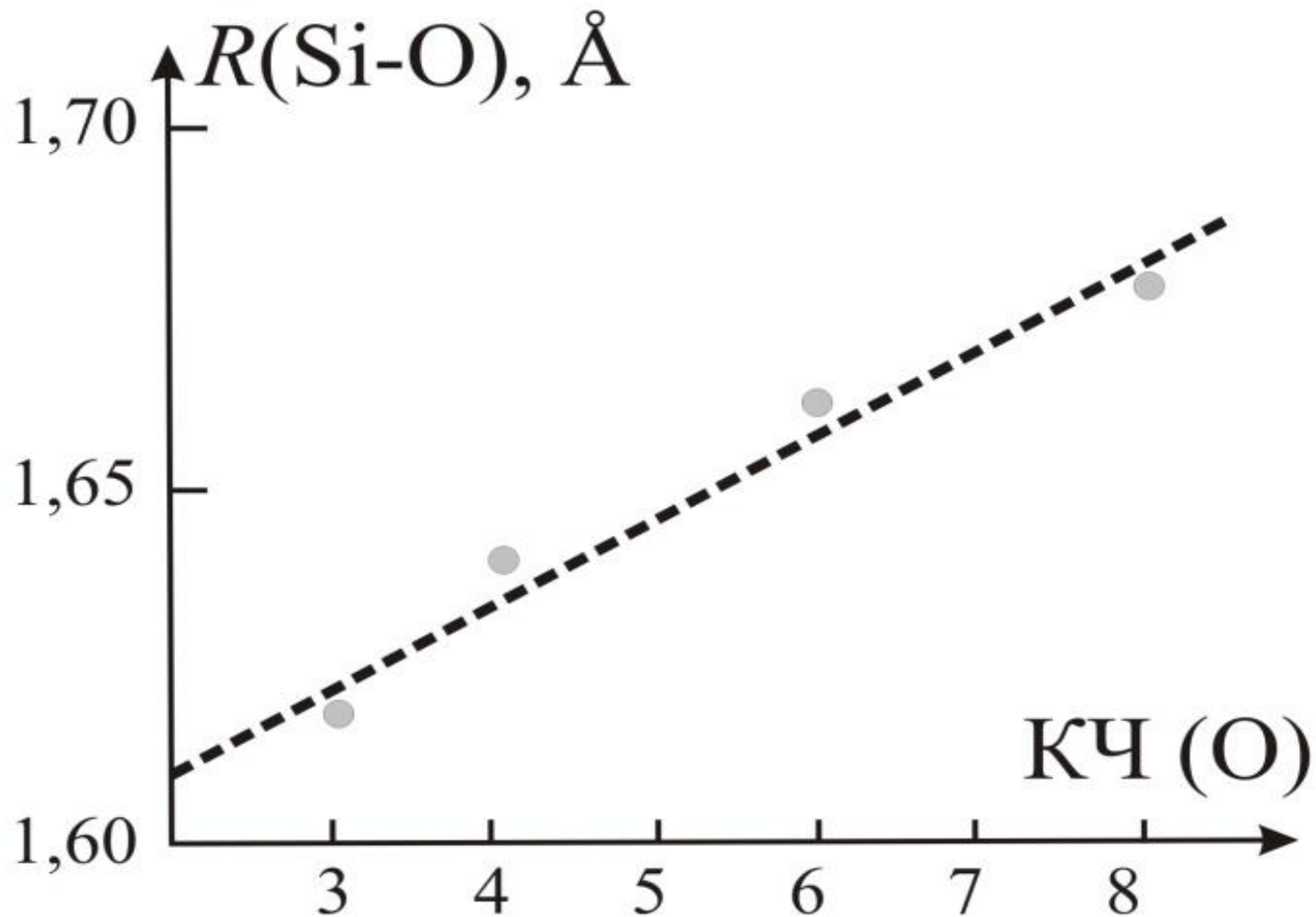
$$r(F^-) = 1,27 \text{ \AA} + 0,01\nu.$$

