

Reguły Paulinga

Krzysztof Burek

Michał Oleksik



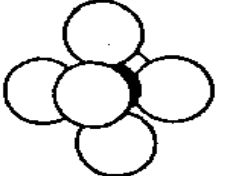
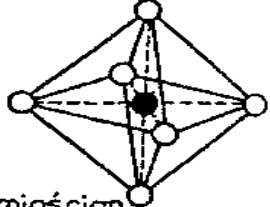
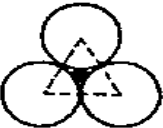
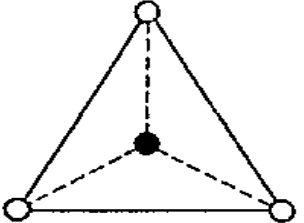
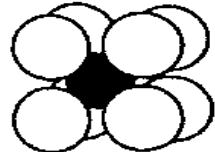
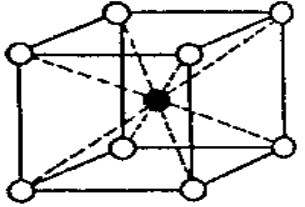

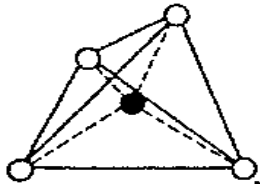
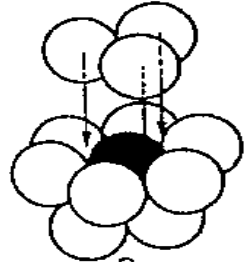
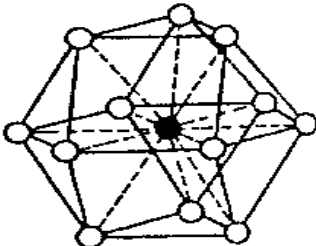
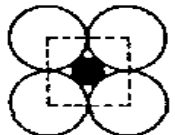
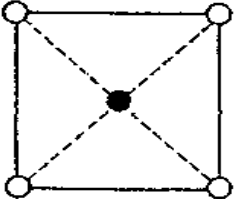
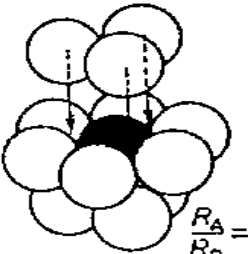
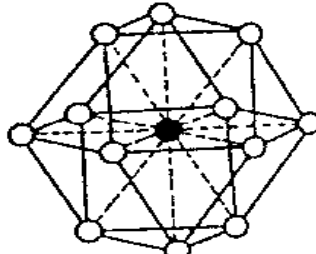
Model kryształów jonowych

- **Jony w strukturach kryształu są naładowanymi, sztywnymi nie polaryzowalnymi sferami, których promień nie przenikalności określamy jako promień jonowy.**
- **Jony jednego znaku są otoczone jonami przeciwnego znaku (ligandami) tak aby ich liczba (liczba koordynacyjna) była możliwie największa.**
- **Jony tego samego znaku układają się tak aby energia ich odpychania elektrostatycznego była możliwie najmniejsza.**
- **Układ jonów jednego znaku wokół jonów znaku przeciwnego jest trwały wówczas gdy jon centralny styka się z jonami otaczającymi (gęste upakowanie)**

Reguły Paulinga

I. Zasada koordynacji

Każdy kation (anion) otaczają aniony (kationy) w ten sposób, że tworzą naroża wielościanu umiarowego, a odległość między jonami jest równa sumie ich promieni, zaś liczba koordynacyjna zależy od stosunku promieni jonowych.

Liczba koordynacyjna	Schemat układu atomów	Figura koordynacyjna	Liczba koordynacyjna	Schemat układu atomów	Figura koordynacyjna
2	 $\frac{R_A}{R_B} < 0,15$	 odcinek	6	 $\frac{R_A}{R_B} = 0,41-0,73$	 ośmiościan
3	 $\frac{R_A}{R_B} = 0,155-0,23$	 trójkąt	8	 $\frac{R_A}{R_B} = 0,73-1$	 sześcián
4	 $\frac{R_A}{R_B} = 0,23-0,41$	 czworościan	12	 $\frac{R_A}{R_B} = 1$	kubooktaedr  heksagonalny
4	 $\frac{R_A}{R_B} = 0,41-0,73$	 kwadrat	12	 $\frac{R_A}{R_B} = 1$	kubooktaedr  regularny

