

**Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра неорганической химии**

*Утверждено методической
комиссией
кафедры неорганической химии*

Розова М.Г., Шпанченко Р.В.

Элементы структурной неорганической химии

Учебно-методическое пособие для студентов 1-ого курса

МОСКВА
2001

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой «Курс неорганической химии для Университетов» (Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., под ред. акад. Третьякова Ю.Д., М.: МГУ, 1998) и на основе материала лекций акад. Ю.Д. Третьякова для студентов 1-ого курса Химического факультета МГУ.

В пособии рассматриваются вопросы кристаллического строения и взаимосвязи некоторых основных структурных типов с точки зрения их геометрического строения, плотнейших упаковок и координационных полиэдров.

Настоящее пособие может рекомендовано для студентов 1-ого курса Химического факультета.

Авторы благодарны преподавателям кафедры неорганической химии доц. Григорьеву А.Н, ст. преп. Куприяновой Г.Н., доц. Спиридонову Ф.М., доц. Путляеву В.И. за внимательное прочтение и плодотворное обсуждение рукописи.

Кристаллическое состояние вещества – это не только интересный, но и очень красивый объект исследования. Внешняя огранка, характерная даже для мелких природных и искусственных кристаллов, определяется их внутренним строением. Вопросам строения некоторых типов кристаллов и посвящено данное пособие. Обычно даже самые маленькие кристаллики содержат значительное число атомов или ионов. Поэтому практически невозможно пытаться описать пространственное расположение всех частиц, из которых он состоит. К счастью, в этом нет необходимости. Одним из самых важных свойств кристаллов является трехмерная периодичность в их строении. Значит, определив структуру одного элементарного фрагмента, или “кирпичика”, можно построить всю бесконечную кристаллическую решетку, используя простейшую геометрическую операцию параллельного переноса. Следствием такого периодического строения кристаллов является то, что кристаллы обладают свойством симметрии, т.е. существуют операции пространственного отображения объекта, при которых геометрический образ совпадает с исходным. **Совокупность всех операций симметрии составляет группу симметрии данного объекта.** Элементарный “кирпичик”, выбранный при соблюдении ряда условий, называется **элементарной ячейкой** кристалла.

Строение элементарной ячейки индивидуально для каждого кристаллического вещества, поэтому сначала определим общий подход к рассмотрению ее в качестве геометрического объекта.

Элементарная ячейка – это трехмерное образование, поэтому очень удобно рассмотреть ее в трехмерной декартовой системе координат, поместив в начало координат одну из вершин элементарной ячейки. Предположим, что в этой вершине расположен один из атомов. Итак, в бесконечную структуру из различных, но периодически расположенных атомов “встроили” систему координат. Теперь обсудим, какими же векторами можно определить элементарную ячейку в кристалле. Векторы, на которых строится элементарная ячейка, должны соединять два атома одного типа, т.к., по существу, определяют векторы параллельного переноса, при котором кристаллическая решетка совмещается сама с собой. Причем длина вектора должна соответствовать кратчайшему расстоянию между атомами. При выборе векторов надо стремиться к тому, чтобы количество прямых углов между ними было наибольшим. Элементарная ячейка должна иметь минимальный размер. В трехмерной структуре это условие соответствует минимальному объему элементарной ячейки.

Для построения трехмерной решетки в общем случае надо задать три вектора (***a***, ***b*** и ***c***) и три угла (α , β и γ) между этими векторами. Периоды повторяемости, т.е. длина векторов трансляций, различны для разных направлений в кристалле. Длины векторов ***a***, ***b*** и ***c*** и три угла (α , β и

γ) между этими векторами называются параметрами элементарной ячейки. Три вектора повторяемости, не лежащие в одной плоскости, дают возможность построить пространственную решетку из одинаковых фрагментов, расположение атомов в которых будет одинаково. Таких фрагментов может быть сколь угодно много, но из всего многообразия выбирается элементарная ячейка, которая удовлетворяла бы уже указанным выше правилам выбора. С помощью выбранных таким образом векторов элементарной ячейки пространственное расположение атомов в кристалле может быть описано наиболее просто. Все трансляции (т.е. векторы параллельного переноса, соединяющие любые два одинаковых атома в структуре) являются линейной комбинацией единичных векторов.

Вывод возможных типов пространственных решеток был сделан Браве. Существует 14 типов **решеток Браве**, которые отличаются друг от друга кристаллографической симметрией, т.е. набором элементов симметрии, или сингонией, и типом центрировки (т.е. расположением дополнительных атомов того же типа, что и в вершинах элементарной ячейки). В табл. 1 указаны параметры, которые в совокупности с элементами симметрии, определяют элементарную ячейку для каждой кристаллографической системы, а на рис.1 представлены все 14 решеток Браве. Следует отметить, что эти 14 типов структур являются основными, но не исчерпывают всего многообразия пространственных решеток, которые могут встречаться в кристаллах.

