Saint-Petersburg State University

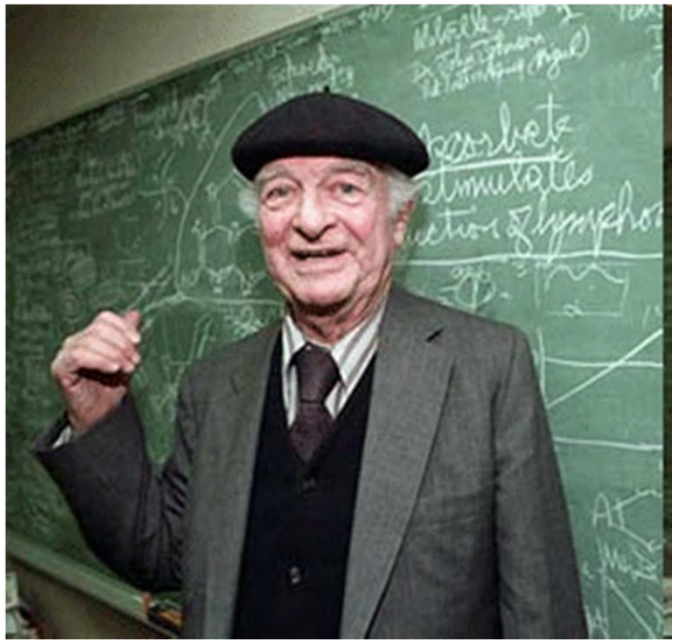
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

тема лекции:
Правила Полинга,
Структурные мотивы,
Изоморфизм и полиморфизм

Гуржий В.В.

2021

Правила Полинга



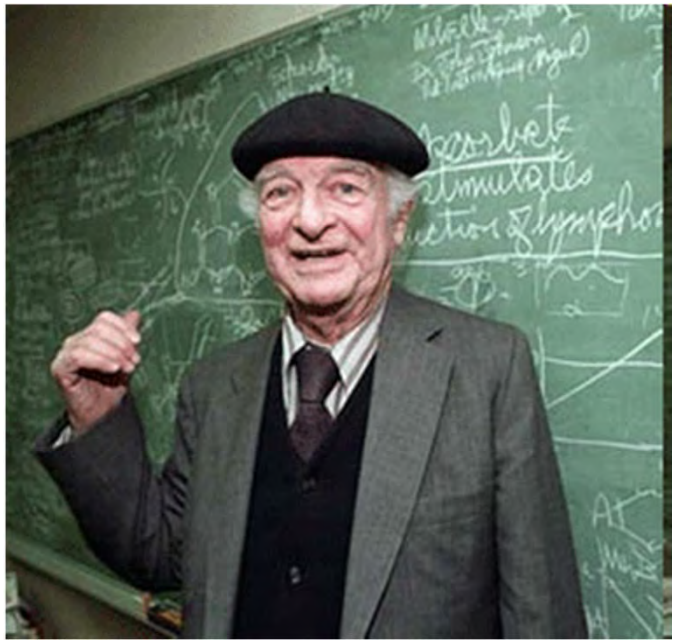
Лайнус Карл Полинг (1901-1994)

Учение о химической связи

В 1928 г. выдвинул теорию гибридизации химических связей в ароматических соединениях, которая основывалась на концепции электронных орбиталей.

В 1951 г. обнаружил, что аминокислоты в белках закручены в спираль

Правила Полинга



Лайнус Полинг

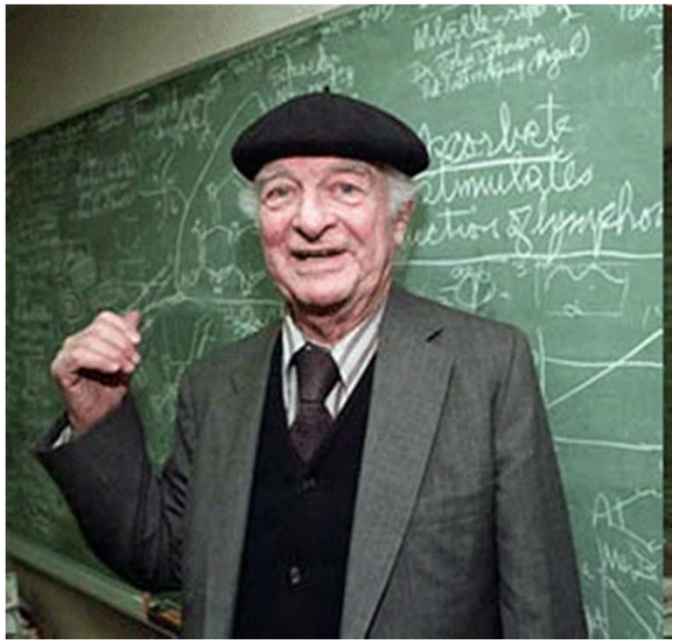
1954 Нобелевская премия по химии

«За исследование природы химической связи и её применение для определения структуры соединений»

будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в том числе на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах, и строгое применение новых структурных принципов»

St.Petersburg State University

Правила Полинга



Лайнус Полинг

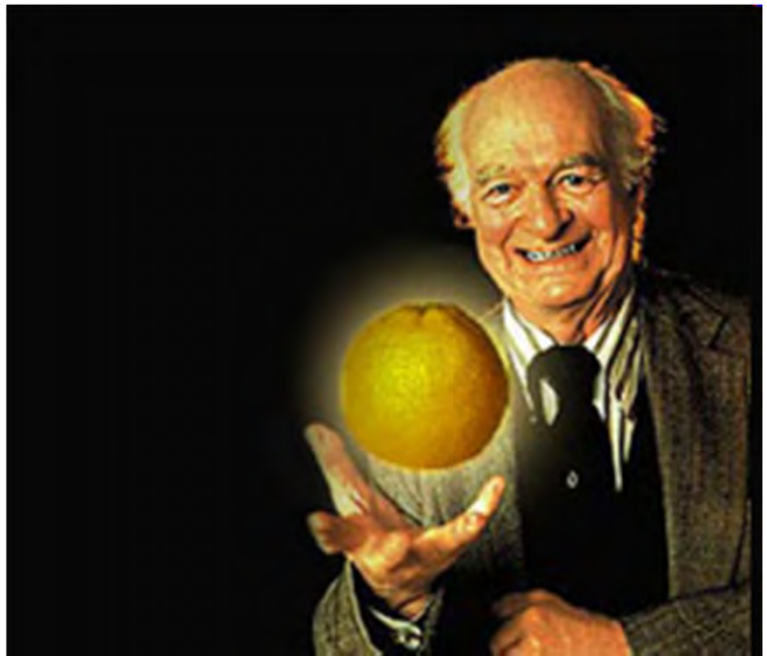
1962 Нобелевская премия мира

«За деятельность, направленную на запрещение ядерных испытаний в атмосфере»

1970 – Международная Ленинская премия «За укрепление мира между народами»

St.Petersburg State University

Правила Полинга



Лайнус Карл Полинг (1901-1994)

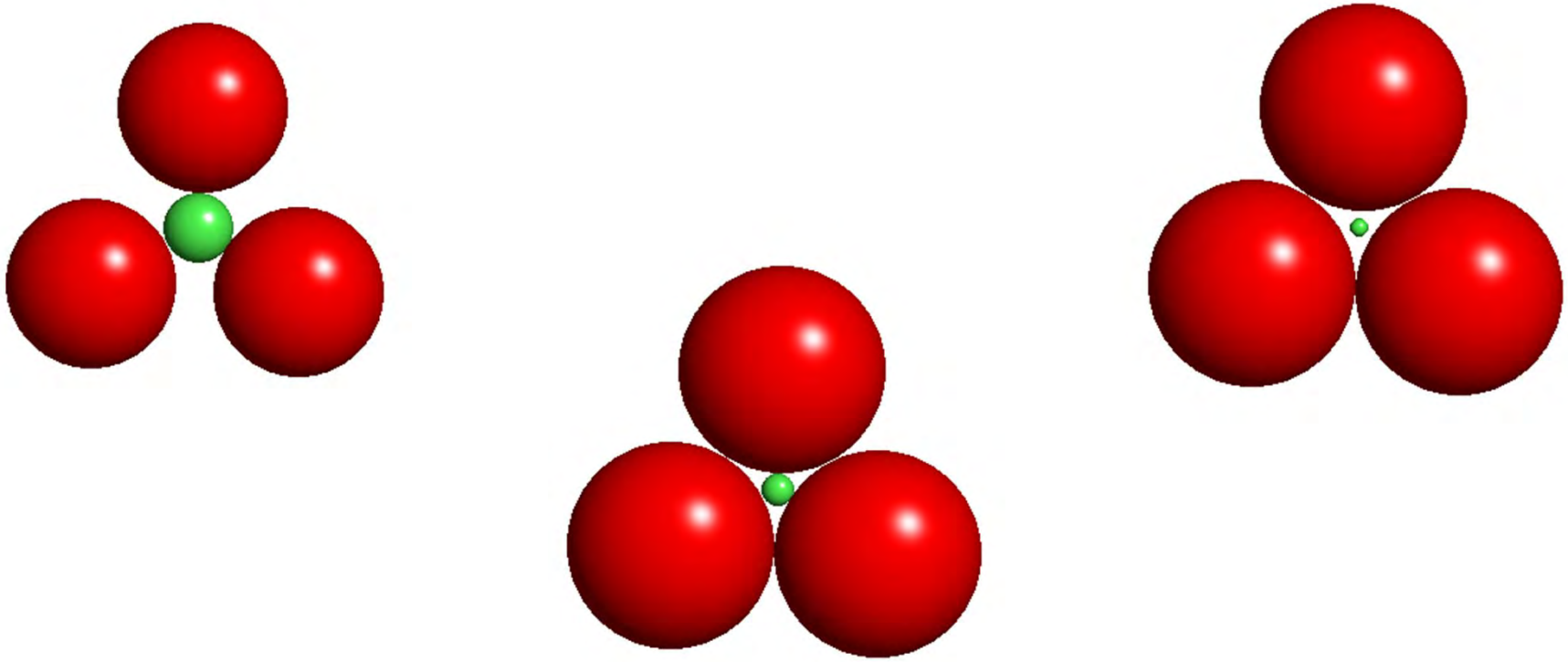
1-ое правило

расстояние катион - анион в координационном полиэдре определяется суммой ионных радиусов, а КЧ - их отношением

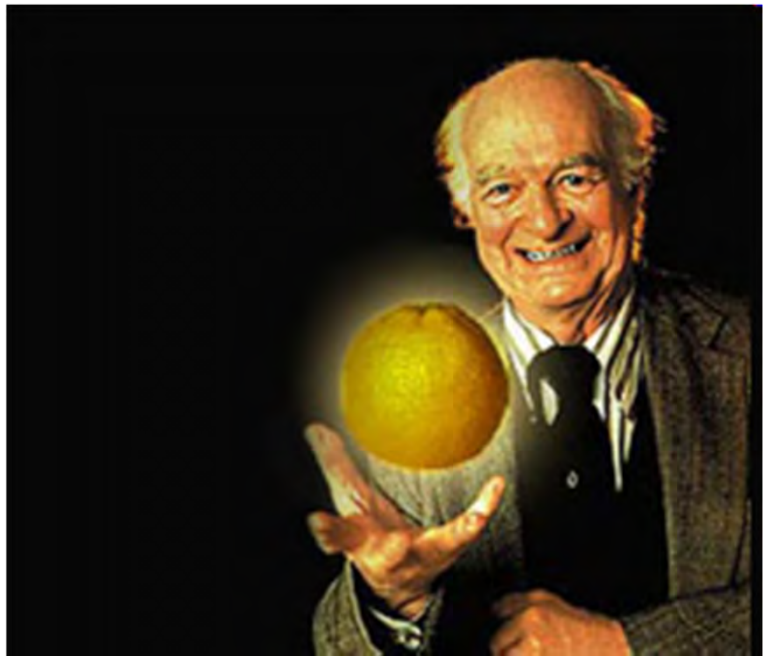
в плотнейших упаковках крупные ($R_k/R_a > 0.414$) катионы раполагаются в октаэдрических пустотах, меньшие катионы занимают тераэдрические позиции ($R_k/R_a = 0.414 – 0.215$)

Правила Полинга

1-ое правило



Правила Полинга



Лайнус Карл Полинг (1901-1994)

2-ое правило

сумма валентных усилий катионов первой координационной сферы, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона

в стабильной структуре должен соблюдаться локальный баланс валентностей

Правила Полинга

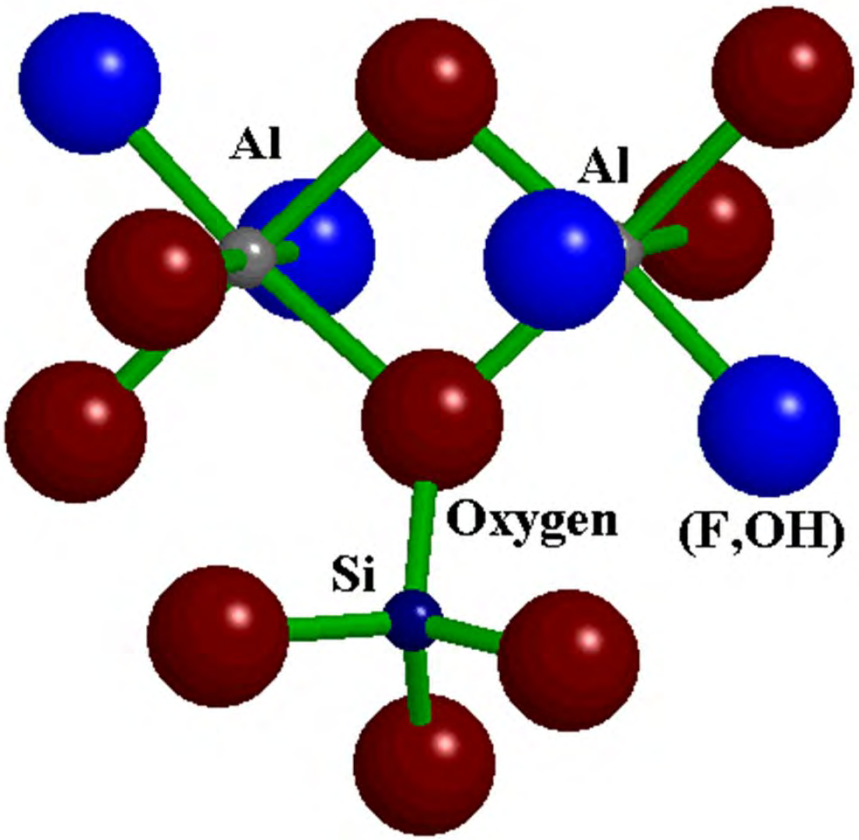
2-ое правило

r(Si) = 0.39 Å
r(Al) = 0.57 Å
r(O) = 1.32 Å

Сила связи $S = Z_{кат} / КЧ$

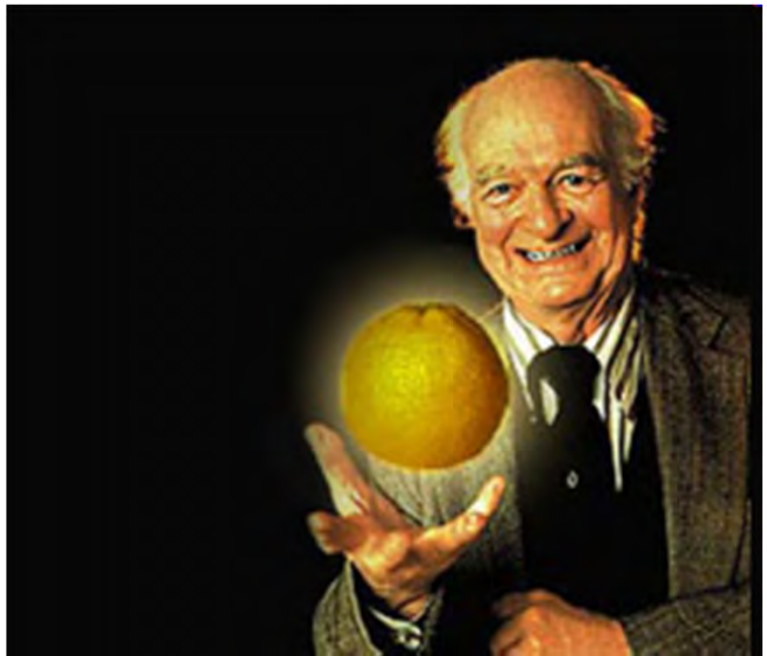
$r(Si)/r(O) = 0.3 \rightarrow КЧ_{Si} = 4$
$r(Al)/r(O) = 0.43 \rightarrow КЧ_{Al} = 6$

S(Al-O) = 3/6=1/2, S(Si-O) = 4/4=1
каждый O связан с 2Al+1Si.



