

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кристаллохимия связывает кристаллическую структуру (строение кристалла) и его химический состав, объясняет устойчивость тех или иных кристаллических конструкций.

Атомы химических элементов в природе находятся в постоянном взаимодействии, а различные соединения, кристаллические постройки зависят от строения электронных оболочек.

Взаимодействия атомов вызваны стремлением их к ***устойчивому состоянию***, к минимуму энергии, которое осуществляется заполнением электронами всех соответствующих уровней и подуровней.

В настоящее время в кристаллохимии наметились **три направления**:

- ✓ Классическая кристаллохимия
- ✓ Кристаллохимия на основании квантово-механических орбитальных радиусов атомов
- ✓ Основно-электронная (электридная) модель

Основные параметры:

- ▣ энергетические величины (энергия решетки, ионный потенциал, электроотрицательность и др.)
- ▣ радиусы
- ▣ координационные числа

1. Классическая кристаллохимия: структура любого минерала представляется как система с *крупными анионами* (–) и *мелкими катионами* (+), расположенных по принципу плотнейшей упаковки.

2. На основании *квантово-механических орбитальных* (ковалентных) радиусов атомов сделаны выводы, что кристаллическая *структура минералов* *слагается из крупных металлических катионов и мелких неметаллических анионов.*

3. *Остовно-электронная (электридная) модель:*
структура минералов состоит из положительно
заряженных атомов-остовов металлов и
неметаллов и связывающих их валентных
электронов, придающих минералу электронно-
нейтральное состояние

Радиусы атомов и ионов

Расстояние, на которое центр сферы одного атома (шара) может приблизиться к поверхности сферы соседа, или *половина расстояния между атомами одного и того же элемента называется атомным радиусом*.

Его можно назвать также *ковалентным радиусом*.

В 1923 г. с помощью рефрактометрических исследований И.В. Вазештерном были получены размеры радиусов $F^- = 1,33 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$) и $O^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$, что позволило вычислить размеры других ионов и определить некоторые закономерности.

В 1926 г. В.М. Гольдшмидт дал систему ионных радиусов. Он считал размеры атомов основными характеристиками, *универсальными величинами* в геохимии.

Радиусы, измеренные в Å (ангстремы), называются **эффективными**, а вычисленные – **истинными**, лишенными влияния побочных факторов.

На основе квантовой механики были рассчитаны **орбитальные** радиусы, т.е. расстояния от ядра атома до максимума электронной плотности определенной электронной орбиты.

1. Атомные радиусы в периодах уменьшаются слева направо до VII группы. Радиусы ионов тоже уменьшаются слева направо до VI группы, когда элементы ведут себя как катионы, а в VI и VII группах увеличиваются, когда элементы ведут себя как анионы.

Период	Подгруппа																									
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb									
1																H 1 ⁰ 0,015 1 ⁰ 0,015	He 2 ⁰ 0,002									
2	Li 3 ⁰ 0,068	Be 4 ⁰ 0,034											B 5 ⁰ 0,020 4 ⁰ 0,045 4 ⁰ 0,200	C 6 ⁰ 0,015 5 ⁰ 0,145	N 7 ⁰ 0,136 6 ⁰ 0,145	O 8 ⁰ 0,136 7 ⁰ 0,136	F 9 ⁰ 0,136 8 ⁰ 0,136	Ne 10 ⁰ 0,160								
3	Na 11 ⁰ 0,098	Mg 12 ⁰ 0,074											Al 13 ⁰ 0,057	Si 14 ⁰ 0,039	P 15 ⁰ 0,035 14 ⁰ 0,186	S 16 ⁰ 0,132 15 ⁰ 0,120	Cl 17 ⁰ 0,111 16 ⁰ 0,026	Ar 18 ⁰ 0,130								
4	K 19 ⁰ 0,133	Ca 20 ⁰ 0,104	Sc 21 ⁰ 0,063	Ti 22 ⁰ 0,078 21 ⁰ 0,059 21 ⁰ 0,064	V 23 ⁰ 0,072 22 ⁰ 0,067 22 ⁰ 0,061 22 ⁰ 0,080	Cr 24 ⁰ 0,063 23 ⁰ 0,054 23 ⁰ 0,035	Mn 25 ⁰ 0,078 24 ⁰ 0,070 24 ⁰ 0,045	Fe 26 ⁰ 0,083 25 ⁰ 0,067 25 ⁰ 0,064	Co 27 ⁰ 0,078 26 ⁰ 0,064	Ni 28 ⁰ 0,074	Cu 29 ⁰ 0,038 28 ⁰ 0,055	Zn 30 ⁰ 0,083	Ga 31 ⁰ 0,082	Ge 32 ⁰ 0,035 31 ⁰ 0,044	As 33 ⁰ 0,085 32 ⁰ 0,034 32 ⁰ 0,110	Se 34 ⁰ 0,131 33 ⁰ 0,055 33 ⁰ 0,035	Br 35 ⁰ 0,126 34 ⁰ 0,035	Kr 36 ⁰ 0,135								
5	Rb 37 ⁰ 0,149	Sr 38 ⁰ 0,120	Y 39 ⁰ 0,097	Zr 40 ⁰ 0,082	Nb 41 ⁰ 0,067 40 ⁰ 0,066	Mo 42 ⁰ 0,068 41 ⁰ 0,065	Tc 43 ⁰ 0,062	Ru 44 ⁰ 0,062	Rh 45 ⁰ 0,075 44 ⁰ 0,065	Pd 46 ⁰ 0,064	Ag 47 ⁰ 0,113	Cd 48 ⁰ 0,099	In 49 ⁰ 0,130 48 ⁰ 0,032	Sn 50 ⁰ 0,102 49 ⁰ 0,067	Sb 51 ⁰ 0,090 50 ⁰ 0,035 50 ⁰ 0,035	Te 52 ⁰ 0,211 51 ⁰ 0,035 51 ⁰ 0,035	I 53 ⁰ 0,220 52 ⁰ 0,035	Xe 54 ⁰ 0,212								
6	Cs 55 ⁰ 0,165	Ba 56 ⁰ 0,135	La 57 ⁰ 0,108 56 ⁰ 0,095	Hf 58 ⁰ 0,082	Ta 59 ⁰ 0,052 58 ⁰ 0,055	W 60 ⁰ 0,068 59 ⁰ 0,055	Re 61 ⁰ 0,062	Os 62 ⁰ 0,065	Ir 63 ⁰ 0,065	Pt 64 ⁰ 0,064	Au 65 ⁰ 0,112 64 ⁰ 0,032	Hg 66 ⁰ 0,112	Tl 67 ⁰ 0,132 66 ⁰ 0,032	Pb 68 ⁰ 0,132 67 ⁰ 0,032	Bi 69 ⁰ 0,132 68 ⁰ 0,032 68 ⁰ 0,032	Po 70 ⁰ 0,132	At 71 ⁰ 0,132	Rn 72 ⁰ 0,132								
7	Fr 87 ⁰ 0,144	Ra 88 ⁰ 0,114	Ac 89 ⁰ 0,114	Ku																						
Лантаноиды			Ge 32 ⁰ 0,102 31 ⁰ 0,083	Pr 44 ⁰ 0,100	Nd 42 ⁰ 0,099	Pm 45 ⁰ 0,099	Sm 47 ⁰ 0,097	Eu 48 ⁰ 0,097	Gd 49 ⁰ 0,094	Tb 50 ⁰ 0,089	Dy 51 ⁰ 0,088	Ho 52 ⁰ 0,085	Er 53 ⁰ 0,085	Tm 54 ⁰ 0,085	Yb 55 ⁰ 0,081	Lu 56 ⁰ 0,080										
Актиноиды			Th 82 ⁰ 0,102 81 ⁰ 0,095	Pa 83 ⁰ 0,105 82 ⁰ 0,091	U 84 ⁰ 0,104 83 ⁰ 0,089	Np 85 ⁰ 0,102 84 ⁰ 0,089	Pu 86 ⁰ 0,101 85 ⁰ 0,089	Am 87 ⁰ 0,100 86 ⁰ 0,085	Cm 88 ⁰ 0,085	Bk 89 ⁰ 0,085	Cf 90 ⁰ 0,085	Es 91 ⁰ 0,085	Fm 92 ⁰ 0,085	Md 93 ⁰ 0,085	No 94 ⁰ 0,085	Lr 95 ⁰ 0,085										

2. У элементов, которые могут выступать в соединениях и как катионы, и как анионы, существует такая зависимость:

$$R_{\text{к}} < R_{\text{ат}} < R_{\text{а}}$$

Пример: $R_{\text{S}}^{-2} = 1,74 \text{ \AA}$, $R_{\text{S}}^0 = 0,91 \text{ \AA}$, $R_{\text{S}}^{6+} = 0,34 \text{ \AA}$
(к - катион, ат - атом, а - анион, S - сера).

3. В рядах или группах радиусы атомов и ионов растут, что связано с добавлением электронных оболочек к каждому нижестоящему элементу.

