

**Московский ордена Ленина, ордена
Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени
Государственный университет имени М. В.
Ломоносова**

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии.

КУРСОВАЯ РАБОТА

***КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ РАЗНООБРАЗИЯ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ***

Crystal chemistry reasons of coordination polyhedral variety

Выполнил: студент 105 группы

Маркин В.Ю.

Научный руководитель:

доктор хим. наук, профессор Ерёмин Н.Н.

МОСКВА

2014 г.

Содержание

Введение.....	3
Твердое состояние вещества	3
Описание структур.....	5
Полиэдрический метод.....	7
Виды полиэдров.....	9
Металлическая связь.	12
Ионная связь и пять правил Полинга.....	13
Ковалентная связь.....	18
Примеры координационных полиэдров	11
Заключение.....	27
Список использованной литературы.....	28

ВВЕДЕНИЕ

Целью данной работы является изучение внутреннего строения веществ на молекулярном уровне, а также изучение одного из важнейших методов изображения структур – полиэдрического. В данной работе будут рассмотрены типы химических связей в молекулах, различные типы полиэдров и показаны некоторые из них на примерах различных структур неорганических соединений.

Все прекрасно понимают, что изучение твердых тел не может ограничиваться рассмотрением его видимых характеристик, таких как облик, габитус, наличие слоев или каких-либо сколов. Для полного представления о характеристиках и свойствах твердого тела необходимо понимать строение тела на молекулярном уровне, а именно: знать, из каких атомов состоит тело, понимать типы и длины связей, и как именно атомы заполняют кристаллическую решетку.

Первые письменные упоминания о кристаллах относятся к 500-300 гг. до н.э. Люди использовали их полезные свойства, поражаясь их необыкновенной форме и цвету. Но долгое время никто не мог точно объяснить причины их правильной огранки и свойств. На эти и множество других вопросов нам дает ответ кристаллография.

Твердое состояние вещества

Однако, прежде чем рассматривать строение тел на молекулярном уровне, давайте разберемся, почему же нам так важно именно твердое состояние вещества, и почему так часто для понимания физических и химических свойств соединения мы рассматриваем именно твердое состояние вещества.

На то есть несколько причин:

1. Большинство элементов (почти 90%) при обычных температурах твердые; это справедливо и для большинства органических соединений. Известно, что значительная часть важных реагентов – это жидкости, газы или растворы, но в целом реагенты (газы, жидкости и растворы) составляют лишь малую долю неорганических соединений.

2. Нельзя забывать, что органические соединения (не полимеры) существуют как конечные (по размерам) молекулы в любом агрегатном состоянии. Следовательно, выявление структуры конечной молекулы может проходить и в твердом состоянии.

3. Огромная информация о длинах связей и валентных углах, которую дает изучение кристаллических структур, представляет собой исходный материал для теоретика, занимающегося проблемой химических связей, и их соотношениями с физическими свойствами.

4. В общем, не существует прямой связи между химической формулой твердого вещества и его структурой.

В ряду	HI	AuI	CuI	NaI	CsI	AX
	1	2	4	6	8	(КЧ А по X)

только HI при обычных условиях состоит из отдельных молекул. Все другие соединения при обычных температурах являются твердыми веществами и состоят из бесконечных множеств атомов А и X, в которых атомы металла связаны с двумя, четырьмя, шестью и восемью атомами X.

Соответственно, для правильного понимания смысла формул неорганических соединений необходимо иметь представление о структуре данного вещества.

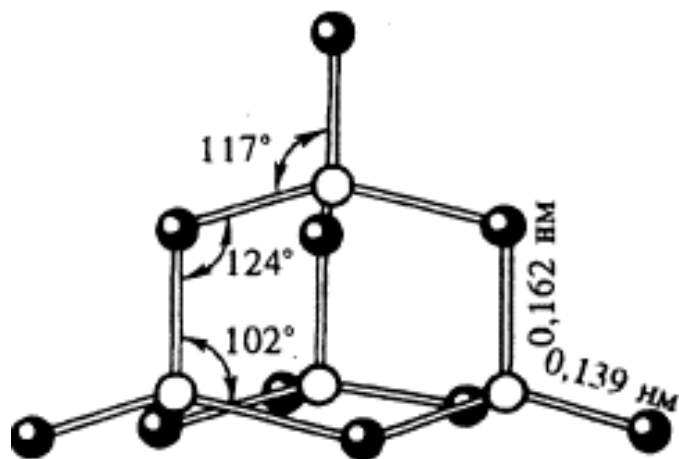
Описание структур

Возникает вполне закономерный вопрос: с чего начать? Ведь структуру вещества можно рассматривать с различных точек зрения, и делать акцент можно на разные аспекты строения.

Описание структуры ионных кристаллов обычно начинается с рассмотрения окружения отдельных ионов (количество соседей, длина и тип связи). Изображать структуру можно по-разному, в зависимости от того, какую именно их особенность мы хотим подчеркнуть. Например, структуру P_4O_{10} можно изобразить несколькими способами, каждый из которых позволит сконцентрировать внимание на определенном аспекте, и сделать выводы, зависящие от поставленной задачи.

Координационное число - это число ближайших соседей данного атома. Если же речь идет об ионе, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

Шаровая модель наглядно показывает расположение связей, образуемых атомами Р и О. Атомы на данной схеме изображаются в виде шариков произвольного радиуса:



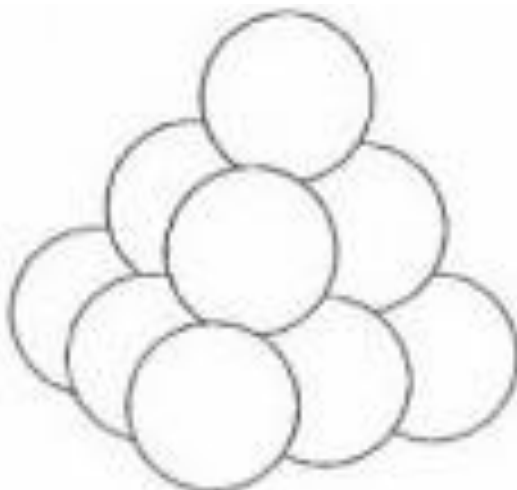
На данной модели соблюдены углы между связями и указаны расстояния, что дает нам возможность судить о равноценности связей между атомами.