Топаз - $Al_2SiO_4(F,OH)_2$

Правила Полинга



Лайнус Карл Полинг (1901-1994)

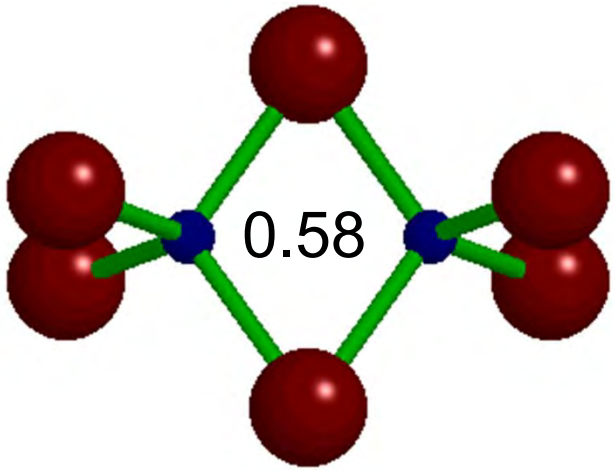
3-е правило

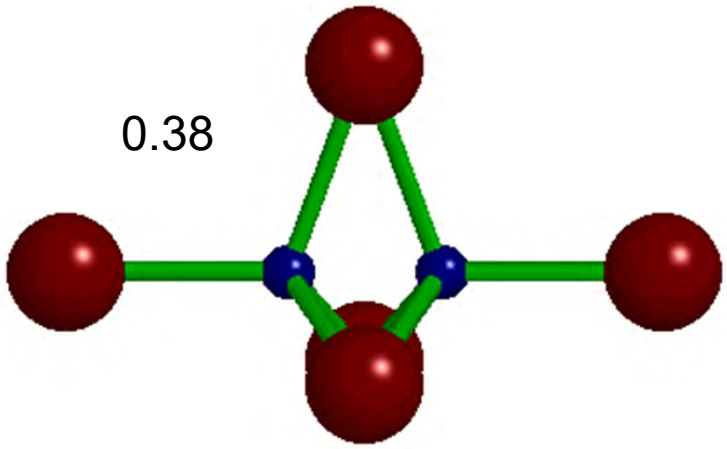
устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней координационных полиэдров

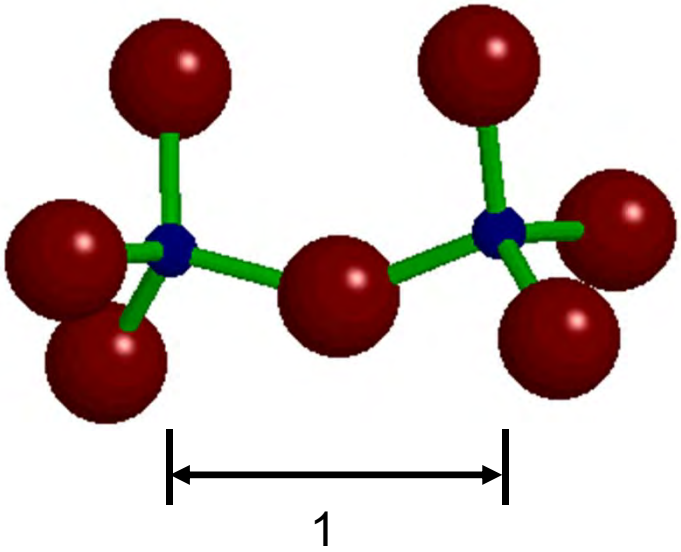
Чем больше общих вершин у полиэдров – тем ближе друг к другу располагаются катионы. Это дестабилизирует структуру, так как приводит к катион-катионному отталкиванию

Правила Полинга

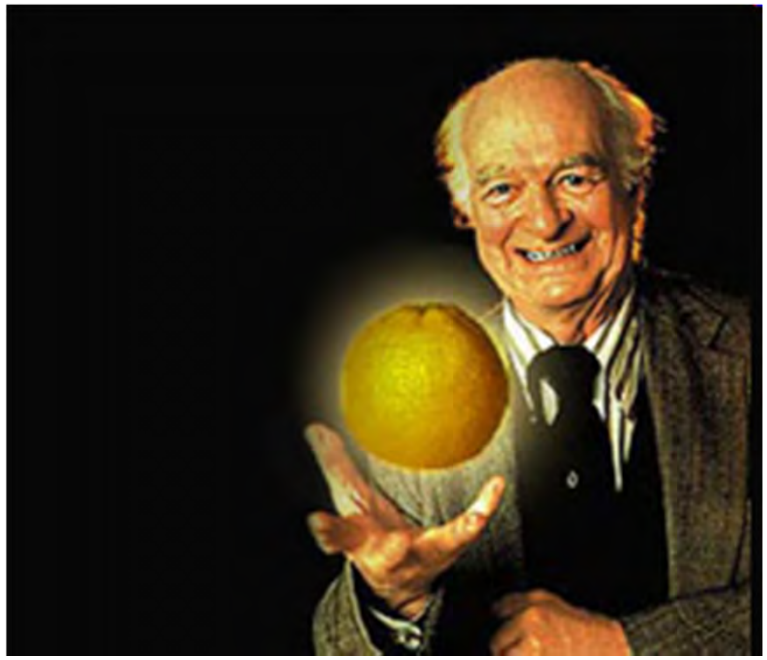
3-е правило







Правила Полинга



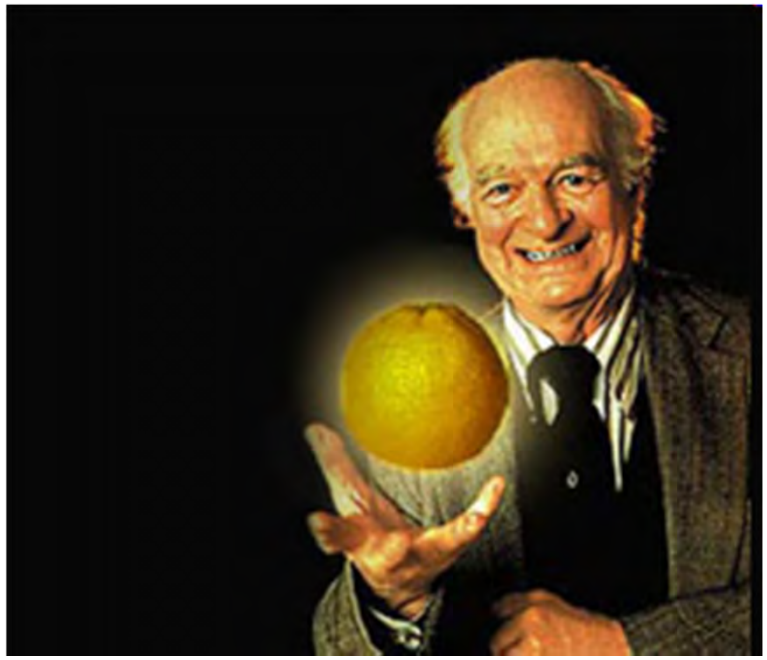
4-ое правило

высоковалентные и небольшие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов

Обобщение 3-го правила

Лайнус Карл Полинг (1901-1994)

Правила Полинга



5-ое правило

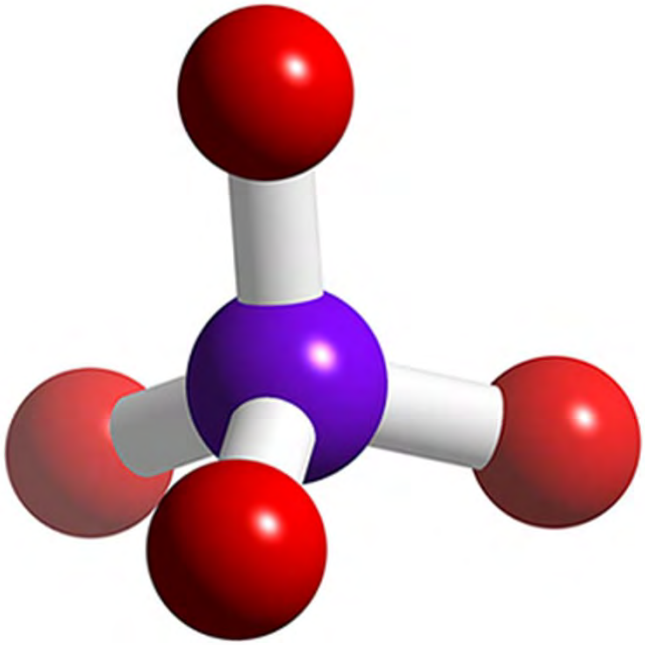
число разных по конструкции структурных фрагментов (координационных полиэдров) стремится к минимуму

Лайнус Карл Полинг (1901-1994)

Кристаллохимическая систематика

На основе класса силикатов

Основным «строительным» блоком является кремне-кислородный тетраэдр $[SiO_4]^{4-}$

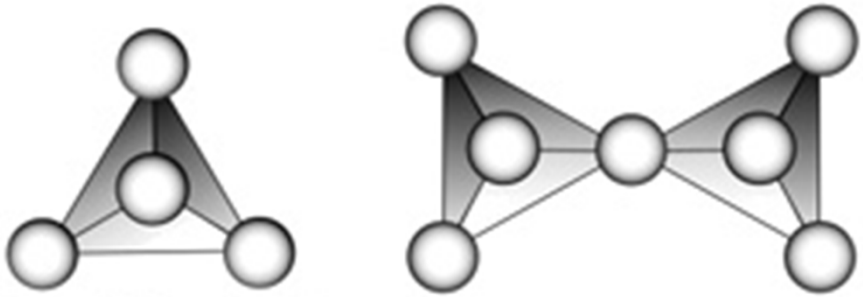


St.Petersburg State University

Кристаллохимическая систематика

На основе класса силикатов

Островные (орто-) силикаты



Isolated Tetrahedron $(SiO_4)^{4-}$ Double Tetrahedra $(Si_2O_7)^{6-}$

оливин – $(Mg,Fe)_2SiO_4$

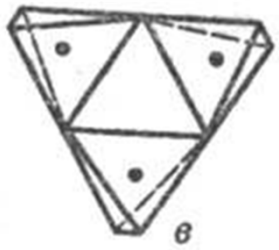
циркон – $ZrSiO_4$

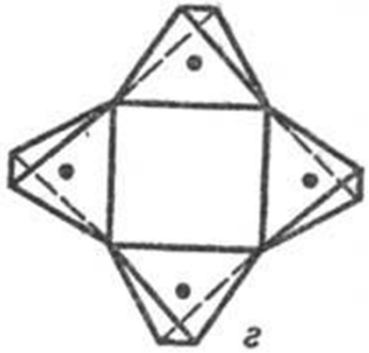
гемиморфит – $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \times H_2O$

