

# Радиусы атомов и ионов

Общее определение: Радиус атома (иона) – расстояние от центра иона до минимума электронной плотности по линии связи.

Для ионной связи: расстояние катион – анион = сумме ( $r_A + r_K$ ) - легко определить экспериментально  $\Rightarrow$  **ионные радиусы**.

Аналогично, для ковалентных связей или металлических связей можно определить **атомные радиусы**.

Аналогично, для молекулярных связей можно определить **межмолекулярные (вандерваальсовы) радиусы**.

1. Появление новой электронной оболочки  $\Rightarrow$  резкий скачок  $R \uparrow$
2. В пределах период (слева направо) для катионов  $R \downarrow$  (для анионов  $R \uparrow$ ) из-за возрастания заряда ядра при том же количестве электронов (одинаковом КЧ).
3.  $r_K < R_{ат.} < r_A$  -из-за перераспределения электронной плотности.
4.  $КЧ \uparrow \Rightarrow$  ионные радиусы  $\uparrow$  (больше соседей – слабее связь, более рыхлые оболочки).
5. Ионные радиусы переходных металлов в высокоспиновом состоянии  $>$ , чем для низкоспинового (также из-за более сильной связи).

# Радиусы ИОНОВ

1A		2A		3A		4A		5A		6A		7A	
Li 152	Be 111	B 80	C 77	N 75	O 73	F 71							
59 Li <sup>+</sup>	31 Be <sup>2+</sup>	20 B <sup>3+</sup>		N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133							
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99							
99 Na <sup>+</sup>	65 Mg <sup>2+</sup>	50 Al <sup>3+</sup>		P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181							
K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 123	As 125	Se 116	Br 114							
K <sup>+</sup> 138	99 Ca <sup>2+</sup>	62 Ga <sup>3+</sup>		69 As <sup>3+</sup>	Se <sup>2-</sup> 198	Br <sup>-</sup> 196							
Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 145	Te 143	I 133							
Rb <sup>+</sup> 148	113 Sr <sup>2+</sup>	92 In <sup>3+</sup>	93 Sn <sup>2+</sup>	89 Sb <sup>3+</sup>	Te <sup>2-</sup> 221	I <sup>-</sup> 220							
Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155									
Cs <sup>+</sup> 169	135 Ba <sup>2+</sup>	149 Tl <sup>+</sup>	132 Pb <sup>2+</sup>	96 Bi <sup>3+</sup>									
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B				
Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 124	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133				
			Cr <sup>3+</sup> 64		Fe <sup>3+</sup> 67	Co <sup>3+</sup> 64		Cu <sup>2+</sup> 72					
83 Sc <sup>3+</sup>	80 Ti <sup>2+</sup>	72 V <sup>2+</sup>	84 Cr <sup>2+</sup>	91 Mn <sup>2+</sup>	82 Fe <sup>2+</sup>	82 Co <sup>2+</sup>	78 Ni <sup>2+</sup>	96 Cu <sup>+</sup>	83 Zn <sup>2+</sup>				

# Правило диагональных рядов Ферсмана

Ионный радиус  $r$ :

↓ вдоль строки менделеевской системы

↑ вдоль вертикали

В результате изоморфными оказываются элементы, соседние по диагоналям Периодической системы (Д. И. Менделеев, А. Е. Ферсман).

Пример:

ряд Na—Ca ( $r_{\text{Na}} = 0,98$ ,  $r_{\text{Ca}} = 1,02$ ) в плагиоклазах –  $\text{Y}$ , PЗМ

Группа → Период ↓																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H Водород																	2 He Гелий
2	3 Li Литий	4 Be Бериллий											5 B Бор	6 C Углерод	7 N Азот	8 O Кислород	9 F Фтор	10 Ne Неон
3	11 Na Натрий	12 Mg Магний											13 Al Алюминий	14 Si Кремний	15 P Фосфор	16 S Сера	17 Cl Хлор	18 Ar Аргон
4	19 K Калий	20 Ca Кальций	21 Sc Скандий	22 Ti Титан	23 V Ванадий	24 Cr Хром	25 Mn Марганец	26 Fe Железо	27 Co Кобальт	28 Ni Никель	29 Cu Медь	30 Zn Цинк	31 Ga Галлий	32 Ge Германий	33 As Мышьяк	34 Se Селен	35 Br Бром	36 Kr Криптон
5	37 Rb Рубидий	38 Sr Стронций	39 Y Иттрий	40 Zr Цирконий	41 Nb Ниобий	42 Mo Молибден	43 Tc Технеций	44 Ru Рутений	45 Rh Родий	46 Pd Палладий	47 Ag Серебро	48 Cd Кадмий	49 In Индий	50 Sn Олово	51 Sb Сурьма	52 Te Теллур	53 I Иод	54 Xe Ксенон
6	55 Cs Цезий	56 Ba Барий	*	72 Hf Гафний	73 Ta Тантал	74 W Вольфрам	75 Re Рений	76 Os Осмий	77 Ir Иридий	78 Pt Платина	79 Au Золото	80 Hg Ртуть	81 Tl Таллий	82 Pb Свинец	83 Bi Висмут	84 Po Полоний	85 At Астат	86 Rn Радон

Другие характерные «диагональные» пары:  
Li—Mg, Mo—Re, Be—Al.

# Лантаноидное сжатие

**Лантаноидное сжатие** — уменьшение ионных радиусов химических элементов, входящих в группу лантаноидов (атомный номер 58—71), что приводит к меньшим, по сравнению с ожидаемыми, величинам ионных радиусов последующих элементов, начиная с 72 Hf.

Среднее расстояние между ядром и внешним электроном (ионный радиус) уменьшается с ростом заряда ядра (электрон притягивается). Если внешних электронов много (f-оболочка, их 14), уменьшение ионного радиуса при увеличении заряда ядра ослабляется, из-за экранировки заряда.

В результате лантаноидного сжатия размеры атомов и ионов 6-го периода (после лантаноидов) (Hf, Ta, и далее), очень близки к размерам соответствующих атомов и ионов 5-го периода (Zr, Nb, Mo и т. д.) в то же время для элементов 4-го и 5-го периодов радиусы заметно различаются.