Очень часто необходимо подчеркнуть именно координационное число – то есть число ближайших соседей данного атома.



На этой модели мы наглядно видим тетраэдрическую координацию атомов Р.

Или, как вариант, можно привлечь внимание к группировке атомов (то есть провести анализ с точки зрения группировки атомов). В этом случае мы сразу видим группировку, включающую в себя десять плотноупакованных атомов O.



Однако, нельзя забывать, что если одни структуры характерны только для связей определенного типа (как структура рутила для преимущественно ионных оксидов и фторидов AX_2), то другие простые структуры AmX_n могут реализовываться при разных типах связи! Поэтому гораздо удобнее и правильнее описывать простые структуры AmX_n именно как геометрические объекты, а не типичные проявления ионного, ковалентного или металлического характера связи.

Полиэдрический метод

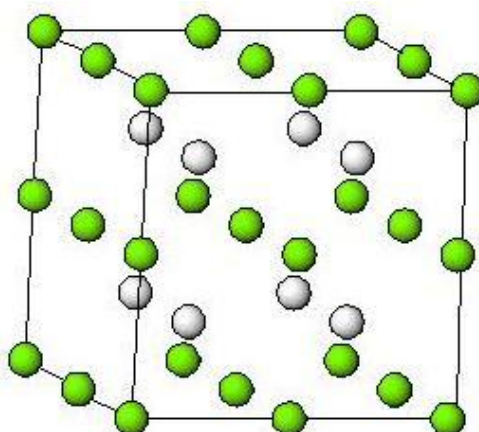
Если мы разобьем структуры на отдельные фрагменты, наибольшее значение придают ближайшему координационному окружению каждой из

атомных частиц. Этот подход использует два основных понятия – координационный полиэдр и координационное число.

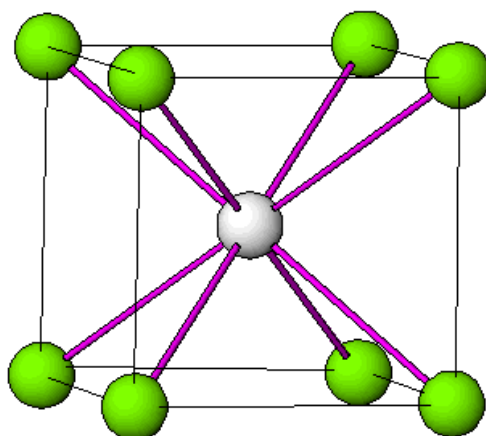
Координационный полиэдр получается в том случае, если соединить прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома. Таким образом, атомы будут находиться в вершинах полиэдра, и связи будут проходить по ребрам, а грани (в некоторых случаях) будут общими для двух полиэдров.

Для лучшего понимания концепции полиэдрического метода, мы можем рассмотреть этот метод на примере структуры Li_2O .

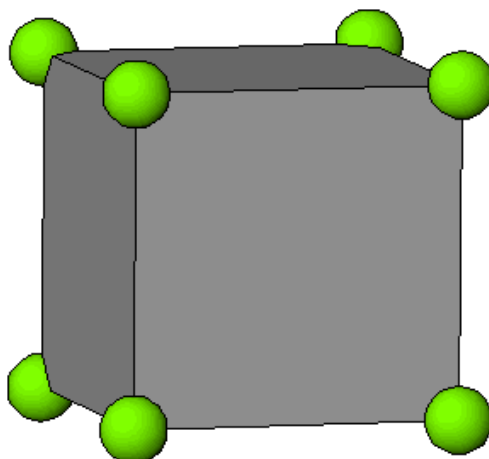
В структуре находим элементарную единицу. Координационное число лития по кислороду равно 8 (что изображено на рисунке). Затем соединим атомы лития линиями и получим правильный полиэдр – куб. Для наглядности закрасим квадраты в какой-нибудь цвет.



Затем:



И закрасили грани цветом:



И раз уж было затронуто понятие «правильные полиэдры», то следует сказать о том, какие вообще бывают полиэдры и рассмотреть их более подробно.

Виды полиэдров

Первые упоминания о многогранниках известны еще за три тысячи лет до нашей эры - эти понятия использовались в Египте и Вавилоне. В качестве

наглядного примера можно привести знаменитые египетские пирамиды и самую известную из них – пирамиду Хеопса.

Древние греки также имели глубокие знания о полиэдрах (полиэдр = многогранник). Отметим, что одной из первых и самых известных школ была Пифагорейская, названная в честь своего основателя Пифагора. Эта и другие школы собирали информацию о многогранниках и пытались отнести их к каким-либо основным положениям. Так, к примеру, существование пяти правильных многогранников они относили к строению материи и Вселенной.

Систематическое изучение полиэдров (о которых нам известно) началось только после опубликования в 1758г. труда Эйлера под названием «Элементы учения о телах». В своей работе Эйлер в числе прочих достижений вывел соотношение между числом вершин N_0 , ребер N_1 и граней N_2 простого выпуклого многогранника:

$$N_0 + N_2 = N_1 + 2$$

Из данного уравнения можно получить уравнения для частных типов полиэдров. Если в каждой вершине сходится 3 ребра (связанность 3) и f_n – число граней с n ребрами (или вершинами), то:

$$3f_3 + 2f_4 + f_5 + 0f_6 - f_7 - 2f_8 \dots = 12 \quad ,$$

откуда следует, что если все грани одного типа, то они должны быть треугольниками, четырехугольниками или пятиугольниками и число таких граней должно быть 4, 6 или 12.