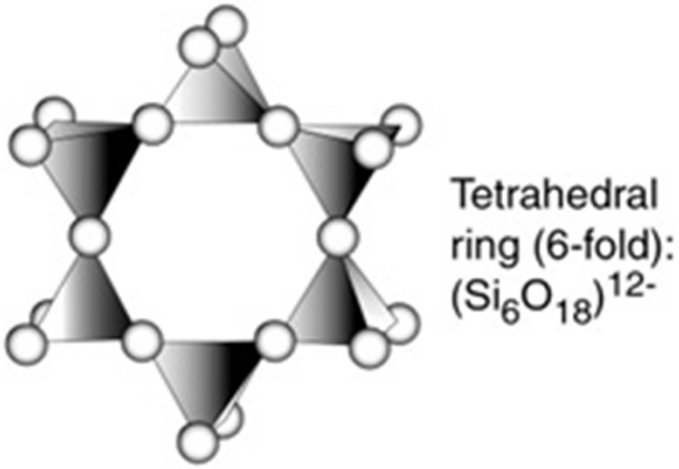
Кристаллохимическая систематика

На основе класса силикатов

Кольцевые силикаты







Si_3O_9

бенитоит

$BaTi[Si_3O_9]$

Si_4O_{12}

баотит

$Ba_4(Ti,Nb,W)_8O_{16}(Si_4O_{12})Cl$

берилл

$Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$

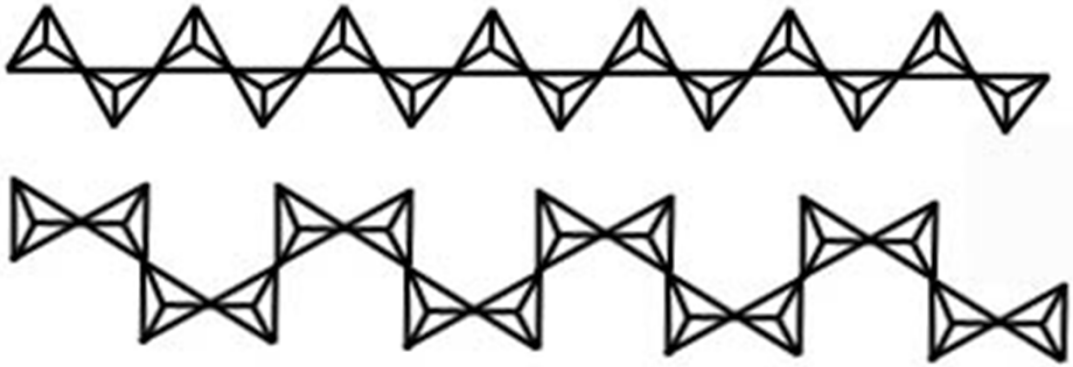
Кристаллохимическая систематика

На основе класса силикатов

Цепочечные силикаты

пироксеновая
$(Si_2O_6)^{4-}$

$R_2Si_2O_6$, где R = Mg, Fe, Mn, Al, Ca, Na



батиситовая
$(Si_4O_{12})^{8-}$

$Na_2BaTi_2O_2(Si_2O_6)_2$

Кристаллохимическая систематика

На основе класса силикатов

Ленточные силикаты

Силиманитовая
$(AlSiO_5)^{3-}$

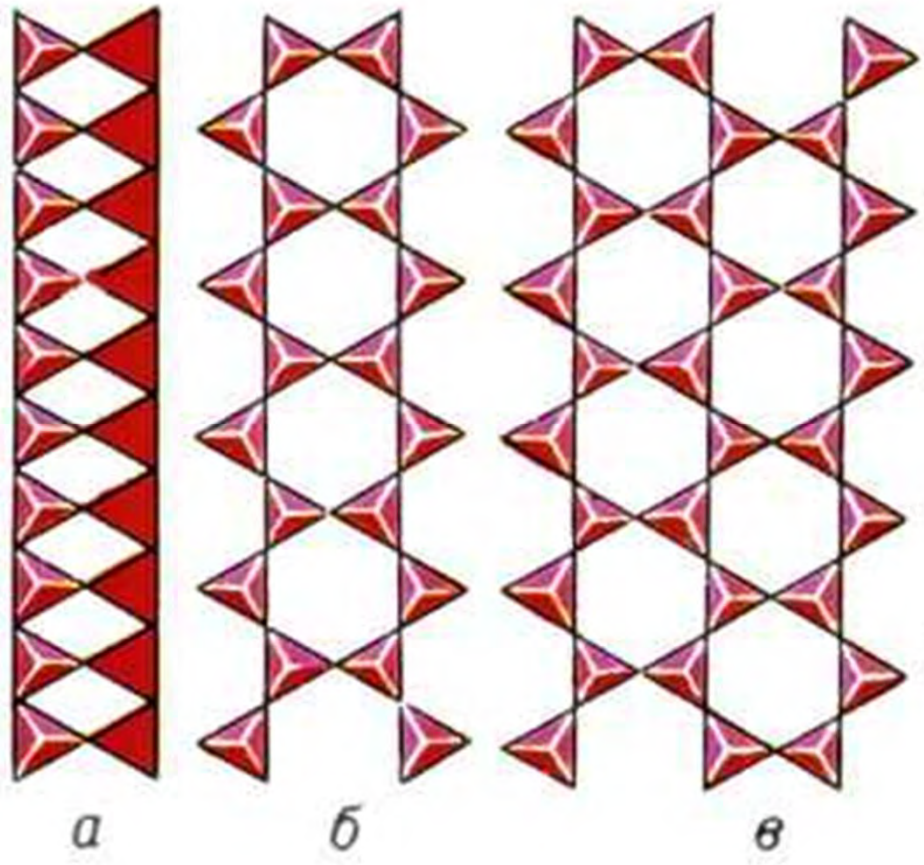
$Al(AlSiO_5)$

Амфиболовая
$(Si_4O_{11})^{6-}$

$R_2(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ где
R = Ca, Mg, Fe

джимтомпсонитовая
$(Si_6O_{16})^{8-}$

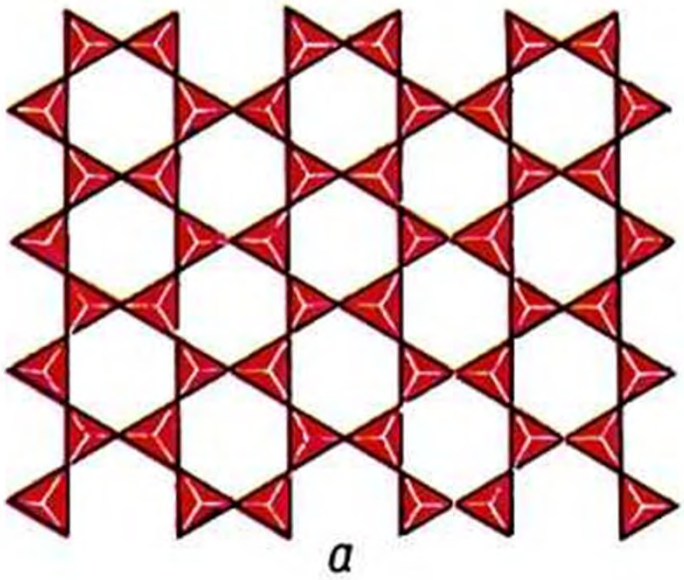
$(Mg,Fe)_5(Si_6O_{16})(OH)_2$

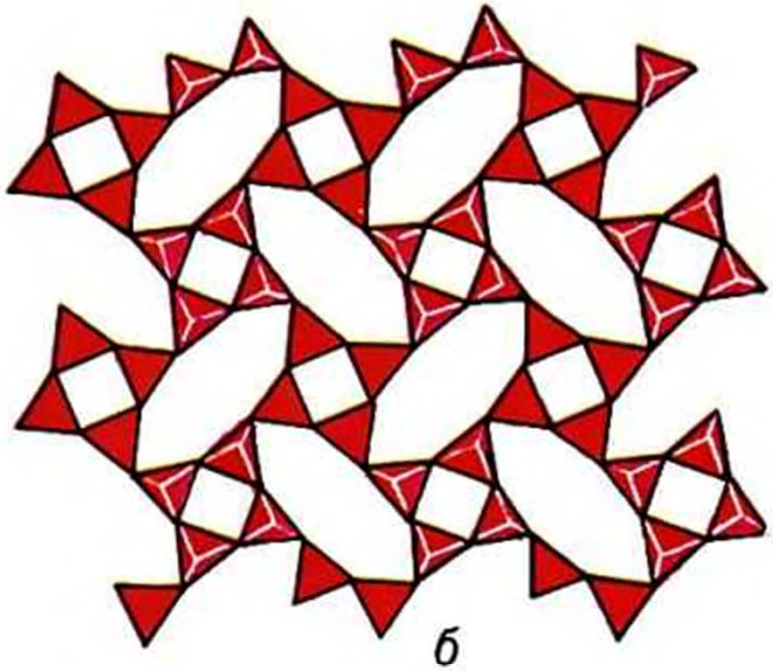


Кристаллохимическая систематика

На основе класса силикатов

Слоистые силикаты





каолинитовая

$(Si_2O_5)^{2-}$

$Al_4(Si_2O_5)_2(OH)_8$

апофиллитовая

$(Si_4O_{10})^{4-}$

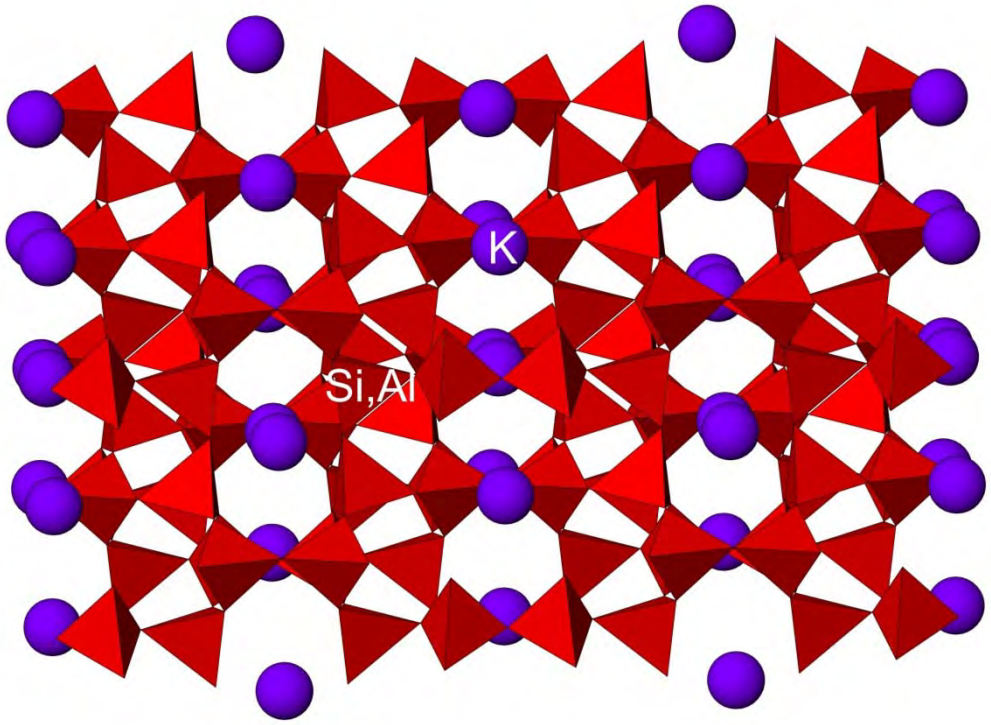
$(Ca,Na)Ca_4(Si_4O_{10})_2(F,OH)\cdot 8H_2O$

St.Petersburg State University

Кристаллохимическая систематика

На основе класса силикатов

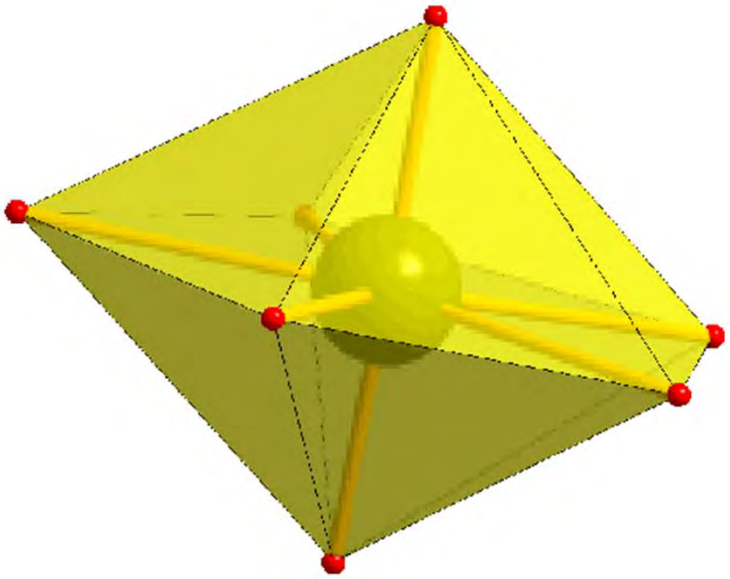
Каркасные силикаты

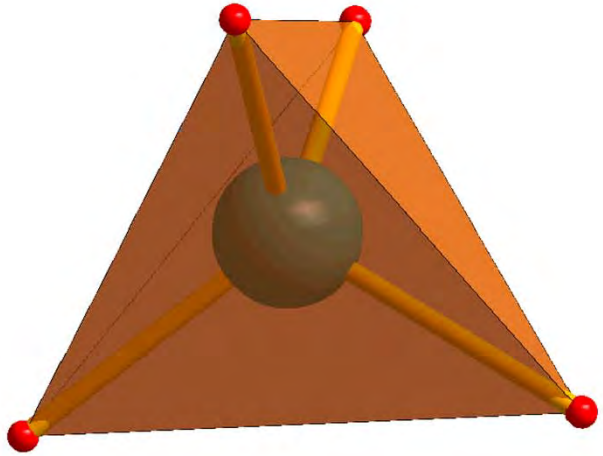


санидин $KAl(Si_3O_8)$

кварц (SiO_2)