R_A Promień kationu

R_B Promień anionu

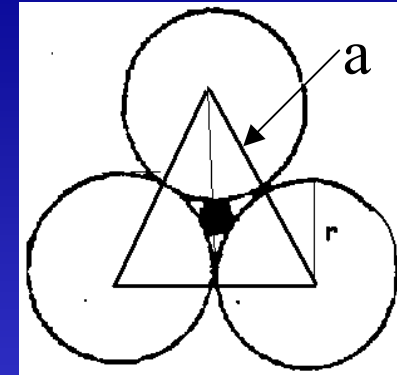
Wyprowadzenie wartości r_K/r_A dla LK = 3

$$h = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad a = 2r_A$$

$$h = \sqrt{3}r_A$$

$$r_K + r_A = \frac{2}{3}h = \frac{2\sqrt{3}}{3}r_A$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 = 0,15 \quad \rightarrow \text{min.}$$



$$\text{LK} = 3 \quad r_K/r_A = 0,15 - 0,22$$

Wyprowadzenie wartości r_K/r_A dla $LK = 4$

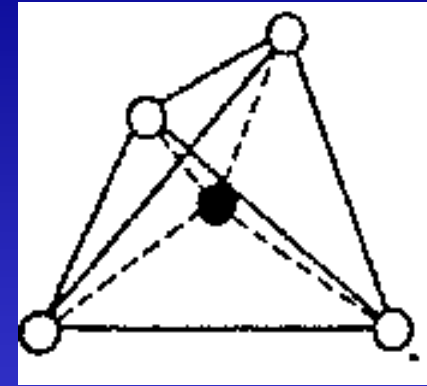
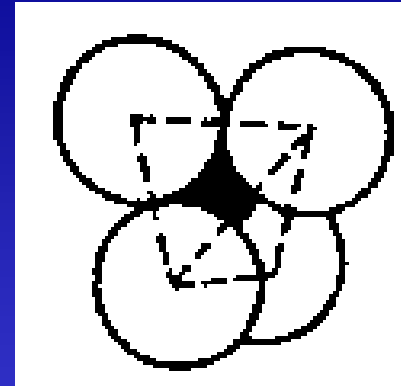
r kuli opisanej na czworościanie =

$$r_K + r_A = \frac{a\sqrt{6}}{4}$$

$$a = 2r_A$$

$$r_K = \frac{\sqrt{6}}{2} r_A - r_A$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0,22 \rightarrow \min.$$

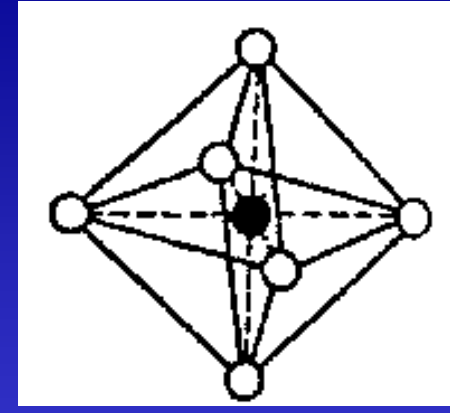
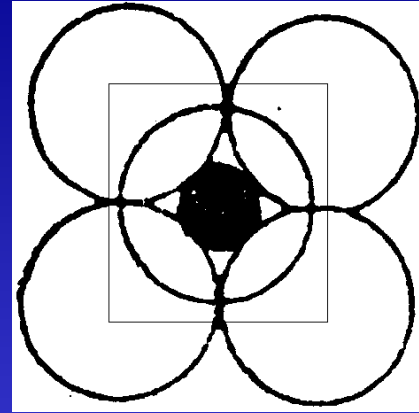


$$LK = 4 \quad r_K/r_A = 0,22 - 0,41$$

Wyprowadzenie wartości r_K/r_A dla LK = 6

$$r_K + r_A = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$a = 2r_A$$



$$r_K + r_A = \frac{2\sqrt{2}}{2} r_A$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \sqrt{2} - 1 = 0,41$$