Аналогичные уравнения со связанностью 4 и 5 таковы:

$$2f_3 + 0f_4 - 2f_3 - 4f_6 - \dots = 16$$

$$f_3 - 2f_4 - 5f_5 - 8f_6 - \dots = 20 ,$$

откуда вытекают частные значения $f_3=8$ и $f_3=20$.

В уравнении для полиэдра с 6 связанными вершинами коэффициент при f_3 равен нулю, в то время как все другие коэффициенты отрицательны – из чего мы можем сделать вывод, что не существует простого выпуклого многогранника, в котором в каждой вершине сходятся 6 ребер, и, тем более, больше 6.

Частные решения уравнений для связанности 3, 4 и 5 таковы:

$$P = 3 \quad f_3 = 4 \quad f_4 = 6 \quad f_5 = 12$$

$$P = 4 \quad f_3 = 8$$

$$P = 5 \quad f_3 = 20 .$$

Эти уравнения (и их решения) соответствуют полиэдрам, у которых все вершины и все грани однотипны. Это топологическое доказательство существования только пяти таких полиэдров. Разновидности этих полиэдров, имеющие грани в форме правильных многоугольников, - это пять правильных (платоновых) тел:

- тетраэдр;
- октаэдр;
- гексаэдр;
- пентагональный додекаэдр;
- икосаэдр.

В структурной химии встречаются все правильные тела, но особое значение имеют многогранники с треугольными гранями – в основном тетраэдр и октаэдр. Это легко объясняется как минимум тем, что координационный полиэдр с треугольными гранями представляет собой наиболее компактное расположение соседних атомов.

В правильных телах все вершины эквивалентны, а все грани однотипны. Если мы сохраним первое условие, но допустим существование граней более чем одного типа, то мы получим ряд полуправильных тел. Сюда относятся архимедовы тела (13 полиэдров, получаемых из правильных тел симметричным срезанием их вершин).

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическая связь характерна для элементов первых групп периодической системы Менделеева (щелочных и щелочноземельных металлов) и интерметаллов. Эта связь осуществляется взаимодействием положительно заряженных атомных ядер и свободных электронов.

Р состояния валентных оболочек у атомов металлов полностью или частично свободны и в этом случае зона проводимости перекрывается с валентной зоной, и свободные электроны коллективизируются всем кристаллом и могут свободно в нем передвигаться.

Эту модель можно представить как решетку положительно заряженных атомных ядер, погруженную в отрицательно заряженный "газ", состоящий из свободных электронов.

Структуры с металлической связью строятся из атомов с одинаковыми или близкими по значению радиусами, и так как связь ненаправленная, то атомы стараются уложиться как можно компактнее. Таким образом, для металлических структур характерны большие значения КЧ.

Из 60 типичных металлов периодической системы 40 кристаллизуются в плотнейших кубической или гексагональной структурах с КЧ = 12, а еще - с КЧ = 15 – в объемноцентрированной кубической с КЧ = 8+6.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

При химическом взаимодействии разнородные атомы с большой разностью электроотрицательности стремятся приобрести стабильную конфигурацию внешней электронной оболочки, в которой все возможные электронные позиции заполнены.

Рассмотрим этот тип связи на примере соединения NaCl.

Электронная конфигурация Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Для того, чтобы внешний уровень был заполнен, натрию легче отдать один электрон, чем принять семь. Хлору же до завершения не хватает всего

одного электрона, соответственно ему легче принять. В итоге в кристалле NaCl атом Na переходит в ионное состояние Na^+ , теряя электрон, а Cl переходит в Cl^- .

Возникшая таким образом ионная (гетерополярная) связь осуществляется силами электростатического взаимодействия между разноименными ионами, равномерно распределенного в пространстве ионного кристалла.

Учитывая, что в ионных кристаллах нет молекул, а значит, нет и границ между структурными единицами, и электрический заряд, образующий ионную связь, распределяется по всей поверхности иона, то катионы стремятся окружить себя как можно большим числом анионов.

Таким образом, для структур с ионным типом связи характерны относительно большие координационные числа – порядка 6 или 8.

Пять правил Полинга

Существует ряд принципов, а точнее – правил, которым должны подчиняться стабильные структуры ионных кристаллов. Их вывел Лайнус Полинг в 1928 году, на основании обобщения некоторого экспериментального материала.

Первое правило гласит, что расстояние катион – анион в координационном полиэдре определяется суммой ионных радиусов, а координационное число – их соотношением.

Таким образом, мы можем предсказать КЧ для различных соединений. Не все КЧ можно предсказать абсолютно правильно (например, среди оксидов щелочноземельных металлов только периклаз MgO «выбирает» разрешенную ему структуру NaCl), но, несмотря на это, можно иметь представление и судить о более или менее энергетически выгодном положении данного атома в структуре:

КЧ	КП	r+/r-
12	Кубоктаэдр	1.000
9	Центрированная по вертикальным граням тригональная призма	0.732
8	Куб	0.732
8	Квадратная антипризма	0.645
7	Октаэдр с одной центрированной гранью	0.592
6	Октаэдр	0.414
4	Тетраэдр	0.215
3	Треугольник	0.155
2	Гантель	0

В данной таблице приведено соотношение между КЧ, КП и отношением радиусов ионов, найденные из простых геометрических соображений.

Второе правило: 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.

$$w^- = \sum_i \left(\frac{w_i^+}{K\chi_i^+} \right)$$

Для лучшего понимания этого правила можно рассмотреть его на примере структуры перовскита CaTiO_3 .

Ион O^{2-} в структуре перовскита окружен двумя Ti^{4+} ($K\chi=6$) и четырьмя Ca^{2+} ($K\chi=12$). Валентные усилия этих катионов будут считаться как $v\text{Ti}=4/6=2/3$ и $v\text{Ca}=2/12=1/6$. Их сумма будет равна $2(2/3)+4(1/6)=2$, что точно соответствует заряду аниона.

Полинг считал, что отклонение от его правила в устойчивых кристаллических структурах не должно превышать 10%.

Это правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур, а также служит для контроля правильности определения кристаллической структуры.

