

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ



Лекции по кристаллохимии

Устойчивость кристаллической структуры.  
Правила Полинга

к.х.н., доц. Д. А. Королев

# Первое правило Полинга

Определяет устойчивость кристаллической структуры на основании ее геометрического строения.

***Расстояние между катионом и анионом определяется суммой их радиусов, а координационное число катиона – отношением их радиусов.***

Устойчивость полиэдра катиона становится существенно ниже, если окружающие его анионы будут соприкасаться друг с другом. Пределы устойчивости полиэдров при соотношении радиусов катион-анион были определены еще Магнусом (Magnus) в 1922 г. (см. табл ниже), работы которого позволили Полингу в 1929 г. сформулировать это правило.

При закономерном увеличении отношения радиусов катиона к аниону возрастает величина координационного числа.

В некоторых случаях возникает несоответствие между величиной отношения радиусов и КЧ, например, для структур  $ZnS$ ,  $Cu_2O$ , что связано со значительным вкладом ковалентной составляющей в химическую связь.

# Первое правило Полинга

*Таблица.* Координационное число, предельное отношение радиусов катиона к аниону, координационный полиэдр по Магнусу

[Magnus A. *Über Chemische Komplexverbindungen*, Z. Anorg. Chem. 1922. Bd. 124, S. 289-321.] .

КЧ	$r_+/r_-$	КП
3	0.155	треугольник
4	0.255	тетраэдр
	0.414	квадрат
6	0.414	октаэдр
	0.528	тригональная призма
8	0.645	тетрагональная антипризма
	0.732	куб
9	0.732	трехшапочная тригональная призма
12	0.902	икосаэдр
	1.000	кубооктаэдр

## Второе правило Полинга (электростатическое правило валентности)

При рассмотрении этого правила необходимо ввести новое понятие – *валентное усилие катиона* ( $v_i$ ).

***Валентное усилие катиона определяется отношением заряда катиона к его координационному числу***

(здесь и далее индекс  $i$  относится к катиону, индекс  $j$  – к аниону):

$$v_i = \frac{z_i}{KЧ_i}$$

Второе правило Полинга говорит о том, что ***в устойчивой, существенно ионной структуре, сумма валентных усилий катионов первой координационной сферы, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна заряду аниона.***

**Допускаются отклонения от целочисленного значения в 10-15%.**

Таким образом, для определения заряда аниона имеем:

$$z_j = -\sum_i v_i = -\sum_i \frac{z_i}{KЧ_i}$$

# Второе правило Полинга

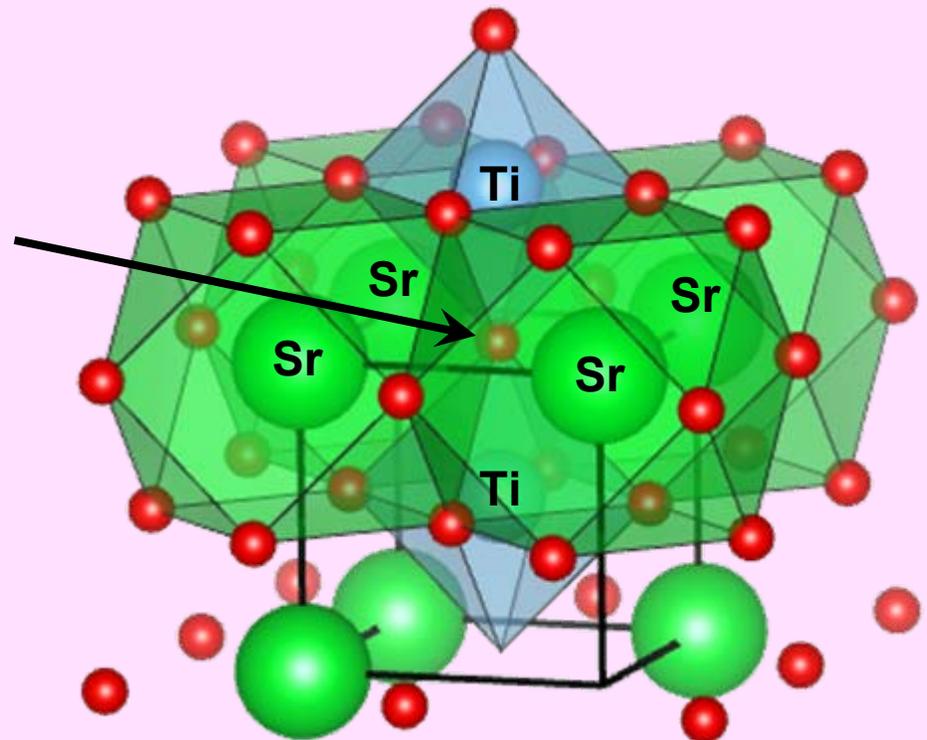
**Пример 1.** Перовскитоподобный оксид  $SrTiO_3$ . Анализ взаимного положения атомов в структуре перовскита показывает, что на атоме кислорода сходятся четыре кубооктаэдра  $Sr^{2+}$  (КЧ = 12) и два октаэдра  $Ti^{4+}$  (КЧ = 6), вследствие чего валентные усилия катионов кальция и титана будут равняться соответственно:

