

## Шпаргалка

1. Порядок записи пространственной группы (свой для каждой сингонии!)
2. «Правила»:
  - 1  $T \times \text{плоскость}$
  - 2  $T \times \langle 2 \rangle$
  - 3  $T \times 7$
  - 4 э.с.  $\parallel T$
  - 5 плоскость  $\times$  плоскость  $\rightarrow \langle 2 \rangle$
  - 6 плоскость  $\times \langle 2 \rangle \rightarrow 7$
  - 7 плоскость  $\times T_{\text{диаг}}$
  - 8  $T \times \langle 4 \rangle$
  - 9 старшая ось может «включать» младшую
  - 10 плоскости  $\parallel \langle 4 \rangle$  и  $\langle 3(6) \rangle$
  - 11 плоскость  $\times \langle 4 \rangle \rightarrow 7 \text{ \& } 7$
  - 12  $\langle 3 \rangle \times \perp T$
  - 13 R-ячейка:  $t_R \times \langle 3 \rangle$

следствия теоремы Эйлера и правил теории групп

1

Михаил Владимирович Морозов  
 кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии  
 Санкт-Петербургский горный институт




morozov.minsoc.ru

## Кристаллохимия

лекция 11.  
Правила Полинга.  
Структуры ковалентных кристаллов.  
Морфотропия.


специальность «Прикладная геохимия, минералогия, петрология», 3 семестр  
2011

## Правила Полинга

Первое правило Полинга:

в координационном многограннике вокруг катиона расстояние между катионом и анионом определяется суммой их радиусов, а координационное число катиона – отношением их радиусов.

= уточнённый закон Гольдшмидта



Лайнус Карл Полинг  
(Linus Carl Pauling),  
1926

фото 1922 г. 3


## Правила Полинга

Второе правило Полинга:

в устойчивой ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближённо равна сумме валентных усилий всех соседних с ним катионов.

«электростатическое правило валентности»

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



Лайнус Карл Полинг  
(Linus Carl Pauling),  
1926

фото 1922 г. 4

## Второе правило Полинга

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

Правило следует из требования электронейтральности:

соединение  $A_n X_m$ ,  
где все анионы X занимают одну структурную позицию

$$a \cdot w_a^+ = x \cdot w_x^- \quad \frac{w_a^+}{KQ_a^+} = \frac{w_x^-}{KQ_x^-}$$

$$a \cdot KQ_a^+ = x \cdot KQ_x^- \quad w_x^- = KQ_x^- \cdot \frac{w_a^+}{KQ_a^+}$$

5

## Второе правило Полинга

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

Примеры: NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>.

**Перовскит CaTiO<sub>3</sub>**

ионы O<sup>2-</sup> координируются катионами:  
2Ti<sup>4+</sup> (К.Ч.=6) и 4Ca<sup>2+</sup> (К.Ч.=12)

сумма валентных усилий на кислороде:  
2·4/6 + 4·2/12 = 4/3 + 2/3 = 6/3 = 2

6

## Второе правило Полинга

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

Примеры: NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>.

Гроссуляр (группа гранатов) Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ !

7

## Второе правило Полинга

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

Примеры: NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>.

Гроссуляр (группа гранатов) Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

ионы O<sup>2-</sup> координируются катионами:

1Si<sup>4+</sup> (К.Ч.=4), 1Al<sup>3+</sup> (К.Ч.=6) и 2Ca<sup>2+</sup> (К.Ч.=8)

сумма валентных усилий на кислороде:

$$1 \cdot 4/4 + 1 \cdot 3/6 + 2 \cdot 2/8 = 1 + 1/2 + 1/2 = 2$$

8

## Второе правило Полинга

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

⇒ правило действует и для ковалентных соединений, если:

- имеется **один тип** электроотрицательных атомов
- их координация **одинакова**

но если координации разные – правило не работает:

Диоксид CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]

|                  |   |       |       |     |
|------------------|---|-------|-------|-----|
| O <sub>I</sub>   | 1 <sup>[4]</sup> Si, 1 <sup>[8]</sup> Ca, 2 <sup>[6]</sup> Mg | w = 1 | 11/12 | < 2 |
| O <sub>II</sub>  | 2 <sup>[4]</sup> Si, 2 <sup>[8]</sup> Ca                      | w = 2 | 1/2   | > 2 |
| O <sub>III</sub> | 1 <sup>[4]</sup> Si, 1 <sup>[8]</sup> Ca, 1 <sup>[6]</sup> Mg | w = 1 | 7/12  | < 2 |

9

## Второе правило Полинга

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

⇒ правило действует и для ковалентных соединений, если:

- имеется **один тип** электроотрицательных атомов
- их координация **одинакова**

но если координации разные – правило не работает:

**Причина:** различные расстояния катион-анион (валентное усилие ослабевает с расстоянием).

Существуют модификации второго правила Полинга, учитывающие межатомные расстояния.