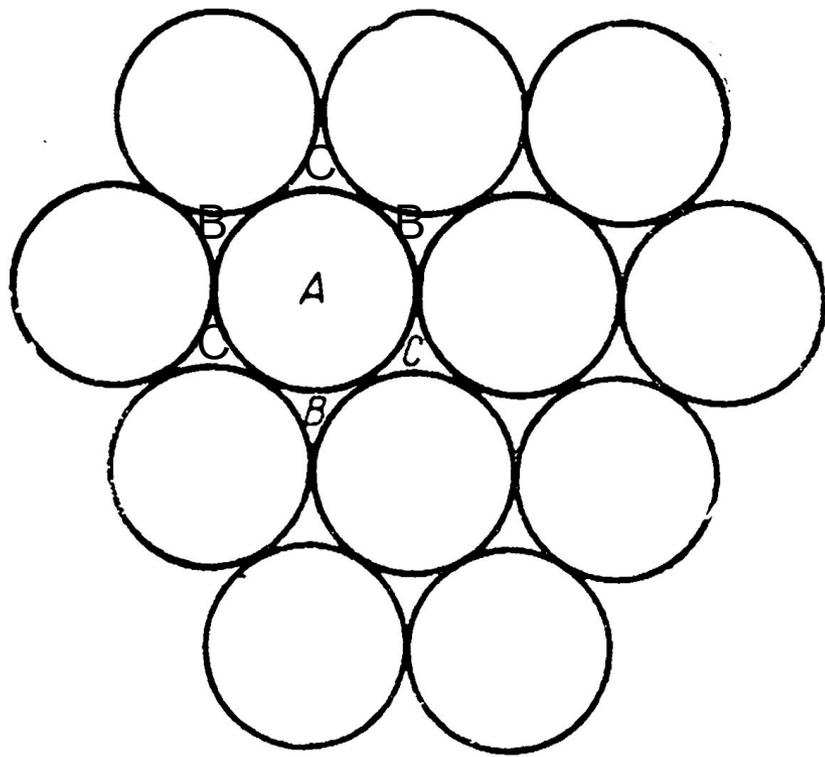


Рис. 1. Плотнейшая упаковка шаров в плоском слое

Симметрия в плоскости (только):

$L_6 6P$  – в центре А

$L_3 3P$  – в пустоте В или С.

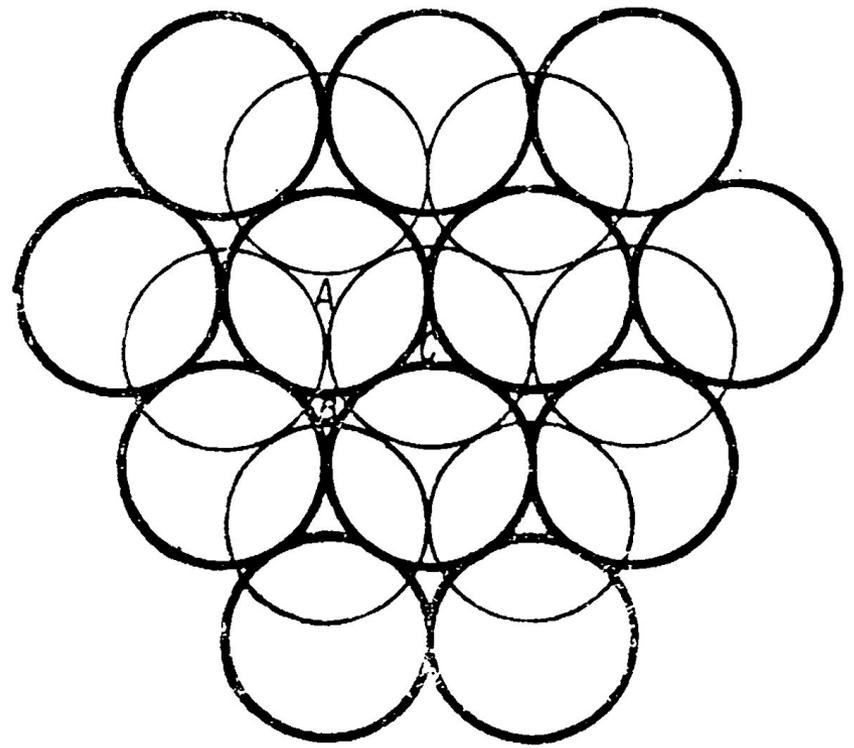
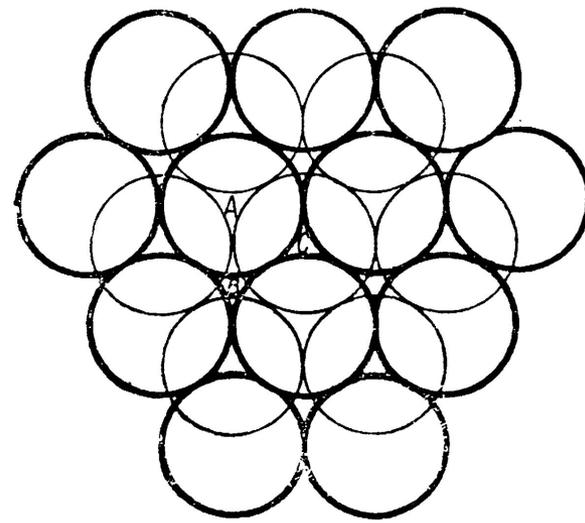
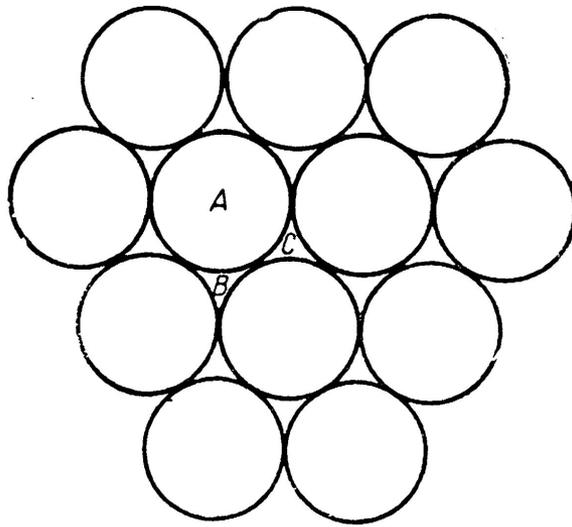


Рис. 2. Два последовательных плотно упакованных плоских слоя в пространственной плотнейшей шаровой упаковке