$$v_{Sr} = \frac{2}{12} = \frac{1}{6}$$

$$v_{Ti} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

Заряд на кислороде определится из суммы валентных усилий каждого из катионов:

$$z_O = -(4v_{Sr} + 2v_{Ti}) = -(4 \frac{1}{6} + 2 \frac{2}{3}) = -2$$

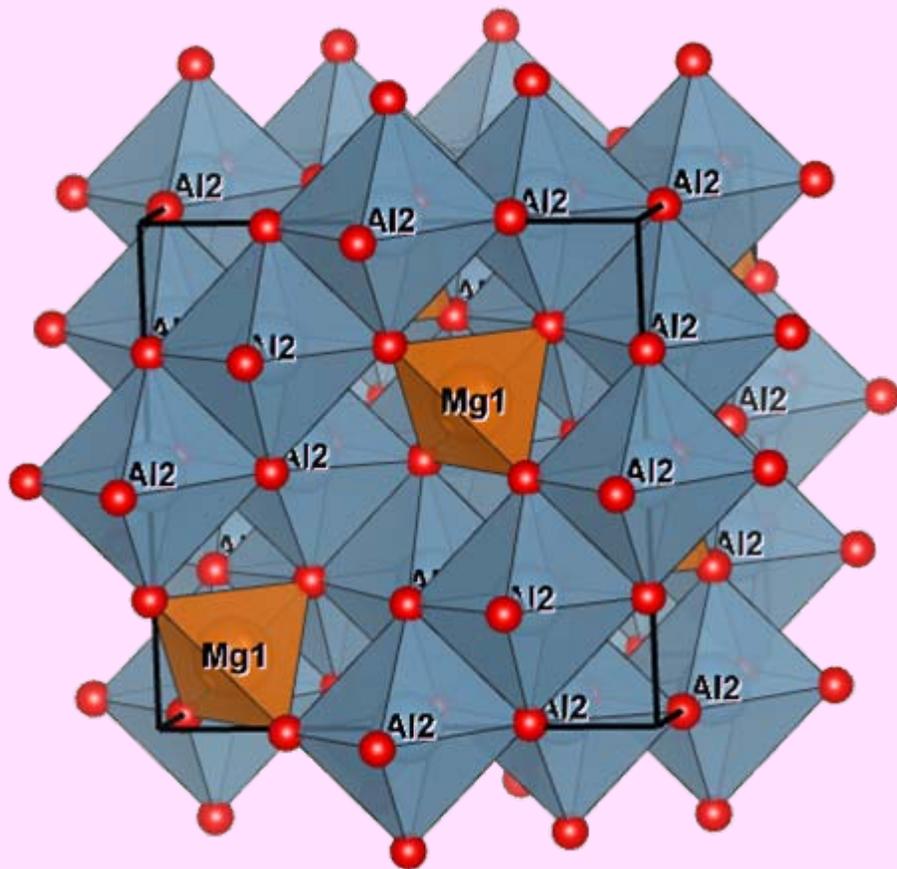


Структура перовскита является устойчивой.

## Второе правило Полинга

*Пример 3. Шпинель  $MgAl_2O_4$ .*

Как видно из рис. на одном из атомов кислорода сходится один тетраэдр магния и три октаэдра алюминия, валентные усилия магния и алюминия равны:



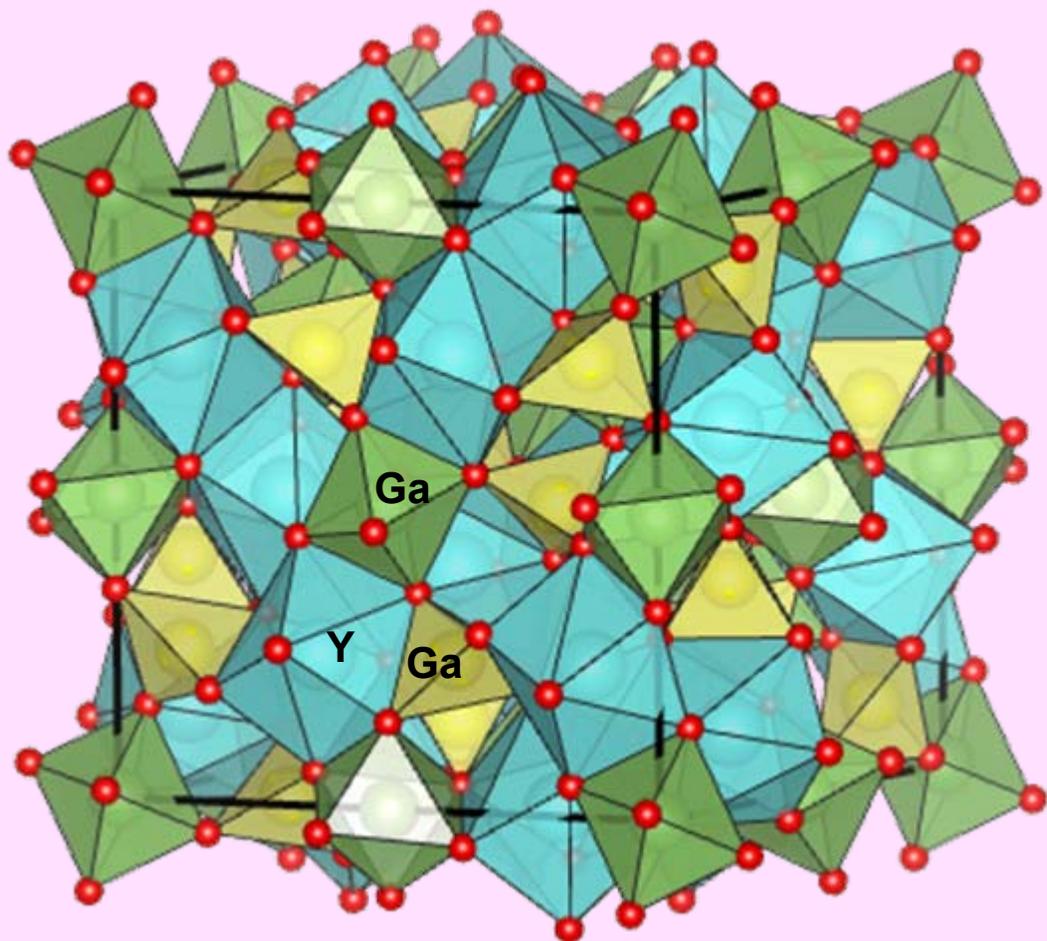
$$v_{Mg} = \frac{2}{4} \quad v_{Al} = \frac{3}{6}$$

$$z_O = -\left(1 \cdot \frac{2}{4} + 3 \cdot \frac{3}{6}\right) = -2$$

Устойчивая структура

## Второе правило Полинга

Пример 4. Иттрий-галлиевый гранат  $Y_3Ga_5O_{12}$



$$v_Y = \frac{3}{8}$$

$$v_{Ga(\text{тетраэдр})} = \frac{3}{4}$$

$$v_{Ga(\text{октаэдр})} = \frac{1}{2}$$

$$z_O = -\left(2 \cdot \frac{3}{8} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2}\right) = -2$$

## Второе правило Полинга

**Пример 5.** Ниобат кадмия  $Cd_2Nb_2O_7$  из семейства пироклора

В структуре пироклора имеется два типа неэквивалентных атомов кислорода, посчитаем для них заряды по Полингу.

На атомах кислорода O1 сходятся 4 полиэдра  $Cd^{2+}$  (КЧ = 8), а на атомах O2 – 2 полиэдра Cd и 2 октаэдра Nb.