В более поздних работах для других групп соединений было показано, что зависимость радиуса S^{2-} от КЧ носит аналогичный характер, так для серы

$$r(S^{2-}) = 1,81 \text{ \AA} + 0,01\nu.$$

Несколько сильнее меняется при изменении КЧ ионный радиус азота N^{3-} :

$$r(N^{3-}) = 1,38 \text{ \AA} + 0,02\nu.$$



На рис. показана зависимость расстояния Si-O от КЧ(O) при неизменном $\text{КЧ}(\text{Si}) = 4$, т. е. предположительно при постоянном радиусе последнего. Из рисунка видно, что радиус O^{2-} почти линейно зависит от КЧ и при увеличении его на единицу $r(\text{O}^{2-})$ увеличивается приблизительно на $0,01 \text{\AA}$.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

1) Радиус иона сильно зависит от его заряда

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

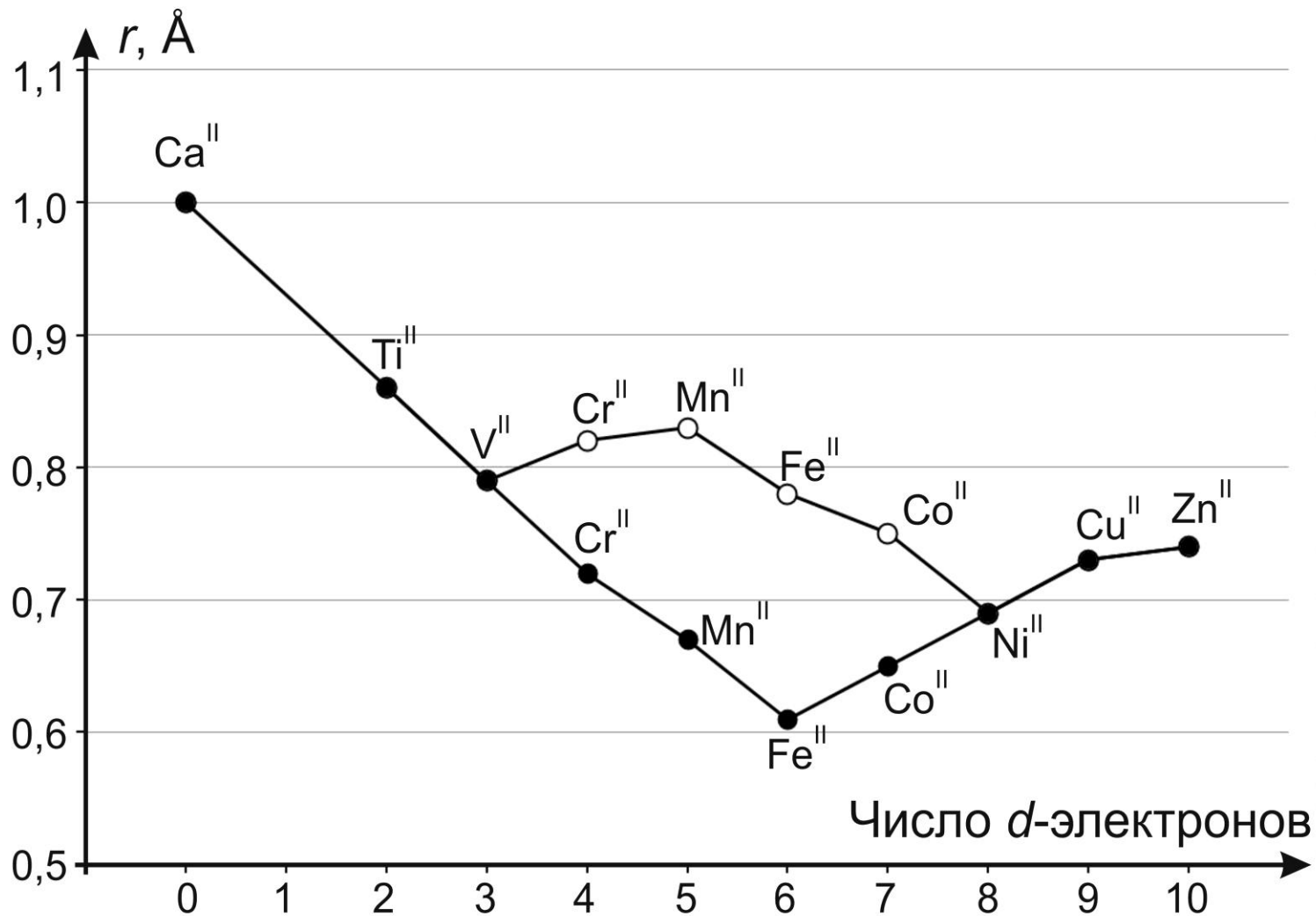
1) Радиус иона сильно зависит от его заряда