Таблица 1. Параметры, которые в совокупности с элементами симметрии, определяют элементарную ячейку для каждой кристаллографической системы

Кристаллографическая система	Параметры элементарной ячейки
кубическая	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
тетрагональная	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
ромбическая	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
гексагональная	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
тригональная	1) $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ 2) $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
моноклинная	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
триклинная	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

В примитивной кубической решетке атомы занимают позиции по вершинам куба. Элементарная ячейка в кристаллах кубической сингонии описывается параметром a ($a=b=c$, все углы между векторами равны 90°). **Положение частицы определяется координатами, выраженными в**

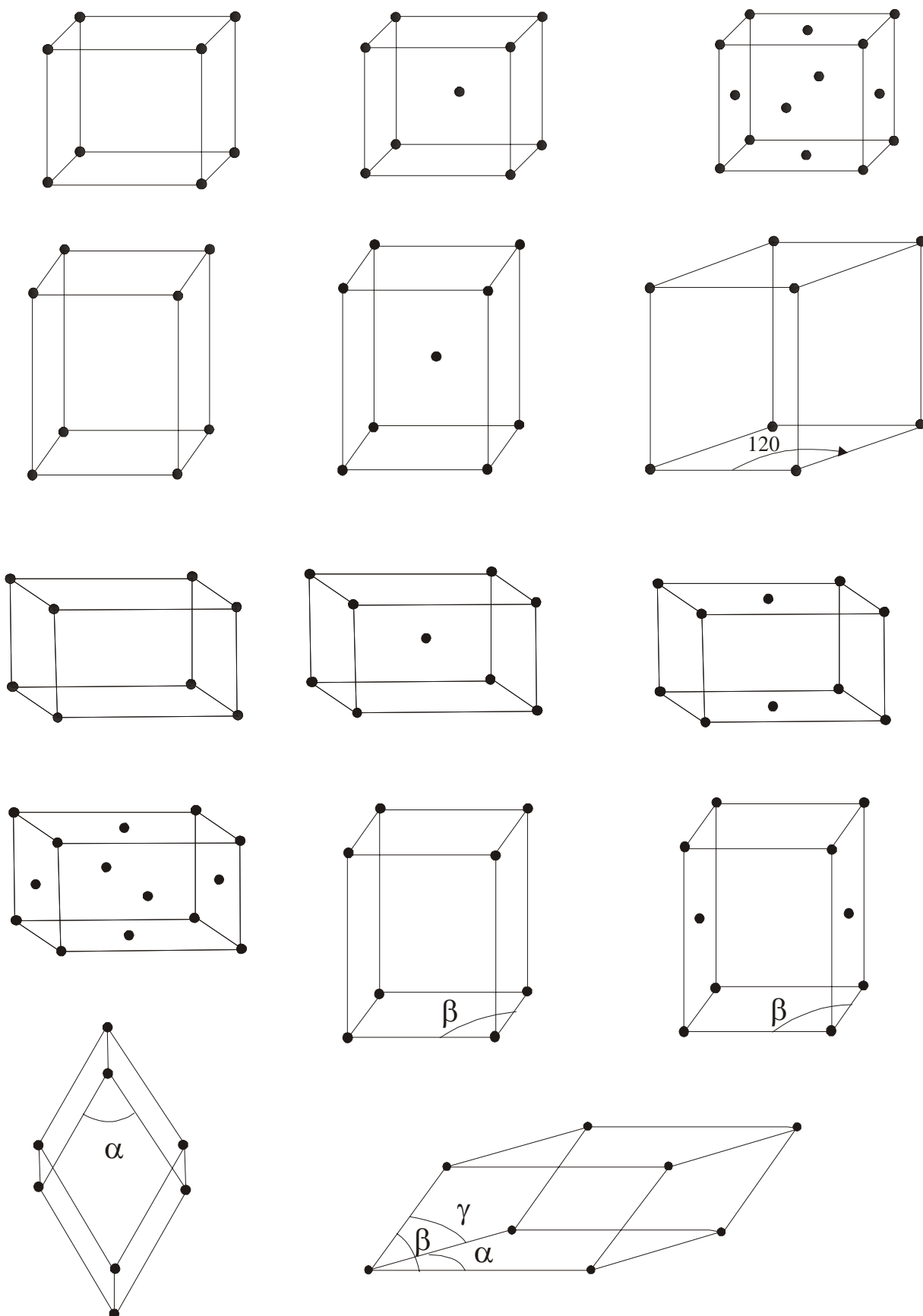


Рис.1. 14 типов решеток Браве.

долях параметров элементарной ячейки. Так, узел решетки, выбранный за начало координат, имеет координаты (0 0 0).

Центрирование элементарной ячейки может осуществляться несколькими способами. **Объемно-центрированная ячейка** характеризуется наличием дополнительного атома в центре ячейки (с дополнительной трансляцией (т.е. вектором параллельного переноса) на половину объемной диагонали). Координаты атомов в данном случае будут (0 0 0) и (1/2 1/2 1/2). В **гранецентрированной элементарной ячейке** дополнительные атомы расположены в центрах всех граней (с трансляциями на половину диагоналей всех граней). В **базоцентрированной ячейке** дополнительные узлы решетки находятся в центре только одной пары противоположных граней. В обозначениях кристаллографических групп для каждого типа центрировки используются обозначения F (гранецентрированная), C (базоцентрированная) и I (объемноцентрированная). Не все типы центрировки возможны для ячейки данной симметрии. Для кубической решетки возможны два типа центрировки: гранецентрированная и объемноцентрированная, т.к. базоцентрированная ячейка не имеет оси третьего порядка, присутствующей в кристаллах кубической сингонии и соответствующей направлению объемной диагонали куба.

Какие координаты имеют атомы, находящиеся в центрах граней в кубической гранецентрированной элементарной ячейке?

Ответ: атомы расположены в позициях с координатами $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1$.