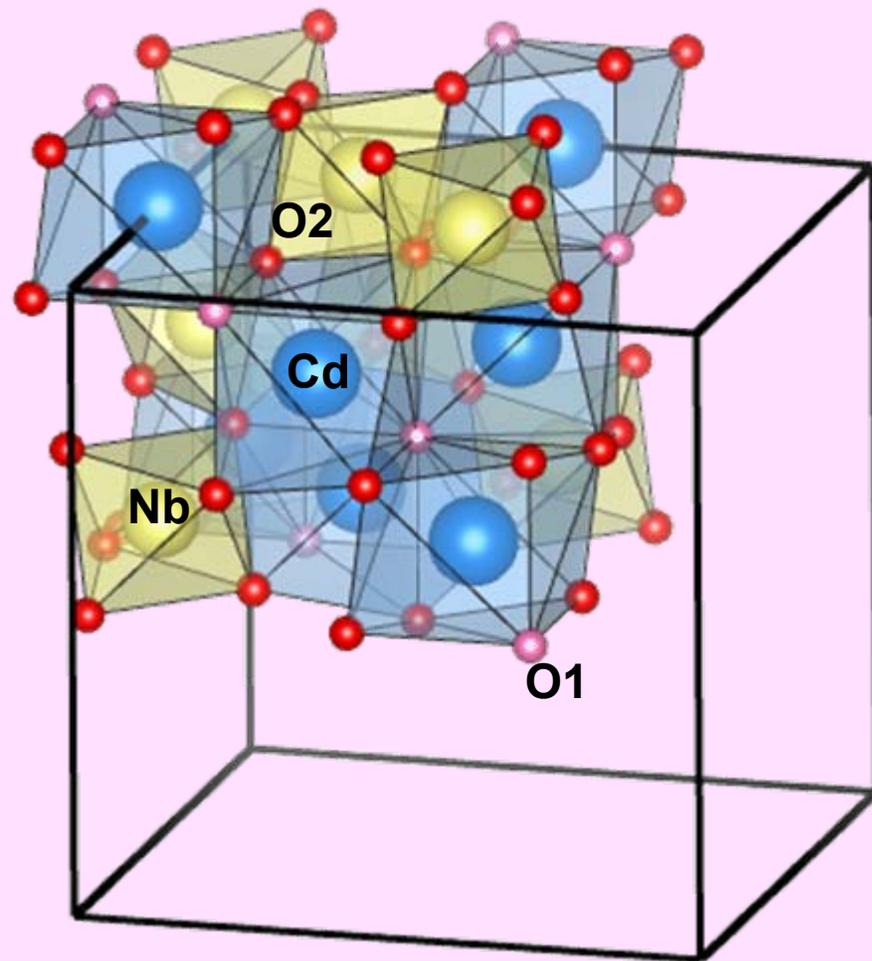
Получаем заряды для кислорода:

$$z_{O_2} = -\left(2 \cdot \frac{2}{8} + 2 \cdot \frac{5}{6}\right) = -2.17$$

**Отклонение от (-2) в 8,5%.**

$$z_{O_1} = -4 \cdot \frac{2}{8} = -1.00$$

**Отклонение от (-2) в 50%!!!**

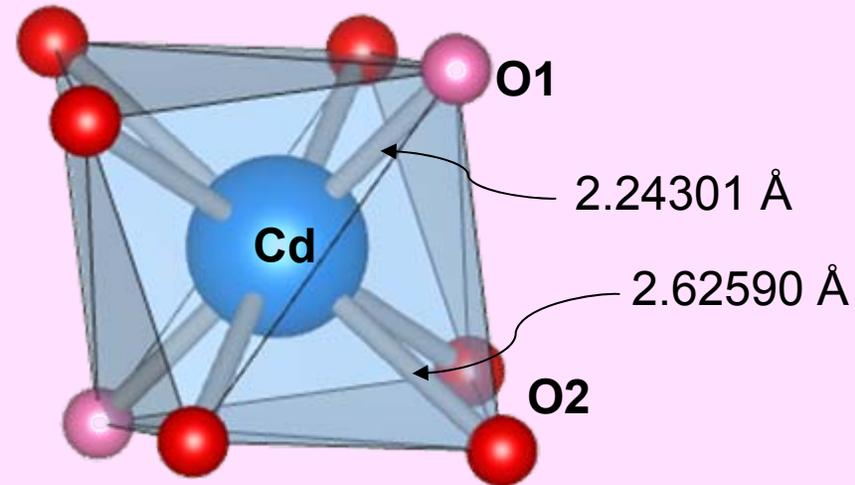


Показана 1/8 ячейки,  
занятая полиэдрами

## Второе правило Полинга

**Пример 5.** Ниобат кадмия  $Cd_2Nb_2O_7$  из семейства пирохлора

Детальное рассмотрение структуры пирохлора показывает, что длины связей в полиэдре кадмия разные, поэтому необходимо вводить поправку на разные валентные усилия связи кадмия Cd – O1 и Cd – O2 (Пятенко, Шеннон).



В соответствии с этими представлениями валентное усилие катиона определяется как отношение величины  $p$  к расстоянию катион-анион в степени  $\lambda$  ( $\lambda$  зависит от ЭО атома и меняется в интервале от 2 до 7):

$$v_i = \frac{p}{r_{ij}^\lambda}$$

Величина  $p$  определяется как сумма валентных усилий катиона:

$$p = \frac{z_i}{\sum_{ij} r_{ij}^{-\lambda}}$$

## Второе правило Полинга

**Пример 5.** Ниобат кадмия  $Cd_2Nb_2O_7$  из семейства пироклора

2 связи Cd–O1 имеют длину 2.24301 Å, 6 связей Cd–O2 – 2.6259 Å.