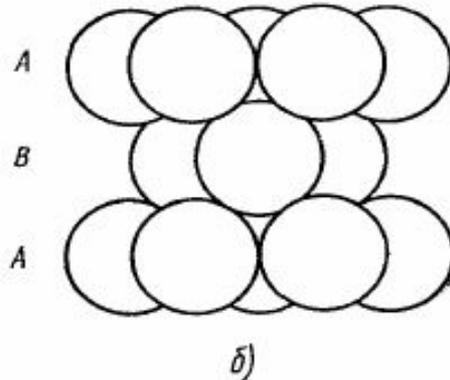
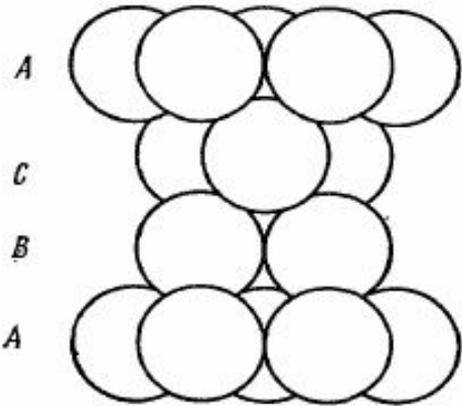
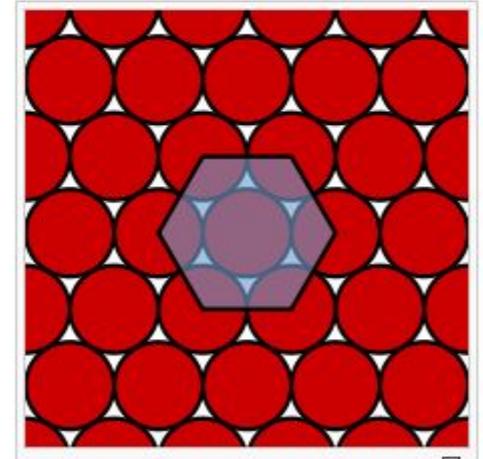
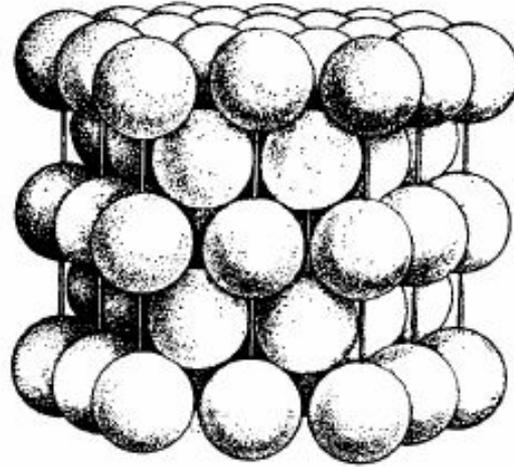
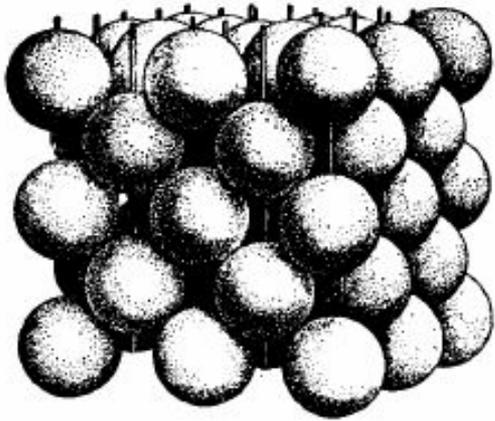
1 шар окружен 6  
пустотами,  
1 пустота  
окружена 3  
шарами

Число пустот =  
 $2 \times$  число  
атомов  
(шаров)

Два варианта  
заполнения 2-  
го слоя: В или  
С

**Выбор возникает при укладке каждого следующего слоя, поэтому число различных плотнейших упаковок бесконечно велико. Любая бесконечная последовательность А, В, С (рядом – только разные символы) выражает плотнейшую упаковку с одинаковой (74,05 %) степенью заполнения пространства.**

# Плотнейшие упаковки



Максимальная расчетная плотность в слое 90%

Кубическая  
я  
(3 слоя

Гексагональная  
ая  
(2 слоя

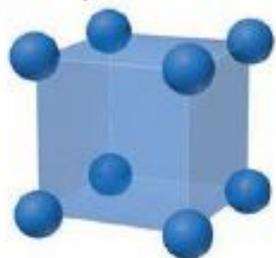
# Закон кристаллографических пределов (закон Федорова)

Кристаллы низших и средних сингоний по своим углам приближаются либо к кубическому, либо к гексагональному типу. Поэтому весь мир кристаллов подразделяется на два типа — кубические и гексагональные.

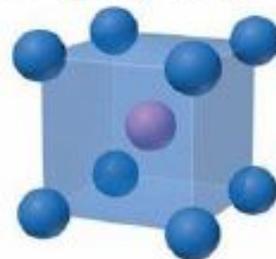
Для получения всех решеток Браве из куба и гексагональной призмы – операции **деформации** и **сдвига**.