Первые два правила Полинга имеют одно из важнейших следствий: эти правила формируют представления о том, что в кристаллических структурах существуют некоторые устойчиво повторяющиеся группировки атомов с повышенной стабильностью – координационный полиэдр. Наиболее распространенные полиэдры - это кубы, октаэдры, тетраэдры, треугольники и квадраты. Более сложные встречаются гораздо реже, но все равно играют важную роль в исследовании структур.

Третье и четвертое правило Полинга тесно связаны друг с другом, поэтому имеет смысл их рассмотреть вместе:

Третье правило: устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней КП.

Четвертое: высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов.

Суть этих двух правил заключается в том, что наличие общих ребер и, тем более, граней, приводит к сильному уменьшению расстоянию между катионами, находящимися в центрах КП. Это, в свою очередь, ведет к тому, что при таком сближении силы взаимодействия между катионами возрастают (а именно силы отталкивания) и структура становится неустойчивой.

Именно поэтому SiO_4 – тетраэдры связываются только вершинами. Более крупные TiO_6 – октаэдры могут иметь несколько общих ребер (два ребра - рутил, три- брукит, четыре- анатаз), но все равно наиболее устойчивая модификация та, у которой наименьшее количество общих ребер (рутил).

Пятое правило: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

Однако, у этого правила имеется очень много исключений. Некоторые вообще предпочитают считать, что правил всего четыре. От него было бы преждевременно отказываться, так как это правило накладывает большое количество ограничений на разнообразие структур.

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Этот тип связи возникает между одинаковыми или близкими по свойствам атомами. Осуществляется ковалентная связь за счет образования спаренных электронов (общих для двух атомов) при наличии области перекрывания атомных орбиталей.

К примеру, одиночный атом хлора очень активен за счет наличия вакансии на своей валентной оболочке Cl:



Если в его ближайшем окружении будет другой атом хлора, то они образуют связь таким образом, что один электрон у каждого из них будет общим.

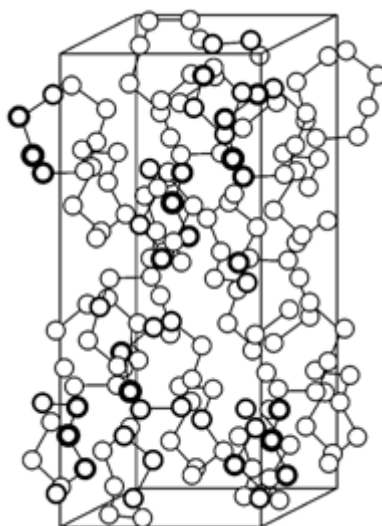
При возникновении ковалентной связи происходит увеличение электронной плотности на 15-20%, а следовательно, уменьшается энергия системы, и система стабилизируется. Таким образом, ковалентная связь строго направлена и насыщаема. А так как число электронов, осуществляющих связь, ограничено, то для таких структур КЧ обычно не превышает 4.

Если при образовании ковалентной связи атомы имеют первоначально по одному неспаренному электрону, то возможна только гантельная схема связи. Если же атомы имеют по два или по три неспаренных электрона, то возникают две возможности.

Первая возможность – это образовывать двухатомные молекулы типа O₂ или N₂. В молекуле O₂ образуется одна π связь и одна σ, а в молекуле N₂ одна σ и две π. σ связь образуется перекрыванием s - электронных орбиталей «по осевой линии». В сравнении с π связью, которая образуется боковым

перекрыванием p орбиталей, σ связь более эффективная (с точки зрения перекрывания), а следовательно, и более прочная.

А вот более тяжелые атомы реже образуют такого рода связи. Это связано с увеличением межатомных расстояний, для которых выгоднее образовывать σ связи, а следовательно иметь не одного, а двух партнеров связи. Таким образом, более тяжелые атомы полимеризуются в бесконечные цепочки или образуют кольцевые молекулы как, например, S₈.