Обычно принято записывать это так:

$$\begin{aligned} \text{Cd–O1} &= 2.24301 \text{ \AA} \times 2; \\ \text{Cd–O2} &= 2.62590 \text{ \AA} \times 6. \end{aligned}$$

Учитывая, что для кадмия константа  $\lambda = 6$ , рассчитаем величину  $p$ :

$$p = \frac{2}{\frac{2}{(2.24301)^6} + \frac{6}{(2.6259)^6}} = 58.82$$

Получим валентные усилия связи катиона кадмия и заряды для O1 и O2:

$$v_{Cd-O1} = \frac{58.85}{(2.24301)^6} = 0.462$$

$$v_{Cd-O2} = \frac{58.85}{(2.6259)^6} = 0.179$$

$$z_{O1} = -4 \cdot 0.462 = -1.85$$

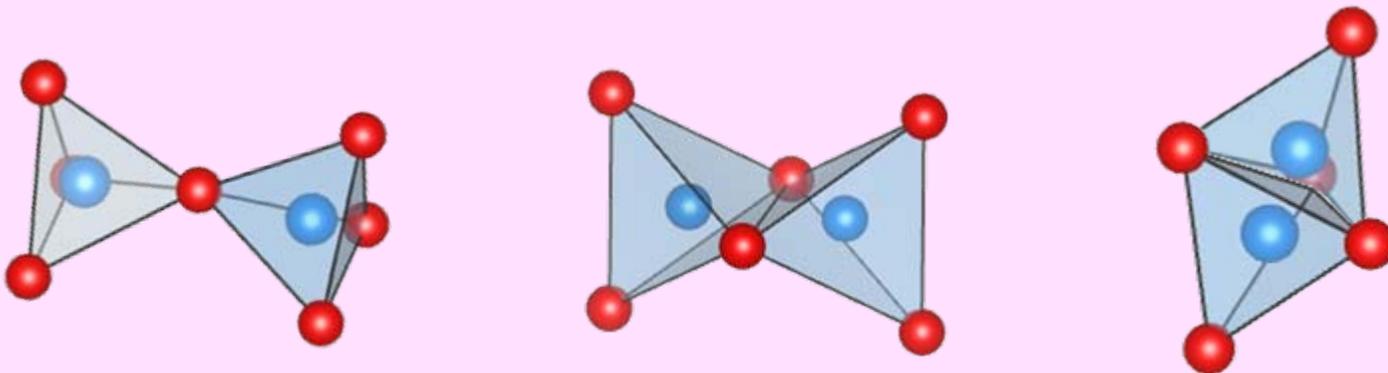
$$z_{O2} = -(2 \cdot 0.179 + 2 \cdot \frac{5}{6}) = -2.02$$

**Отклонение от (-2) в 7,5%**

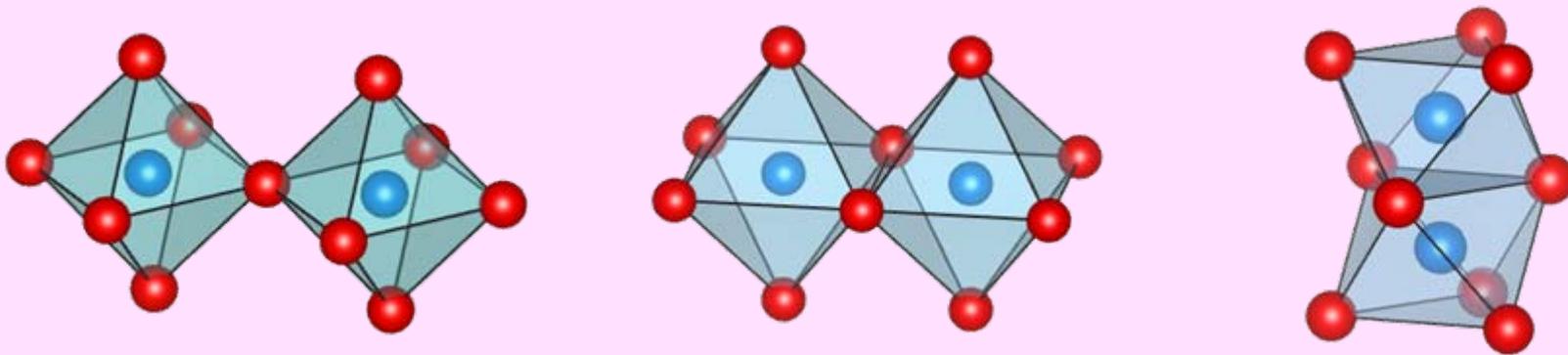
**Отклонение от (-2) в 1%**

## Третье правило Полинга

*Устойчивость структуры понижается при наличии общих ребер и особенно общих граней координационных полиэдров.*