# Плотность упаковок

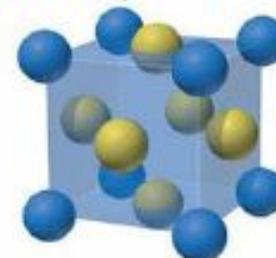
ПК,  $Pm-3m$



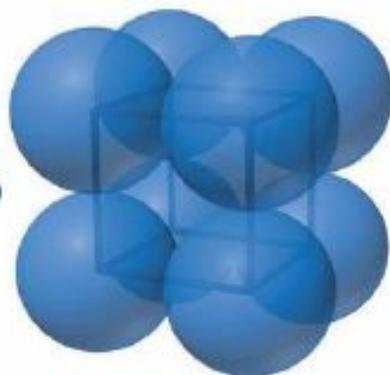
ОЦК,  $Im-3m$



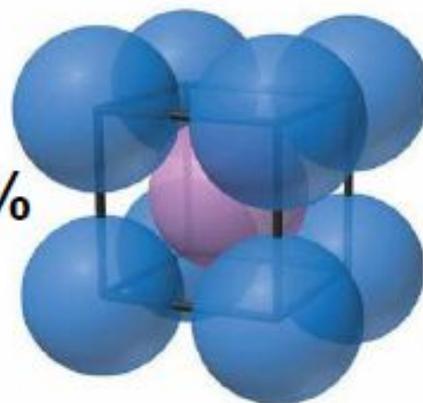
КПУ,  $Fm-3m$



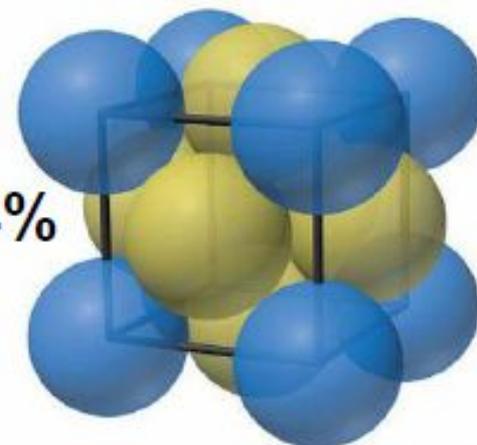
52%



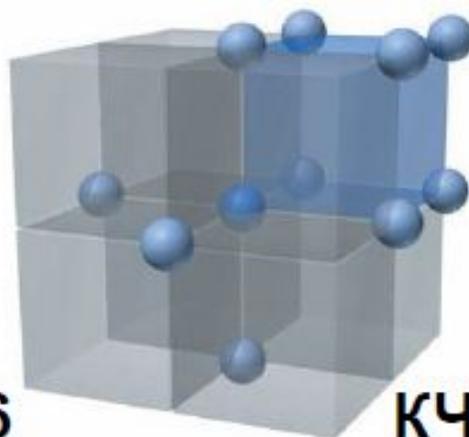
68%



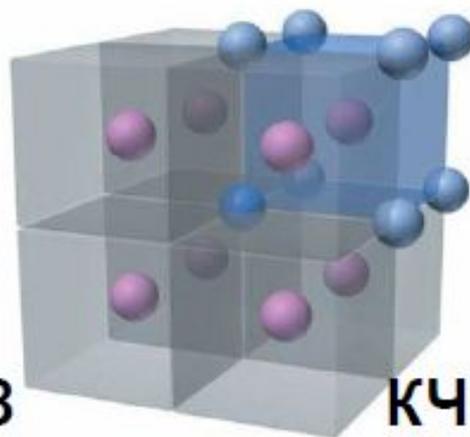
74%



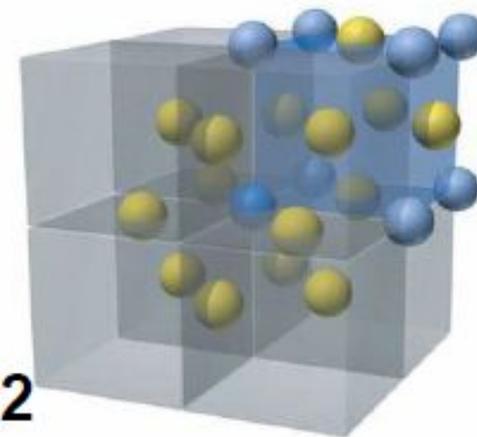
$KЧ=6$



$KЧ=8$



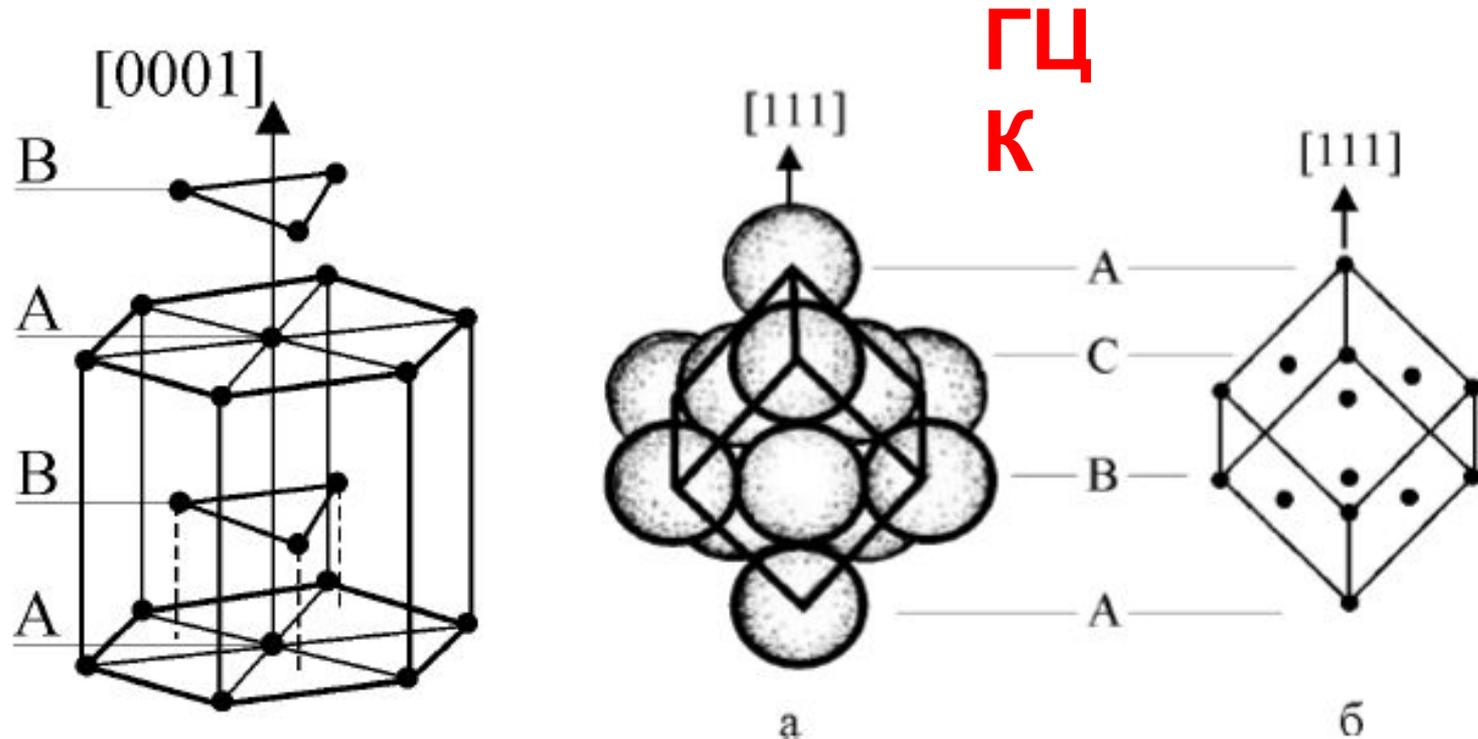
$KЧ=12$



Симметрия в плоскости (только):

$L_6P$  – в центре А,  $L_3ЗP$  – в пустоте В или С.

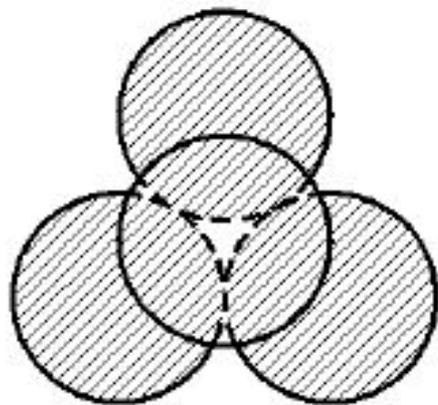
$L_3ЗP$  – подгруппа группы  $L_6P$ , поэтому при хаотичной упаковке сохраняется минимальная симметрия  $L_3ЗP$ .



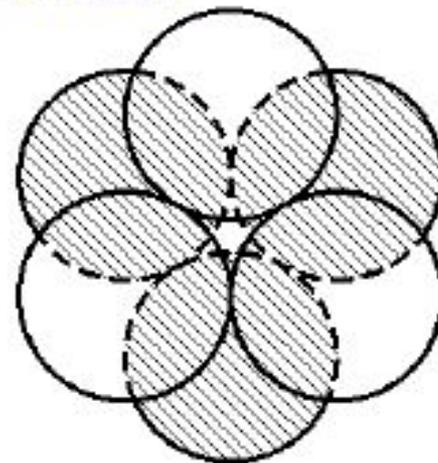
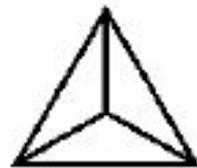
**ГП**  
**У**

а – упаковка шаров в ГЦК структуре;  
б – кубическая гранецентрированная  
элементарная ячейка

## УПАКОВКА АТОМОВ



а



б



Пустоты в плотной упаковке шаров:

а – тетраэдрическая;