10

## Второе правило Полинга

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

Применение: уточнение структуры кристалла.

Пример: топаз Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>](F,OH)<sub>2</sub>

ионы O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> не различимы по данным рентгеновского рассеяния (имеют почти одинаковую электронную структуру)

структурные позиции анионов:

|          |   |             |                                    |
|----------|---|-------------|------------------------------------|
| анион-I  | 1 <sup>[4]</sup> Si <sup>4+</sup> + 2 <sup>[6]</sup> Al <sup>3+</sup> | w = 1+1 = 2 | → O <sup>2-</sup>                  |
| анион-II | 2 <sup>[6]</sup> Al <sup>3+</sup>                                     | w = 1       | → F <sup>-</sup> / OH <sup>-</sup> |

11

## Правила Полинга

Третье правило Полинга:

наличие в структуре общих ребер и особенно общих граней у соседних координационных полиэдров катионов **снижает устойчивость структуры.**

общая **вершина**  
валентные усилия:  
притяжение + - +

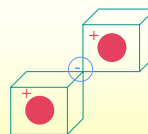


фото 1922 г. 12

## Правила Полинга

Третье правило Полинга:  
наличие в структуре общих ребер и особенно общих  
граней у соседних координационных полиэдров катионов  
снижает устойчивость структуры.

общее ребро

валентные усилия:

притяжение + - +

и отталкивание ++

т.к. между катионами нет аниона

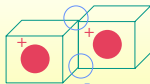


фото 1922 г. 13

## Правила Полинга

Третье правило Полинга:  
наличие в структуре общих ребер и особенно общих  
граней у соседних координационных полиэдров катионов  
снижает устойчивость структуры.

общая грань

валентные усилия:

притяжение + - +

РАСТЕТ отталкивание ++

потому что катионы ближе

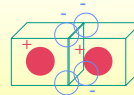


фото 1922 г. 14

## Правила Полинга

Третье правило Полинга:  
наличие в структуре общих ребер и особенно общих  
граней у соседних координационных полиэдров катионов  
снижает устойчивость структуры. Этот эффект особенно  
существенен для катионов с высокой валентностью и  
низкими координационными числами.

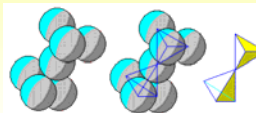
= большие валентные усилия  
(в.у. = заряд / число соседей):

$$S = \frac{w^+}{KЧ^+}$$

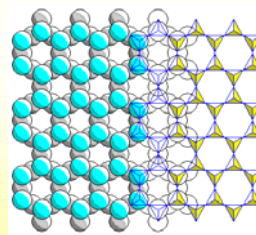


фото 1922 г. 15

## Третье правило Полинга



В силикатах тетраэдры  
[SiO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> никогда не  
соединяются рёбрами, а  
только вершинами.



Иначе ионы Si<sup>4+</sup>,  
производящие большие  
валентные усилия, будут  
слишком сближаться друг  
с другом.

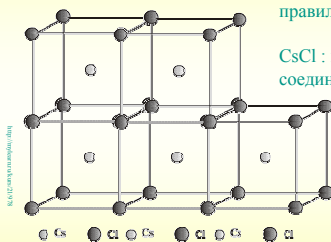
<http://www.usgs.gov/distrib/EARTH/SCIENCE/minerals.html>

16

## Третье правило Полинга

При больших К.Ч. и  
низкой валентности  
правило не работает:

CsCl : полиэдры – кубы,  
соединенные гранями (!)



17

## Структуры кристаллов с ковалентной связью

## Координации атомов

К.Ч. и координационные многогранники зависят от **числа и направления** валентных связей

= т.е. от пространственного расположения валентных электронных орбиталей.