Кристаллохимическая систематика



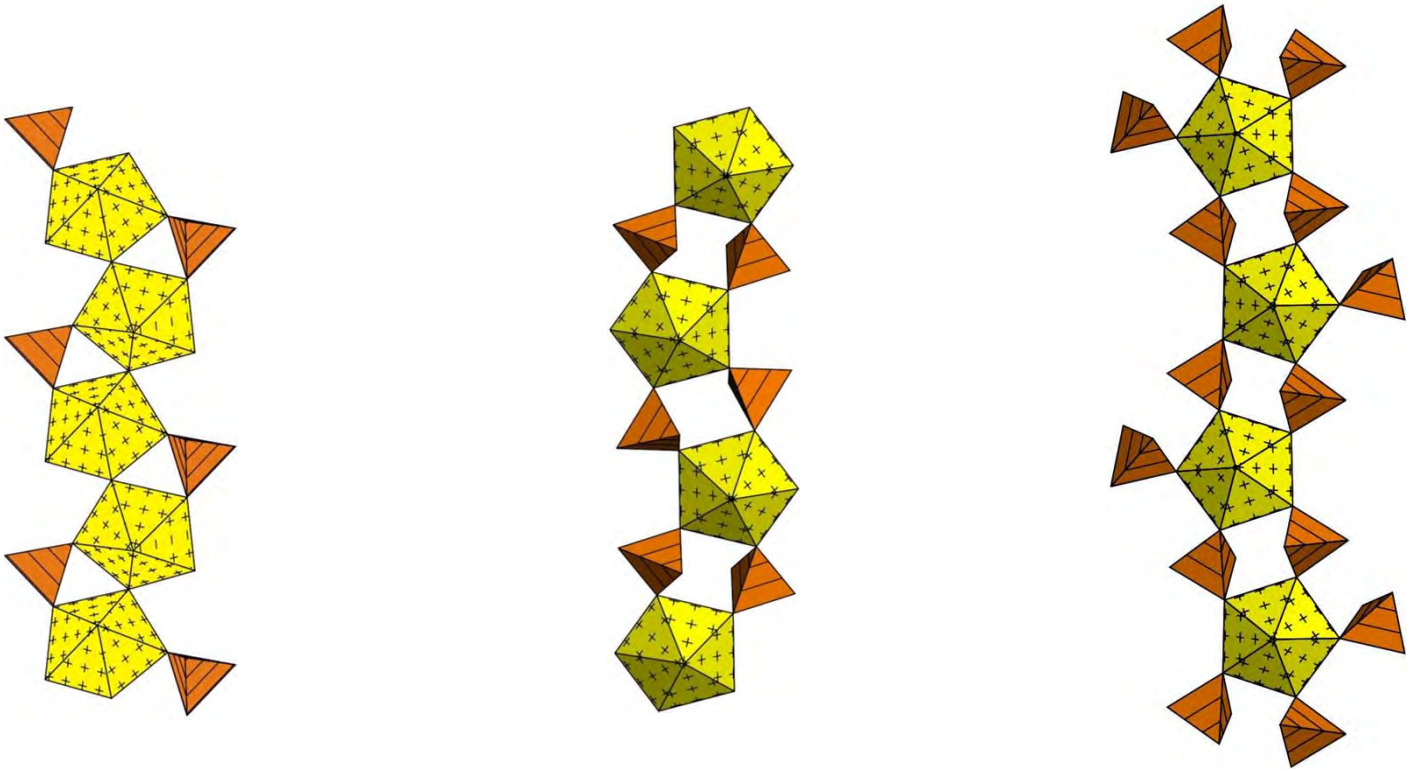


$[AcO_7]$

$[TO_4]^{2-}$,
где T = As, Cr, Mo, S, Se

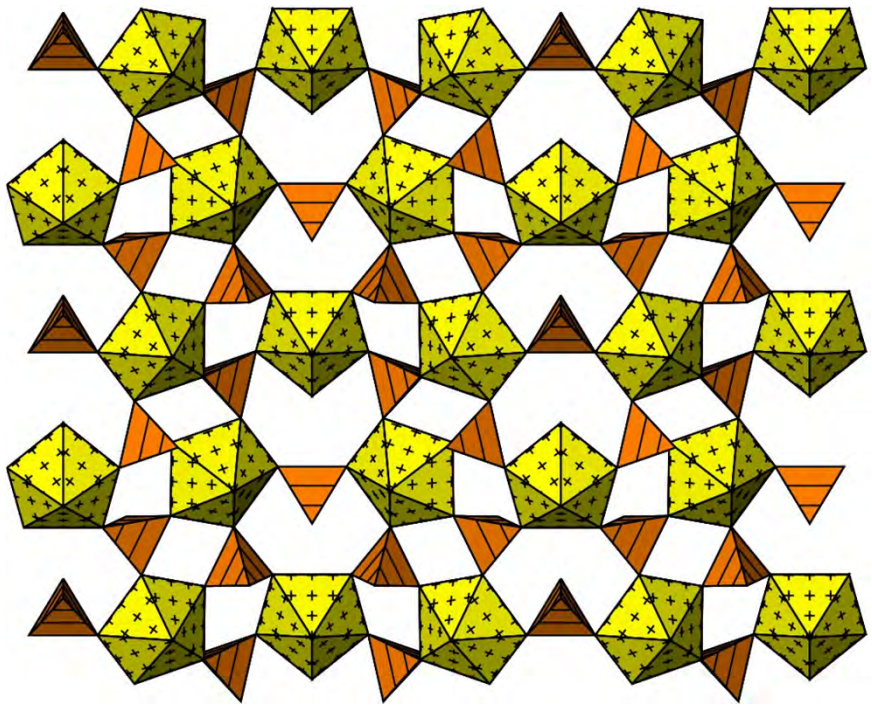
Кристаллохимическая систематика

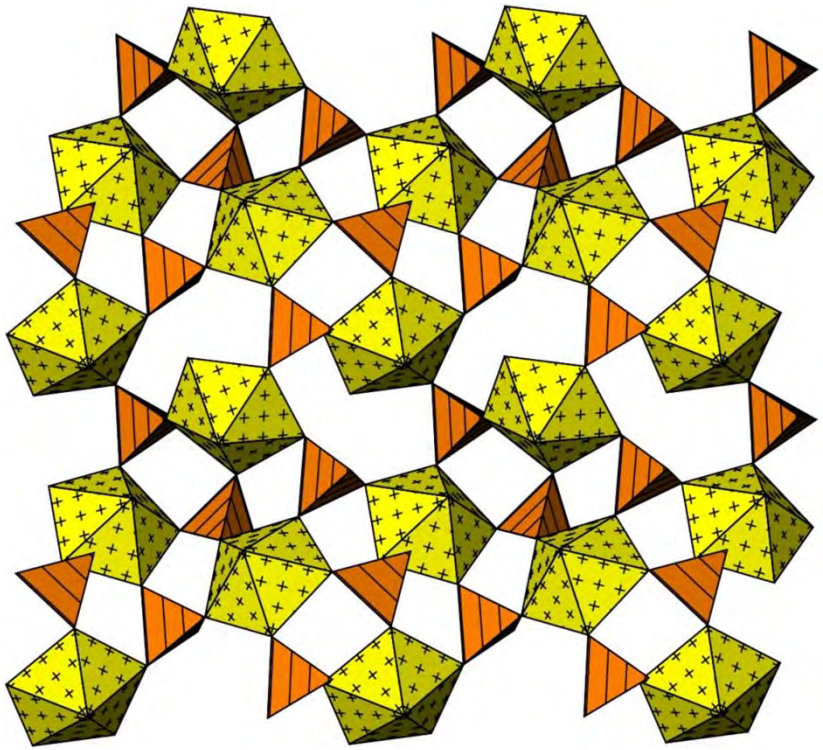
Цепочечные структуры



Кристаллохимическая систематика

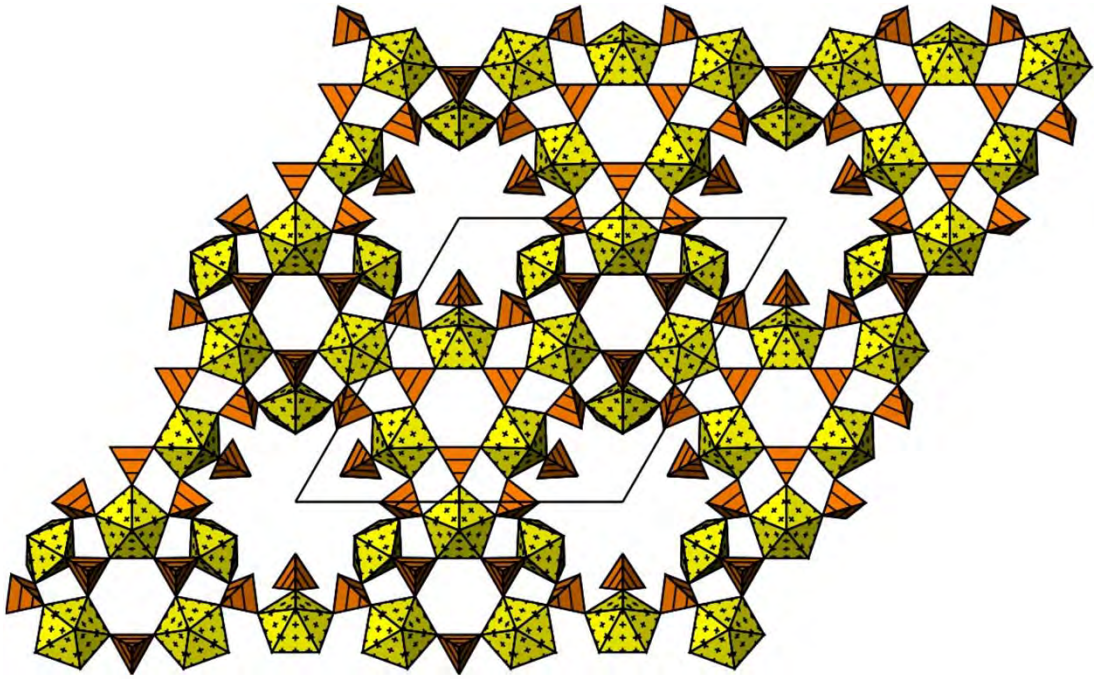
Слоистые структуры





Кристаллохимическая систематика

Слоистые структуры



Изоморфизм

От греческого ἴσος — «равный, одинаковый, подобный» и μορφή — «форма»

Эйльхард Митчерлих
1794 - 1863

Понятие «изоморфизм» впервые введено в науку Э. Митчерлихом в 1819 г.

Занимаясь исследованием состава фосфорнокислых и мышьяковокислых солей, Мичерлих сделал наблюдение, что их соли, отвечающие одним и тем же основаниям, кристаллизуются в одинаковых формах. Получил селеновую кислоту и показал изоморфизм ее солей с солями серной кислоты; исследовал соли марганцовистой и марганцовой кислот и показал изоморфизм первых с сернокислыми, а последних с хлорными солями

Изоморфизм

От греческого ἴσος — «равный, одинаковый, подобный» и μορφή — «форма»

Эйльхард Митчерлих
1794 - 1863

Понятие «изоморфизм» впервые введено в науку Э. Митчерлихом в 1819 г.

Первоначально оно означало внешнее сходство кристаллической формы у веществ, родственных по химическому составу.

Современное определение: свойство элементов замещать друг друга в кристаллической структуре

Изоморфизм

Изоморфизм возможен при одинаковых координационных числах атомов, а в ковалентных соединениях – при тождественной конфигурации связей

Степень совершенства изоморфизма (при данных температуре и давлении) определяется:

- близостью межатомных расстояний,
- состоянием химической связи и
- строением электронной оболочки атомов.

При изоморфизме ионы (атомы) одного элемента замещают в кристаллической структуре ионы (атомы) другого элемента. В более сложном случае замещение может происходить между группами (комплексами) ионов

Изоморфизм

Изоморфные замещения могут происходить как между ионами с одинаковой валентностью (изовалентный изоморфизм), так и между разновалентными ионами (гетеровалентный изоморфизм).

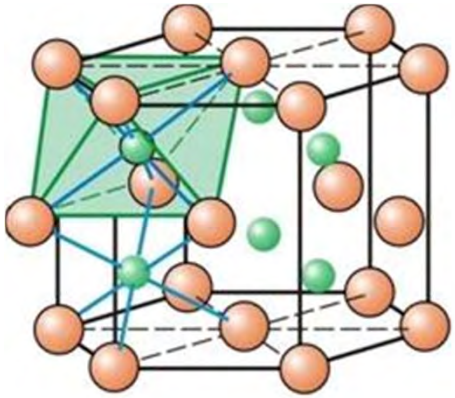
При гетеровалентном изоморфизме важным условием является выравнивание электростатического баланса соединения, которое может происходить следующими путями:

- одновременно протекает несколько замещений, дающих суммарный эффект сохранения баланса зарядов
- замещение неодинакового числа ионов (в том числе с появлением/исчезновением вакансий)

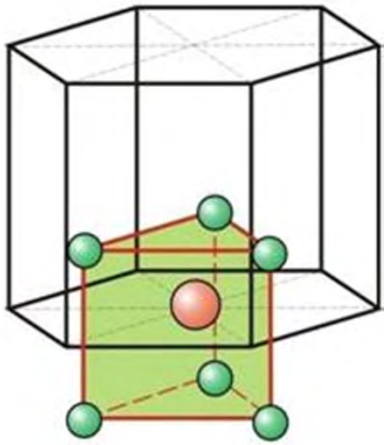
Изоморфизм

Изоструктурными называются вещества с одинаковой кристаллической структурой: например, NaCl и MgO, NiAs и FeS …

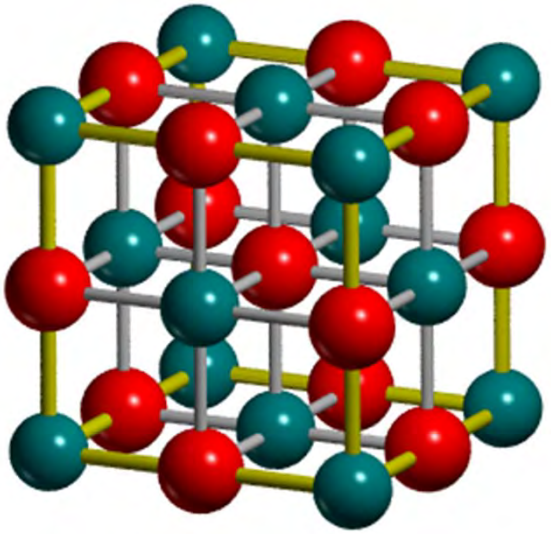
Изоморфными — те изоструктурные вещества, которые состоят из химически схожих компонентов (близость структуры и формы кристаллов различного, но родственного химического состава. Например, MgO и FeO …



а



б



Изоморфизм

Для того чтобы элементы замещали друг друга должно выполняться несколько условий:

изоморфизм возможен только между ионами, размер которых различается не больше чем на 10-15 % (правило Гольдшмидта).

Химик и геофизик;

выдвинул одну из первых теорий относительно состава и строения глубин Земли

разработал геохимическую классификацию элементов;

один из основоположников геохимии и кристаллохимии.

Виктор Мориц Гольдшмидт (1888-1947)

Изоморфизм

Для того чтобы элементы замещали друг друга должно выполняться несколько условий:

изоморфизм возможен только между ионами, размер которых различается не больше чем на 10-15 % (правило Гольдшмидта).

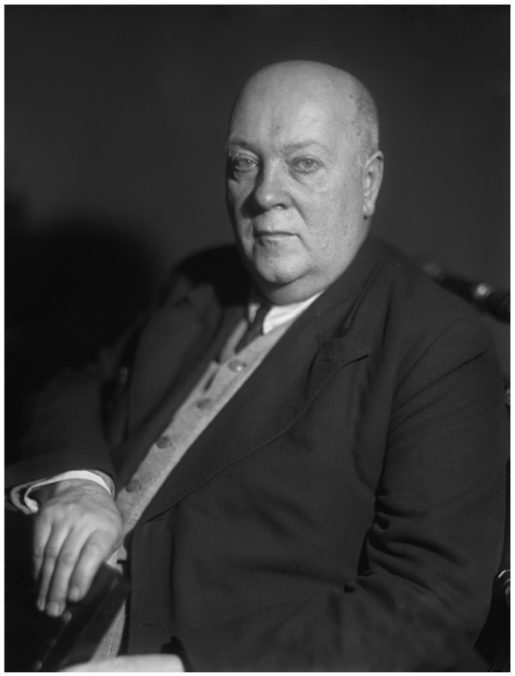
Самого по себе этого не достаточно: Na и Cu (Ca и Hg, Sr и Pb, K и Ag и др.) имеют очень близкие по размеру ионы, но почти никогда не образуют значительных изоморфных замещений из-за большой разницы в электроотрицательности.

Изоморфное замещение (твёрдые растворы) возможно, если разница электроотрицательностей меньше 0.4

Виктор Мориц Гольдшмидт (1888-1947)

Изоморфизм

В таблице Менделеева с движением вниз по столбцам и вправо по строкам размер ионов увеличивается, соответственно на элементы, которые расположены по диагонали к друг другу действует два противоположно направленных фактора: увеличивается заряд и уменьшается радиус иона. В результате радиус иона изменяется на 6 — 10 %. Такие параметры идеально подходят для гетеровалентного изоморфизма. Первым эту закономерность заметил Ферсман, и и сформулировал правило диагонального изоморфизма.