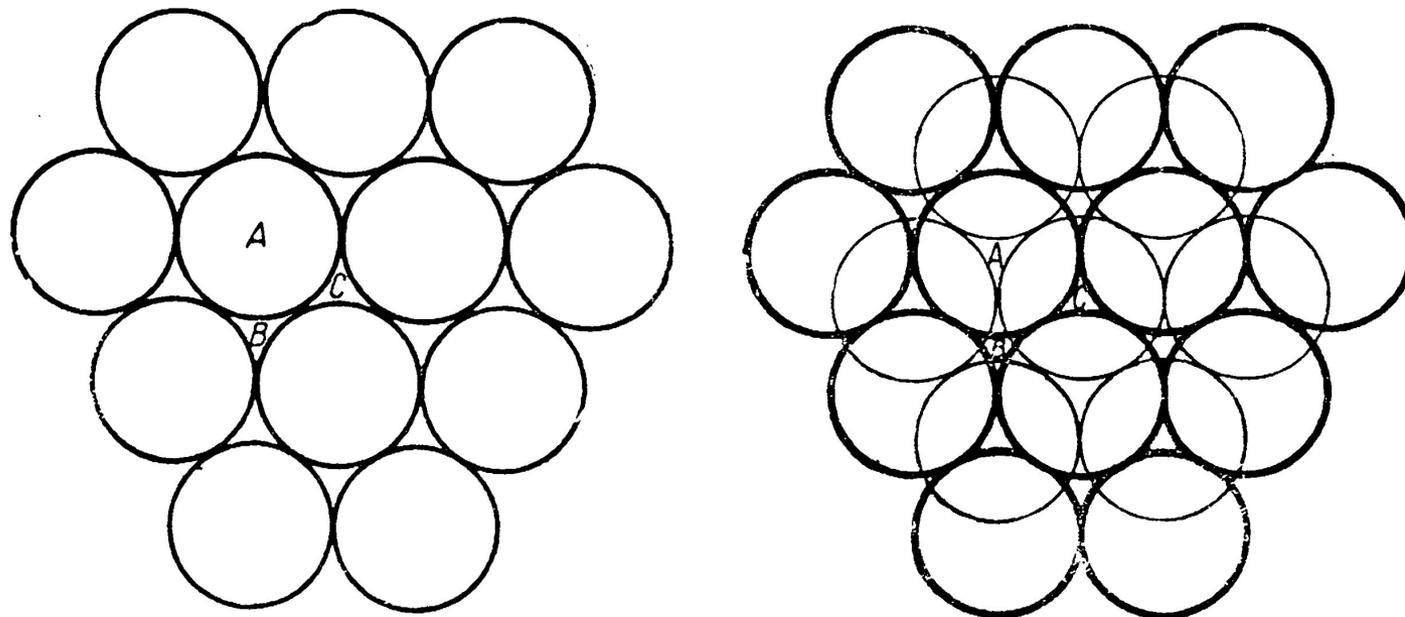
б – октаэдрическая пустоты (шары нижнего слоя заштрихованы)

**Коэффициент упаковки** – доля пространства, занимаемого атомами элементарной ячейки от объема ячейки:

$$\eta = \frac{V_{ат} \cdot n_{ат}}{V_{яч}}$$

$V_{ат}$  – объем атома;  $n_{ат}$  – количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку;  $V_{яч}$  – объем элементарной ячейки

Все разнообразие минерального мира – в различном способе заселения пустот катионами.

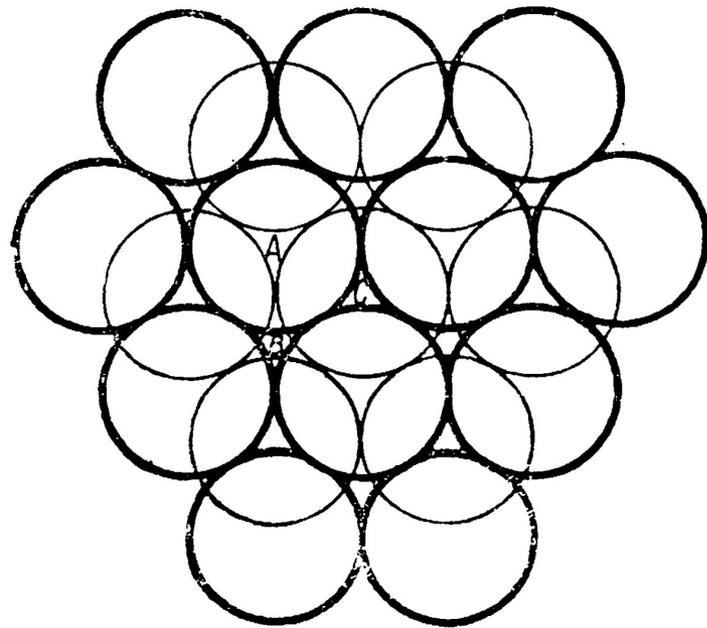
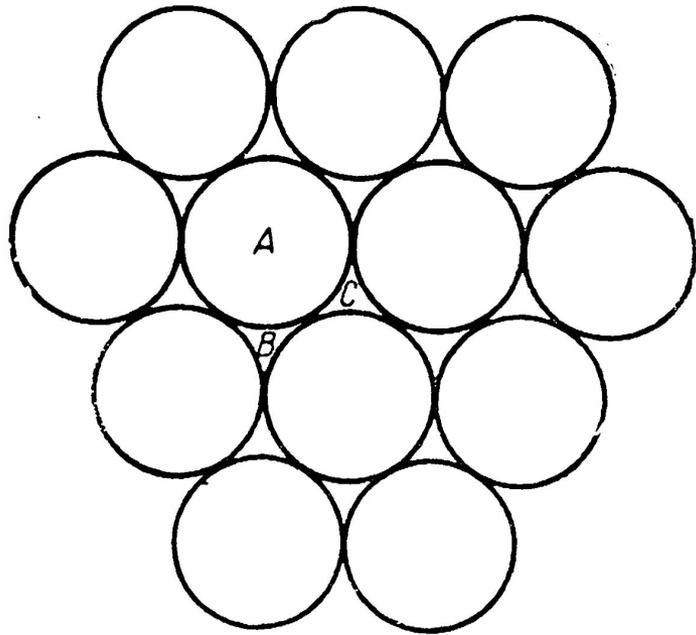


Вокруг каждого атома – 3 окто- и 3 тетра-пустоты, при наложении следующего слоя.

Аналогично, при наложении нижнего слоя.

Кроме того, сам атом А формирует под и над собой по одной (т.е. две) тетра-пустоты.