Размеры атомных радиусов изменяются в пределах от 0,46 Å у водорода до 2,68 у Cs, а ионные радиусы - от 0,15 Å у азота до 2,20 Å у йода.

По А.Е. Ферсману это - элементы с крайними радиусами, т.е. меньше 0,65 Å («мелкие») и больше 1,40 Å (крупные), которые с трудом находят для себя устойчивые решетки и часто оказываются «не удел» в ходе кристаллизации, накапливаются в остаточных расплавах, переходят в растворы, газовые смеси.

В подгруппах лантаноидов и актиноидов отмечается закономерное плавное уменьшение ионного радиуса.

Это явление получило название «лантаноидное сжатие», вызванное добавлением электронов на внутренний третий слой (оболочку).

Лантаноиды	Ge 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,082	Pr 3 ⁺ 0,100	Nd 3 ⁺ 0,099 4 ⁺ 0,081	Pm 3 ⁺ 0,098	Sm 3 ⁺ 0,097	Eu 3 ⁺ 0,097	Gd 3 ⁺ 0,094	Tb 3 ⁺ 0,089	Dy 3 ⁺ 0,088	Ho 3 ⁺ 0,085	Er 3 ⁺ 0,085	Tm 3 ⁺ 0,085	Yb 3 ⁺ 0,081	Lu 3 ⁺ 0,080
Актинοиды	Th 3 ⁺ 0,108 4 ⁺ 0,085	Pa 3 ⁺ 0,105 4 ⁺ 0,081	U 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,080	Np 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,080	Pu 3 ⁺ 0,101 4 ⁺ 0,080	Am 3 ⁺ 0,100 4 ⁺ 0,080	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Увеличение заряда ядра приводит к увеличению притяжения внешних электронов и уменьшению ионного радиуса. В группе самих лантаноидов все элементы имеют близкие радиусы и стремятся к совместному нахождению в природе.

Более значительные уменьшения радиусов наблюдаются у элементов 5 и 6 периодов середины таблицы, вызванные добавлением 10 d-электронов (5 период) и 14 электронов лантаноидных элементов к внутренним оболочкам.

Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

Образуются пары элементов 5-го и 6-го периодов, у которых радиусы атомные и ионные одинаковы: Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W, Cd – Hg, Ag – Au, что обуславливает их совместное нахождение в геохимических процессах

Близость ионных радиусов наблюдается и по диагонали в периодической системе слева сверху направо вниз.

Эту особенность отметил А.Е. Ферсман и назвал ее «**законом диагональных рядов**».

Закон объясняет сходное поведение этих элементов в природе.

Максимальные или минимальные
(экстремальные) радиусы в сочетании также с
экстремальными позициями потенциала
ионизации и электросродства позволяют
выявить окислительные состояния химических
элементов

На размеры радиусов влияют факторы:

▣ *температура* (с увеличением температуры радиус иона увеличивается),

▣ *давление* (с повышением давления радиус уменьшается),

▣ *координационное число* (при переходе от большего числа координации к меньшему радиус сокращается),

▣ *валентность* (увеличение зарядности приводит к уменьшению радиуса иона: $\text{Fe}^{3+} - R_i 0,67$; $\text{Fe}_2^{2+} 0,83$).

Ионно-атомные радиусы (по В.И. Лебедеву)

– это расстояние от ядра до того подуровня, электроны которого принимают участие в соединении, т.е. радиусы не являются неизменными.

Потенциал ионизации

Мерой прочности связи электрона с ядром является энергетическая величина – потенциал ионизации (J).

Потенциал ионизации - это минимальное напряжение поля, в электроновольтах, при котором происходит отрыв от нейтрального атома его наружного электрона, т.е. это та энергия, которую нужно затратить, чтобы оторвать электрон и вывести его из поля действия ядра

Потенциал ионизации - энергия, с которой атом удерживает свои электроны.

Отдавая валентные электроны, атом переходит в положительно заряженный ион (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...) – *катион*.

Если атом принимает электроны и достраивает внешний слой до завершенного, он переходит в отрицательно заряженный ион – *анион* (F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} ...).

Первый и единственный электрон, расположенный на внешней оболочке, наиболее слабо связан с ядром, т.е. для его отрыва затрачивается незначительная энергия – это *первый потенциал ионизации* J_1 .

Для удаления следующего электрона с этой же оболочки от однозарядного положительного иона требуется затратить больше энергии – это *второй потенциал ионизации* – J_2 , затем *третий* – J_3 и т.д.

Каждый последующий электрон связан с ядром сильнее, чем предыдущий и имеет большую величину J .

Потенциал ионизации носит периодический характер: в ряду уменьшается сверху вниз, а в периодах увеличивается слева направо

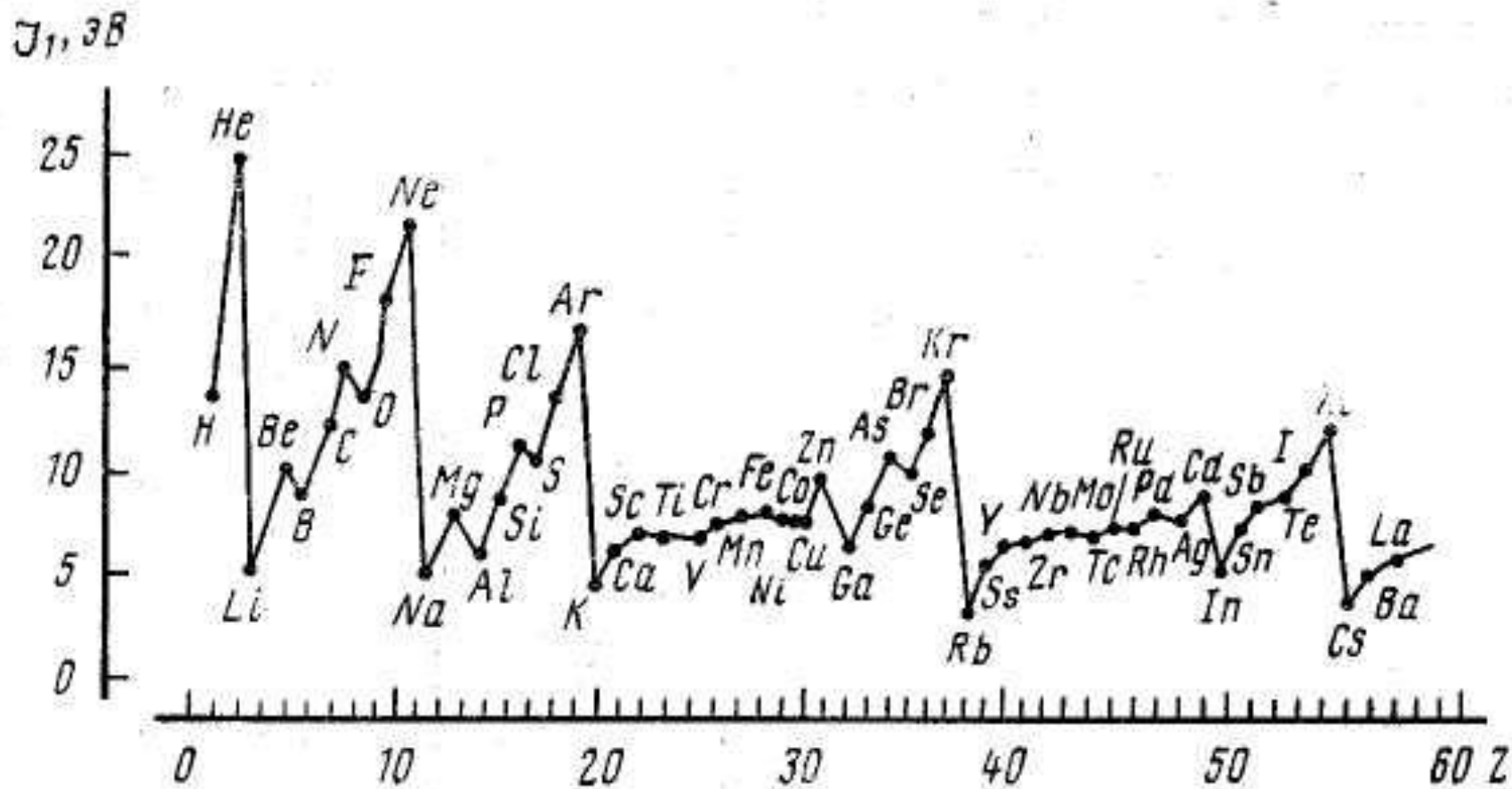
Потенциал ионизации

J_1	J_2	J_3	J_1	J_2	J_1	J_1
Li – 5,39	75,62	122,42	Be – 9,32	18,21	He – 24,58	H – 13,59
Na – 5,138	47,29	71,8	Mg – 7,64	15,03	Ne – 21,55	F – 17,46
K – 4,33	31,81	45,9	Ca – 6,11	11,87	Ar – 15,75	Cl – 11,24
Rb – 4,176	27,56	40,0	Sr – 5,69	11,02	Kr – 13,99	
Cs – 3,89	25,1	34,6	Ra – 5,27	10,14	Xe – 12,12	
Cu – 7,72	20,29	36,83	Zn – 9,39	17,96		
Ag – 7,57	21,46	36,1	Cd – 8,99	16,9		
Au – 9,22	20,5	30,0	Hg – 10,43	18,75		

Потенциал ионизации определяет химическую активность элемента, его способность участвовать в химических реакциях: чем меньше J , тем легче атом переходит в ион, тем он более химически активен (например, щелочи).