Кольцевые молекулы серы

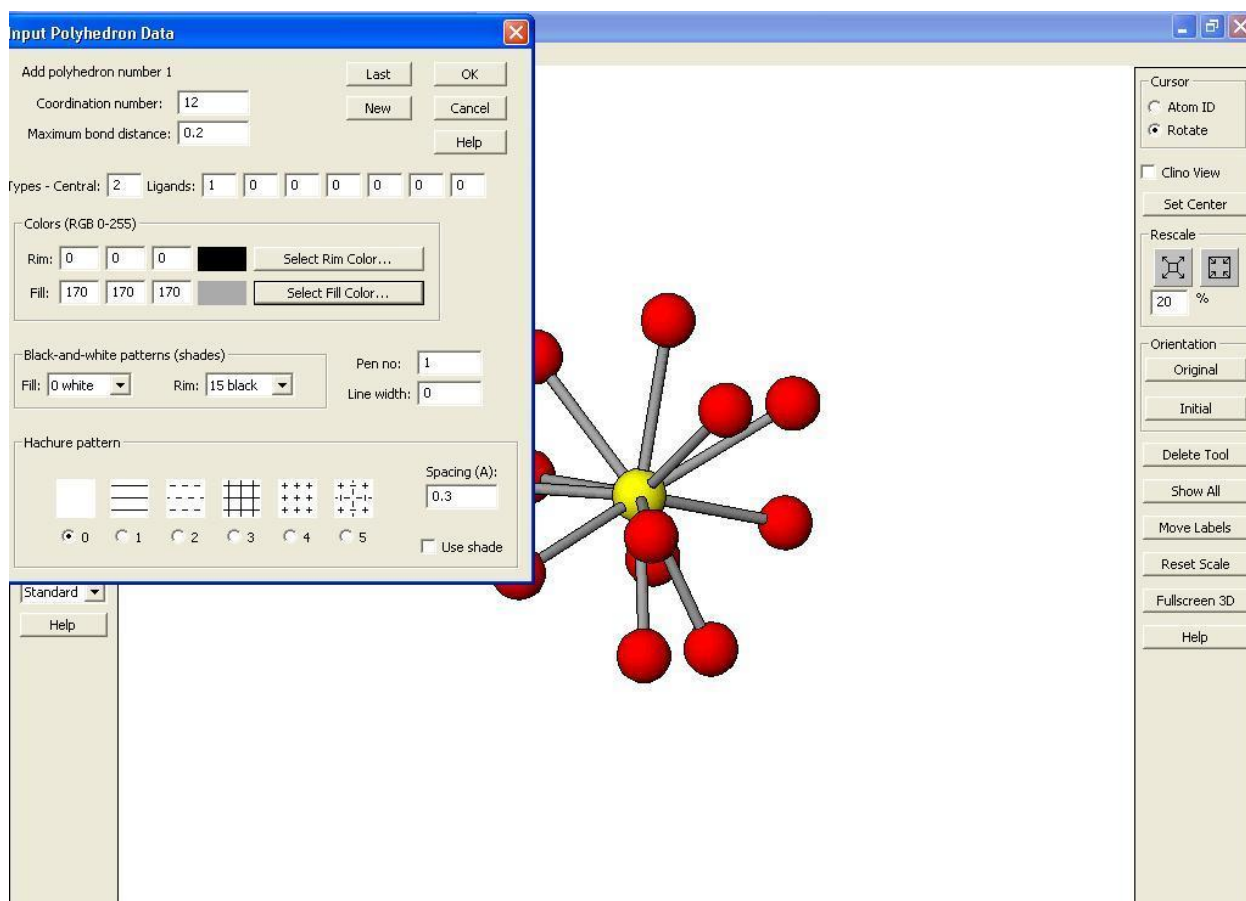
Примеры координационных полиэдров

Сложно говорить о координационных числах и полиэдрах, не представляя, как они располагаются относительно центрального атома, и, тем более, не зная, как выглядят различные полиэдры. Поэтому для полноты представлений о теме я хотел бы продемонстрировать некоторые полиэдры,

которые довольно часто встречаются в структурах и представляют наибольший интерес.

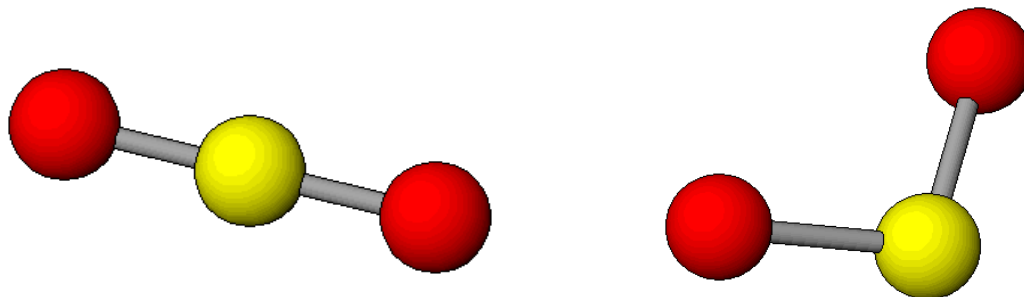
Все полиэдры, которые будут представлены далее, рисовались самостоятельно с помощью компьютерной программы Atoms.

Данная программа очень удобна в использовании и предлагает достаточно функций для того, чтобы зарисовывать как полиэдры, так и громоздкие структуры. Перед тем как нарисовать структуру, необходимо высчитать координаты для атомов и понять (если структура состоит из атомов более одного типа), какое место занимает каждый из них. При желании можно изобразить связи между атомами, что даст нам представление об углах и равноценности связей.



На данной картинке мы видим пример работы в программе.

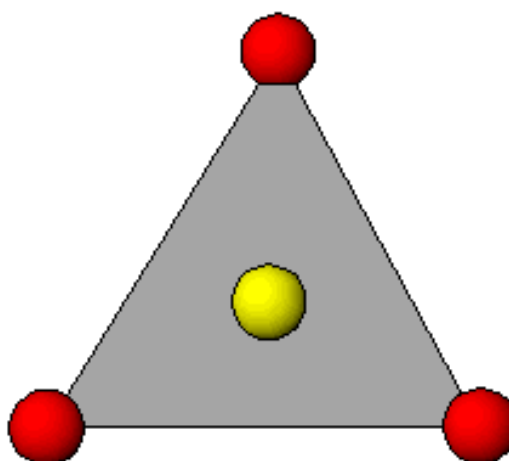
При рассмотрении полиэдров предлагаю начать с небольших КЧ. Если у атома всего два ближайших соседа (КЧ=2), то образуется полиэдр типа «гантель» или «уголок».



Пример соединений : H_2O , CO_2

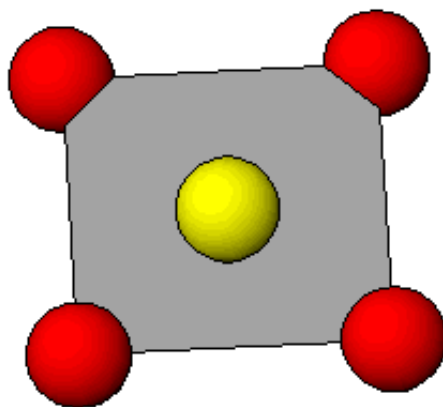
Кстати, первым идею о том, что вода состоит из двух компонентов, высказал Уайтинг в 1884 году. А в 20-е годы определили структуру льда.

КЧ = 3 образует треугольники или треугольные «зонтики». Различаются они лишь тем, что центральный атом в треугольнике находится в центре плоскости, образованной тремя другими, а в «зонтике» он немного приподнят над ней.