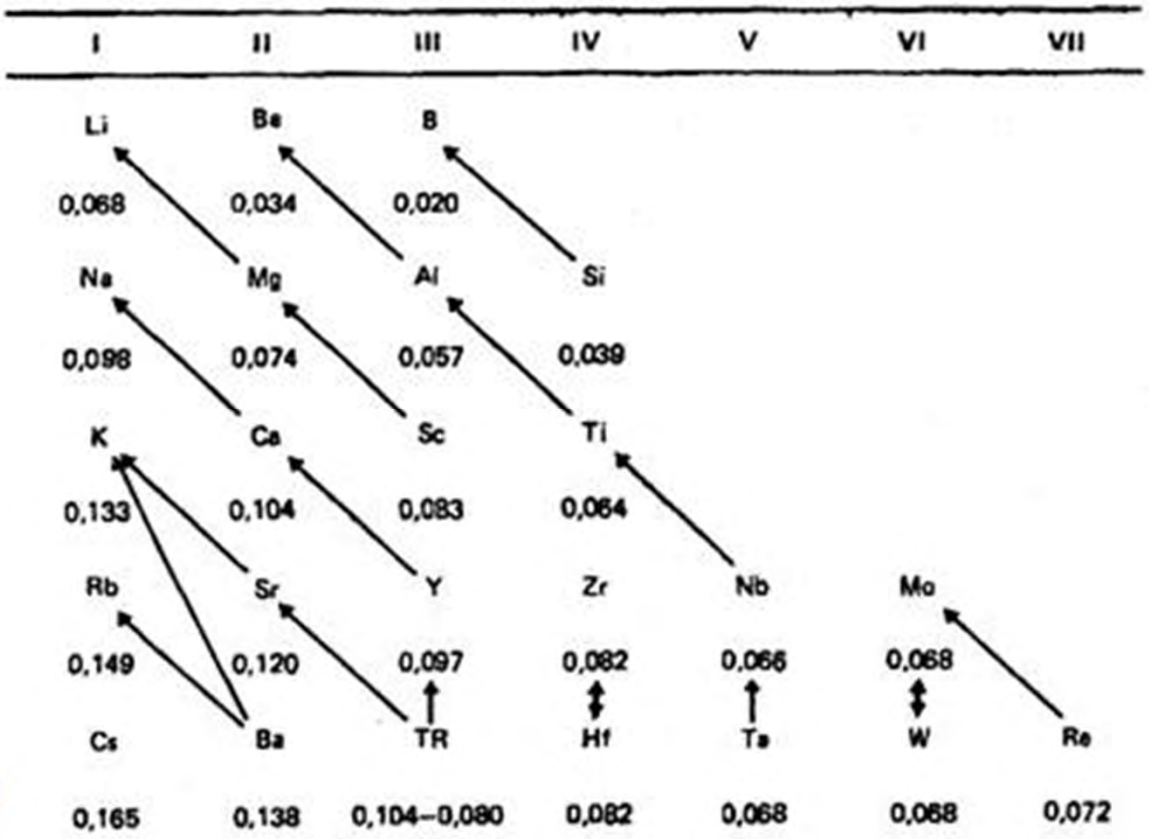


Ферсман Александр Евгеньевич

1883-1945

Изоморфизм

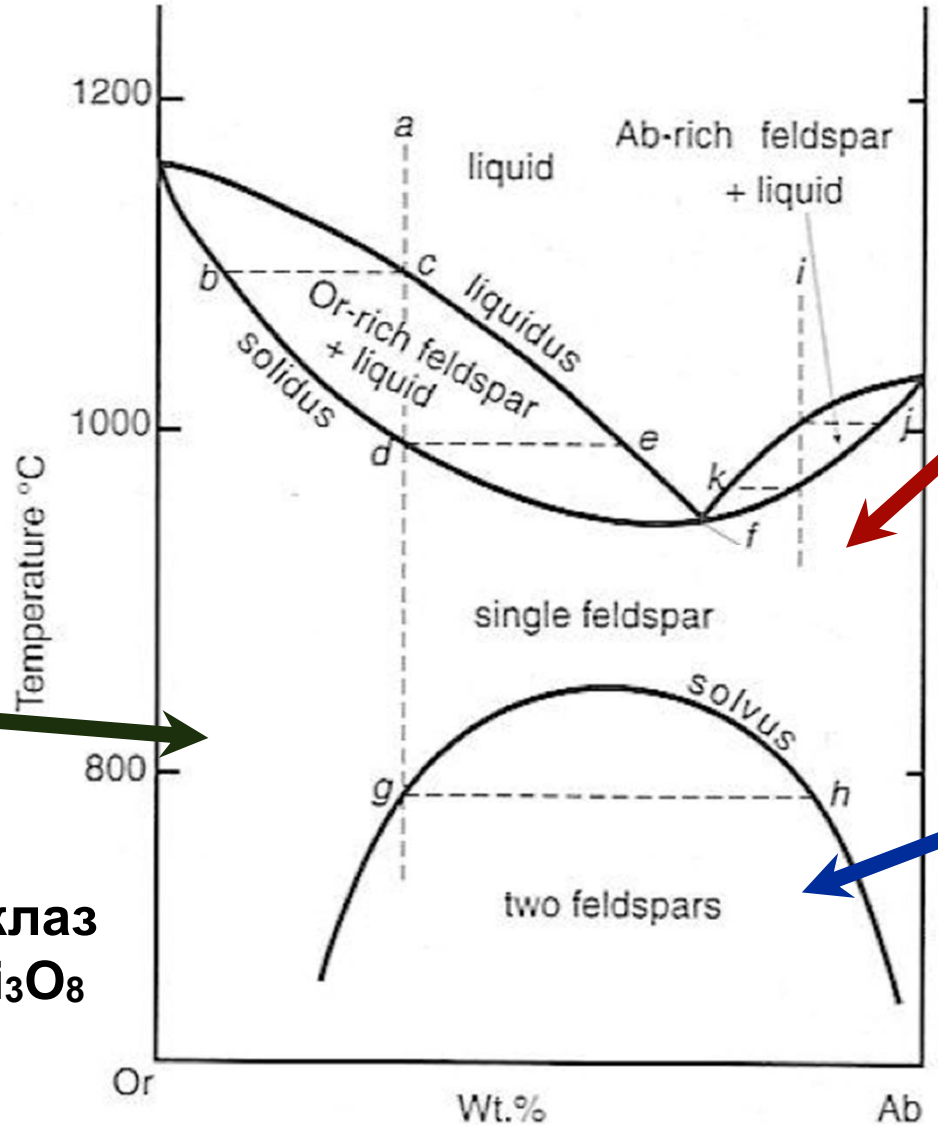
Элементы, расположенные в клетках по диагонали, ниже и правее, часто гетеровалентно замещают ионы. Исключением являются элементы 6-го ряда, радиус которых благодаря лантаноидному сжатию сокращается до величин, наиболее подходящих для изоморфизма.



Изоморфизм

Зона полной изоморфной смесимости (совершенный изоморфизм)

Твердые растворы замещения



Разрыв смесимости (несовершенный изоморфизм)

Ортоклаз
$KAlSi_3O_8$

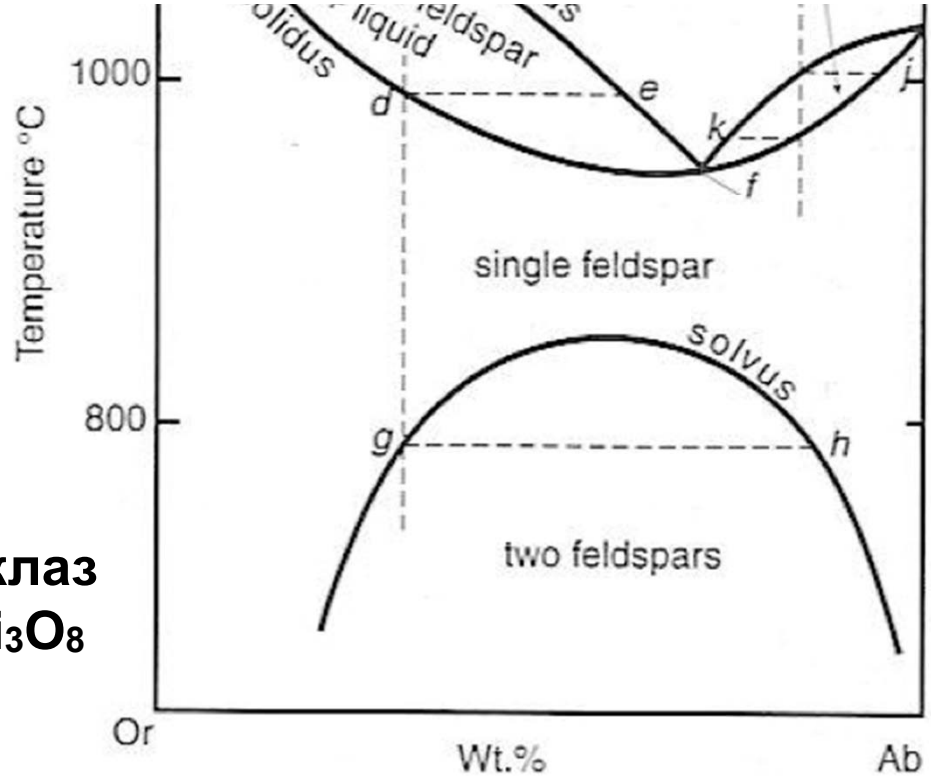
Альбит
$NaAlSi_3O_8$

St.Petersburg State University

Изоморфизм

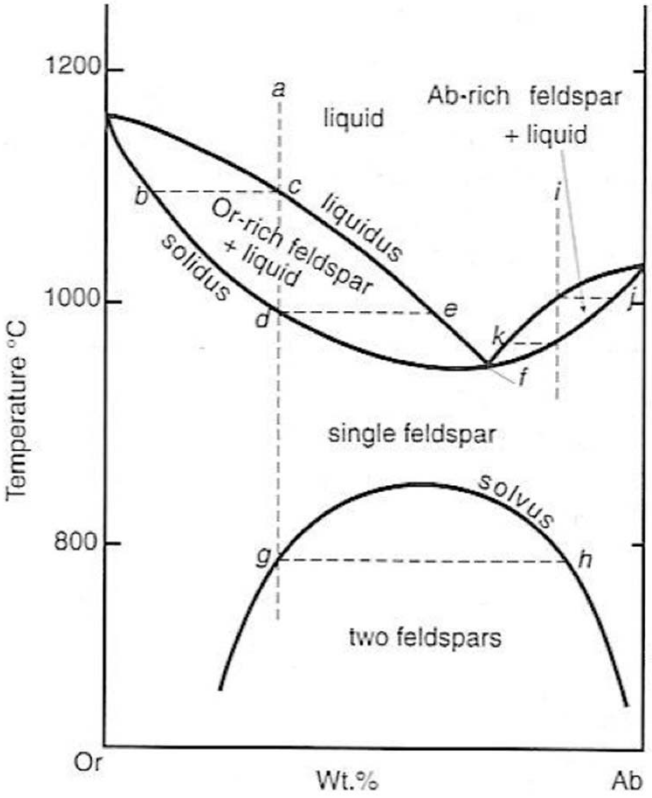
Изоморфизм является функцией термодинамических параметров системы

Ортоклаз
$KAlSi_3O_8$



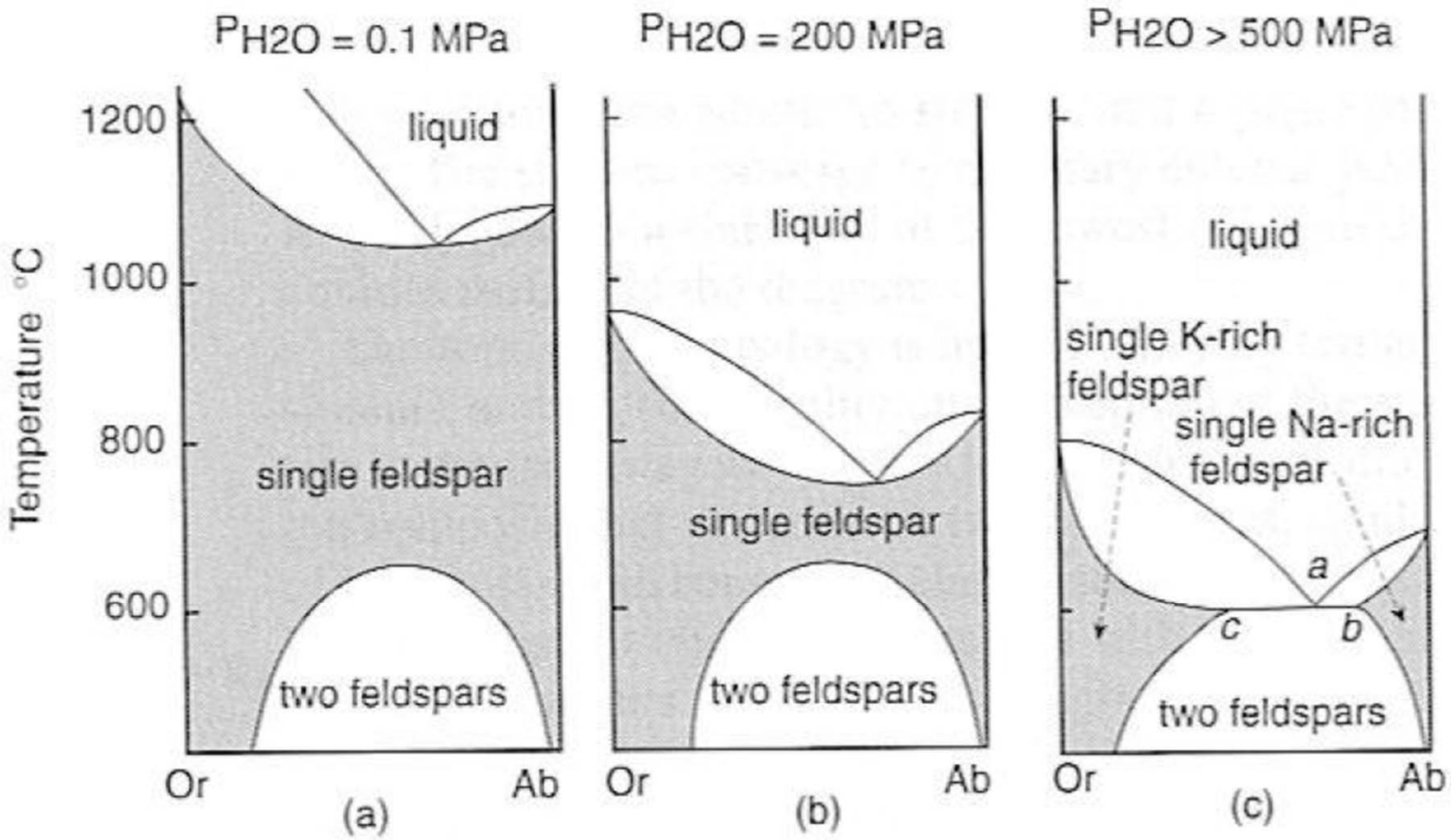
Альбит
$NaAlSi_3O_8$

Изоморфизм



Распад твердых растворов
(пертиты – вростки альбита в ортоклазе)

Изоморфизм



Влияние давления на изоморфизм

Полиморфизм

От греческого πολὺ- — «много», и μορφή — «форма»

Способность вещества существовать в различных кристаллических структурах

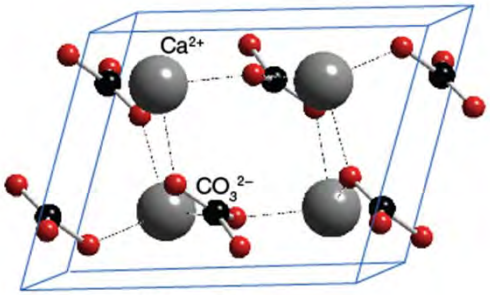
которые называются *полиморфными модификациями* (их принято обозначать греческими буквами α, β, γ и т. д.)

Открыт в 1798 году М. Клапротом на примере карбоната кальция ($CaCO_3$), для которого были обнаружены две модификации кальцит и арагонит.

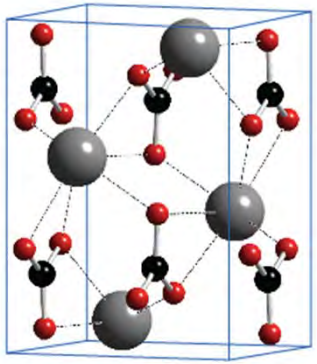
Мартин Генрих Клапрот
1743 - 1817

Полиморфизм

От греческого πολὺ- — «много», и μορφή — «форма»



Calcite



Aragonite

Мартин Генрих Клапрот
1743 - 1817

Полиморфизм

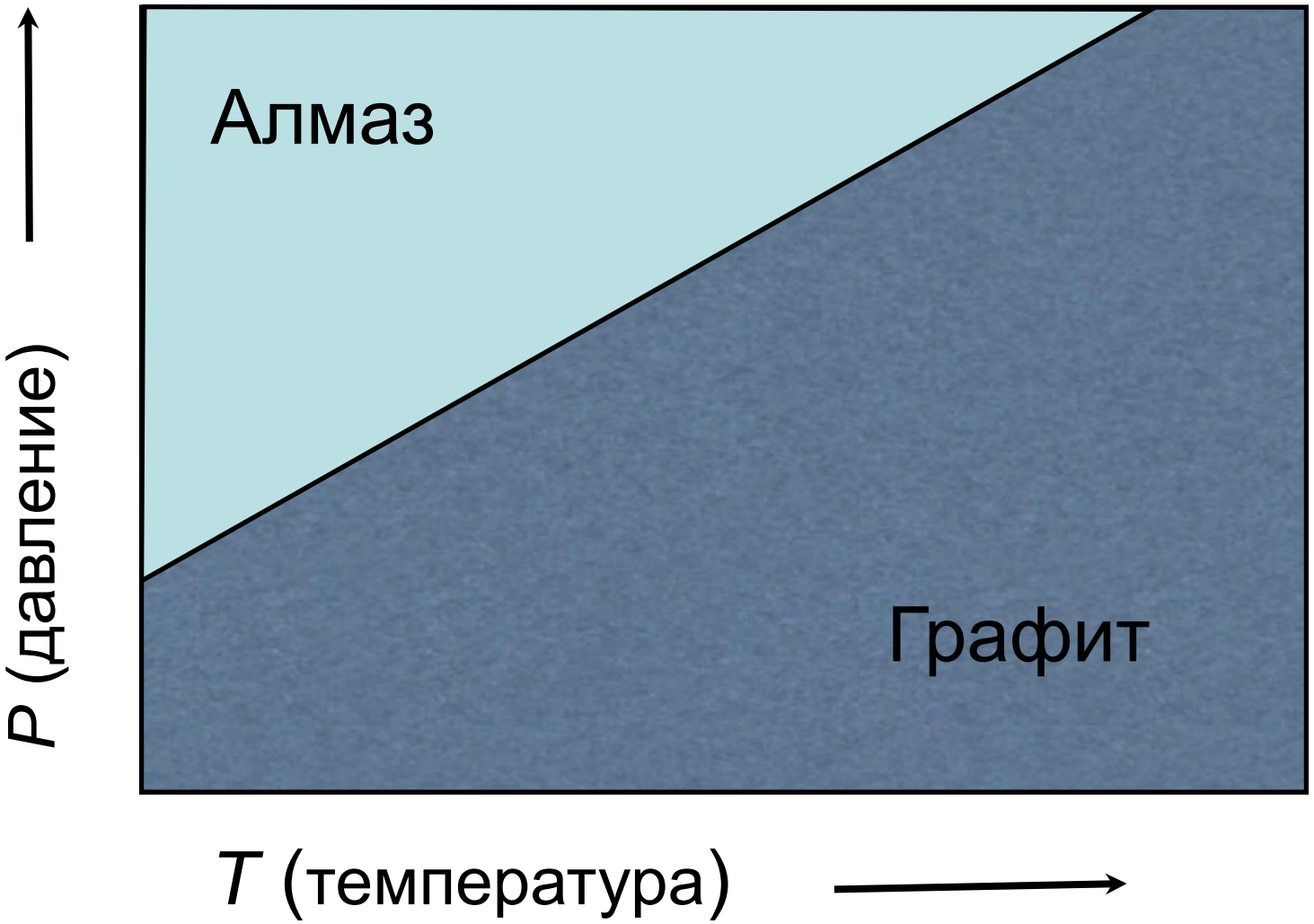
Полиморфизм объясняется тем, что одни и те же атомы вещества могут образовывать различные устойчивые кристаллические решётки, соответствующие минимумам на поверхности энергии Гиббса.

$$G = U + PV - TS,$$

U – внутренняя энергия, P – давление, V – объем, T – абсолютная температура, S - энтропия

При повышении температуры более прочная кристаллическая решетка низкотемпературной модификации может характеризоваться меньшей энтропией за счёт того, что она менее восприимчива к возбуждению тепловых колебаний, поэтому другая модификация, характеризующаяся более крутой зависимостью энергии Гиббса от температуры, становится более выгодной.