Теперь перейдем непосредственно к описанию наиболее распространенных структурных типов. Структуру кристаллов можно описать разными способами. Наиболее формализованным является путь, дающий информацию о симметрии, параметрах элементарной ячейки и координатах атомов в ней. Такой подход дает исчерпывающую информацию о кристаллической структуре, которая обычно приводится в литературе. Но очень часто этой информации недостаточно для наглядного представления особенностей строения кристалла. В таких случаях выделяют большую по объему область кристалла, при рассмотрении которой наглядно видно относительное расположение частиц и особенности химического взаимодействия между ними. К числу наиболее плодотворных структурных подходов относятся описания строения вещества в приближении *плотнейших шаровых упаковок* (ПШУ) и в приближении *пространственных полиэдров*. Такое описание в достаточной

мере условно, но очень удобно для понимания кристаллохимических особенностей элементов, образующих данное соединение.

При описании каждого структурного типа по данным о координатах атомов и в приближении координационных полиэдров достаточно знания основ стереометрии и пространственного мышления, а необходимые сведения о плотнейших шаровых упаковках кратко изложены ниже на примере конструкций из шаров одинакового радиуса.

Плотнейшие шаровые упаковки.

Плотная упаковка шаров одинакового размера в двух измерениях показана на рис.2а. Каждый шар, например, А, касается шести других окружающих его шаров. Путем регулярного повторения этого мотива образуются бесконечные *плотнупакованные слои*. При размещении шаров одинакового размера в плоскости один шар может касаться самое большее шести других, т.е. максимальное координационное число атома А в плоскости равно 6.

Трехмерная плотнейшая упаковка образуется, если каждый шар одного слоя будет входить в лунки между тремя попарно касающимися шарами другого слоя.

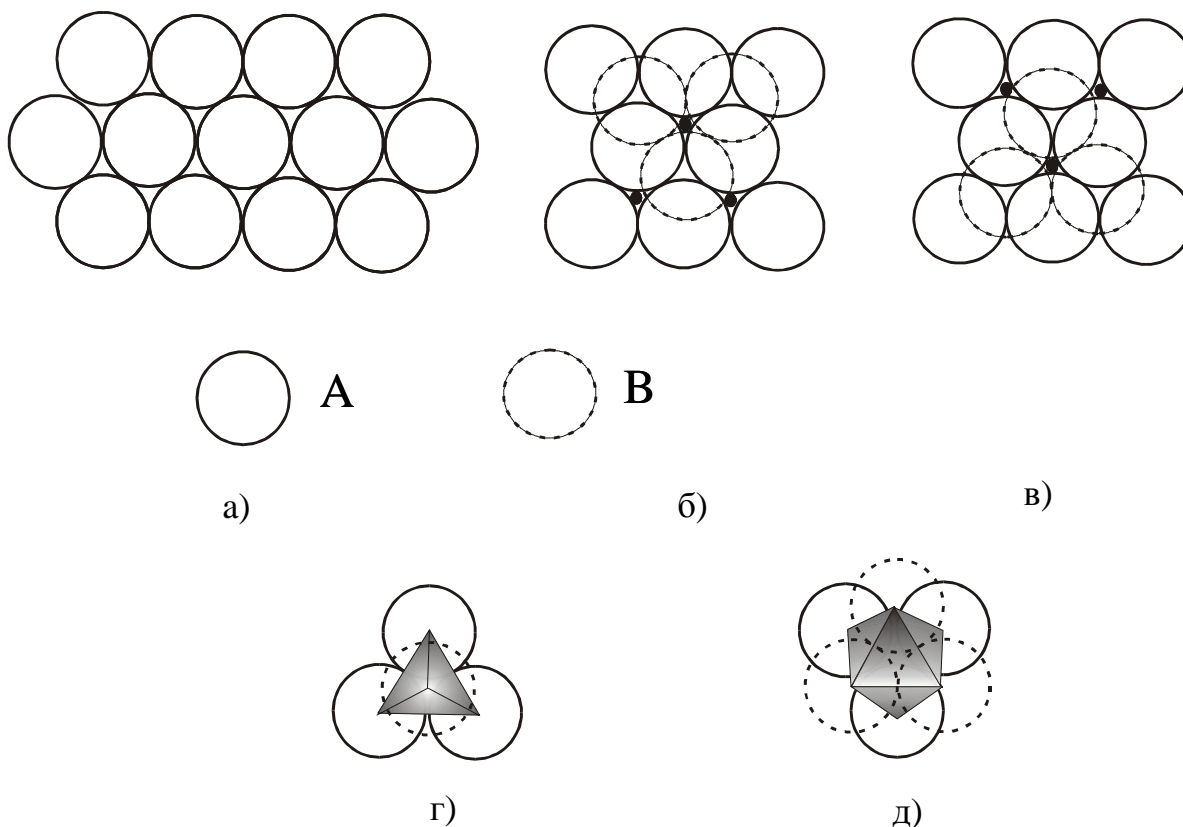


Рис. 2. Плотная упаковка шаров одинакового размера: а) в одном слое, б), в) в двух слоях (точками обозначены лунки, в которые не входят шары 2-ого слоя), г), д) -образующиеся пустоты.

последовательность слоев типа ...АВСАВСАВС..., называемую *кубической плотнейшей упаковкой*

(КПУ). Отметим, что тетраэдрические пустоты в случае ГПУ и КПУ расположены в пространстве по-разному. В ГПУ две тетраэдрические пустоты могут быть построены на одной тройке шаров слоя В, вершины их



Рис.4. Взаимное расположение тетраэдрических пустот в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках.

направлены в противоположные стороны, а соединяются эти два тетраэдра общей гранью, как показано на рис.4а. В случае КПУ тетраэдры с основаниями в слое В и вершинами, направленными в разные стороны, имеют общее ребро (рис. 4б).