Самый высокий потенциал ионизации у благородных газов, которые не участвуют в химических процессах.

Зависимость потенциала ионизации атомов от порядкового номера элемента



Энергия сродства к электрону (ϵ) - способность атома удерживать в своем электрическом поле чужие электроны.

Энергией сродства атома к электрону (ϵ), называют энергию, выделяющуюся в процессе присоединения электрона к свободному атому в его основном состоянии с превращением его в отрицательный ион (анион).

Сродство атома к электрону численно близко (или равно), но противоположно по знаку энергии ионизации (потенциалу ионизации) соответствующего изолированного однозарядного аниона.

По аналогии с потенциалом ионизации различают первое и второе сродство к электрону.

Сродство к электрону выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах на атом (эВ/атом).

Высокую энергию сродства имеют *p*-элементы VII группы, которым не хватает всего одного электрона, чтобы достроить внешнюю оболочку до завершеного состояния (F, Cl).

Так же как и потенциал ионизации, эта величина носит периодический характер: в периодах слева направо электросродство увеличивается, а в рядах сверху вниз, как правило, уменьшается:

Li – 0,82, Be – 0,19, B – 0,33 ... O – 1,47; Na – 0,47, Mg – 0,32 ... S – 2,07; Cu – 2,4, Ag – 2,5, Au – 2,1 (в эВ или ккал).

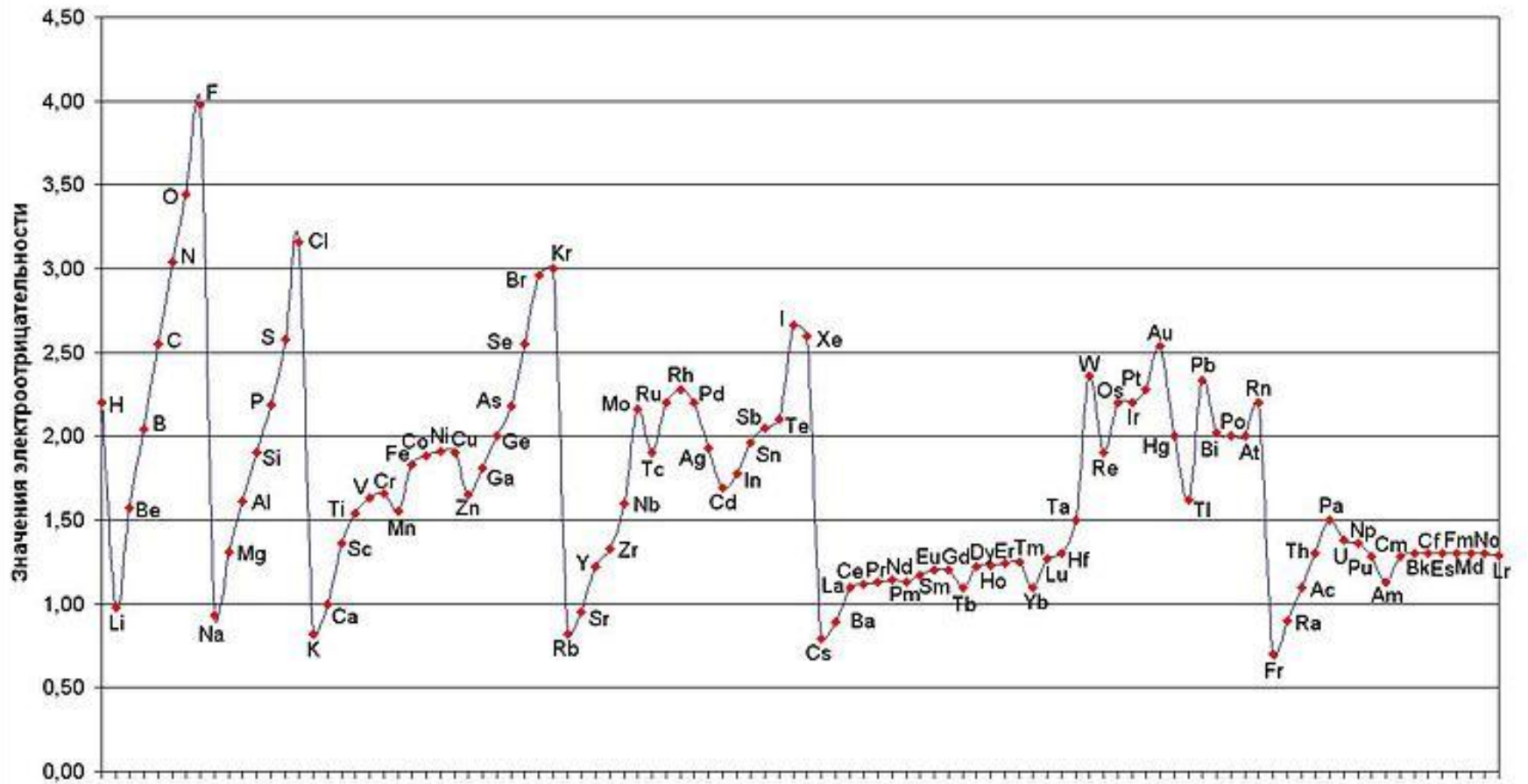
Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ – греч. $\chi\iota$) – количественная характеристика способности атома а молекуле, смещать к себе общие электронные пары или способность атома удерживать в своем электрическом поле свои и чужие электроны.

Определяется как сумма потенциала ионизации и сродства к электрону: $\chi = J + \varepsilon$ в ккал/г-ат или в относительных единицах.

Электроотрицательность носит периодический характер - в периодах увеличивается слева направо, а в рядах - уменьшается сверху вниз (в относительных единицах).

Электроотрицательность



Величина электроотрицательности характеризует *силовое поле атома* (ядра) и зависит от заряда ядра, завершенности строения электронной оболочки, степени экранирования ядра электронной оболочкой и отдельными электронами, а также от валентности элемента.

Энергия электроотрицательности – одна из важных характеристик атома, объясняющая поведение его в химических процессах, кислотность – основность в соединениях с ОН, характер химической связи, изоморфизм и, видимо, еще другие особенности поведения атома как на поверхности, так и в глубинах Земли.

Химическая связь

Химическая связь – это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы или кристалла как целого.

Современное описание химической связи проводится на основе квантовой механики.

Основные характеристики химической связи – прочность, длина, полярность.

Основная причина соединений атомов в кристаллические постройки – стремление атомов к заполнению внешнего (иногда и внутреннего) электронного слоя до устойчивого состояния (8-ми, 18-ти и т.д. электронного типа).

Общее число связей атомов, участвующих в соединении (и их знак), называется *валентностью*.

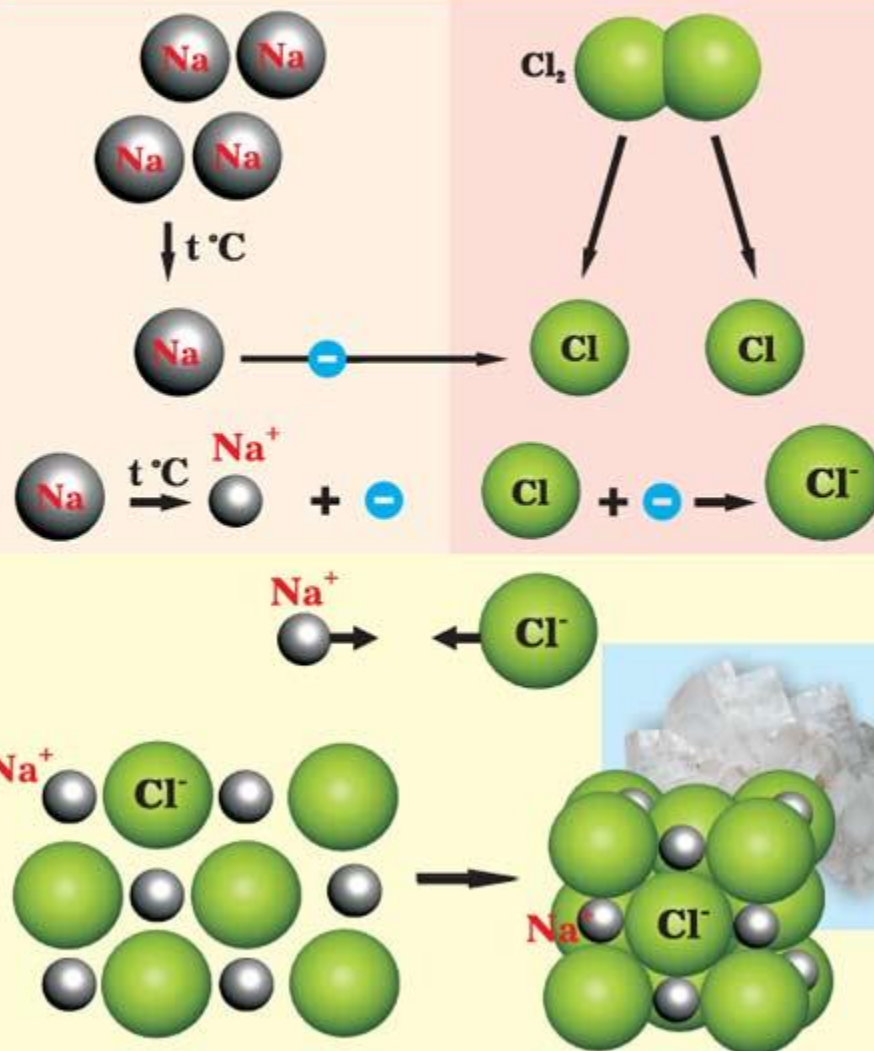
Ионная (гетерополярная, электровалентная) связь