Полиморфизм

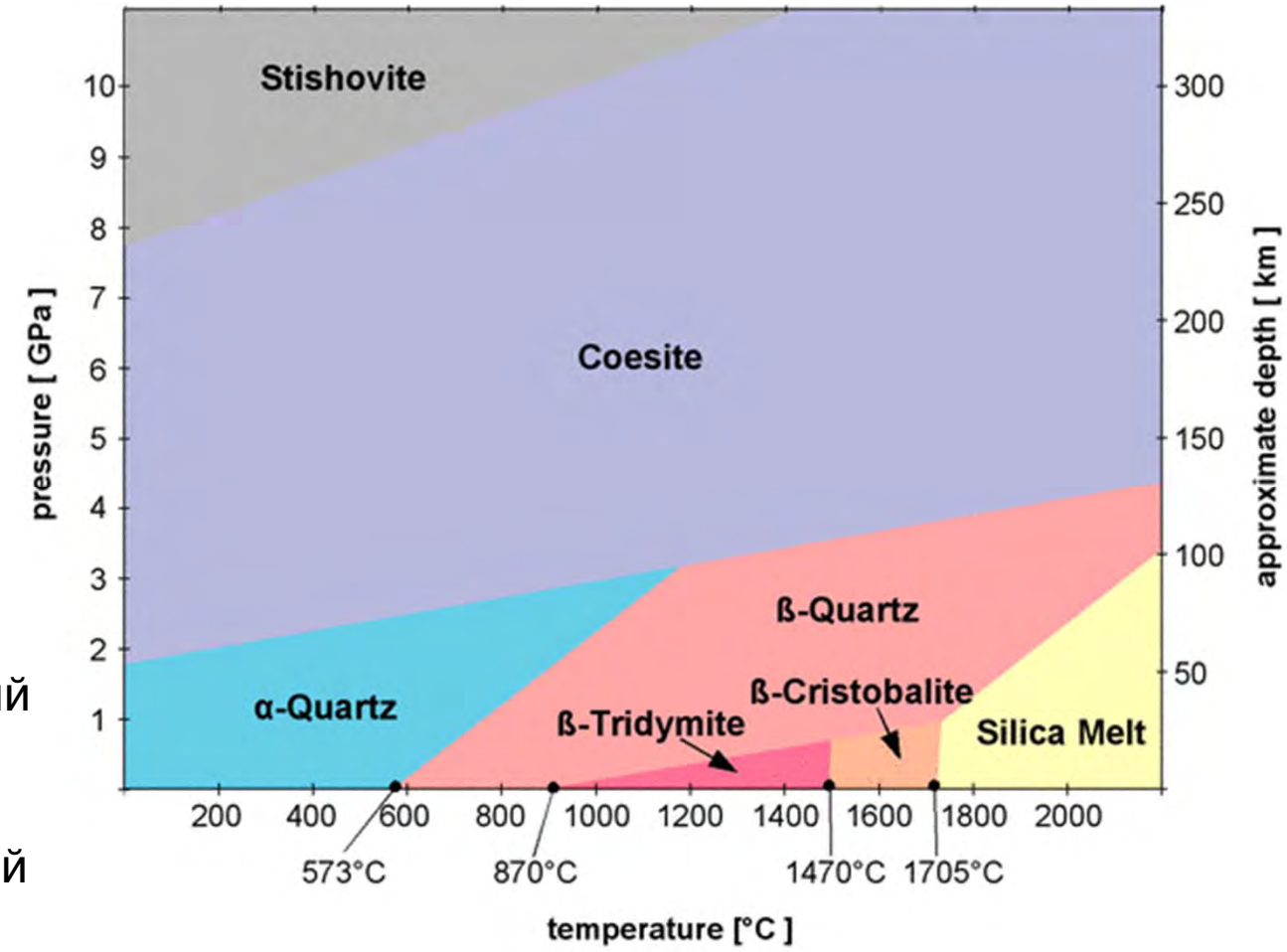


Каждая полиморфная модификация имеет свое поле стабильности, вне которой она является метастабильной

Полиморфизм

SiO_2

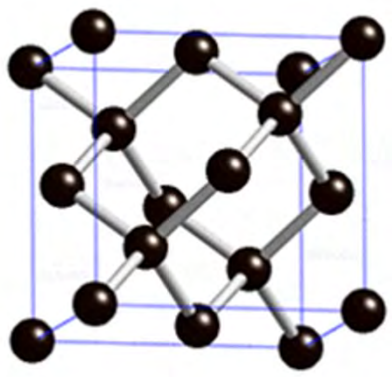
α-кварц – тригональный
β-кварц – гексагональный
тридимит – гексагональный
кристобалит – кубический
коэсит – моноклинный
стишовит - тетрагональный

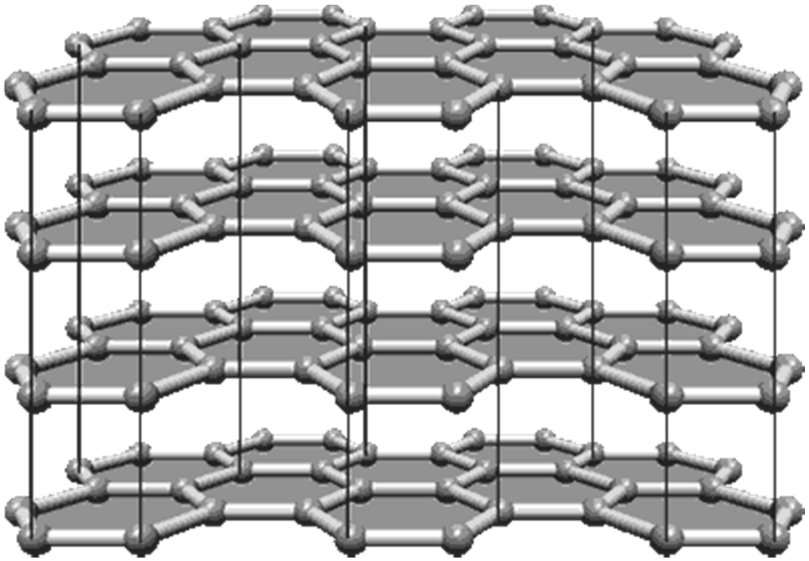


Полиморфизм

Типы полиморфизма:

1. Реконструкционный – полное изменение структры (распад до элементарных блоков: атомы, полиэдры)



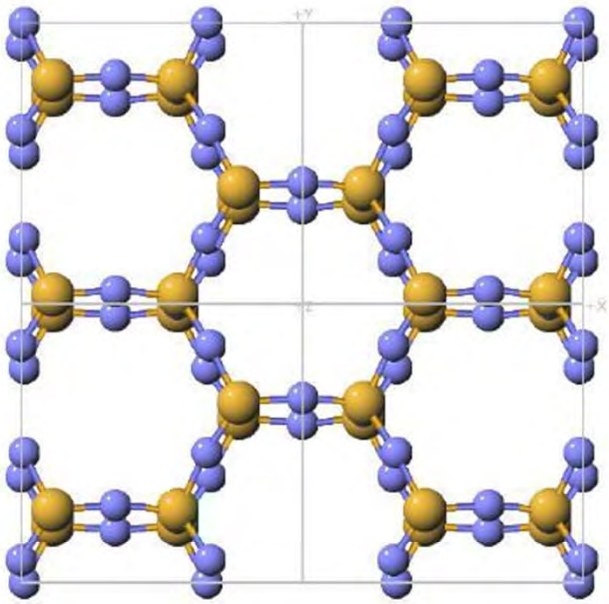


С изменением КЧ. Распад «до атомов»

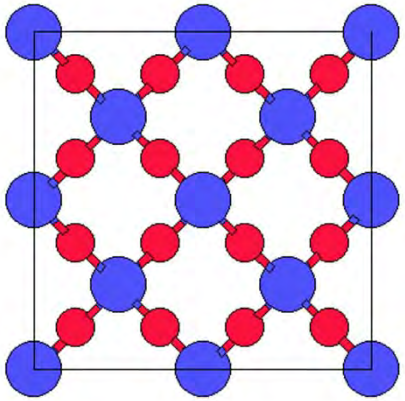
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

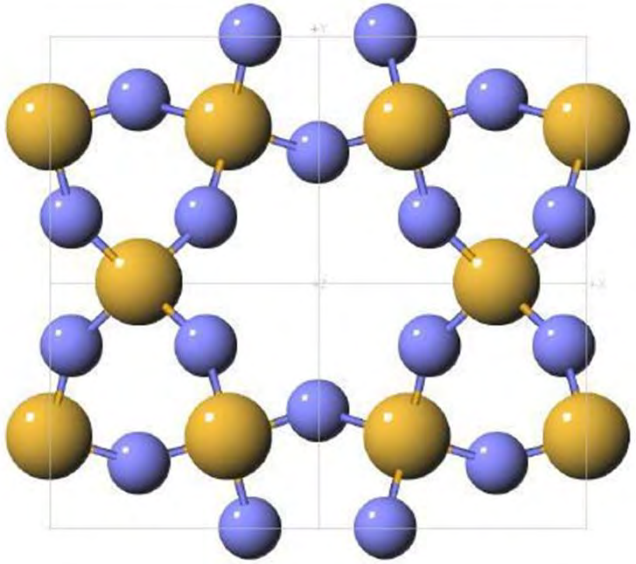
1. Реконструкционный – полное изменение структры (распад до элементарных блоков: атомы, полиэдры)



Тридимит - гексагональный



Кристобалит - кубический



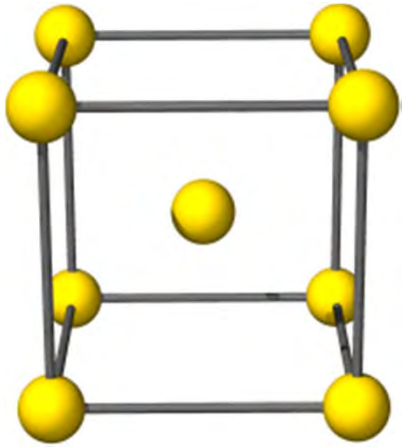
β-кварц - гексагональный

Без изменения КЧ. Распад «тетраэдров»

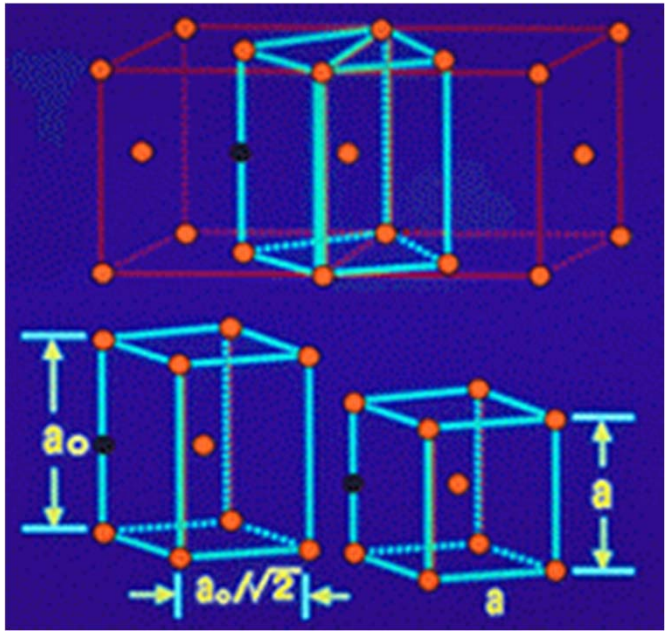
Полиморфизм

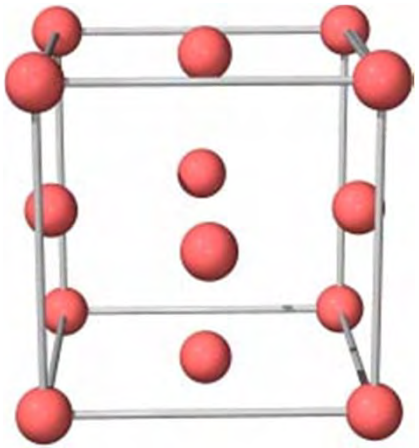
Типы полиморфизма:

2. Деформационный – сжатие / растяжение структуры



α-Fe





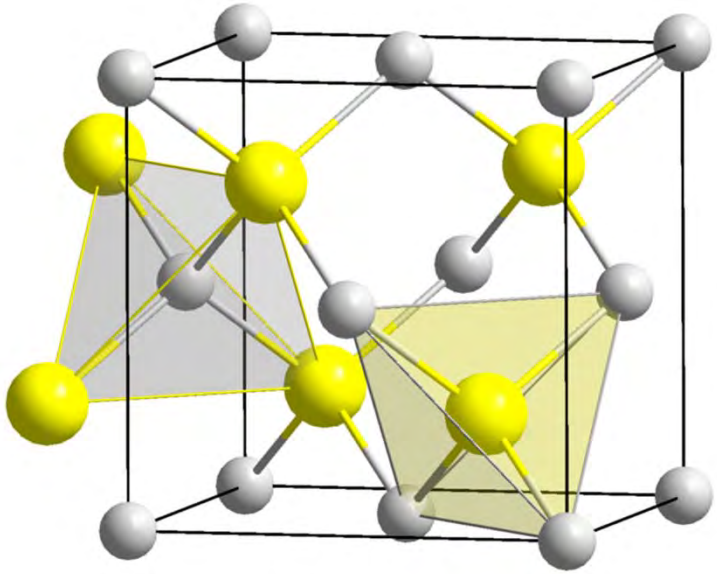
γ-Fe

В рамках кубической F-ячейки выбирается тетрагональная I по {110}. Чтобы прийти к кубической – надо деформировать по (001). И наоборот