Очень многие металлы и сплавы образуют плотнейшие упаковки. Например, щелочные металлы кристаллизуются в виде кубической плотнейшей упаковки, Be, Mg, Ca, Y, Ti, Zr образуют гексагональную упаковку. Это кажется вполне естественным, т.к. в данном случае в образовании кристаллической структуры принимают участие атомы одного размера. Но, как будет показано в дальнейшем, использование представлений о плотнейших упаковках оказывается очень полезным и при описании структур, в состав которых входят частицы разной природы.

На самом деле, плотнейшая шаровая упаковка (ПШУ) является не более чем моделью для описания структур, т.к. в реальных структурах размеры атомов или ионов обычно отличаются друг от друга. Но модель ПШУ, несмотря на оговорки, продолжает оставаться очень полезной не только для описания строения кристаллических соединений, но и для понимания взаимосвязи между различными структурными типами.

Структурный тип NaCl.

Хлорид натрия кристаллизуется в кубической сингонии с параметром гранецентрированной элементарной ячейки $a = 5.620 \text{ \AA}$ ($a=b=c$). Поместим

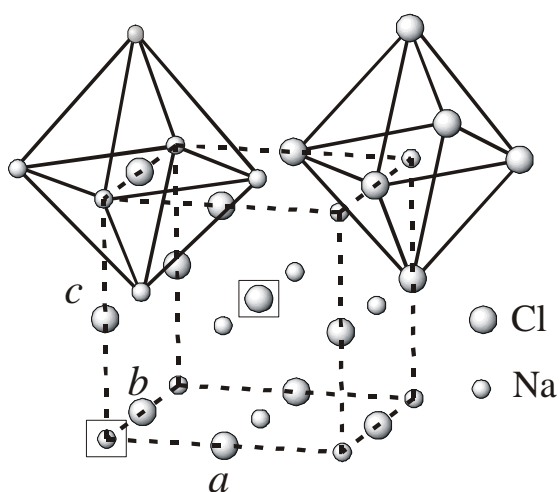


Рис. 7. Элементарная ячейка NaCl и координационные полиэдры ионов. Выделенные квадратики атомы натрия и хлора имеют координаты $(0\ 0\ 0)$ и $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, соответственно.

атом натрия в вершину элементарной ячейки. Тогда атомы Na в элементарной ячейке имеют координаты (в долях параметров элементарной ячейки): $0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ (последние три набора координат соответствуют положению атомов в серединах граней, т.к. решетка гранецентрированная).

В этот ряд включен только один атом с координатами 000 , поскольку другие, имеющие координаты 100 , 110 и т. д., связаны с ним вектором параллельного переноса, соответствующего параметру элементарной ячейки, и их можно считать вершинами примыкающих элементарных ячеек. Аналогично: из двух атомов, лежащих на каждой паре противоположных граней, в этот ряд помещен только один, поскольку второй эквивалентен ему и связан с ним операцией трансляции на длину элементарной ячейки в соответствующем направлении. Анионные позиции имеют следующие координаты $\frac{1}{2}\ 0\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ 0$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.

Структура хлорида натрия показана на рис. 7. Согласие между числом атомов в элементарной ячейке и молекулярной формулой осуществляется введением понятия **числа формульных единиц Z** , т.е. количества "молекулярных" фрагментов (в данном случае NaCl), входящих в элементарную ячейку. Для определения числа формульных единиц надо подсчитать, сколько атомов Na и Cl содержится в элементарной ячейке. *Атом Na, расположенный в вершине куба, принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам (его вклад равен, соответственно, $1/8$). Таких ионов в ячейке 8, как и вершин куба. Каждый атом в центре грани принадлежит двум ячейкам (его вклад в данную ячейку равен $1/2$). Таких атомов 6 (по числу граней куба). Значит, в одной элементарной ячейке хлорида натрия атомов Na $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$. Аналогичный подсчет атомов Cl приводит к такому же значению, что и следовало ожидать из соотношения натрия и хлора в формуле соединения, а $Z=4$.*

Ближайшее окружение атома Na составляют 6 атомов Cl на

расстоянии, равном половине параметра элементарной ячейки. Точно также и каждый атом Cl окружен шестью атомами Na. Таким образом, координационные числа натрия и хлора в этой структуре одинаковы и равны 6, а координационными полиэдрами, т.е. геометрической фигурой, которую образуют противоионы ближайшего окружения, являются октаэдры.

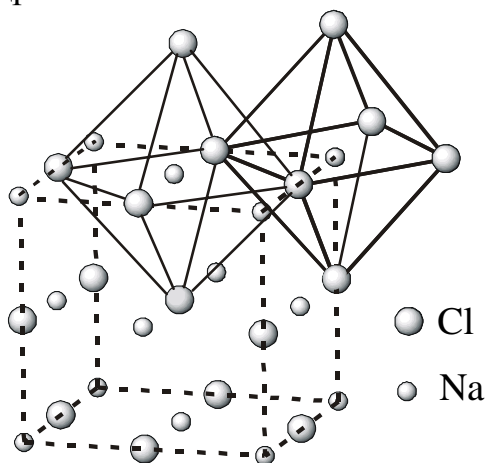


Рис. 8. Соединение октаэдров $[\text{NaCl}_6]$.

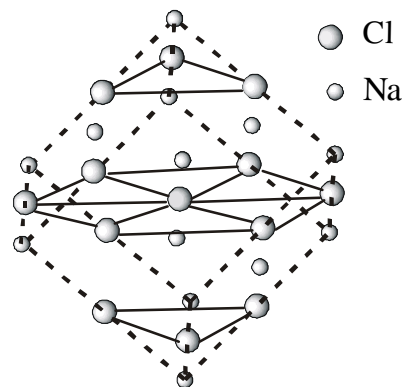


Рис. 9. Слои атомов Cl в структуре NaCl.