Валентные электроны, испытывая отталкивание, стараются максимально удалиться друг от друга. В результате этого валентные орбитали «усредняются» (гибридизуются).

19

## Виды гибридизации орбиталей

Пример:

углерод



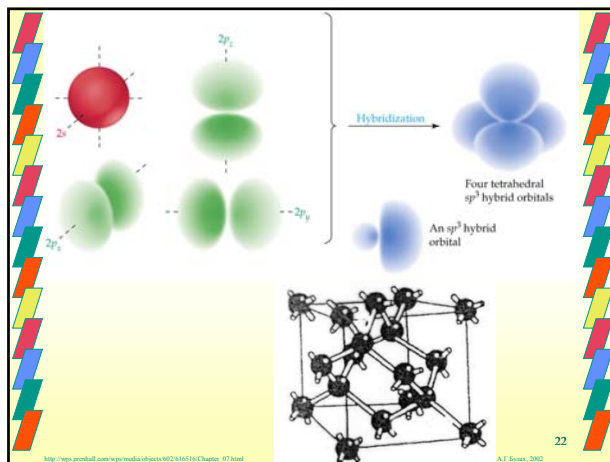
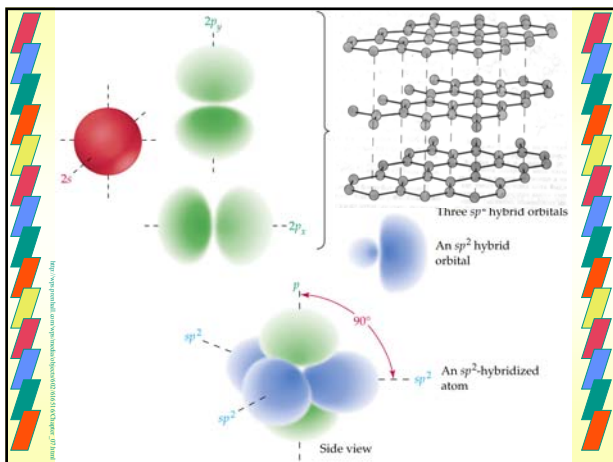
возбуждённое состояние



гибридизация:

| тип    | коорд.полиэдр | угол между связями | минерал |
|--------|---------------|--------------------|---------|
| $sp^2$ | треугольник   | $120^\circ$        | графит  |
| $sp^3$ | тетраэдр      | $109,5^\circ$      | алмаз   |

20



22

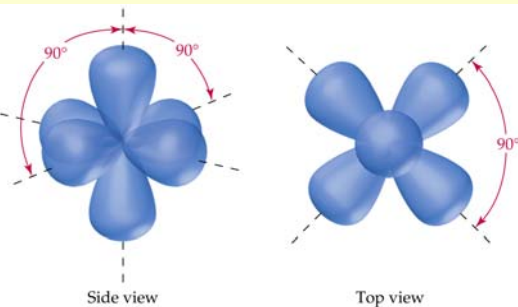
## Виды гибридизации орбиталей

Некоторые виды гибридизации:

| тип       | К.Ч. | коорд.полиэдр       |
|-----------|------|---------------------|
| $sp$      | 2    | отрезок             |
| $sp^2$    | 3    | треугольник         |
| $sp^3$    | 4    | тетраэдр            |
| $dsp^2$   | 4    | квадрат             |
| $d^2sp^3$ | 6    | октаэдр             |
| $d^4sp$   | 6    | тригональная призма |

23

## $sp^3d^2$



24

## Правила для простых веществ

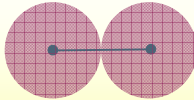
Правило Юм-Розери:

**К.Ч. = 8 - N**

N - номер группы в периодической системе элементов

**7 группа: К.Ч. = 1**

молекулярные кристаллы из «гантелей»  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{F}_2$

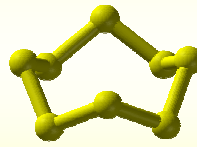


25

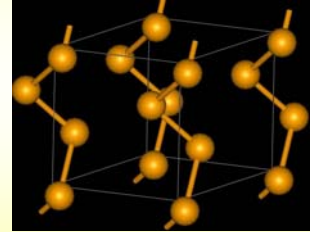
## Правила для простых веществ

**6 группа: К.Ч. = 2**

молекулярные кристаллы из «гофрированных»  
цепочек (Se, Te) или колец ( $\text{S}_8$ )