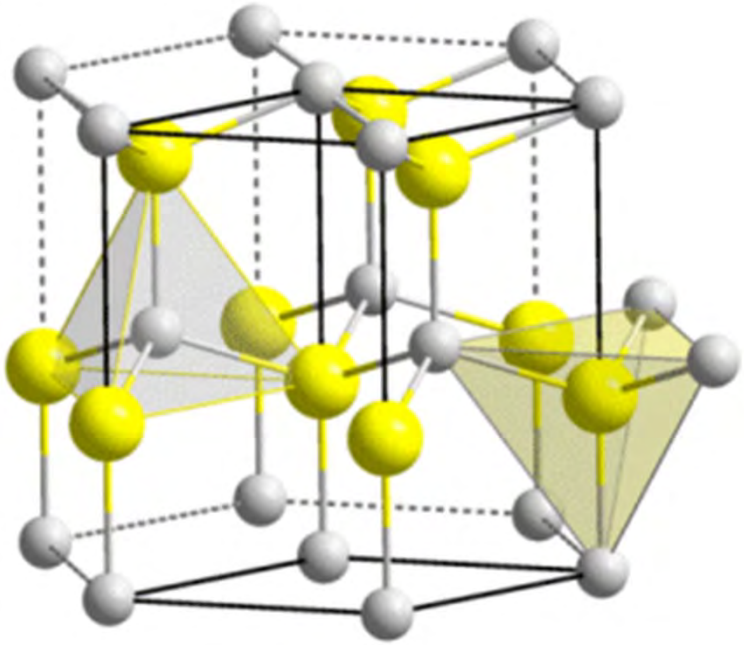
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

3. Сдвиговый – смещение фрагментов структры (слоев)



ZnS – сфалерит (кубическая)



ZnS – вюртцит (гексагональная)

Сдвиг третьего слоя кубической плотнейшей упаковки, так, чтобы встал над первым (ГПУ). И наоборот

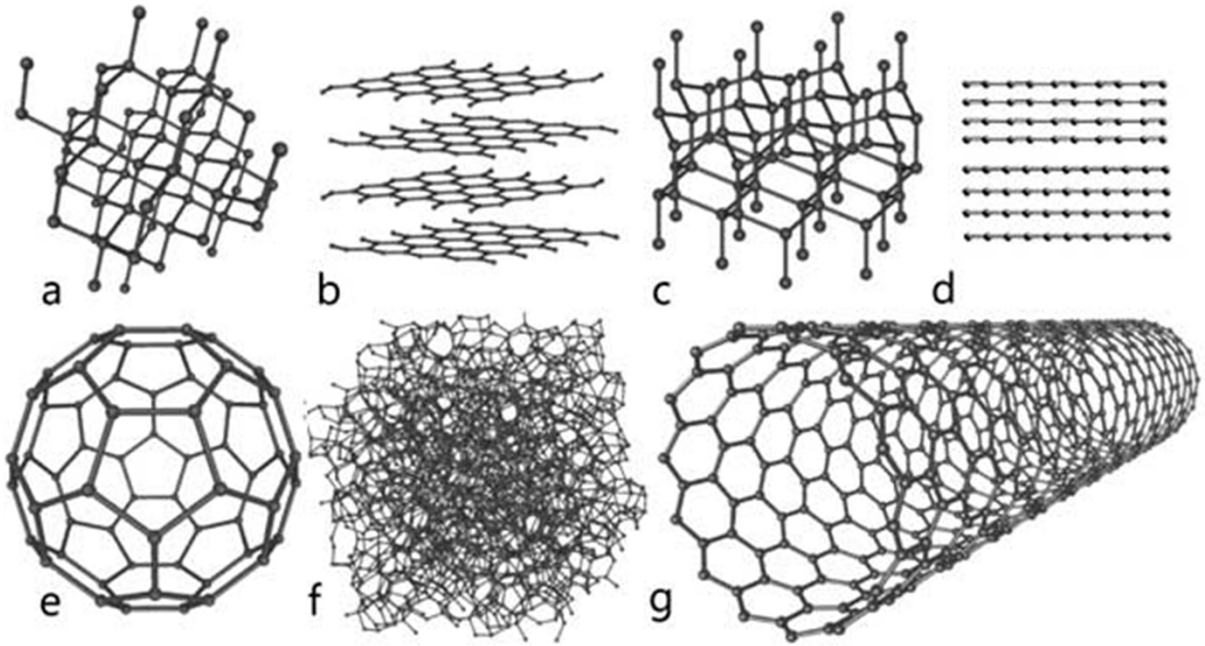
Полиморфизм

Полиморфизм простых веществ называют аллотропией (от греч. αλλος — «другой», τροπος — «поворот, свойство»)

Аллотропные модификации фосфора
(белый, красный, жёлтый, чёрный)

Полиморфизм

Полиморфизм простых веществ называют аллотропией (от греч. αλλος — «другой», τροπος — «поворот, свойство»)

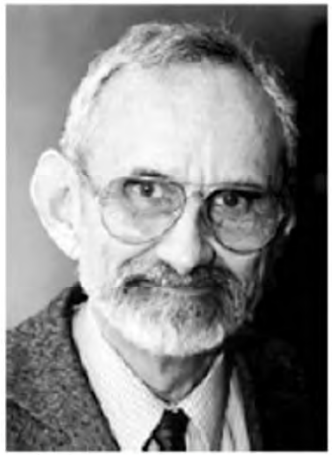


Аллотропные модификации углерода
a – алмаз, **b** – графит, **c** – лонсдейлит (гексагональный алмаз), **d** – карбин, **e** – фуллерен C_{60}, **f** – аморфный углерод, **g** – одностенная углеродная нанотрубка

Полиморфизм

The Nobel Prize in Chemistry 1996

"for their discovery of fullerenes"



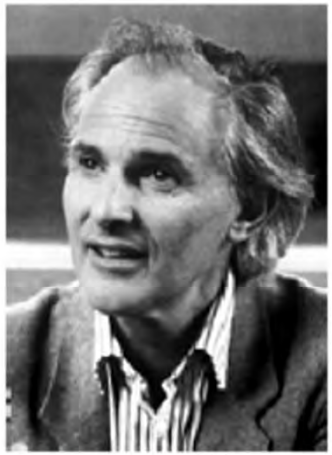
Robert F. Curl Jr.

1/3 of the prize

USA

Rice University
Houston, TX, USA

b. 1933



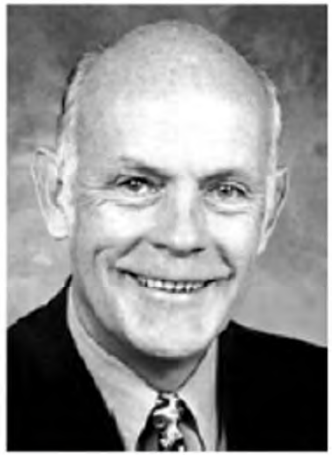
Sir Harold W. Kroto

1/3 of the prize

United Kingdom

University of Sussex
Brighton, United Kingdom

b. 1939



Richard E. Smalley

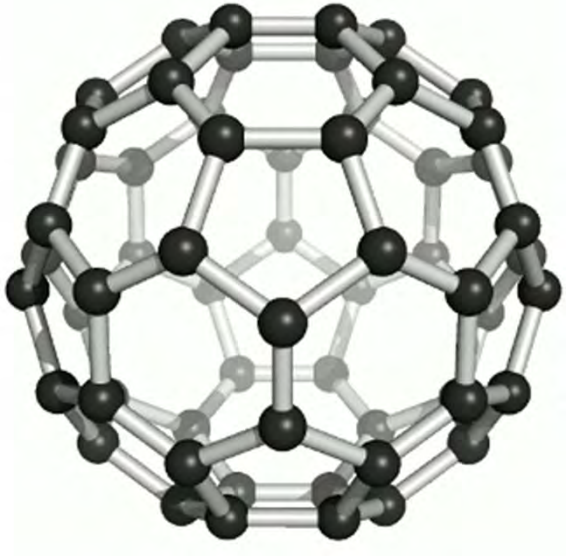
1/3 of the prize

USA

Rice University
Houston, TX, USA

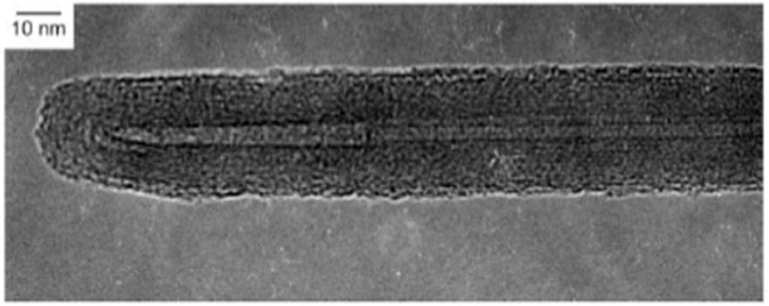
b. 1943
d. 2005

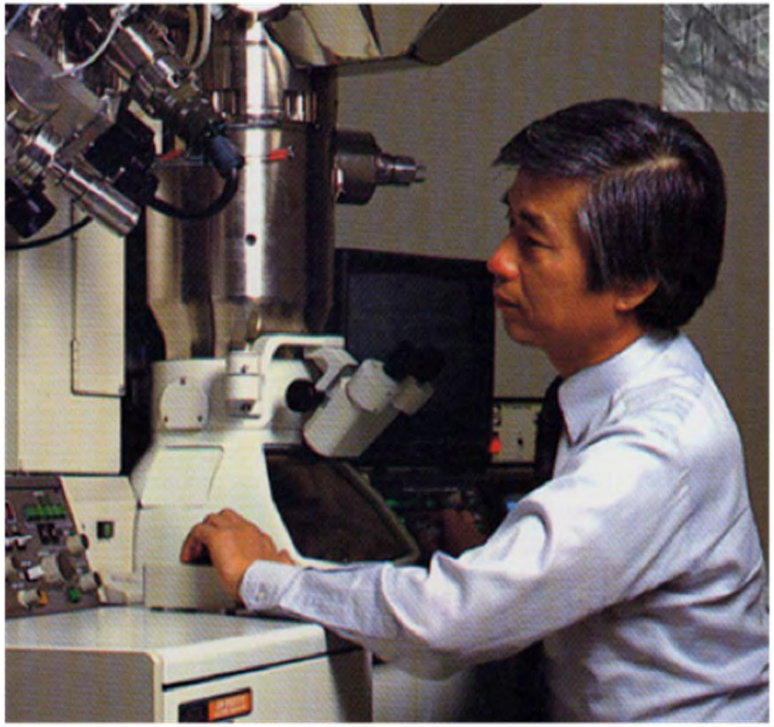
C_{60}

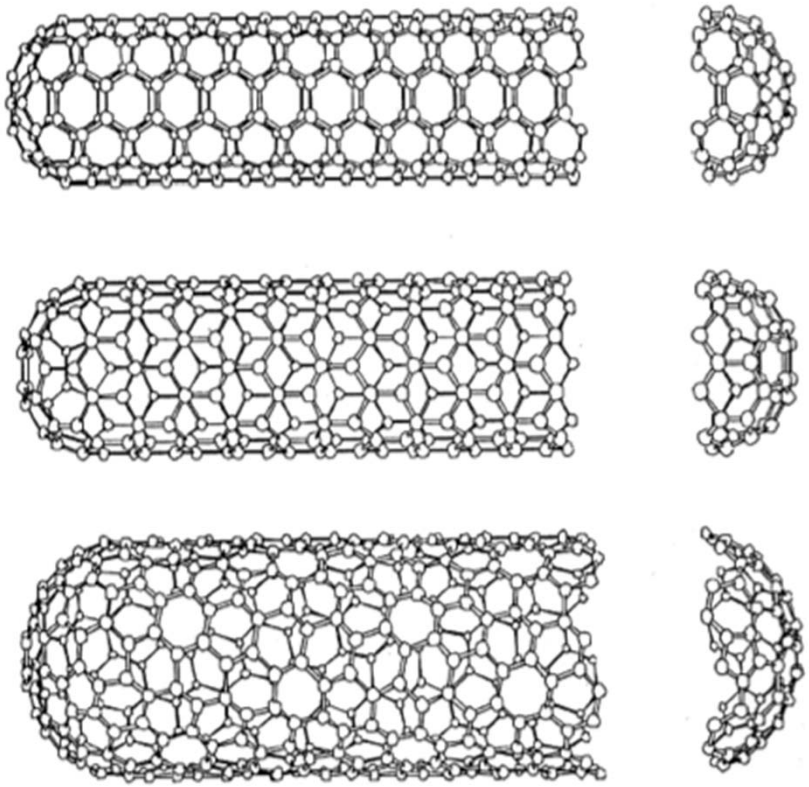


St.Petersburg
State University

Полиморфизм







Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354, 56-58.

Полиморфизм

Kathleen Lonsdale (1903-1971)

1929 – методами ренгеновской дифракции доказала плоское строение бензольного кольца

1945 – стала одной из двух первых женщин, выбранных в Королевское Общество

Стала первой женщиной, получившей пожизненную позицию профессора в Университетском Колледже Лондона

Стала первой женщиной – президентом Международного Союза Кристаллографов

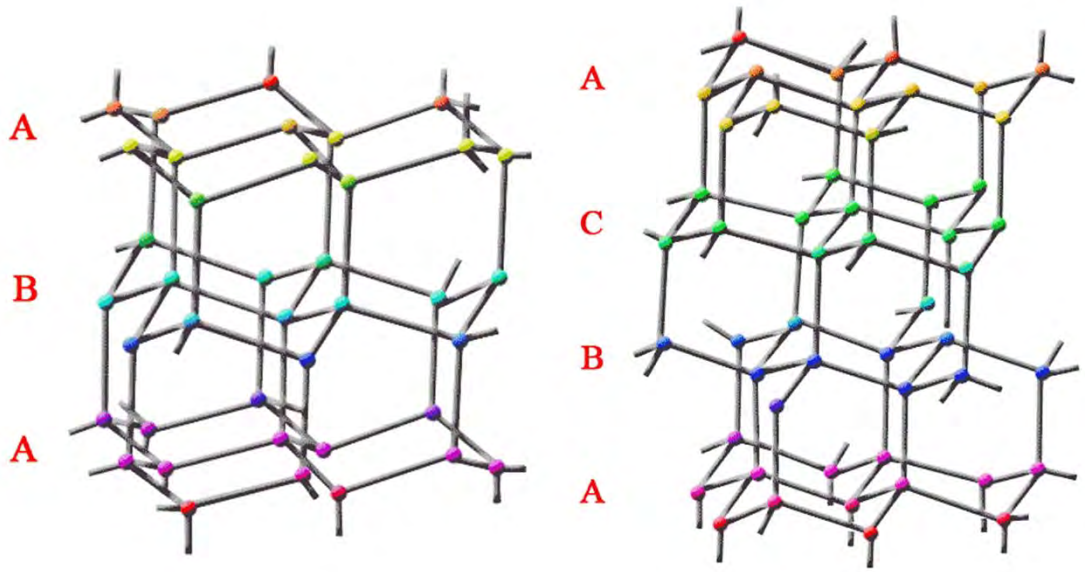
Лонсдейлит - обнаружен в природе, в метеоритном кратере. В случае отсутствия примесей на 58 процентов твёрже алмаза!