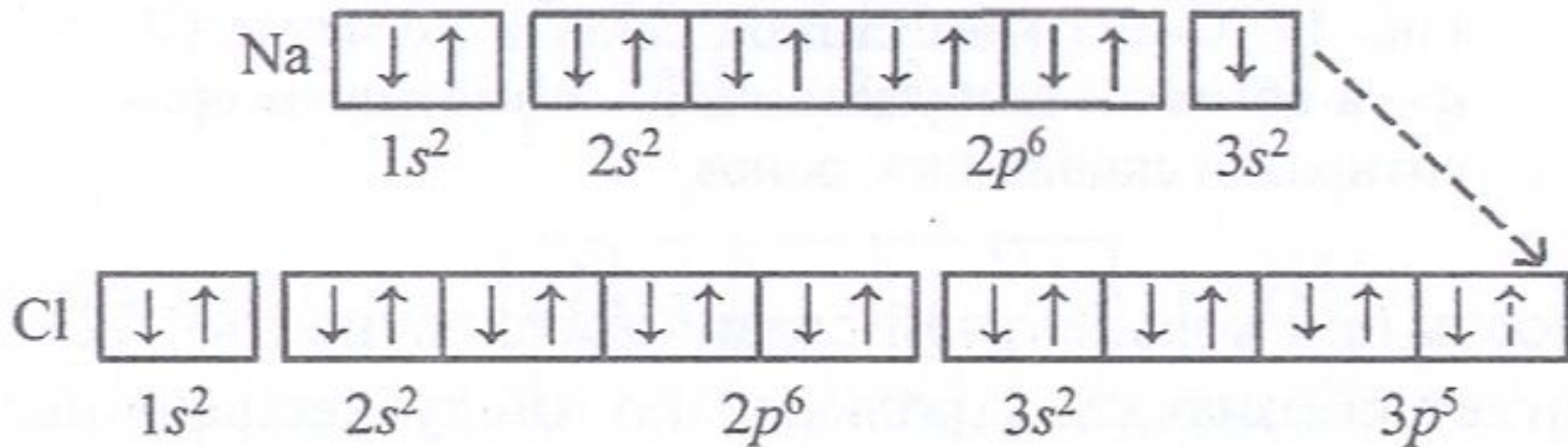
Ионная связь – химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью электроотрицательностей, при которой общая электронная пара полностью переходит к атому с большей электроотрицательностью.

Нейтральные атомы или противоположно заряженные ионы с резко различными значениями электроотрицательности при взаимодействии образуют соединения (кристаллические постройки) почти с чистой ионной связью.

Примером может служить NaCl.

ОБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ





Структурные формы Na и Cl
(по Д.П. Григорьеву)

Ковалентная (атомная) связь

Ковалентная связь – химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков.

Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

Характерные свойства ковалентной связи – направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость.

Направленность связи обусловлена молекулярным строением вещества и геометрической формы их молекулы. Углы между двумя связями называют валентными.

Насыщаемость – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов.

По этому признаку ковалентные связи подразделяются на неполярные и полярные.

Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

Поляризуемость определяется подвижностью электронов.

Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

Если энергия электроотрицательности у двух атомов, вступающих во взаимодействие, одинакова или почти одинакова, происходит «спаривание» холостых электронов с разными спинами, а не отрыв.

Эта возникшая пара электронов будет являться общей и принадлежать как одному, так и другому атому.

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

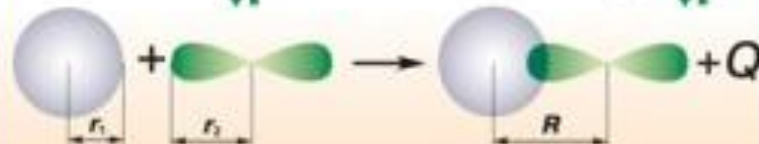
ОБРАЗОВАНИЕ НЕПОЛЯРНОЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА



$$r_1 = r_2 > \frac{R}{2}$$

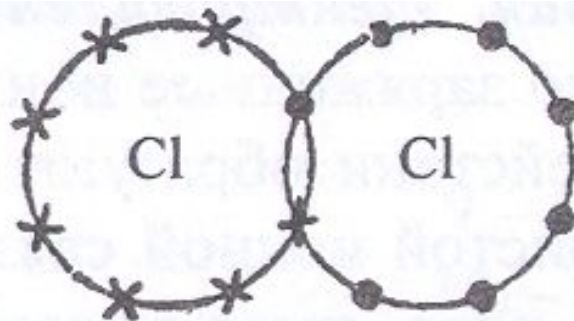
$$Q = 431,8 \text{ кДж/моль}$$

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛЯРНОЙ МОЛЕКУЛЫ ХЛОРОВОДОРОДА

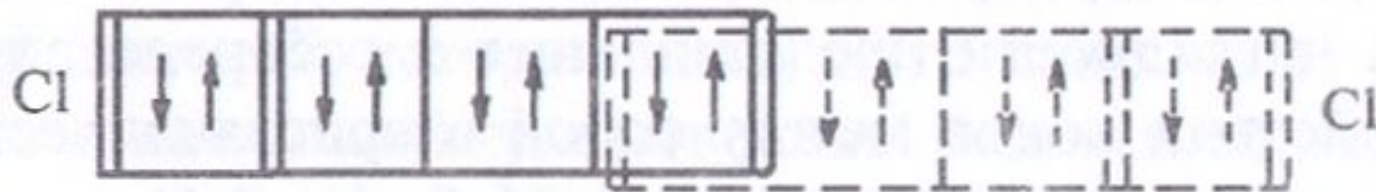


$$r_1 + r_2 > R$$

$$Q = 427,19 \text{ кДж/моль}$$



a



b

Схема ковалентной связи в молекуле Cl: а – в обычном изображении, б – с указанием ориентировки спинов электронов

Донорно-акцепторная связь

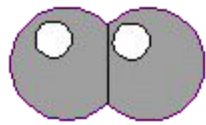
Донорно-акцепторная связь может рассматриваться как разновидность ковалентной, так как пара электронов здесь тоже является общей. Однако в отличие от ковалентной эта пара попеременно присутствует в оболочке одного, потом другого атома.

Этот тип связи характерен для d-элементов, достраивающих свою оболочку до 18-электронного типа.

Доноры предоставляют пару электронов, а акцепторы – свободную ячейку.

В качестве доноров обычно выступают анионы, получающие после ионизации 8-электронную оболочку, а акцепторов - катионы с незаселенной d-подгруппой, а иногда и электронных групп из разных слоев.

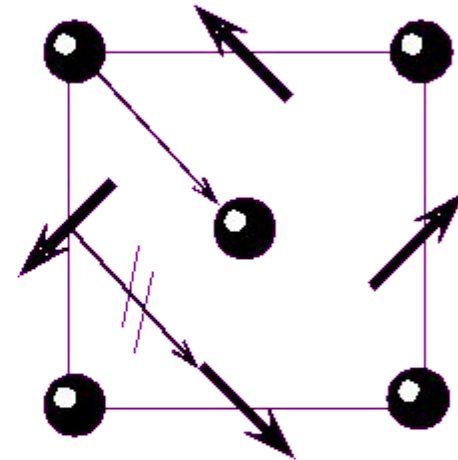
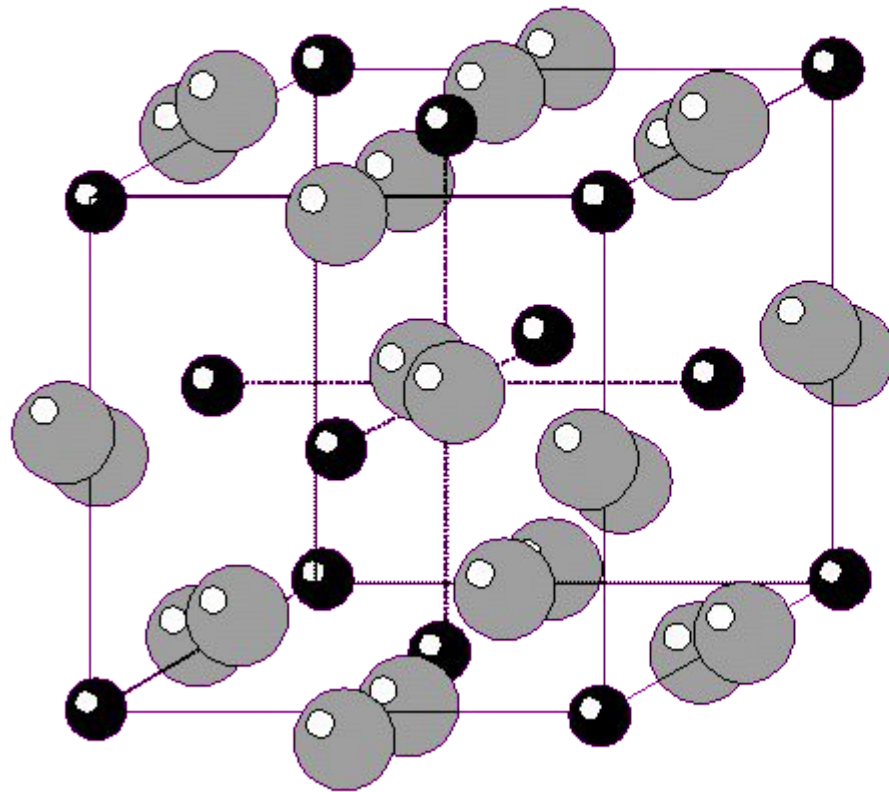
Пример: пирит $\text{Fe}[\text{S}_2]$