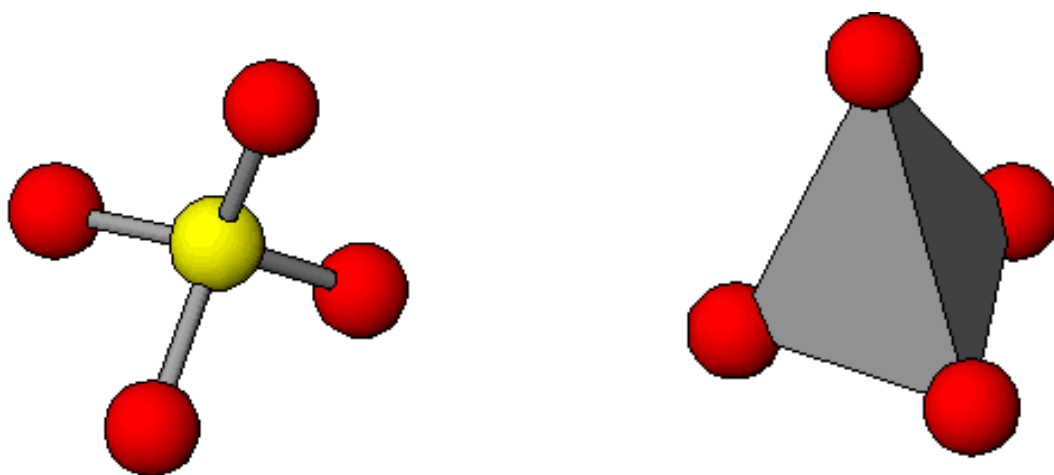
Примерами таких структур могут быть CO_3^{2-} и PO_3^- .

С КЧ = 4 связано два полиэдра: квадрат и тетраэдр.



В квадрате центральный атом находится в плоскости, образованной четырьмя другими атомами. Пример: CuCl_4

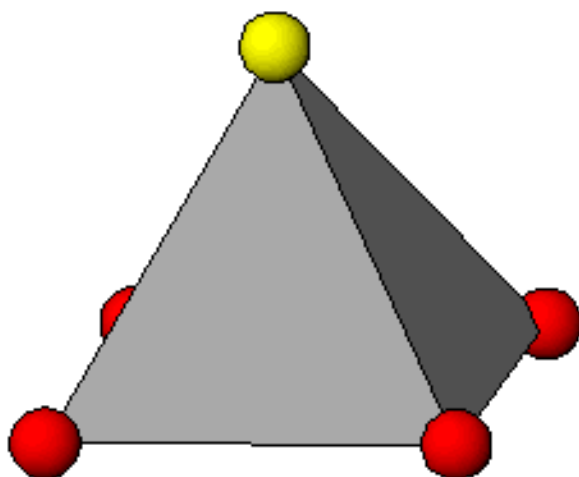
В тетраэдре центральный атом находится в центре полиэдра.



Идеальная симметрия тетраэдра: $-43m$

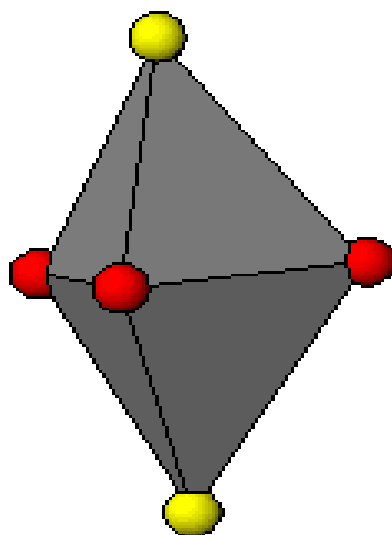
Ярким примером для такого полиэдра является SiO_2 . Тетраэдры очень часто встречаются в различных структурах.

Тетрагональная пирамида или, как вариант, полуоктаэдр имеет симметрию $4mm$ и соответствует КЧ = 5.



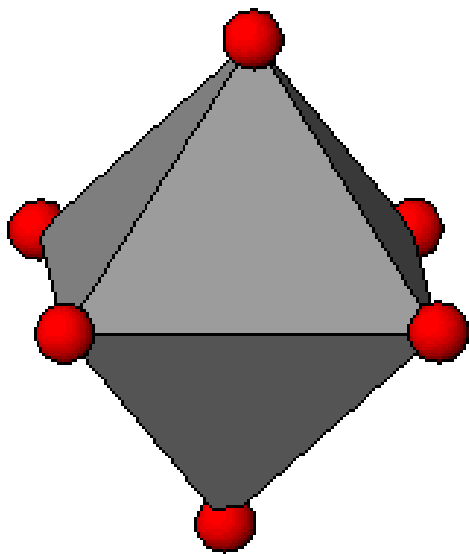
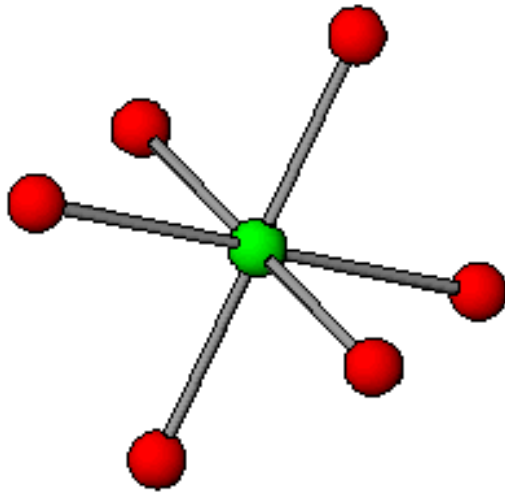
Соединение, образующее данный полиэдр, - $\text{LiCd}(\text{BO}_3)$

Еще один полиэдр с $\text{КЧ} = 5$ это тригональная бипирамида.