Полиморфизм

Под давлением атомы в решётке лонсдейлита перестраиваются таким образом, что объём образца остаётся неизменным, а его жёсткость увеличивается

Лонсдейлит формируется в момент столкновения метеорита с землёй из графита, входящего в состав метеорита. Под действием очень больших температур и давления происходит превращение графита в алмаз, но при этом гексагональная решётка графита сохраняется.

В 2014 году Международная группа кристаллографов показала, что лонсдейлит не является аллотропной модификацией углерода. На самом же деле, лонсдейлит - это сильно деформированный обычный алмаз.



лонсдейлит алмаз

Полиморфизм

Под давлением атомы в решётке лонсдейлита перестраиваются таким образом, что объём образца остаётся неизменным, а его жёсткость увеличивается

Лонсдейлит формируется в момент столкновения метеорита с землёй из графита, входящего в состав метеорита. Под действием очень больших температур и давления происходит превращение графита в алмаз, но при этом гексагональная решётка графита сохраняется.

В 2014 году Международная группа кристаллографов показала, что лонсдейлит не является аллотропной модификацией углерода. На самом же деле, лонсдейлит - это сильно деформированный обычный алмаз.

nature COMMUNICATIONS

Altmetric: 152 Views: 2,331 Citations: 25 More detail »

Article

Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material

Péter Németh, Laurence A. J. Garvie, Toshihiro Aoki, Natalia Dubrovinskaia, Leonid Dubrovinsky & Peter R. Buseck

Nature Communications 5,
Article number: 5447 (2014)
doi:10.1038/ncomms6447
Download Citation

Materials science Mineralogy

Received: 29 May 2014
Accepted: 01 October 2014
Published online: 20 November 2014

St.Petersburg State University

Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава

1870 – ввел понятие «морфотропии»:
обратил внимание на изменение кристаллических форм в группах минералов под влиянием закономерного замещения их химических составных частей

1877 – основал научный журнал Zeitschrift für Kristallographie
1877 – член Императорского Санкт-Петербургского минералогического общества (Российское Минералогическое Общество)
1925 – почетный член Российской академии наук

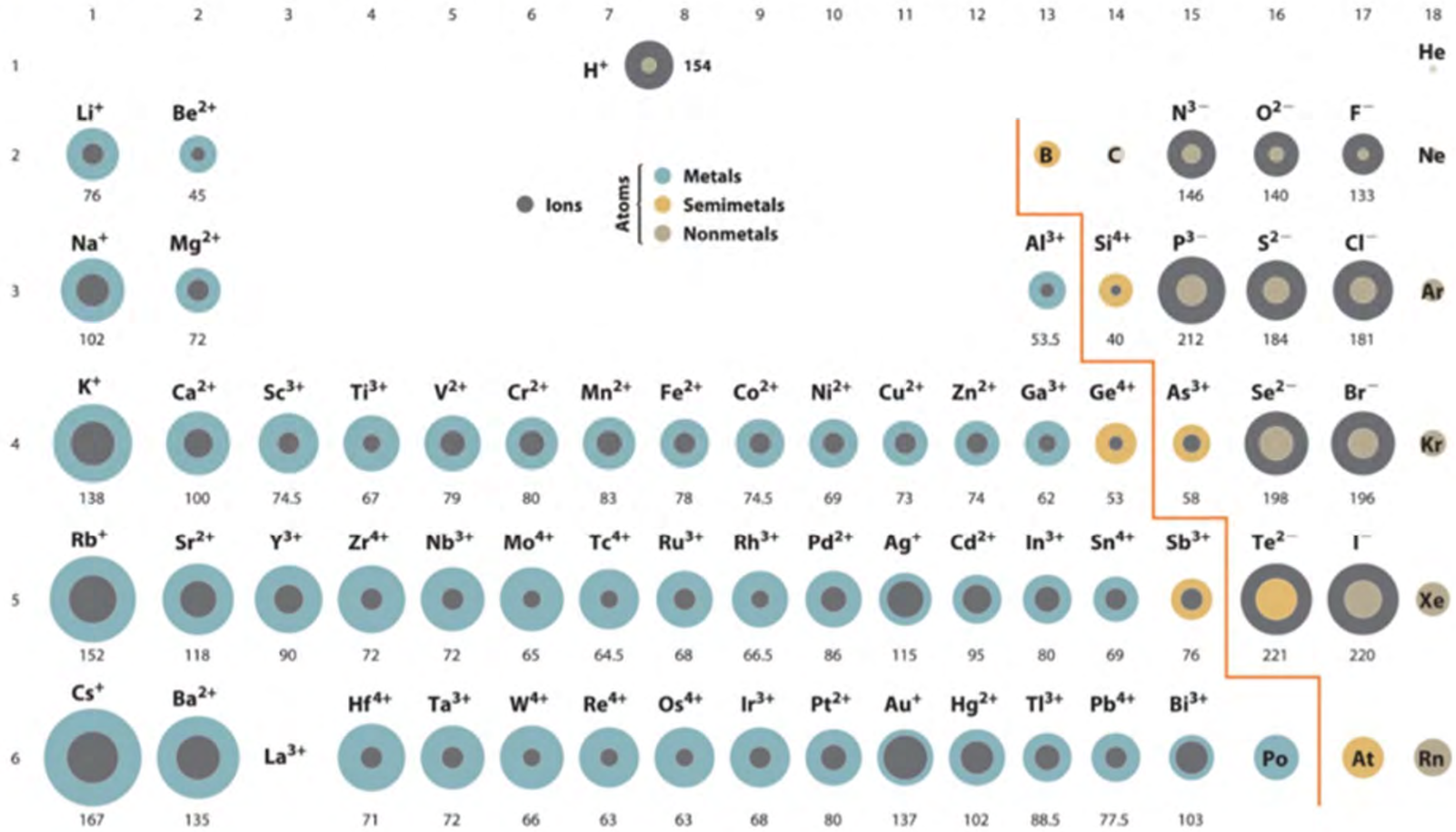
Пауль Генрих фон Грот
(1843 – 1927)

Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава

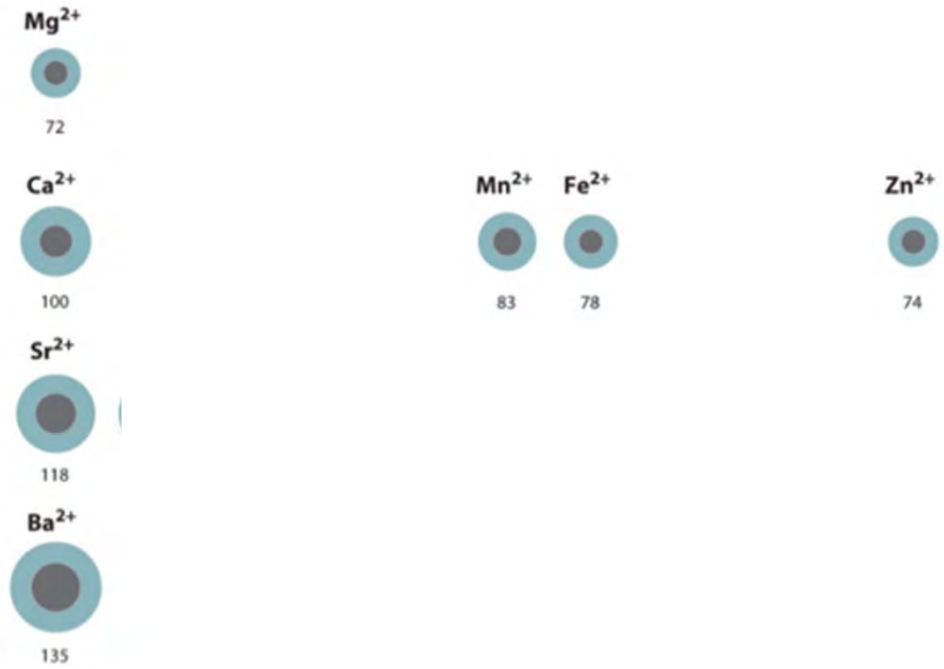
Ionic Radii (in Picometers) of the Most Common Oxidation States of the s-, p-, and d-Block Elements



Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава



Морфотропия

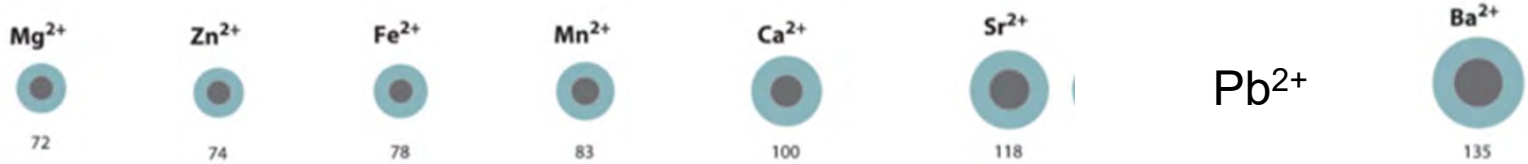
От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава

Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава



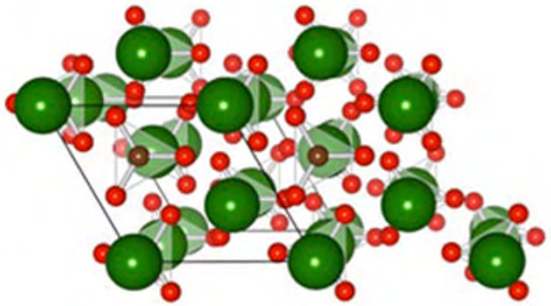
$MgCO_3$ магнезит

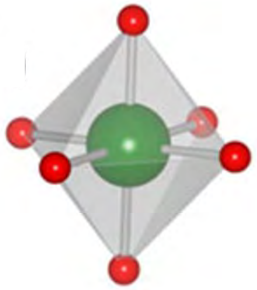
$ZnCO_3$ смитсонит

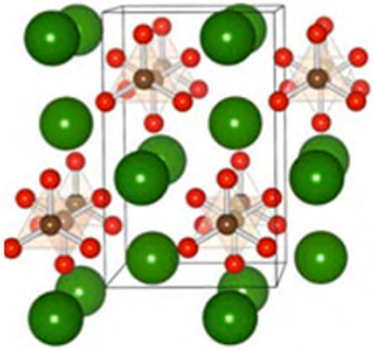
$FeCO_3$ сидерит

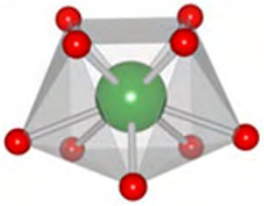
$MnCO_3$ родохрозит

$CaCO_3$ кальцит









$CaCO_3$ арагонит

$SrCO_3$ стронцианит

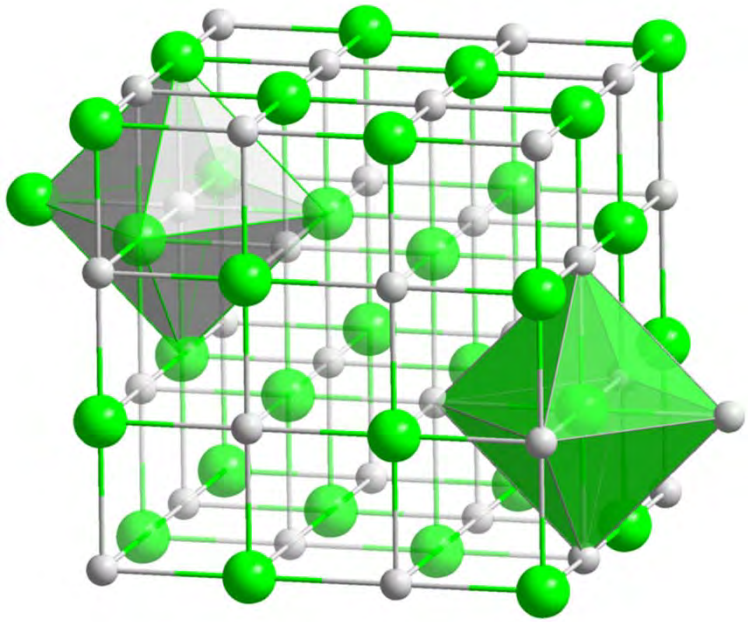
$PbCO_3$ церусит

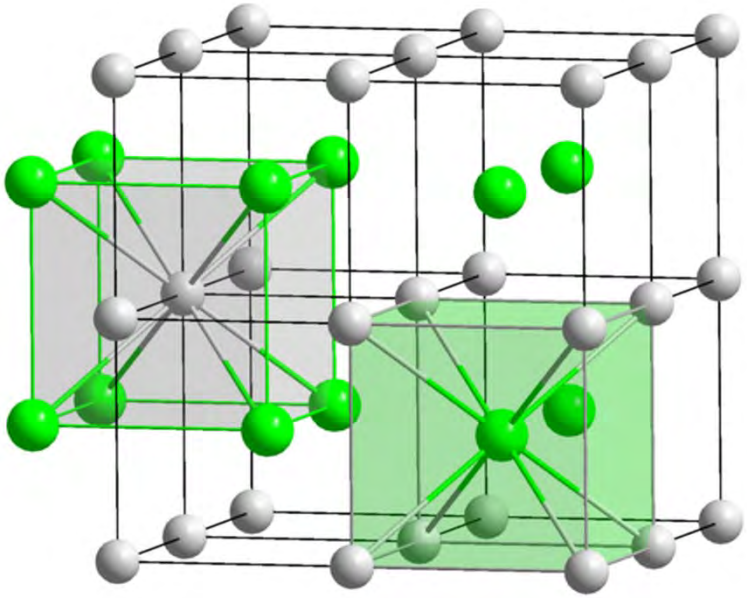
$BaCO_3$ витерит

Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава





При увеличении R катиона: Li, Na, K, Rb, Cs КЧ меняется с 6 на 8, а ячейка с *F* – на *P*

Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава

Правило Магнуса (1922) – Гольдшмидта (1926).
Характеризует тенденцию к уменьшению КЧ с уменьшением отношения R_K/R_A: КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов.

Координационное число	Координационный полиэдр	Отношение R_K/R_A
2	гантель	0
3	треугольник	0.155
4	тетраэдр	0.215
6	октаэдр	0.414
8	квадратная антипризма	0.645
8	куб	0.732
12	кубооктаэдр	1.0

Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава

Правило Магнуса (1922) – Гольдшмидта (1926).
«Критические» значения не имеют смысла абсолютных границ, но использование этих «критических условий» позволило Полингу указать на важные случаи пограничного (неустойчивого) поведения некоторых катионов в кислородных соединениях.

Координационное число	Координационный полиэдр	Отношение R_K/R_A
2	гантель	0
3	треугольник	0.155
4	тетраэдр	0.215
6	октаэдр	0.414
8	квадратная антипризма	0.645
8	куб	0.732
12	кубооктаэдр	1.0

Морфотропия

От греческого μορφή — «форма» и τροπή — «поворот»

Изменение свойств, в том числе и структуры, в однотипных по стехиометрии соединениях при резком изменении состава

Правило Магнуса (1922) – Гольдшмидта (1926).
К ним относятся Al и B с отношениями R_K/R_A = 0.4 и 0.2, соответственно. Например, в трех модификациях Al_2SiO_5 (кианите, андалузите и силлиманите) Al находится в КП с КЧ = 6, 5 и 4. Бор одинаково охотно окружает себя как тремя лигандами (треугольник), так и четырьмя (тетраэдр).

Координационное число	Координационный полиэдр	Отношение R_K/R_A
2	гантель	0
3	треугольник	0.155
4	тетраэдр	0.215
6	октаэдр	0.414
8	квадратная антипризма	0.645
8	куб	0.732
12	кубооктаэдр	1.0