Именно октаэдр удобно принять за структурную единицу при моделировании структуры NaCl. Пусть в вершинах октаэдра расположены атомы Cl, а внутри него—атом Na. Пространственное строение становится понятным из характера соединения полиэдров. Решетка NaCl образована октаэдрами, которые соединены ребрами (каждое ребро принадлежит одновременно двум октаэдрам). При этом следует уточнить, что в структуре NaCl, где характер связи близок к ионной, невозможно выделить реально существующий октаэдрический фрагмент NaCl_6 . Соединение октаэдров $[\text{NaCl}_6]$ (рис.8) ребрами при образовании решетки не приводит, однако, к 100%-ному заполнению имеющегося объема; между соединенными октаэдрами образуются тетраэдрические пустоты.

В структурном типе NaCl кристаллизуются многие галогениды, гидриды и оксиды металлов общей формулы MeX или MeO , например, MgO , CoO , LiCl , RbI и др.

Структуру NaCl, а также многих других соединений, в которых анионы имеют больший размер, чем катионы ($r\text{Na}^+=1.13\text{ \AA}$, $r\text{Cl}^-=1.81\text{ \AA}$), можно рассматривать как образованную из плотнейших слоев анионов хлора, уложенных по принципу кубической плотнейшей упаковки (...ABC...). Атомы хлора одного слоя на рис.9 соединены сплошными линиями. Слои расположены перпендикулярно оси третьего порядка (любой из четырех, характерных для группы симметрии куба), которая совпадает с объемной диагональю кубической элементарной ячейки, выделенной штриховыми линиями на рис.9. Все октаэдрические пустоты в

плотнейшей кубической упаковке анионов хлора заняты катионами натрия.

Оцените значение параметра элементарной ячейки SrO, если $r_{Sr^{2+}}=1.30\text{ \AA}$, $r_{O^{2-}}=1.40\text{ \AA}$. Сравните полученное значение с экспериментальным $a=5.160\text{ \AA}$. Нарисуйте схематически расположение ионов Sr и O в элементарной ячейке, определите координационные числа и координационные полиэдры каждого иона.

Если в плотнейшей кубической упаковке анионов октаэдрические пустоты свободны, а заняты тетраэдрические междуузлия, возникают новые структурные типы.

Структурный тип сфалерита ZnS.

Сфалерит (одна из полиморфных модификаций сульфида цинка) кристаллизуется в кубической сингонии с параметром гранцентрированной элементарной ячейки $a=5.345\text{ \AA}$, $Z=4$. Поместим сульфид-анион в вершину элементарной ячейки. Тогда анионы в элементарной ячейке имеют координаты:

$0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.

Катионы цинка находятся в позициях с координатами:

$\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$.

Структура сфалерита представлена на рис. 10а.

Рассмотрим, как описывается структура сфалерита в терминах пространственных полиэдров. Координационные числа цинка и серы равны 4. Координационным полиэдром обоих ионов является тетраэдр. Структуру сфалерита можно представить в виде трехмерного каркаса, образованного тетраэдрическими группировками ZnS_4 , соединенных между собой вершинами. Каждая вершина—общая для четырех таких тетраэдров. Это обусловлено тем, что центральный атом в тетраэдре в решетке, построенной из фрагментов ZnS_4 является вершиной тетраэдра в альтернативном способе описания структуры через фрагменты SZn_4 . Элементарная ячейка сфалерита в виде соединенных вершинами тетраэдров ZnS_4 изображена на рис. 10б.

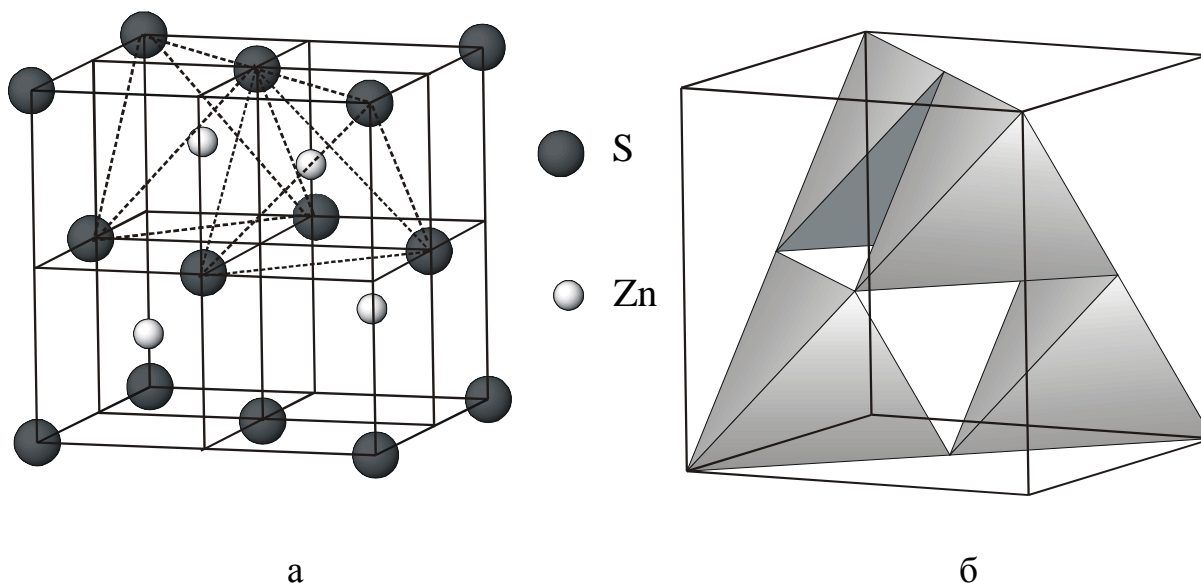


Рис.10. Элементарная ячейка ZnS (а) и представление ее в виде каркаса из тетраэдров ZnS₄ (б).