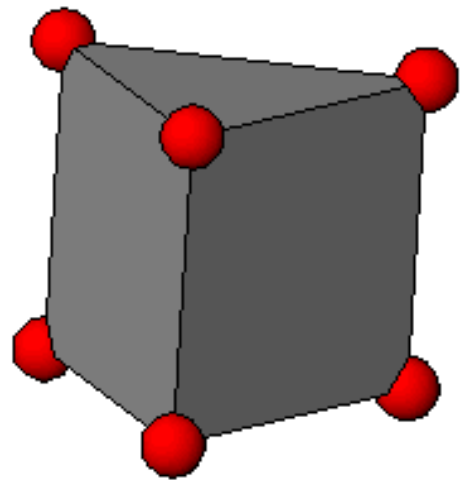
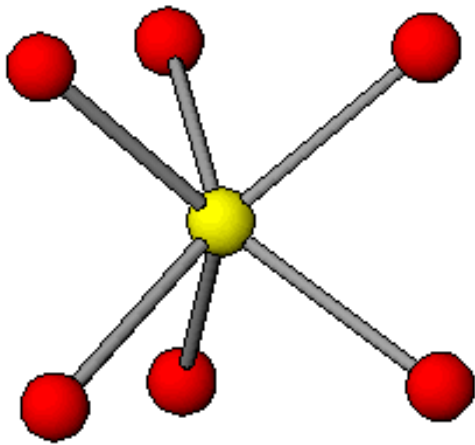
Симметрия $3m$. Пример соединения: K_2ZrF_6

Октаэдр – очень часто встречающийся полиэдр с $\text{КЧ} = 6$. Очень часто встречаются искаженные (как в рутиле). Идеальная симметрия $m-3m$.



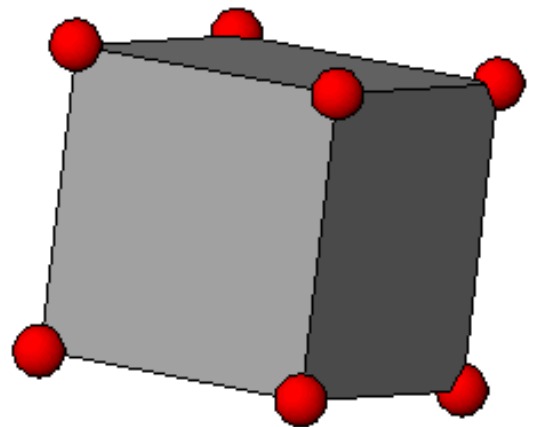
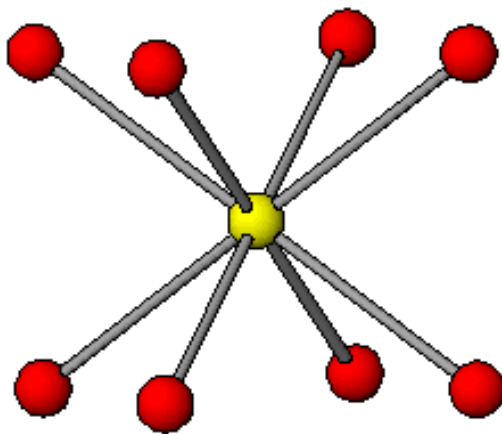
Ярким примером может быть TiO_2 . Структура данного соединения была впервые исследована в 1924 Л.Вегардом.

Не стоит забывать о тригональной призме, у которой КЧ тоже равно 6.



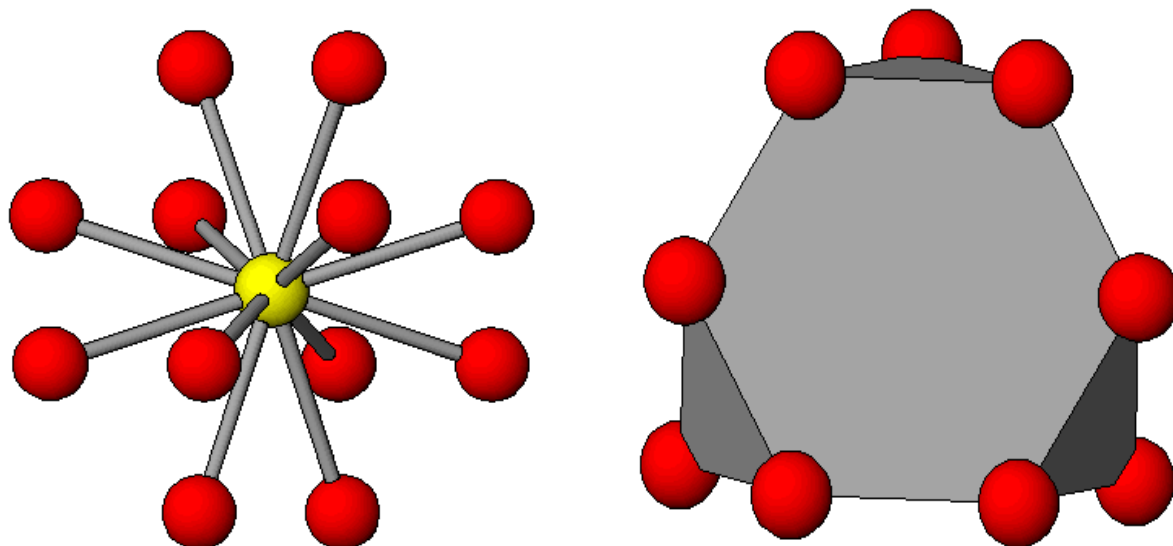
Пример соединения: NiAs.

С КЧ = 8 наиболее часто из всех полиэдров встречается гексаэдр. Например в CaF₂. $m-3m$ симметрия



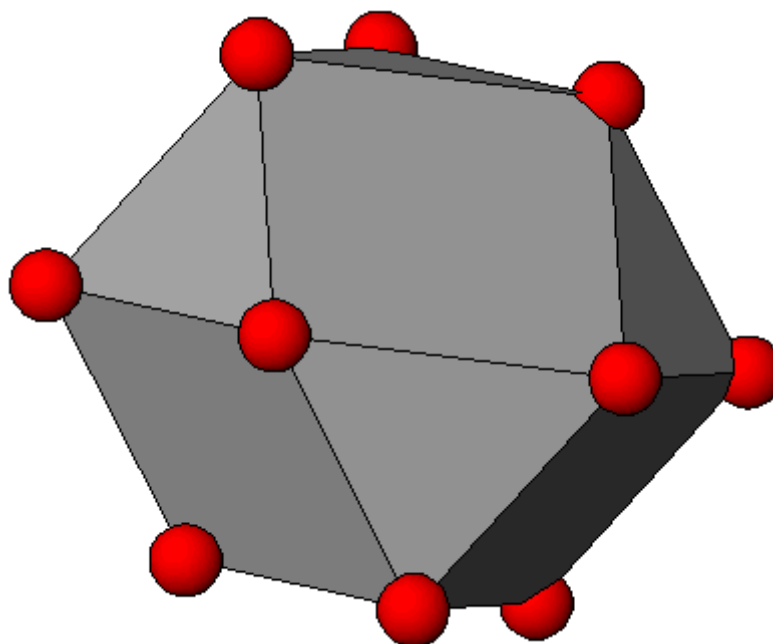
Впервые структуру флюорита исследовал Брэгг в 1914 году.