Т.е. **вокруг каждого атома – 6 окто-пустот и 8 тетра-пустот.**



## Каково число пустот

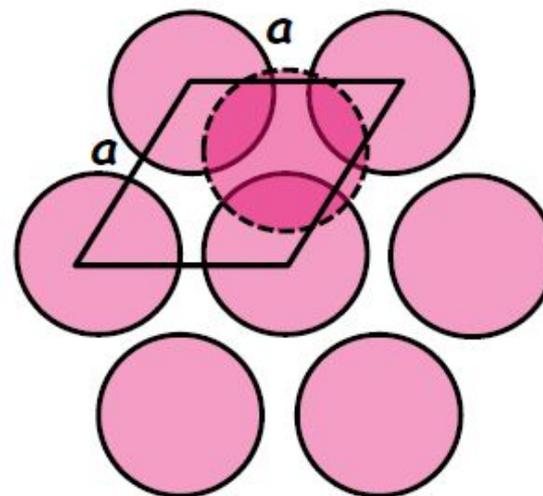
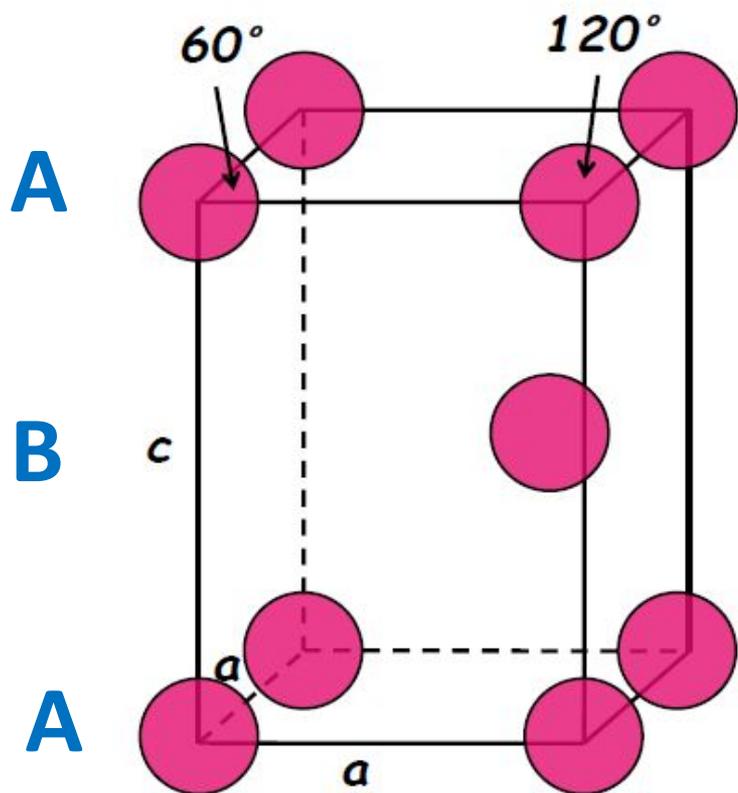
каждого в отношении числа шаров? Каждая октаэдрическая дырка окружена шестью шарами, каждый шар окружен шестью октаэдрическими пустотами. Иначе говоря, каждая пустота (шарик, заселяющий эту пустоту) принадлежит данному шару упаковки на одну шестую. Следовательно, на один шар приходится в среднем  $6 \times \frac{1}{6} = 1$  октаэдрическая пустота. Каждая тетраэдрическая дырка окружена четырьмя шарами, каждый шар окружен восемью тетраэдрическими дырками, т. е. на один шар, рассуждая аналогично предыдущему, приходится  $8 \times \frac{1}{4} = 2$  тетраэдрические пустоты.

Можно рассчитать соотношение диаметра шара (D) в плотнейшей упаковке и диаметр катиона, наиболее плотно заполняющего окто- и тетра-пустоты.

Диаметр тетра-пустоты составит 0.225 D,

Диаме:

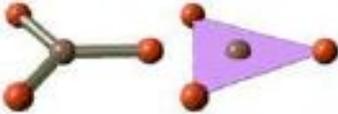
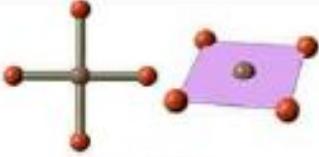
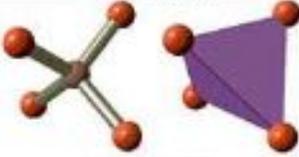
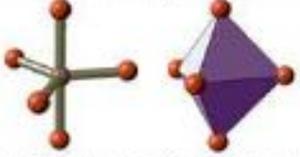
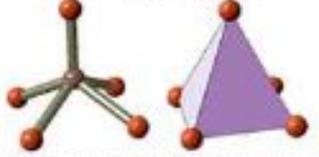
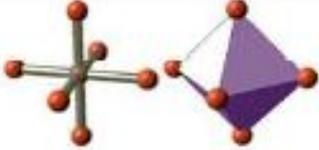
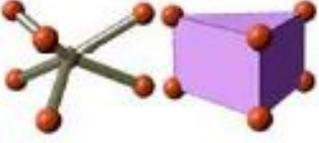
## Элементарная ячейка структур с ГПУ

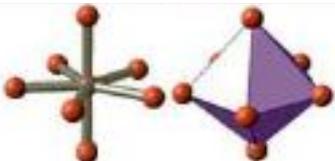
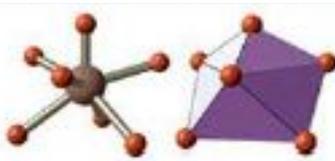
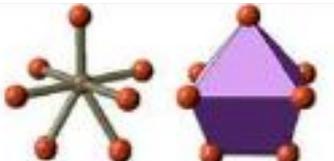
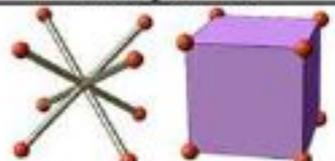
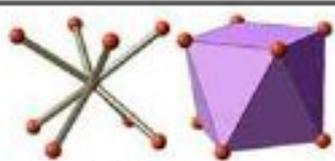
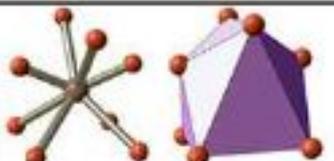
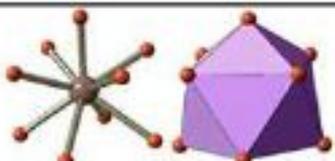
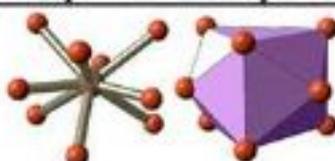
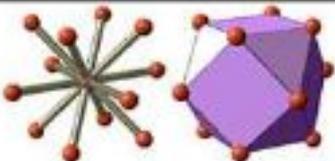
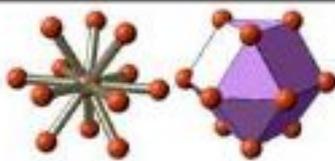
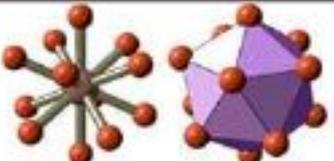


Координаты штриховой окружности:

$$\left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \right)$$

Количество атомов в ячейке = 2

КЧ	Координационные многогранники			
1				
2	 гантель		<p><b>В плотнейших упаковках (ГЦК и ГПУ) – только тетраэдрические и октаэдрические пустоты.</b></p>	
3	 треугольник	 треугольный зонтичный полиэдр	<p><b>В неплотных упаковках – еще и другие формы пустот.</b></p>	
4	 квадрат	 тетраэдр		
5	 тригональная бипирамида	 тетрагональная пирамида	 тетрагональная пирамида (половина октаэдра)	
6	 октаэдр	 тригональная призма		

7	 <p>пентагональная бипирамида</p>	 <p>одношапочный октаэдр</p>	 <p>одношапочная тригональная призма</p>	
8	 <p>куб</p>	 <p>куб Томпсона (квадратная антипризма)</p>	 <p>дисфеноид</p>	 <p>двухшапочная тригональная призма</p>
9	 <p>одношапочный томпсоновский куб</p>	 <p>трёхшапочная тригональная призма</p>		
10				
11				
12	 <p>кубооктаэдр</p>	 <p>гексагональный аналог кубооктаэдра</p>	 <p>икосаэдр</p>	

\*При составлении таблицы использовалась книга А.Уэлса Структурная неорганическая химия Т1-3, 1987, а также программа Balls&Sticks v.1.47

## ***Координационный полиэдр.***

Координационный полиэдр (***КП***) получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома.