$$\text{LK} = 6 \quad r_K/r_A = 0,41 - 0,73$$

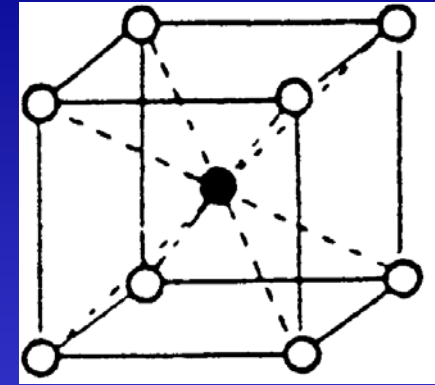
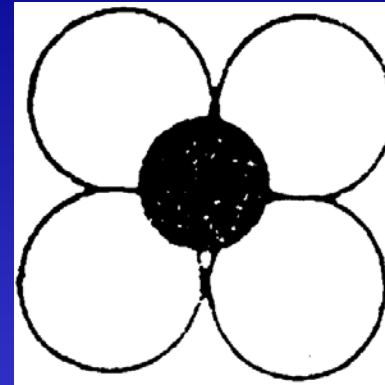
Wyprowadzenie wartości r_K/r_A dla LK = 8

Przekątna sześcianu

$$d = a\sqrt{3} = 2\sqrt{3}r_A \quad a = 2r_A$$

$$r_K + r_A = \frac{d}{2} = \sqrt{3}r_A$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{(\sqrt{3} - 1)r_A}{r_A} = 0,73$$



$$\text{LK} = 8 \quad r_K/r_A = 0,73 - 1$$

II. Zasada wartościowości elektrostatycznej

W trwałych strukturach koordynacyjnych ładunek każdego anionu jest dokładnie lub niemal dokładnie zrównoważony przez wytrzymałość wiązań najbliższych kationów. Wytrzymałość wiązania jest to stosunek ładunku kationu do liczby otaczających anionów i ma wymiar ładunku przypadającego na jedno wiązanie. Najczęściej liczba anionów jest równa liczbie koordynacyjnej kationu.

Wytrzymałość wiązania:

ładunek elektrostatyczny kationu (z) / liczba otaczających go anionów (n)

Jeżeli dany kation otoczony jest anionami jednego rodzaju to (n) równa się liczbie koordynacyjnej kationu.