Усеченный тетраэдр имеет КЧ = 12 и $-43m$ симметрию



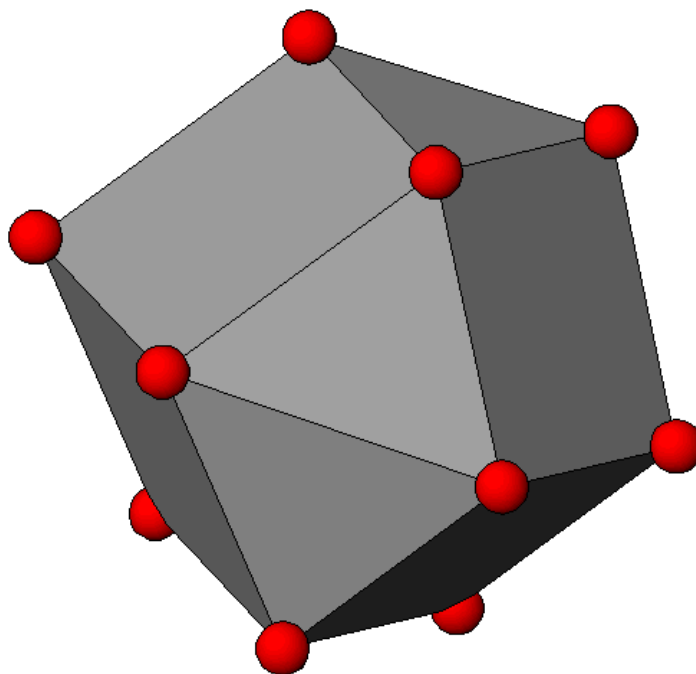
Такой полуправильный полиэдр встречается в структуре MgCu_2 и MgZn_2

$\text{КЧ}=12$ вообще говоря соответствуют еще несколько полиэдров. К примеру кубоктаэдр и гексагональный кубоктаэдр.

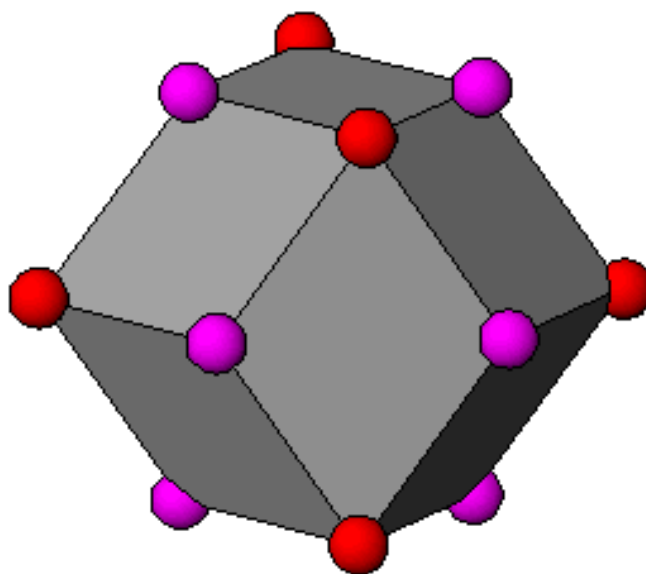


Это кубоктаэдр, симметрия которого $m-3m$. Такой полиэдр встречается в структуре меди. Она была расшифрована в 1914 году Брэггом

А структура магния была расшифрована 1917 Хулом. В этой структуре атомы магния образуют гексагональный кубоктаэдр. Симметрия $-6m2$



И напоследок я хотел бы показать очень красивый полиэдр – ромбододекаэдр. Этот полиэдр относится к Каталоновым (полуправильным) телам. Состоит из 12 одинаковых ромбов. КЧ=14.



Этот полиэдр встречается в структуре $MgNi_2Sn$, которая была расшифрована Ральфсом только в 1937 году.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы рассмотрели типы химических связей (металлическую, ионную, ковалентную) в молекулах и подтвердили зависимость координационного числа, а соответственно и координационного полиэдра, от типа связи.

Мы ознакомились с работой в программе Atoms и с ее помощью построили некоторые полиэдры. Полиэдры были построены на примерах различных неорганических соединений.

Мы можем сделать вывод, что полиэдрический метод очень удобен для изображения и рассмотрения некоторых структур и изучения их свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Егоров-Тисменко Ю.К., «Кристаллография и кристаллохимия» учебник.; под редакцией академика В.С.Урусова. – 2-е издание. Москва «КДУ», 2010

Еремин Н. Н., Еремина Т. А. «Занимательная кристаллография» учебник. – Москва МЦНМО 2013

Урусов В.С., Н.Н Ерёмин // Кристаллохимия. Краткий курс, 2010

**А.Уэллс; Структурная неорганическая химия : В 3-х т. Перевод с англ. –
Москва: Мир 1987**

Bragg, W.L. Magazine, Serie 6 (1914), 28, 255-360

**Bragg, W.L. Proceedings of the Royal Society of London, Series A:
Mathematical and Physical Sciences (1914), 89, 468-489**

Hull, A.W. Physical Review (1917), 10, 661-696

**Rahfs, P. Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik (1937), 16,
640-643**

<http://mnogogrants.narod.ru/>