[S₂]

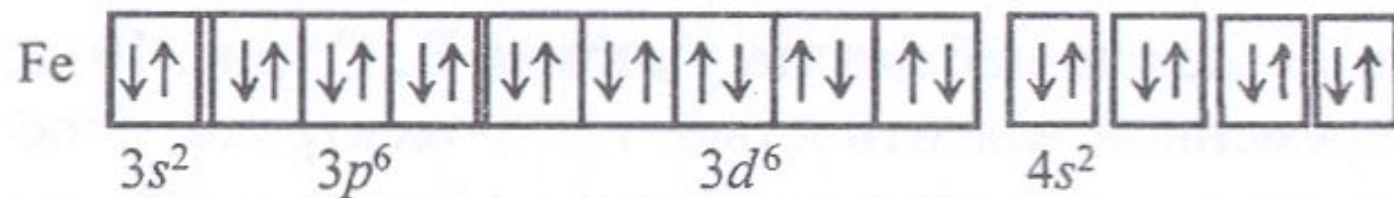


Fe

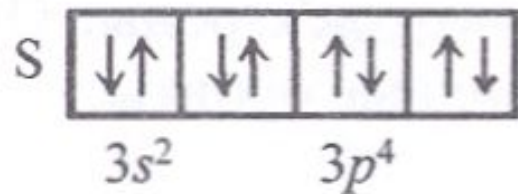


Структурная форма железа и серы в пирите

Структурная форма железа и серы в пирите (по Д.П. Григорьеву)

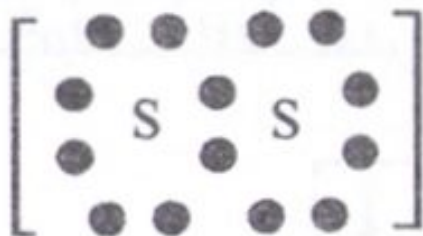


a



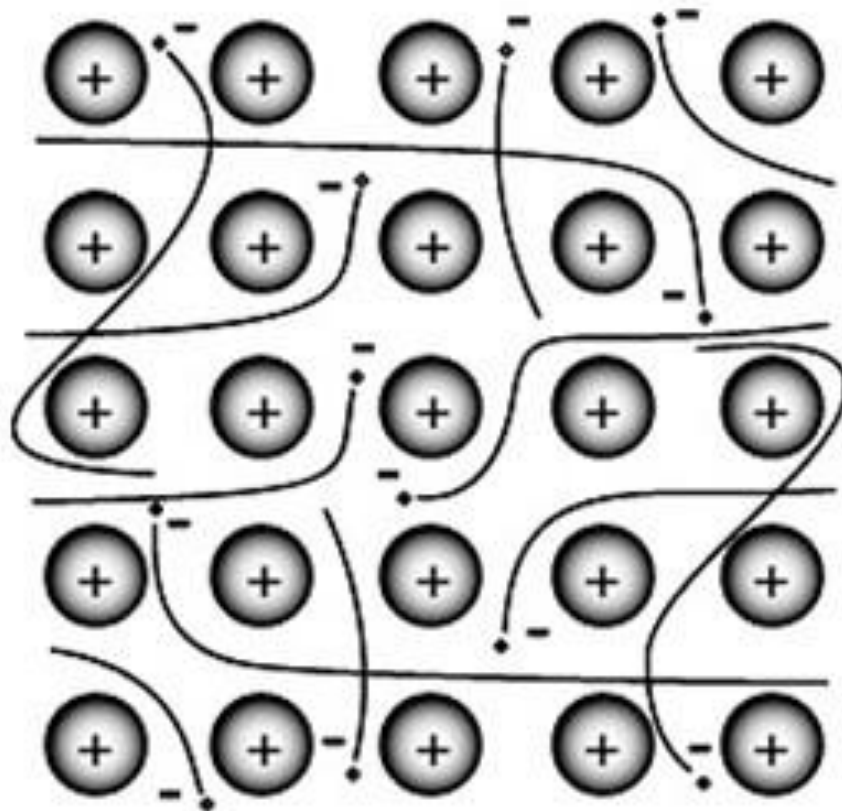
$$\alpha_{\text{Fe}} = 1,7, \alpha_{\text{S}} = 2,5$$

б



Металлическая связь

Металлическая связь – химическая связь, которая обусловлена взаимодействием положительных ионов металлов, составляющих кристаллическую решётку, с электронным газом из валентных электронов.



Металлическая связь

Металлическая связь не имеет направленности.
Это способствует плотнейшей упаковке атомов
(кубическая, гексагональная сингонии), когда
каждый ион стремится окружить себя
максимальным (12) числом соседей.

Молекулярная связь

Молекулярная (остаточная или ван-дер-ваальсовская) связь наблюдается между молекулами.

Молекулы притягиваются между собой под действием дисперсионного эффекта (создания мгновенных диполей), электрических полей соседних молекул – индукционный эффект.

Смешанные связи

Один и тот же элемент в одном соединении может проявлять разные связи.

Пример: в кальците $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, углерод выступает как трехвалентный с одной ионной связью, а кислород – одновалентный (ионная связь) и одноквалентный (одна ковалентная связь). Таким образом, углерод и кислород проявляют смешанную связь.

Известны соединения, в которых внутри молекул осуществляется ковалентная связь, а между молекулами – молекулярная связь (сенармонтит Sb_4O_6).

Промежуточные связи

В «чистом» виде какая-то конкретная связь в минерале (гетероатомном соединении) проявляется редко, чаще это *промежуточные связи, представляющие только доли участия* в постройке кристалла разных типов связей, чаще – это ионно-ковалентные связи.

Кривая зависимости между разностью электроотрицательности атомов в бинарном соединении и соотношением ионной и ковалентной связи

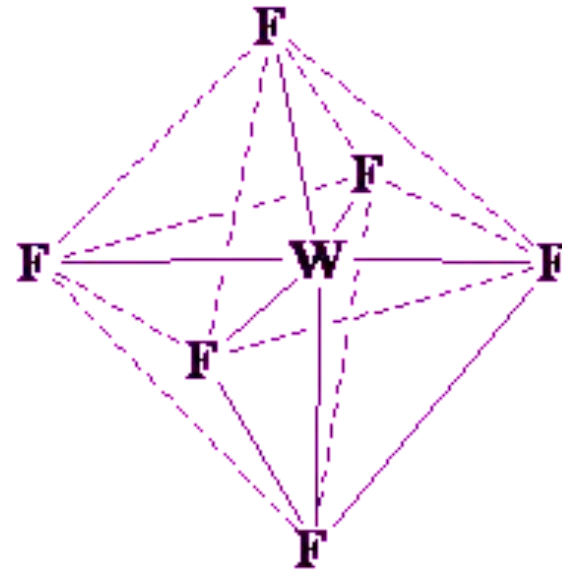
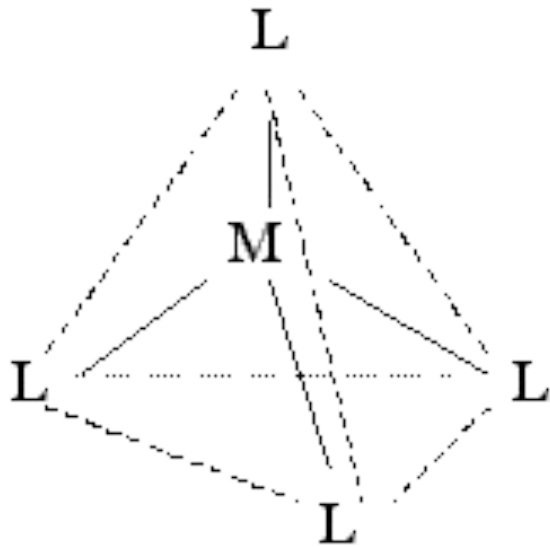


Координационное число

Координационное число - число ближайших соседей.