Традиционно структуру ZnS с позиций ПШУ представляют образованной плотноупакованными слоями анионов серы, в которой половина тетраэдрических пустот занята меньшими по размеру катионами цинка ($rS^{2-}=1.84\text{\AA}$, $rZn^{2+}=0.74\text{\AA}$). Это становится более наглядно, если разбить кубическую ячейку на восемь кубиков, как показано на рис. 10а. При этом видно, как образуются тетраэдрические и октаэдрические пустоты. (Октаэдрические позиции расположены посередине ребер и в центре объема ячейки. На рис 10б октаэдрическая пустота образуется между четырьмя заштрихованными тетраэдрами.) В таких кубиках анионы занимают только четыре из имеющихся восьми вершин, образуя тетраэдр, а в середине между ними образуется тетраэдрическая позиция. Разделение элементарной ячейки на октанты не только позволяет непосредственно представить тетраэдрические позиции, но и облегчает вычисления таких параметров тетраэдра, как длина связи, угол между связями и т.д. К структурному типу сфалерита принадлежат структуры таких соединений, как, например, CuF, CdSe, BeS, GaP.

Из последовательного рассмотрения структур сфалерита и каменной соли видно, что они принципиально очень близки. *Обе эти структуры можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку анионов, в которой пустоты заняты катионами (в NaCl- все октаэдрические пустоты, в сфалерите – половина тетраэдрических пустот).* Поскольку в ПШУ на каждый образующий ее атом приходится одна октаэдрическая пустота и две тетраэдрические, то такой процент заполнения тетраэдрических и октаэдрических междоузлий в структурах каменной соли и сфалерита соответствует соотношению катион:анион (1:1) в стехиометрических формулах соединений.

Структурный тип флюорита CaF_2 .

Некоторые структуры можно представить как образованные слоями с плотной упаковкой катионов, между которыми находятся анионы. К таким структурам можно отнести флюорит CaF_2 . Структуру флюорита можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, в которой все тетраэдрические позиции заняты меньшими по размеру анионами, в случае CaF_2 ($r\text{Ca}^{2+}=1.21\text{\AA}$, $r\text{F}^{-}=1.17\text{\AA}$) близкими по размеру.

Структура CaF_2 представлена на рис. 11.

Фторид кальция кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a=5.4626\text{\AA}$, $Z=4$. Атомы кальция в элементарной ячейке (рис. 11б) имеют координаты:

$0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.

Атомы фтора находятся в позициях с координатами:

$\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$.

Атомы фтора имеют тетраэдрическую координацию (координационное число равно 4), а к.ч. катионов равно 8.

Для координационных чисел действует общее правило, согласно которому в любой структуре со стехиометрией A_nX_m к.ч. А и X должны относиться как $m:n$. И в NaCl , и в сфалерите ZnS $m=n$, и,

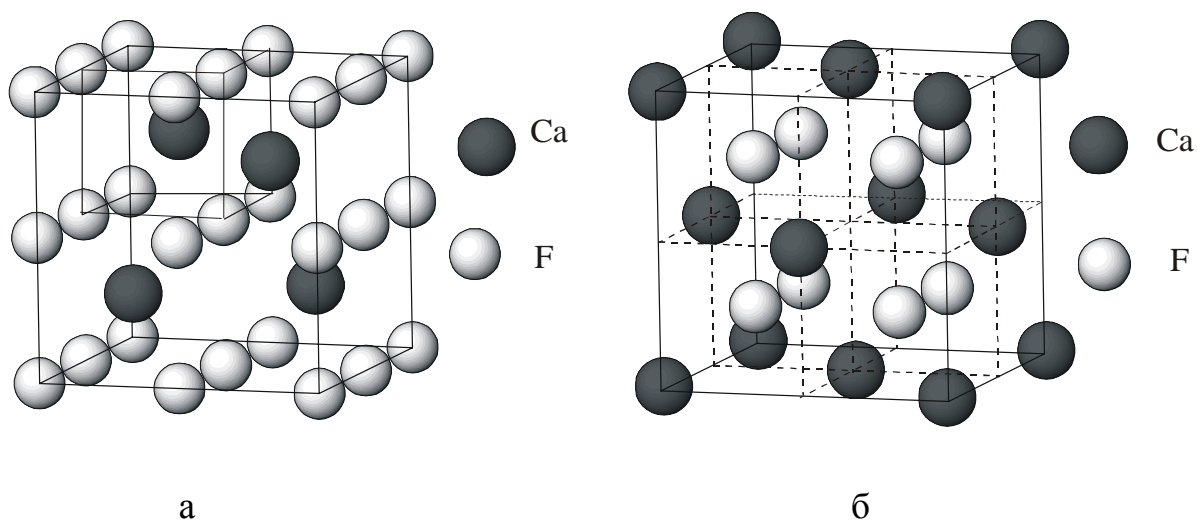


Рис. 11. Элементарная ячейка CaF_2 : а) атом F – в вершине элементарной ячейки, б) атом Ca – в вершине элементарной ячейки.