Przykład

Wiązanie Si-O

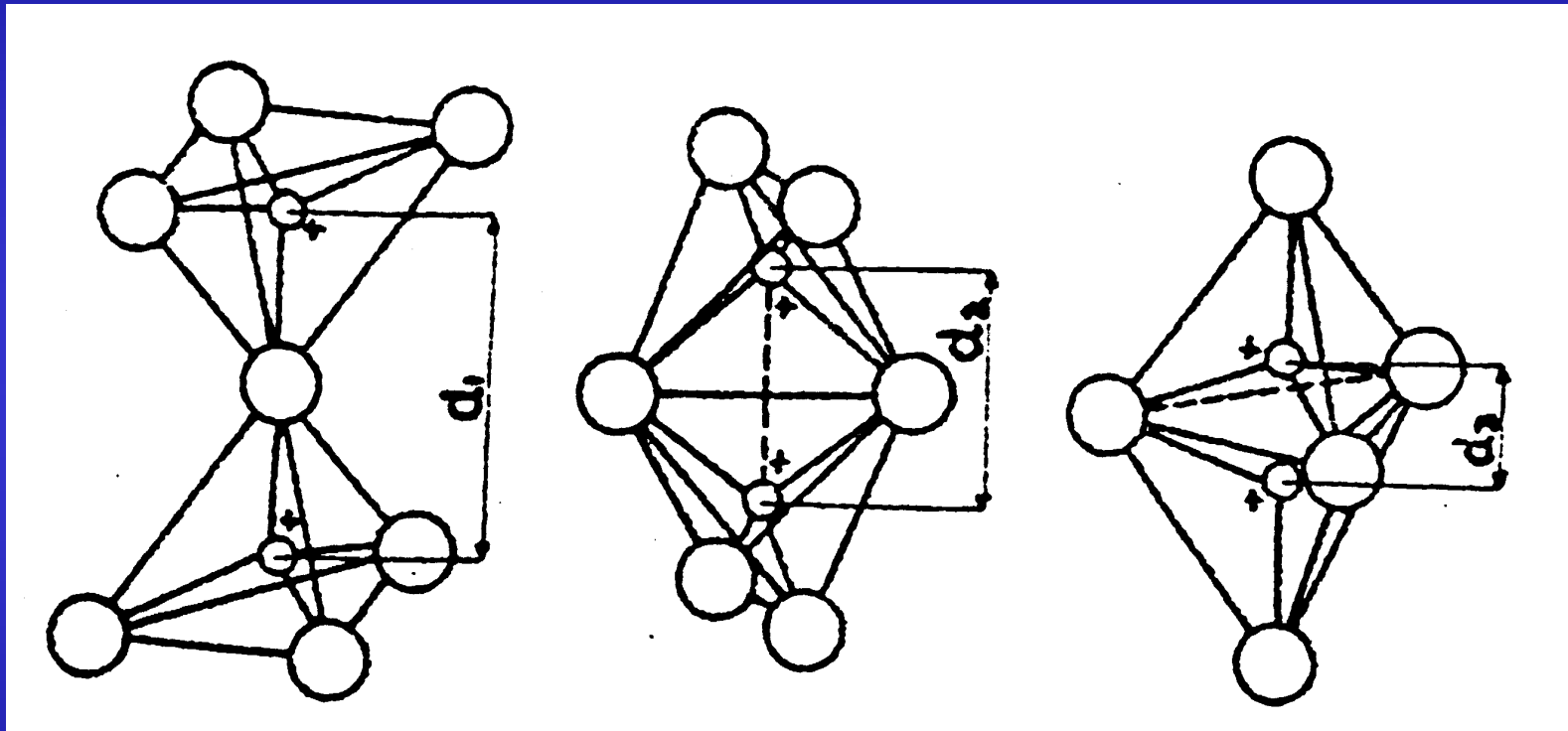
$$\frac{z}{n} = \frac{4}{4} = 1$$

Wiązanie Ti-O

$$\frac{z}{n} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

III. Zasada wspólnych naroży

Wielościany koordynacyjne łączą się w ten sposób, aby mieć jak najmniej wspólnych naroży, gdyż takie połączenie gwarantuje maksymalną odległość między kationami



Zasada wspólnych naroży

IV. Zasada samodzielnych wielościanów

Jeżeli kryształ zawiera kationy o różnych wytrzymałościach wiązań, to kationy o dużych wytrzymałościach nie mają zazwyczaj wspólnych anionów

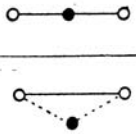
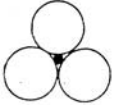
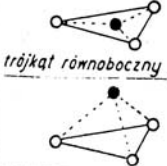
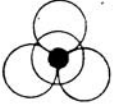
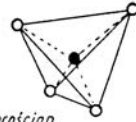
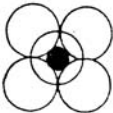
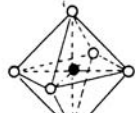
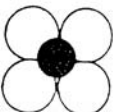
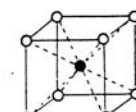
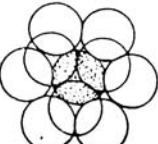
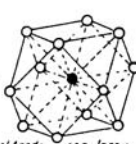
W kryształach zawierających różne kationy te, które mają **dużą** wartościowość i **małą** liczbę koordynacyjną, zatem dużą wytrzymałość wiązań elektrostatycznych dążą do tego aby ich wielościany nie łączyły się ze sobą wspólnymi narożami lub krawędziami

Dlatego z magmy wydzielają się przede wszystkim kryształy o samodzielnych grupach $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Dopiero brak dostatecznej ilości jonów tlenu, wyczerpujących się w miarę krystalizacji ortokrzemianów zmusza je do kondensowania się w zespoły grup, następnie w łańcuchy, wstęgi i warstwy.

V. Zasada „oszczędności”

W kryształach ilość nierównoważnych wielościanów jest niewielka. Na przykład występowanie równoczesne różnych anionów krzemu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ w strukturze kryształu należy do rzadkości, a jeżeli tak, to jeden z rodzajów anionów zdecydowanie przeważa.

Typowe liczby koordynacyjne i odpowiadające im układy

LK	min. r_t/r_a maks.	Układ koordynacyjny	Układ kul stycznych	Figura koordynacyjna	Przykład
2	dowolny	liniowy lub kątowy			H ₂ O, CO ₂
3	0.15 - 0.22	trójkątny płaski lub piramidalny		 <p><i>trójkąt równoboczny</i></p>	(CO ₃) ²⁻ , (BO ₃) ³⁻
4	0.22 - 0.41	tetraedryczny		 <p><i>czworościan</i></p>	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , B ³⁺ , Ge ⁴⁺
6	0.41 - 0.73	oktaedryczny		 <p><i>ośmiościan</i></p>	Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Ca ²⁺ ,
8	0.73 - 1	kubiczny		 <p><i>sześcian</i></p>	Ca ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺
12	1	kubooktaedryczny		 <p><i>kubooktaedr regularny</i></p>	Ca ²⁺ , K ⁺