Координационное число – характеристика, которая определяет число ближайших равноудаленных одинаковых частиц (ионов или атомов) в кристаллической решётке.

Прямые линии, соединяющие центры ближайших атомов или ионов в кристалле, образуют **координационный многогранник**, в центре которого находится данный атом.



По данным А.Ф. Капустинского, самое распространенное координационное число в кристаллических постройках – 6, затем идут числа в порядке понижения частоты встречаемости – 4, 8, 12, очень редко встречаются 3, 5, 7, 9, 11.

В наиболее устойчивых и наиболее распространенных кристаллических решетках преобладают четные координационные числа.

Согласно классической кристаллохимии координационное число, а следовательно, и тип решетки, зависят от величины отношения радиуса катиона к радиусу аниона (R_k/R_a) и направленности связей.

	Координационное число	Расположение связей	Примеры
0-0,155	2	«гантель», линия	CO ₂
0,155 - 0,225	3	треугольник	графит
0,225 - 0,414	4	тетраэдр	кварц, MoS ₂ , CuO ₂
0,414-0,73 2	6	октаэдр	NaCl, NiAs, TiO ₂ , FeS ₂
0,732-1	8	куб	CsCl, CaF ₂
> 1	12	кубо-октаэдр	

Поляризация

Поляризация - смещение электронного облака по отношению к ядру под действием электрического поля соседа (образование диполя) или деформация электронной оболочки одного атома или иона другим атомом или ионом.

Изменение плотности электронного облака приводит к изменению эффективного радиуса иона.

Когда ион деформирует электронное облако соседа, искажает его, притягивает к себе и даже сам входит в его электронное облако, он проявляет **активную** поляризацию. Ион, который подвергается деформации, относится к **пассивным** поляризаторам.

Активная поляризация характерна для катионов, пассивная – для анионов.

Поляризация – энергетическая величина может быть определена количественно.

В рядах или группах (сверху вниз) активная поляризация уменьшается (растет радиус), а пассивная - увеличивается как у катионов, так и у анионов.

.

Влияние поляризации на структуры кристаллов типа $AХ_2$ (морфотропия)

R_k/R_a	Тип структуры $AХ_2$	Координационное число	
4,45-	Структура флюорита CaF_2 - кубическая ионная решетка	Ca = 8 F = 4	Поляризация растет
0,73-	Структура рутила TO_2 - тетрагональная решетка \rightarrow $Mg(OH)_2$ и MoS_2 – слоистые решетки \rightarrow FeS_2 атомно-молекулярная решетка	Ti = 6 O = 3	
0,41-	Структура кварца SiO_2 тригональная решетка \rightarrow слоистые решетки	Si = 4 O = 2	
0,22-	CO_2 - молекулярная решетка Поляризация растет	C = 2 O = 1	

При соединении катионов с активной поляризацией и анионов с пассивной поляризацией образуются прочно связанные группы или комплексные анионы (ионы): $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{NbO}_3]^{3-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ и др.

Комплексные анионы обычно очень стойкие и не разрушаются в растворах и расплавах, однако воздействие на катион более сильно поляризующего катиона может вызвать явление нейтрализации или *деполяризацию*.

Это ведет к распаду комплексного аниона (и минерала). Но иногда из деполяризующего иона (катиона) и части прежней комплексной группы может образоваться новый комплексный анион (уже в составе другого минерала).

Такое явление называется *контрполяризацией*.

Очень сильными поляризаторами: халькофильные элементы, особенно Cu и Pb, сульфиды которых образуют комплексные соединения с As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , GeS_2 и др., и такие минералы, как блеклые руды $Cu_{12}As_4S_{13}$ – $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (теннантит – тетраэдрит), прустит – пираргирит Ag_3AsS_3 – Ag_3SbS_3 , айкинит $PbCuBiS_3$, галенобисмутит $PbBi_2S_3$, джемсонит – буланжерит $Pb_4As_4S_{14}$ – $Pb_5Sb_4S_{11}$ и другие сульфосоли.

Данные радиусов, координационные числа и поляризация определяют основной закон или первый принцип кристаллохимии, сформулированный В.М. Гольдшмидтом: «Строение кристаллов определяется количественным соотношением структурных единиц (атомов, ионов), относительными их размерами и поляризационными свойствами».

Энергия кристаллической решетки

Прочность кристаллической постройки, устойчивость минерала зависит от энергии.

Из одинакового набора элементов можно построить несколько структур, которые удовлетворяют требованиям геометрической стабильности, но устойчивым будет то соединение (минерал), для которого запас свободной (работоспособной) внутренней энергии будет минимальным, т.е. энергетически выгодным в данной обстановке.

Энергия, которую надо затратить, чтобы разрушить соединение на составляющие его структурные единицы и удалить их из сферы своего действия на бесконечное расстояние, или, иными словами, *энергия, которая выделяется при образовании кристаллической постройки из отдельных, изолированных друг от друга атомов или ионов, называется энергией кристаллической решетки.*

В 1933 г. А.Ф. Капустинский предложил формулу подсчета энергии решетки для ионных (бинарных) соединений.

$$U = 256,1 \frac{\sum_n \cdot W_{\text{к}} \cdot W_{\text{а}}}{R_{\text{к}} + R_{\text{а}}} \text{ [ккал/моль]},$$

U - энергия решетки; \sum_n - количество ионов в молекуле; $W_{\text{к}}$, $W_{\text{а}}$ - валентности катиона и аниона; $R_{\text{к}}$, $R_{\text{а}}$ - радиусы катиона и аниона в Å; 256,1 - коэффициент, в котором усреднены значения структурных факторов (константа Моделунга, зависящая от характера расположения атомов или ионов в решетке и постоянная для данного типа решетки).

Эта формула выражает второй основной закон кристаллохимии (2-й принцип): «Энергия кристалла (U) и свойства, от нее зависящие, определяются числом ионов ($\sum n$), их радиусами (R_k, R_a) и их валентностями (W), а в ряде случаев - и их поляризационными свойствами».

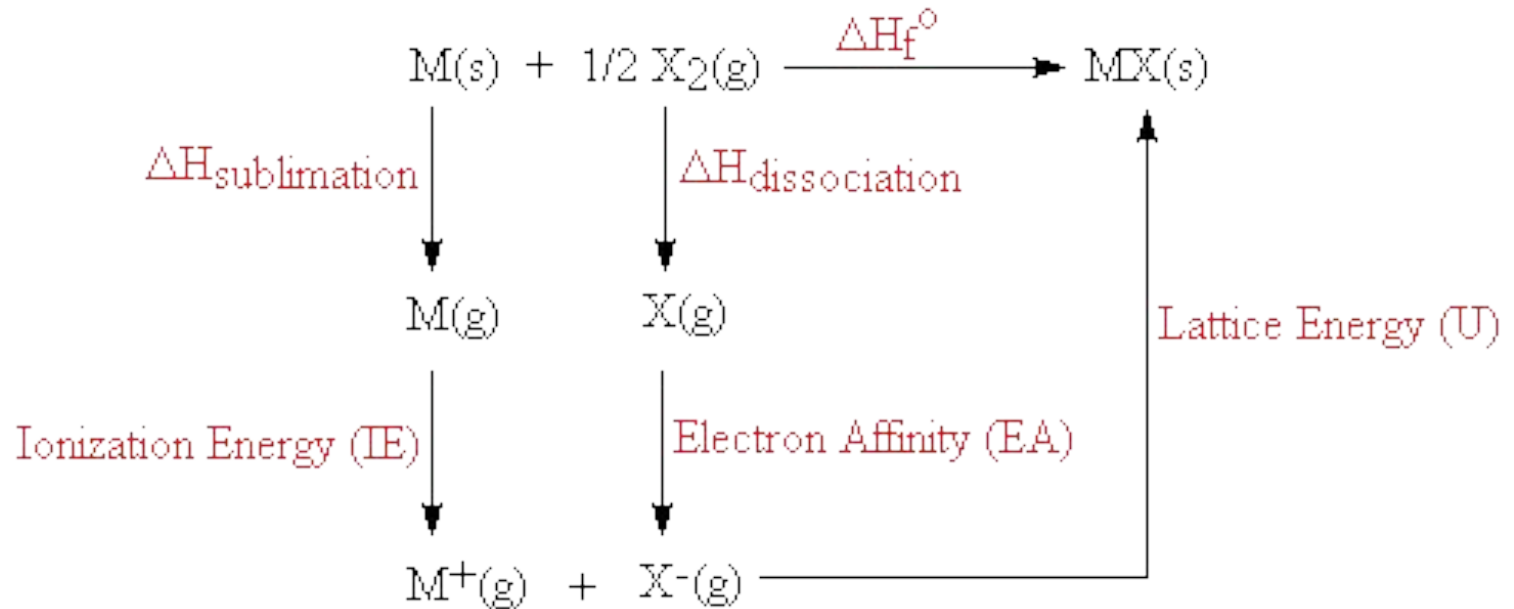
На основе этой формулы А.Ф. Капустинского А.Е. Ферсман создал геоэнергетическую теорию и ввел понятия **EK** и **VEK** (ЭК и ВЭК).