молекула серы



структура тригонального селена

<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cyclooctasulfur-ortho-3D-ball.jpg>

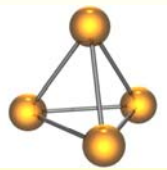
[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Selenium\\_primitive.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Selenium_primitive.jpg)

26

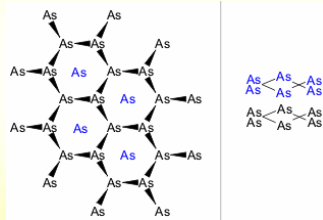
## Правила для простых веществ

**5 группа: К.Ч. = 3**

слоистые структуры (As, Sb),  
молекулярные кристаллы (тетраэдры  $\text{P}_4$ )



молекула белого фосфора



структура серого мышьяка

27

[http://de.wikipedia.org/wiki/Diazen\\_Grauerstoff](http://de.wikipedia.org/wiki/Diazen_Grauerstoff)

## Правила для простых веществ

**5 группа: К.Ч. = 3**

слоистые структуры (As, Sb),  
молекулярные кристаллы (тетраэдры  $\text{P}_4$ )

**4 группа: К.Ч. = 4**

алмаз, Si, Ge, Sn

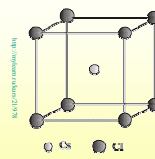
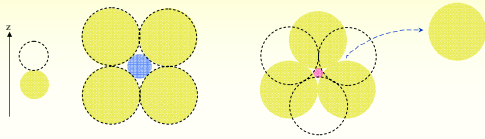
Существуют частные правила для более сложных структур.  
В целом – низкие К.Ч. (не выше 6).

28

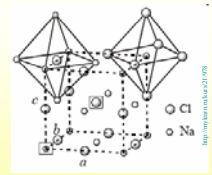
## Морфотропия

## Перестройка структуры MCl

При замене катиона с Cs (174 пм) на Na (102 пм):



куб



октаэдр

30

## Ряды элементов

Группа таблицы Менделеева включает аналогичные по химическим свойствам элементы, радиус атомов которых растёт сверху вниз.

31

## Морфотропный переход

В ряду однотипных соединений неизбежно наступит момент резкого изменения структуры:

|        | г, пм | К.Ч. | полиэдр | $r^+/r^-$ |      |
|--------|-------|------|---------|-----------|------|
| $Cl^-$ | 181   |      |         |           |      |
| $Li^+$ | 76    | LiCl | 6       | октаэдр   | 0,42 |
| $Na^+$ | 102   | NaCl | 6       | октаэдр   | 0,56 |
| $K^+$  | 138   | KCl  | 6       | октаэдр   | 0,76 |
| $Rb^+$ | 152   | RbCl | 6       | октаэдр   | 0,84 |
| $Cs^+$ | 167   | CsCl | 8       | куб       | 0,92 |

32

## Морфотропия

– резкое изменение кристаллической структуры в ряду химических соединений с аналогичными по стехиометрическим коэффициентам формулами, в котором замена одного элемента другим происходит по мере монотонного изменения какой-либо характеристики элемента (ионный радиус, ЭО и пр.).

33

## Морфотропия

| $r^+$ , пм |          | сингония:                |             |
|------------|----------|--------------------------|-------------|
| 72         | $MgCO_3$ | тригональная<br>магнезит | ромбическая |
| 74         | $ZnCO_3$ | смитсонит                |             |
| 78         | $FeCO_3$ | сидерит                  |             |
| 83         | $MnCO_3$ | родохрозит               |             |
| 100        | $CaCO_3$ | кальцит                  | арагонит    |
| 118        | $SrCO_3$ |                          | стронцианит |
| 119        | $PbCO_3$ |                          | церуссит    |
| 135        | $BaCO_3$ |                          | витерит     |

34

## Морфотропия

| $r^+$ , пм |   |         |            |
|------------|---|---------|------------|
| 40         | 4 | $SiO_2$ | кварц      |
| 53         | 6 | $MnO_2$ | пирролюзит |
| 61         | 6 | $TiO_2$ | рутил      |
| 69         | 6 | $SnO_2$ | касситерит |
| 72         | 7 | $ZrO_2$ | бадделейт  |
| 87         | 8 | $CeO_2$ | церианит   |
| 94         | 8 | $ThO_2$ | торианит   |

35