следовательно, в этих структурах анионы и катионы имеют одинаковые к.ч. В структуре флюорита, отвечающего стехиометрии AX_2 , к.ч. катионов и

анионов относятся как 2:1, а поскольку анионы занимают тетраэдрические позиции, то к.ч. катионов должно быть равно 8. Для того чтобы наглядно представить координационное окружение ионов, надо вновь, как и в случае ZnS , мысленно разделить элементарную ячейку на восемь кубиков меньшего размера. Из рисунка 11а видно, что координационным полиэдром катионов является куб. Следует отметить, что в структуре флюорита катионы и анионы занимают неравноценные позиции в отличие от структур типа каменной соли и сфалерита. В последних двух случаях безразлично, какой атом поместить в вершину кубической элементарной ячейки. Изображение структуры при этом остается неизменным. Если же поместить в вершину элементарной ячейки фтор в структуре флюорита, как это показано на рис. 11б, то картина изменится. Причем, следует отметить, что оба изображения (рис. 11а и б) равноправны, а выбор между ними определяется исключительно удобством. Так, на последнем рисунке более отчетливо виден координационный полиэдр фтора.

Такой способ описания дает возможность рассматривать структуру двояко: как трехмерный каркас из тетраэдров или как трехмерный каркас из кубов. Элементарная ячейка может состоять из четырех кубов $[CaF_8]$ (рис. 12а) или из восьми тетраэдров $[FCa_4]$ (рис. 12б). Сочленение тетраэдров в каркас осуществляется ребрами, при этом каждое ребро принадлежит двум тетраэдрам. Кубы же сочленяются вершинами, и каждая вершина становится общей только для четырех кубов (максимальное число кубов, которые могут соединяться в одной вершине, равно 8). Кубы соединяются по ребрам, но каждое ребро—общее только для двух кубов.

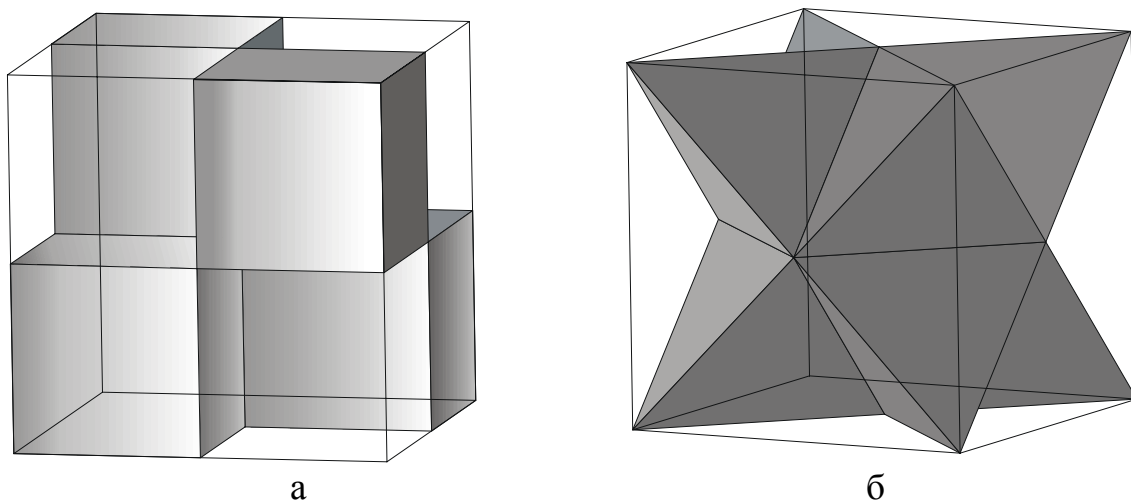


Рис.12. Структура CaF_2 как трехмерный каркас из кубов $[CaF_8]$ а) и тетраэдров $[FCa_4]$ б).

Подтвердите расчетом, что число формульных единиц в элементарной ячейке PbO_2 (структурный тип флюорита) равно 4. Определите координационное число и полиэдр анионов и катионов в этой

структуре.

Структура Na_2O (антифлюорита).

Вариант заполнения пустот, при котором заполнены все тетраэдрические пустоты в КПУ анионов, реализуется в структурном типе антифлюорита. Параметр кубической элементарной ячейки $a = 5.550 \text{ \AA}$, $Z=4$. Координаты атомов в этой структуре такие же, как в флюорите, только позиции катионов заняты анионами, а в позициях анионов находятся катионы. Координационное число атомов кислорода равно 8, а его координационным полиэдром является куб. Катионы натрия в данной структуре находятся в тетраэдрическом окружении катионов. Примером соединений, кристаллизующихся в структурном типе антифлюорита, являются оксиды и сульфиды щелочных элементов.

Структура хлорида цезия.

В структуре CsCl катионы занимают **все** позиции в центрах кубов. Координаты катионов $(0\ 0\ 0)$, а анионов $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ (рис. 13а). Элементарная ячейка CsCl (рис. 13) относится к примитивному кубическому типу, параметр элементарной ячейки $a = 4.115 \text{ \AA}$, $Z=1$. В вершинах куба расположены ионы Cs , а в центре кубов — анионы Cl (или наоборот). Следует подчеркнуть, что ячейка CsCl не является объемноцентрированной, поскольку в вершинах и в центре куба расположены различные ионы. К.ч. Cs и Cl равны восьми, а координационным полиэдром обоих ионов является куб.