EK - это пай энергии, который вносит каждый атом или ион в кристаллическую постройку.

$EK = W^2/2R$, а $VEK = E K/W = W^2/2R \times W = W/2R$ - валентный энергетический коэффициент.

Экспериментальный метод подсчета энергии решеток основывается на круговом процессе Н. Борна – Ф. Габера (термодинамический цикл): учитывается энергия, которая выделяется при образовании ионного соединения, но не сразу, а в результате ряда последовательных элементарных процессов (кристаллизация, в основном, - процесс экзотермический).

Born - Haber Cycle



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \text{IE} + \Delta H_{\text{diss}} + \text{EA} + U$$

На смену понятию энергии кристаллической решетки пришло понятие **энергия атомизации** E_a (по В.С. Урусову), т.е. работа разрыва химических связей соединения на свободные атомы и анионные группы (как бинарных соединений): альбит Na^+ и $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$, анортит - Ca^{2+} и $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Энергия атомизации складывается из суммы стандартной энтальпии соединения - ΔH , кДж/моль (справочные величины) и энергии – энтальпии составляющих минерал свободных атомов – ΔH ат., кДж/моль, а также анионных групп.

Кристаллизация минералов из магмы отвечает тенденции понижения энергии атомизации.

Значение энергии кристаллической решетки

Механическая прочность (твердость) и растворимость минералов, как установил А.Е. Ферсман, зависят от энергии кристаллической решетки.

Им была дана формула твердости, откуда видно, что твердость у минералов простых ионных структур (типа NaCl) падает с увеличением R_i (радиус иона) и уменьшением E_K .

Если взять два минерала форстерит Mg_2SiO_4 и фаялит Fe_2SiO_4 , то первым выделится форстерит, так как $E_{\text{K}_{\text{Mg}}} > E_{\text{K}_{\text{Fe}}}$, $U_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} > U_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ а также температура плавления Mg_2SiO_4 выше температуры плавления Fe_2SiO_4 -1460 и 1055°C соответственно.

От энергии решетки (минералов) можно прийти к энергии процессов, которые всегда направлены в сторону уменьшения свободной энергии (приращения энтропии системы)

Первый закон (принцип) термодинамики гласит, что в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна, при взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.

Так, если придать системе тепло (Q), которое увеличит внутреннюю энергию (она может быть принята за энергию кристаллической решетки), то система произведет работу (A): $\Delta U = Q - A$.

Энергия есть функция *энтропии (S) и объема (V)*: $U = f(S, V)$.

Система находится в состоянии покоя или равновесия, когда она не производит работу, и чтобы вывести систему из состояния равновесия, необходимо затратить энергию.

Во всех природных самопроизвольных процессах энтропия (S) стремится к максимуму (неуклонно растет), а внутренняя (свободная) энергия уменьшается.

В замкнутой системе энтропия возрастает при необратимых процессах и остается постоянной – при обратимых.

Энтальпия (H) или *полная энергия системы* $H = U + pV$,
где U - внутренняя энергия, pV - механическая энергия (p -
давление, V - объем): $H=f(S, P)$.

Энтальпия есть функция энтропии и давления. При постоянном давлении и энтропии (состояние термодинамического равновесия) энтальпия системы минимальна.

Второй принцип или закон термодинамики указывает на направленность процессов, идущих самопроизвольно и стремящихся к равновесию.

Принцип Ле-Шателье: *«Если на находящуюся в равновесии систему воздействовать извне (изменяя P , T , V), то в системе возникают такие процессы, которые будут направлены на то, чтобы нейтрализовать это воздействие».*

Остовно-электронная модель

Любое химическое соединение состоит из положительно заряженных остовов- атомов и отрицательно заряженных связывающих электронов (электридов).

Атомы-остовы (металлы и неметаллы) располагаются в узлах кристаллической решетки в тетраэдрических и октаэдрических позициях в виде шаров (или по системе координационных полиэдров Полинга), между которыми распределяются связывающие электроны.

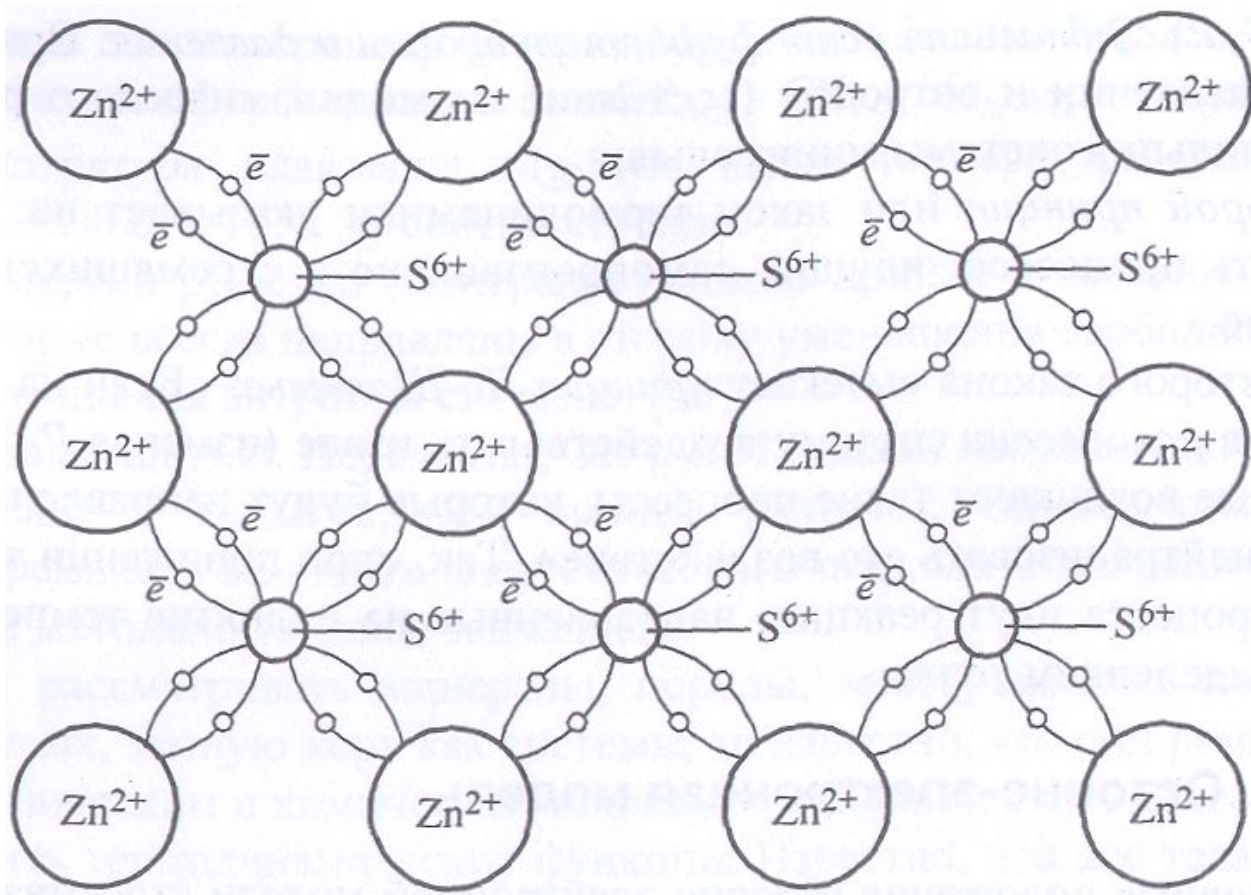


Схема связей в кристалле сфалерита ZnS с разверткой на плоскость тетраэдрической координации атомов