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.**

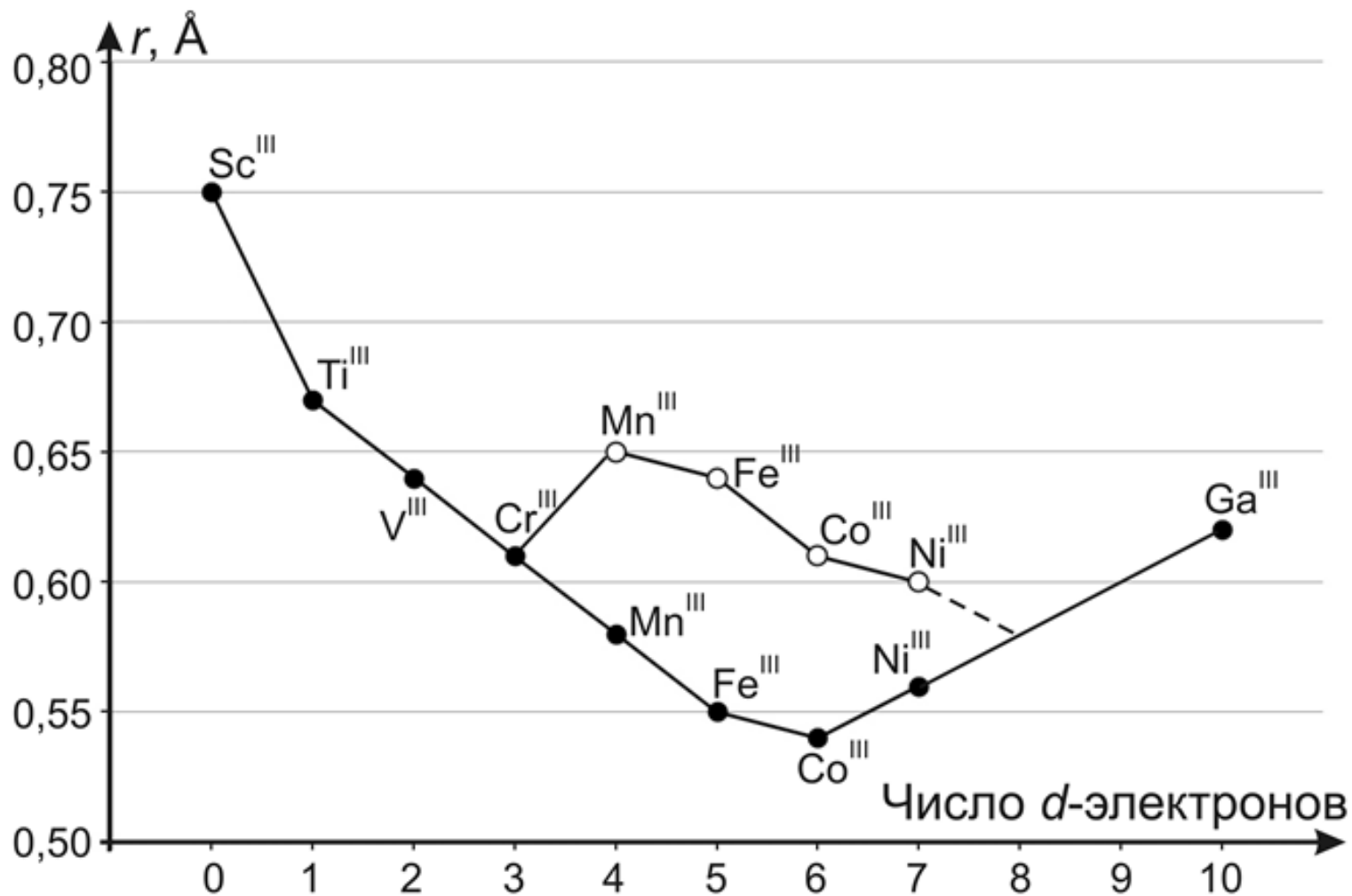
Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