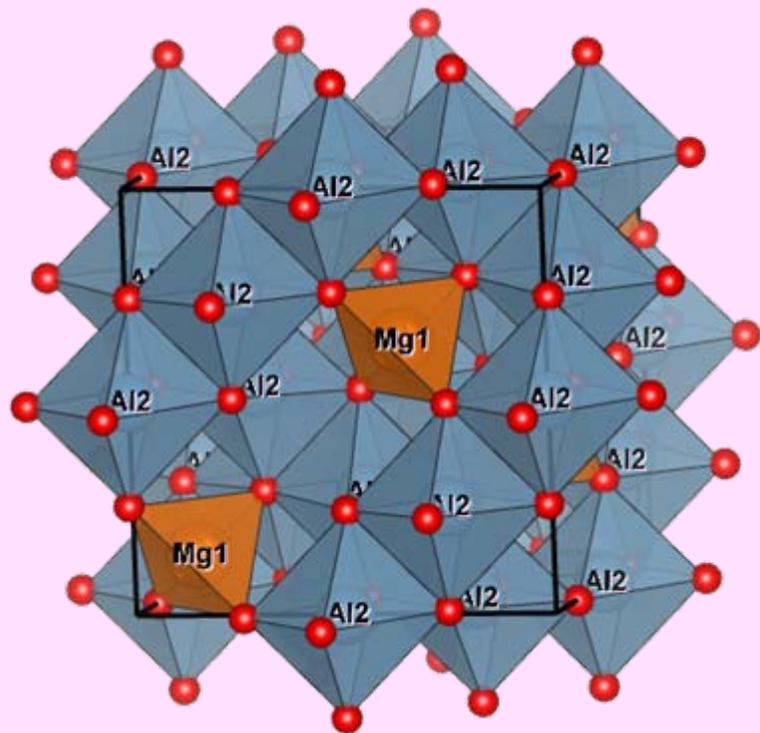
1:0.53:0.33



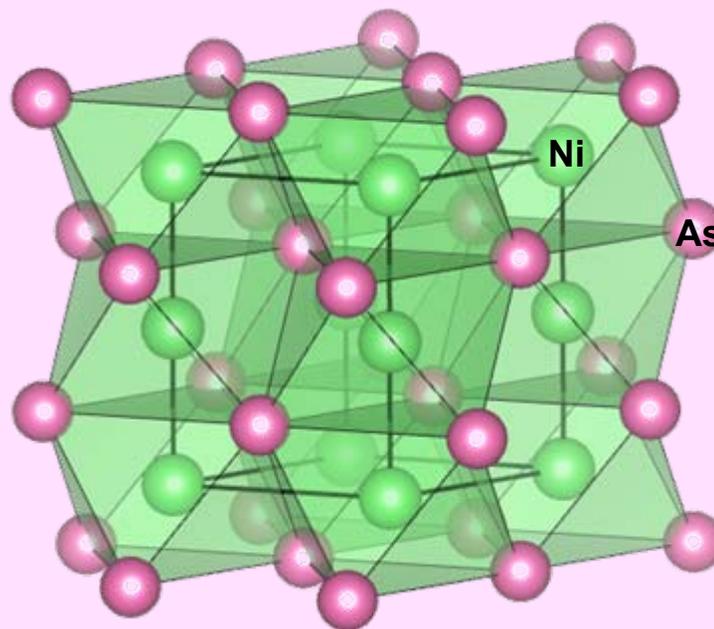
1:0.71:0.58

## Третье правило Полинга

Сокращение расстояния между катионами для случая октаэдра не столь резкое и составляет при переходе от вершинного к реберному и гранному сочленению 29 и 42% соответственно (47 и 67% для аналогичного сокращения расстояний в тетраэдре), поэтому для октаэдров часто встречается ситуация, когда они могут быть связаны по общему ребру или даже грани.



Шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

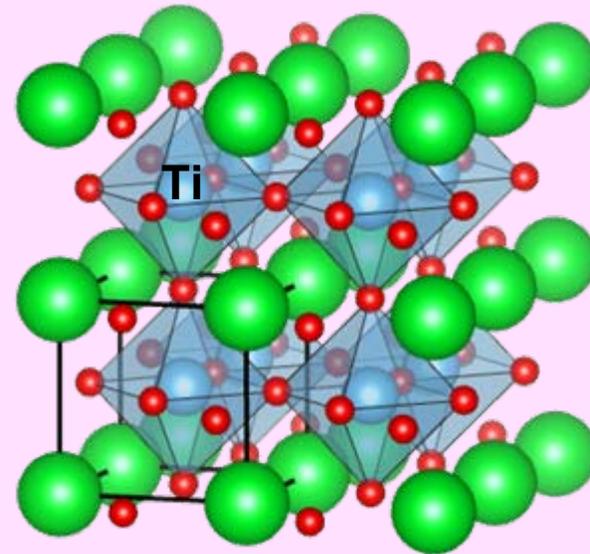
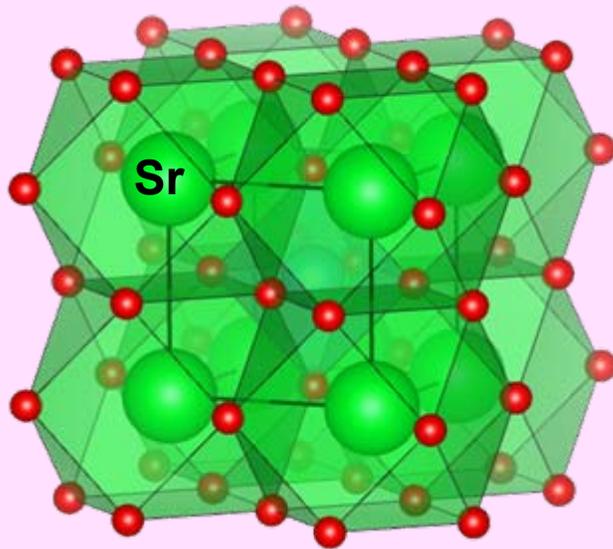


Никелин NiAs

## Четвертое правило Полинга

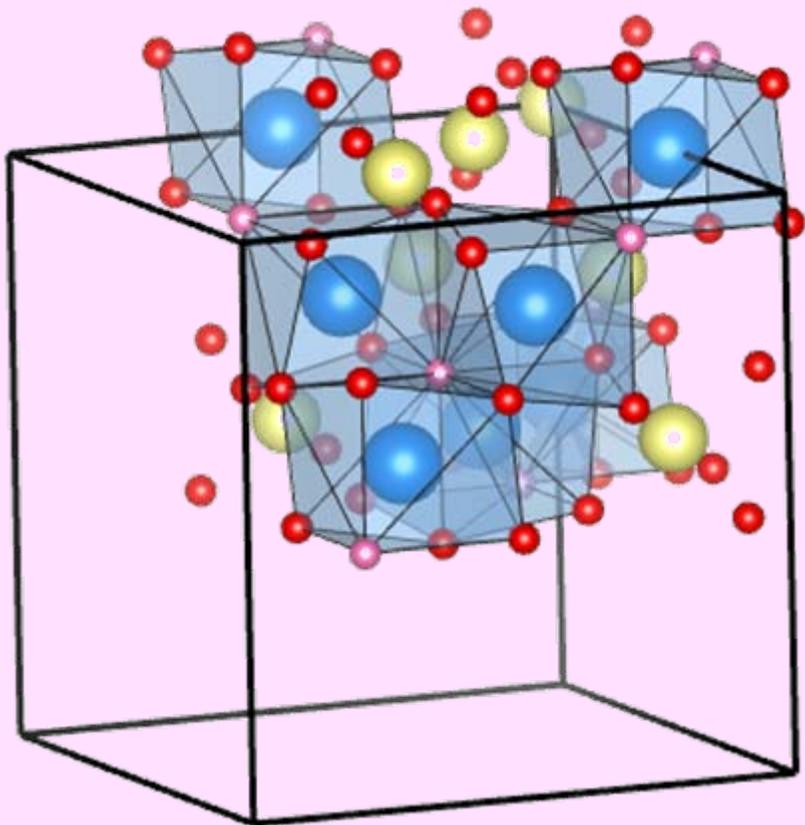
*При различном катионном составе структуры, небольшие по размерам и высокозарядные катионы стремятся иметь наименьшее число общих анионов.*

Искаженные кубооктаэдры, занятые крупными низкозарядными катионами  $\text{Ca}^{2+}$ , сочленяются друг с другом по общей грани, имея 4 общих аниона, в тоже время высокозарядные и меньшие по размеру катионы  $\text{Ti}^{4+}$  имеют только один общий анион.