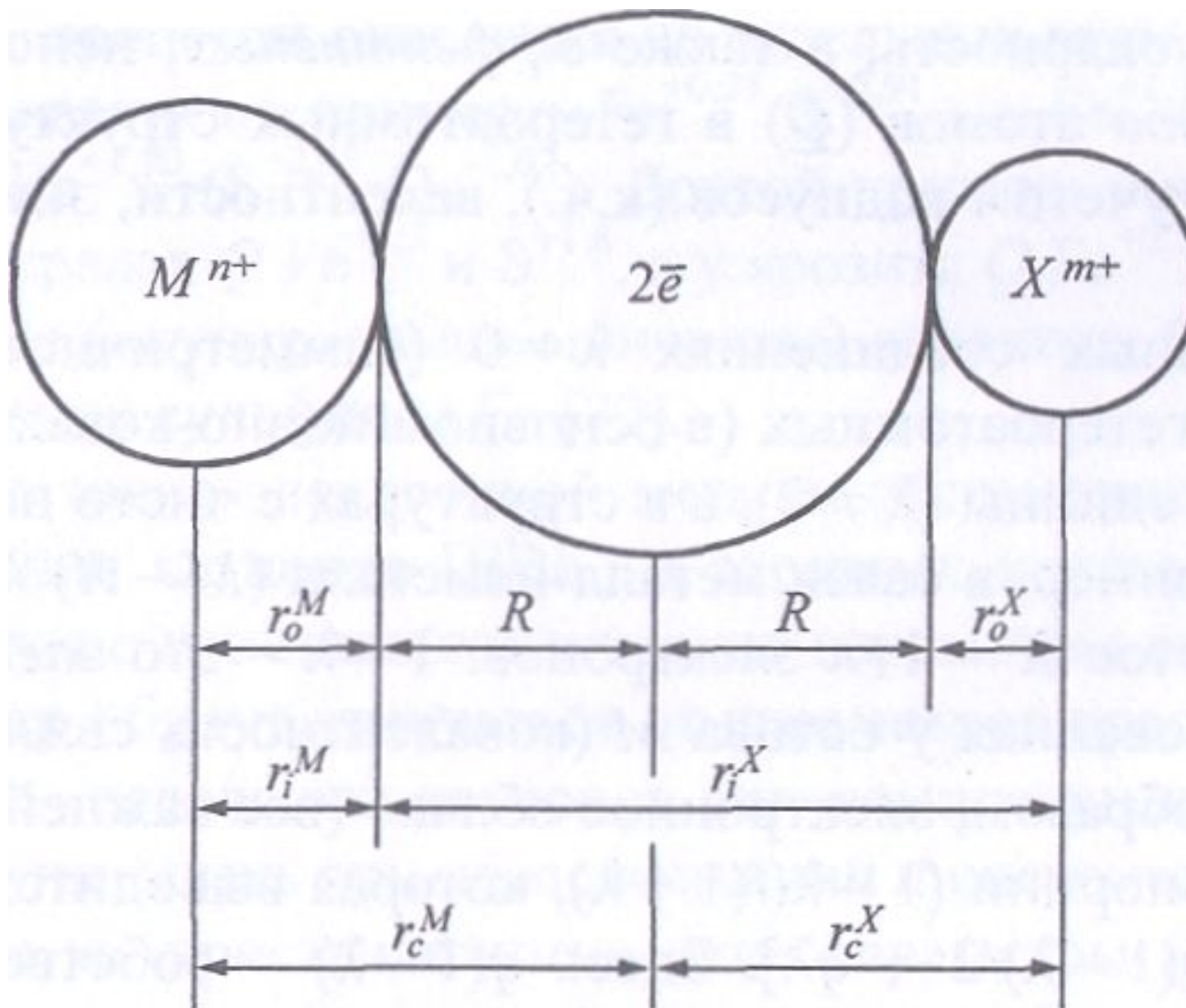


Схема ординарной связи металл-неметалл по Х. Бенту

$$r_i^M = r_o^M, \quad r_i^X = r_o^X + 2R;$$

$$r_c^M = r_o^M + R, \quad r_c^X = r_o^X + R;$$

$$d(M-X) = r_o^M + 2R + r_o^X = r_i^M + r_i^X = r_c^M + r_c^X.$$

M и X – атомные остовы, между которыми находится связующее электронное облако ($2e$);

r_o^M, r_o^X – ионные радиусы остовов металла (M) и неметалла (X);

R - радиус связывающего электронного облака или электрида;

r_i^M, r_i^X - ионные радиусы металлического (катиона) и неметаллического (аниона) компонентов;

r_c^M, r_c^X , их ковалентные радиусы

Платина –	$[\text{Pt}^{6+}] \underline{12\bar{e}} [\text{Pt}^{6+}]$	к.ч. = 12
Магний –	$[\text{Mg}^{2+}] \underline{4\bar{e}} [\text{Mg}^{2+}]$	к.ч. = 12
Графит –	$[\text{C}^{4+}] \underline{8\bar{e}} [\text{C}^{4+}]$	к.ч. = 3
Кварц –	$[\text{Si}^{4+}] \underline{12\bar{e}} [(\text{O}^{6+}) \underline{2\bar{e}}]_2$	к.ч. = 4/2
Корунд –	$[\text{Al}^{3+}]_2 \underline{24\bar{e}} [\text{O}^{6+}]_3$	к.ч. = 6/4
Рутил –	$[\text{Ti}^{4+}] \underline{12\bar{e}} [(\text{O}^{6+}) \underline{2\bar{e}}]_2$	к.ч. = 6/3
Сфалерит –	$[\text{Zn}^{2+}] \underline{8\bar{e}} [\text{S}^{6+}]$	к.ч. = 4
Пирит –	$[\text{Fe}^{2+}] \underline{12\bar{e}} [(\text{S}^{6+}) \underline{2\bar{e}} (\text{S}^{6+})]$	к.ч. = 6, LS^*
Галенит –	$[2\bar{e} (\text{Pb}^{4+})] \underline{6\bar{e}} [(\text{S}^{6+}) \underline{2\bar{e}}]$	к.ч. = 6
Флюорит –	$[\text{Ca}^{2+}] \underline{8\bar{e}} [(\text{F}^{1+}) \underline{4\bar{e}}]_2$	к.ч. = 8/4
Кальций –	$[\text{Ca}^{2+}] \underline{8\bar{e}} [(\text{O}^{6+}) \underline{2\bar{e}}]_3 \underline{10\bar{e}} [\text{C}^{4+}]$	к.ч. = $6/(2+1)/3$
Шпинель –	$[\text{Mg}^{2+}] \underline{8\bar{e}} [(\text{O}^{6+})_4 \underline{24\bar{e}} [\text{Al}^{3+}]_2]$	к.ч. = $4/(1+3)/6$ и др.

Электронный заряд - заряд электрида (q) двухцентровой связи в соединении путем деления общего числа заключенных между остовами электронов на координационное число (к.ч.).

Пример: в металлическом Mg $q(\text{Mg} - \text{Mg}) = 4e : 12 = 0,33e$; в графите $q(\text{C} - \text{C}) = 8e : 3 = 2,6e$; в пирите $q(\text{Fe} - \text{S}) = 12e : 6 = 2e$ и т.д.

Электронный заряд может иметь как целые, так и дробные значения.

Любая химическая связь есть электронный мостик между положительными остовами вне зависимости от типа связи.

Определение ионности связи (λ) или полярность, а также эффективных, ненормальных (валентных) зарядов атомов (Q) в гетероатомных структурах проводится по формулам с учетом радиусов (к.ч.), валентности, энергетических величин и др.

В гомоатомных соединениях $\lambda = 0$ (симметричное расположение электронов), в гетероатомных (в основном ионно-ковалентных) λ выражается в долях единицы ($\lambda \neq 0$), а в структурах с чисто ионными связями $\lambda = 1$.

Такое разделение происходит в соответствии с энергетическими или силовыми характеристиками (F) этих атомов (заряд, к.ч., радиус, электроотрицательность, ионный потенциал и др.).

Количественная оценка смещения электронной плотности от менее к более электроотрицательному атому или определение **эффективного заряда Q** (распределение зарядов) проводится в несколько этапов: находится общее число валентных электронов (по сумме положительных зарядов остовов), затем определяются электронные заряды связей (q), потом оцениваются доли электридов, приходящихся на каждый атомный остов по формулам, учитывающим силовые параметры структуры (F), атомные радиусы (r), степень ионности связи (λ).

Алгебраическим суммированием зарядов остова и долей окружающих его электронов определяется **эффективный заряд (Q)**.

Применительно к минералам зоны гипергенеза эффективные заряды позволяют судить о реальной степени окисленности или восстановленности минералов, о парагенных ассоциациях, условиях минералообразования и др.

Формулы минералов с эффективными зарядами атомов

Арсенопирит – $\text{Fe}^{+0,72} \text{As}^{-0,27} \text{S}^{-0,45}$

Галенит – $\text{Pb}^{+1,08} \text{S}^{-1,08}$

Миллерит – $\text{Ni}^{+0,72} \text{S}^{-0,72}$

Никелин – $\text{Ni}^{+0,68} \text{As}^{-0,68}$

Сфалерит – $\text{Zn}^{+1,28} \text{S}^{-0,9}$

Флюорит – $\text{Ca}^{+1,8} \text{F}_2^{-0,9}$

Пирит – $\text{Fe}^{+0,68} \text{S}^{-0,34}$

Кварц – $\text{Si}^{+2,18} \text{O}_2^{-1,09}$

Галит – $\text{Na}^{+0,9} \text{Cl}^{-0,9}$

С позиции основно-электронной модели рассматривается проблема взаимного влияния катионов (ВВК) в сложных кристаллах.

В общем случае кристаллохимические параметры соединений (q , λ , Q , к.ч., ЭО, r и др.) будут отличаться от параметров простых слагающих эти соединения – отдельных катионов или комплексных анионов.

ВВК рекомендуется учитывать при классификации и систематике минералов.

Используя те же кристаллохимические параметры (q , Q , λ , r , ЭО и др.) с позиции остовно-электронной модели, разработаны методы оценки энергии атомизации.