## ***Координационное число.***

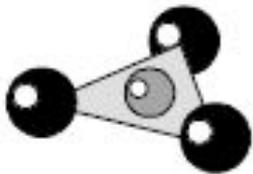
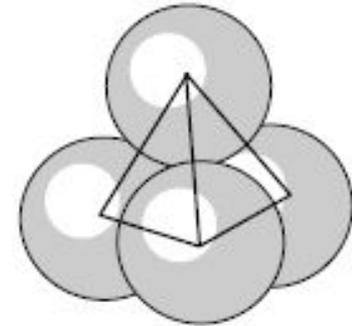
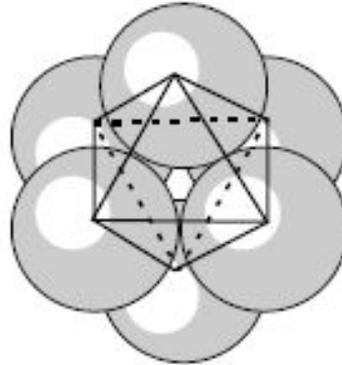
Координационным числом (***КЧ***) называется число ближайших соседей данного атома. Если речь идет о ***КЧ*** иона, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

# Неплотные упаковки – из-за направленного характера химических связей

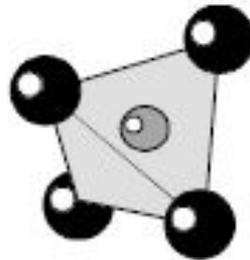
<u>Орбитали, участвующие в гибридизации</u>	<u>Тип гибридизации</u>	<u>Число связывающих электронных пар</u>	<u>Число несвязывающих электронных пар</u>	<u>Состав молекулы</u>	<u>Геометрическая форма молекулы</u>	<u>Примеры</u>
$s, p$	$sp$	2	0	$AB_2$	линейная	$BeCl_2, CO_2, C_2H_2$
$s, p, p$	$sp^2$	3	0	$AB_3$	треугольная	$BCl_3, SO_3, C_2H_4$
		2	1	$AB_2$	угловая	$O_3, SO_2$
$s, p, p, p$	$sp^3$	4	0	$AB_4$	тетраэдрическая	$CH_4, SnBr_4$
		3	1	$AB_3$	пирамидальная ( <u>тригональная пирамида</u> )	$NH_3, PCl_3$
		2	2	$AB_2$	угловая	$H_2O$
$s, p, p, p, d$	$sp^3d$	5	0	$AB_5$	тригональная <u>бипирамида</u>	$PCl_5$
$s, p, p, p, d, d$	$sp^3d^2$	6	0	$AB_6$	<u>октаэдрическая</u>	$SF_6$

# Типы пустот и координационные числа

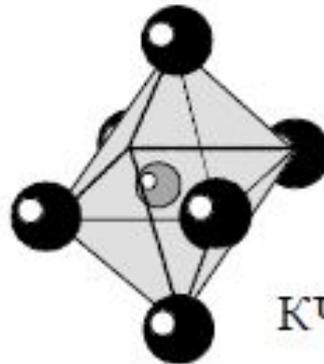
Только эти  
пустоты в  
плотнейших  
упаковках



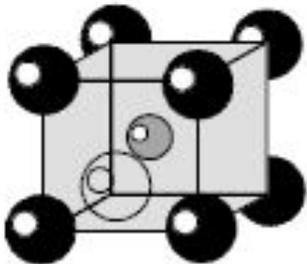
КЧ=3



КЧ=4



КЧ=6



КЧ=8

# Факторы устойчивости структур

**Первое правило Полинга:** в плотнейших упаковках крупные ( $r_k/r_a > 0,414$ ) катионы располагаются в O-пустотах, меньшие катионы ( $0.414 > r_k/r_a > 0.215$ ) занимают T-позиции, мелкие ( $r_k/r_a < 0.215$ ) – треугольные.

**Второе правило Полинга:** соблюдение локального баланса валентностей. Сумма валентных усилий (отношение валентности атома к его КЧ) всех ближайших соседей данного атома равна (или приблизительно равна) его собственной валентности.

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

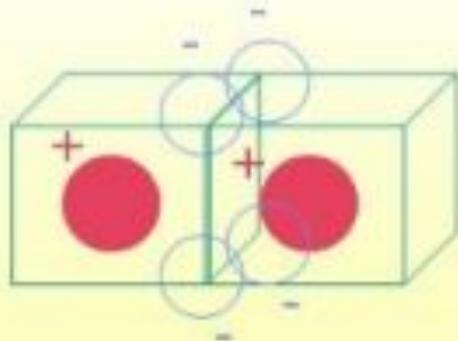


фото 1922 г.

Принцип Магнуса: полиэдр теряет устойчивость, если анионы приходят в соприкосновение.

**Четвертое правило Полинга:** Если в кристалле есть разные катионы, то имеющие большие валентности и небольшие КЧ стремятся не обобществлять элементы полиэдров друг с другом.

(То есть катионы с большим зарядом стремятся быть на больших расстояниях друг от друга).

**Пятое правило Полинга (принцип экономичности):** Число кристаллохимически различных компонентов структуры стремится к минимуму (*принцип парсимонии*).

# Координационные многогранники Полинга

Полинг предложил изображать структуры не шарами, а координационными многогранниками, получаемыми при соединении прямыми линиями центров анионов, окружающих катион.

Число вершин многогранника равно КЧ катиона, а пространственное распределение многогранников наглядно показывает распределение катионов. Из таких многогранников можно строить структуру кристалла.

Основой этого способа послужило то, что анионы, обладающие большим, чем катионы, ионным радиусом, предпочтительно располагаются по стандартному узору плотнейшей упаковки.

# Полиморфизм

Открыт в 1818 году Митчерлихом.

**Полиморфизм** - способность одних и тех же структурных единиц при различных физико-химических условиях образовывать различные структуры (полиморфные модификации).