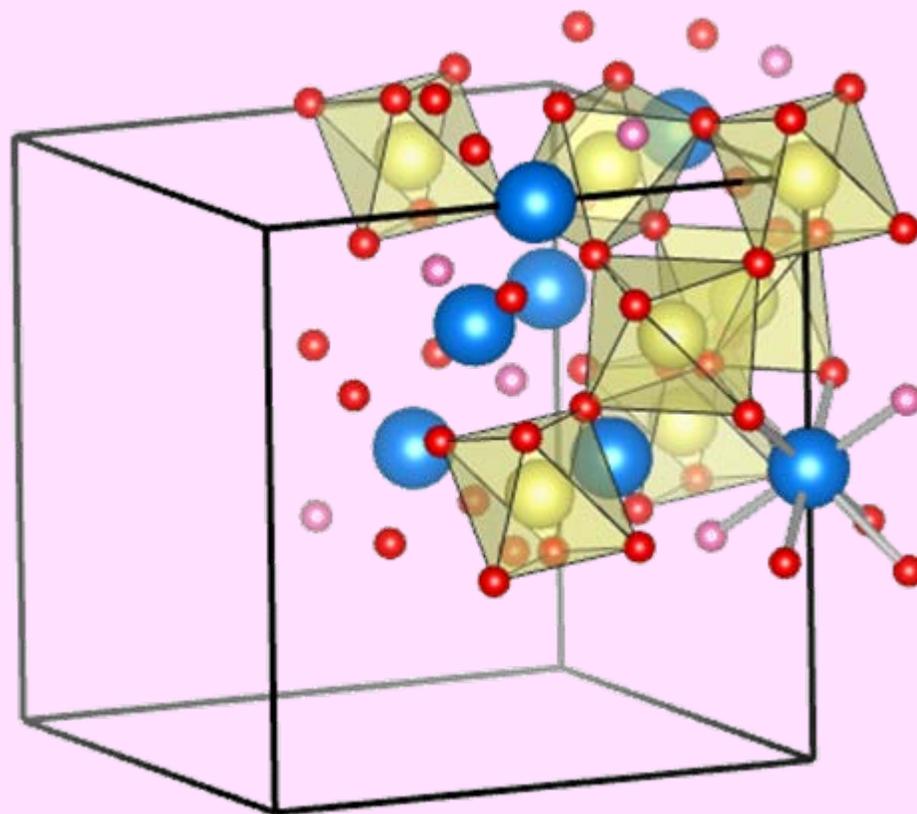


# Четвертое правило Полинга

Ниобат кадмия  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$



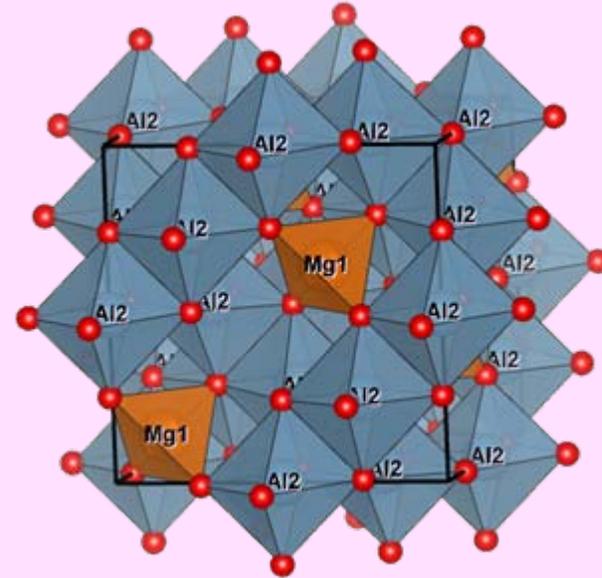
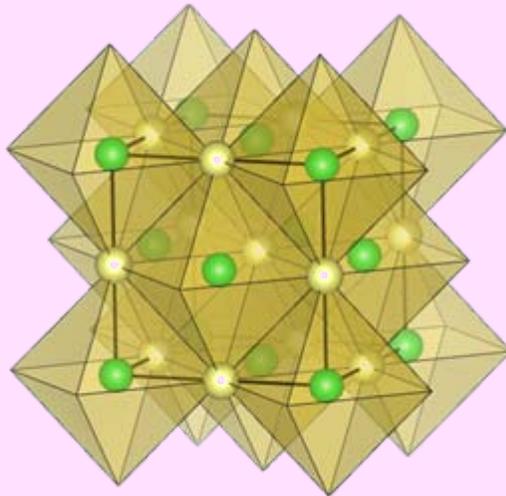
Полиэдры кадмия – 2 общих  
аниона



Полиэдры ниобия – 1 общий  
анион

## Пятое правило Полинга

Пятое правило Полинга еще называют правилом *парсимонии* (лат. *parsimonia* – бережливость, экономия), оно гласит: **число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.**



# Пятое правило Полинга