1) Радиус иона сильно зависит от СС

для ионов переходных металлов указаны две серии значений ионных радиусов – в высоко (вс) - и низкоспиновом (нс) состояниях



Эффективные ионные радиусы двухвалентных переходных элементов IV периода. Пустые кружки относятся к высокоспиновому, залитые – к низкоспиновому состоянию иона



Эффективные ионные радиусы трехвалентных переходных элементов IV периода. Пустые кружки относятся к высокоспиновому, залитые – к низкоспиновому состоянию иона.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

1) Радиус иона сильно зависит от степени ковалентности

Шэннон предложил использовать в качестве вещества сравнения аналогичное соединение более электроположительного металла и ввел параметр «ковалентного сжатия» - отношение объемов элементарной ячейки (или кубов межатомных расстояний) для данного соединения и изоструктурного ему вещества сравнения, обычно близкого размера, но более ионного. Например, для соединений Ag таковыми будут соединения Na.

Факторы, влияющие на величину ионных радиусов

1) Радиус иона сильно зависит от степени ковалентности

При анализе влияния ковалентности на радиусы атомов представляется более правильным использовать для этих целей отношение межатомных расстояний, когда они имеются, или кубических корней из объемов, приходящихся на молекулярную единицу. В последнем столбце табл. приводится определенный именно таким образом параметр ковалентного сжатия: $\zeta = R(\text{Ag-X})/R(\text{Na-X})$. Он заметно уменьшается от фторидов к йодидам, указывая на прогрессивное относительное сокращение длины связи в более ковалентном соединении Ag с уменьшением ЭО лиганда.

Кристалл	I_x , эВ	Структурный тип	Наблюдаемое расстояние Ag-X, Å	$r_{Ag^+} + r_{X^-}$, Å	Δ , %	ζ
AgF	17,42	NaCl	2,46	2,48	1	1,06
AgCl	13,01	NaCl	2,77	2,96	7	0,98
AgBr	11,84	NaCl	2,88	3,11	8	0,96
AgI	10,44	ZnS	2,99	3,35	12	0,93

Влияние ковалентности на размеры атомов в галоидах серебра (ζ - параметр ковалентного сжатия)

Именно по этим причинам создатели системы ионных радиусов, приведенных в таблицах, ограничили их применимость только наиболее ионными кристаллами - *фторидными и кислородными соединениями*.

Однако, если допустить, что размеры анионов не зависят от степени ковалентности-ионности, то радиусы катионов могут быть определены и для других групп соединений, например сульфидов.

При сопоставлении полученных при этом условия радиусов катионов отдельно для оксидов и сульфидов были выявлены следующие эмпирические закономерности:

1) катионы в подгруппах *Ia*, *IIa* и *IIIb* Периодической Системы, включая редкоземельные катионы, обладают практически одинаковыми радиусами в оксидных и сульфидных кристаллах. То же относится к катионам с заполненными *d*-оболочками (например Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{5+} , In^{3+} , Sn^{4+} и др.)

2) радиусы катионов из подгрупп Ib , IIb и IVb - $VIIb$, а также катионов переходных металлов оказываются на $0,03$ - $0,28$ Å меньше в сульфидах, чем в оксидах. Для переходных металлов разница тем больше, чем больше число d -электронов в незаполненной d -подоболочке, вплоть до конфигурации d^8 . Особенно большие отрицательные отклонения ($-0,20$ - $0,28$ Å) обнаруживают такие катионы, как Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} .

2) Иногда в результате таких эффектов может измениться и соотношение между радиусами ионов. Так, если в оксидах размеры Ag^+ и Au^+ практически одинаковы, то в сульфидах второй существенно, на 0,06-0,13 Å, меньше первого.