**Пример:** углерод (С):

1. алмаз кубический
2. алмаз гексагональный-лонсдалеит
3. графит гексагональный
4. графит - ромбический
5. карбин  $C=C=C=C$
6. поликумулен  $C-C=C-C$ . (5 и 6 -это цепочечные модификации).
7. углерод VI- оранжевая модификация, полученная при облучении лазером;

Причины:  
Т, Р, др. воздействие  
(облучение)

# Определение полиморфных модификаций

- По структуре (рентгенография или визуально по облику кристалла);
- По физическим свойствам (по плотности, магнитные, калориметрические, оптические и др.)
- Участие в химических реакциях.

## Типы полиморфных превращений:

1. деформационные (смещение), структура NaCl-CoCl
2. реконструктивные (деформационные) кальцит-арагонит
3. по схеме «порядок – беспорядок» (энтропия) - сплав CuAu
4. Изменение типа связи – карбин – поликумулен
5. По направленности полиморфных превращений различают:

Аллотропные - в одном направлении

Энантиотропные – в прямую и обратную сторону

# Изоморфизм

Открыт в 1819 году Митчерлихом.

Изоморфизм - способность одних структурных единиц замещаться другими с сохранением структуры кристалла.

Типы изоморфизма:

## I. Изовалентный – $\text{La}_2\text{O}_3$ и $\text{Y}_2\text{O}_3$

- подобие кристаллических решёток (1);
- одинаковая валентность замещаемых атомов (2).
- одинаковое количество валентных электронов (3).

## II. Гетеровалентный (1 и 3).

## III. Изоструктурный (1) $\text{KMgFe}_3$ – $\text{CaTiU}_3$

## IV. Компенсационный

Вхождение одного атома благоприятствует вхождению других атомов. Пример: **рутил** –  $\text{TiO}_2$  и **ильмено-рутил**. Чем больше входит в структуру рутила закисного железа  $\text{FeO}$ , тем больше в нем содержания  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

# Морфотропия

**Морфотропия** — понятие, обратное [изоморфизму](#). Обозначает изменение кристаллической структуры при замене в химической формуле одного из атомов на атом, соседний по группе в Периодической системе.

В качестве примера морфотропии можно привести ряд карбонатных минералов: [сидерит](#)  $\text{FeCO}_3$ , [родохрозит](#)  $\text{MnCO}_3$ , [магнезит](#)  $\text{MgCO}_3$ , где кристаллическая структура зависит от [ионного радиуса](#) катиона.

**Параморфоз** - одна полиморфная модификация замещает другую, с сохранением несвойственной для нее формы. То есть это замещение путем перестройки кристаллической структуры без изменения химического состава.

Пример: гексагональный  $\alpha$ -кварц, устойчив в интервале температур 870–573°C, и тригональный  $\beta$ -кварц, устойчив ниже 573°C.

Тригональный  $\beta$ -кварц наиболее широко распространён в природе, а все гексагональные кристаллы  $\alpha$ -кварца, находящиеся в обычных условиях, являются именно параморфозами  $\beta$ -кварца по  $\alpha$ -кварцу.

И представляют собой кристалл кварца с гексагональными дипирамидами и сильно укороченной призмой.



**Псевдоморфоз** - один минерал замещается другим при сохранении внешних форм исходного минерала.

На рисунке - мушкетовит, псевдоморфоза магнетита по гематиту (в восст. среде), названная в честь выдающегося русского геолога [Ивана Васильевича Мушкетова](#).

# Политипия

**Политипия** — существование двух или более структур с разной последовательностью укладки, кристаллографически сходных плотноупакованных слоёв или слоистых «пакетов» атомов. Является частным случаем [полиморфизма](#).

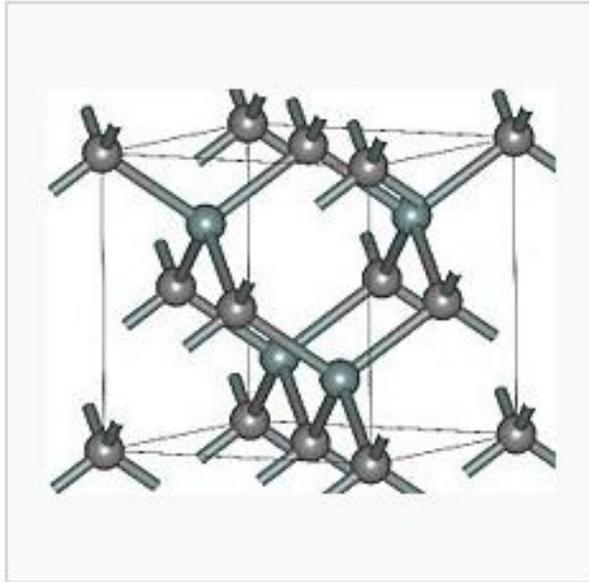
Структуры, имеющие различный порядок укладки сходных слоёв называют **политипами**.

В плоскости плотноупакованного слоя *политипы* имеют одинаковый [параметр решётки](#), в перпендикулярном направлении периоды различны и кратны расстоянию между соседними осями.

Для обозначения политипов на основе плотноупакованного слоя используют систему Рамсделла: цифрой указывается число слоёв или *пакетов* в одной элементарной ячейке, а буквой **C**, **H**, **R** или **T** обозначается [симметрия](#) решётки, так как порядок укладки слоёв однозначно её определяет.

Политипы на основе плотноупакованного слоя могут иметь [кубическую](#) (C), [гексагональную](#) (H), [ромбоэдрическую](#) (R) и [тригональную](#) (T) решётки. Например, трёхслойный политип с кубической симметрией обозначается как **3C**, а шестислойный гексагональный политип — **6H**.

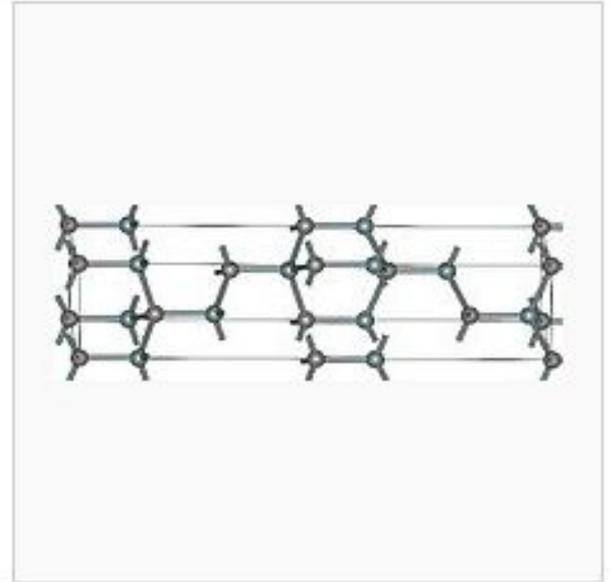
## Структуры основных поли типов SiC



(β) 3C-SiC



(α) 4H-SiC



(α) 6H-SiC

Цифра - число слоёв или *пакетов* в одной элементарной ячейке,  
буква C, H, R или T - симметрия решётки (куб., гекс, ромбич. или тетрагональная).