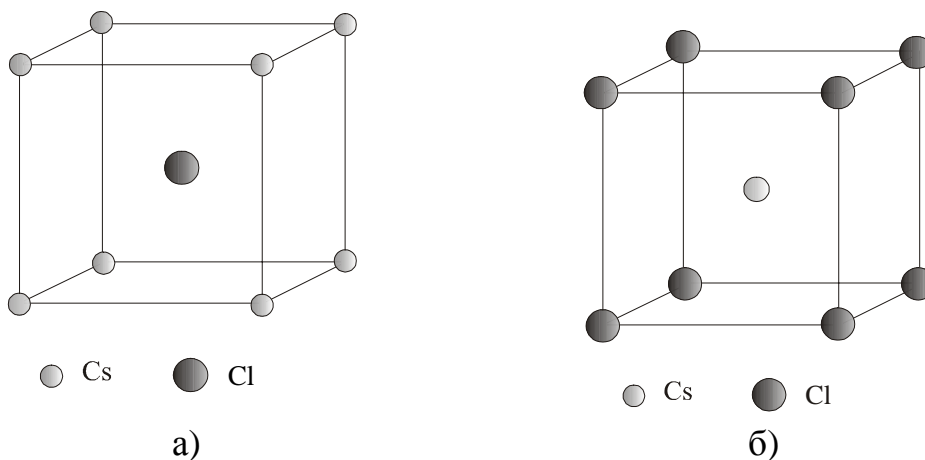


Рис.13. Элементарная ячейка CsCl : Cs – в вершине элементарной ячейки а), Cl -в вершине элементарной ячейки б).

Структуру CsCl нельзя рассматривать как плотноупакованную, т.к. в ней нельзя выделить плотноупакованных слоев. С позиций сочленения полиэдров ее можно рассматривать как кубы, соединенные общими вершинами, ребрами и гранями, причем каждая вершина – общая для восьми, ребро – для четырех, грань – для двух элементарных ячеек. К структурному типу хлорида цезия относятся структуры галогенидов цезия (кроме фторида), некоторых галогенидов таллия и аммония.

Вторым типом плотнейшей упаковки, как уже упоминалось, является гексагональная плотнейшая упаковка, которая отличается от кубической чередованием слоев. На основе ГПУ также можно построить кристаллическую решетку.

Структурный тип арсенида никеля.

Арсенид никеля кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет гексагональную элементарную ячейку с параметром $a = 3.439 \text{ \AA}$, $c = 5.324 \text{ \AA}$, $Z=2$. Гексагональная элементарная ячейка характеризуется углом $\gamma = 120^\circ$ в плоскости перпендикулярной направлению c . Элементарная ячейка содержит два атома никеля с координатами $0\ 0\ 0$ и $0\ 0\ 1/2$ и два атома мышьяка с координатами $2/3\ 1/3\ 1/4$ и $1/3\ 2/3\ 3/4$ (рис. 14а).

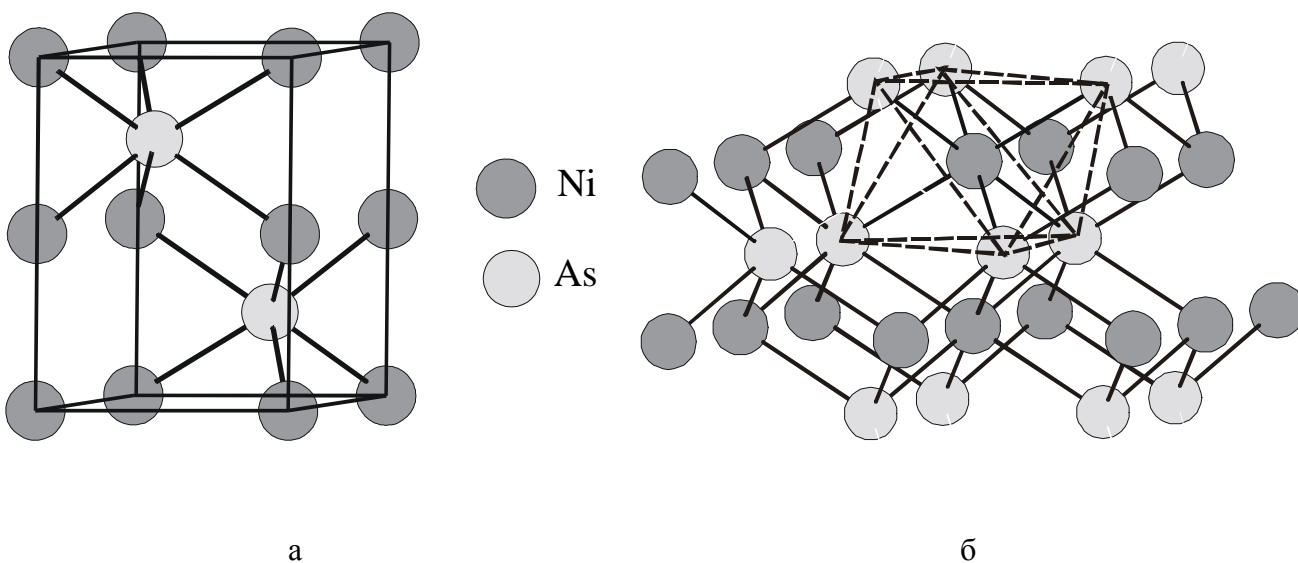


Рис. 14. Структура арсенида никеля: элементарная ячейка и координационный полиэдр AsNi_6 – а), координационный полиэдр NiAs_6 – б).

Этот структурный тип является гексагональным аналогом структуры хлорида натрия. Для обоих структурных типов характерно 100%-ное заполнение октаэдрических пустот в плотнейшей упаковке. Различие заключается в том, что атомы мышьяка образуют гексагональную, а не кубическую плотнейшую упаковку. При этом позиции катионов и анионов в этой структуре неравноценны. На рис.14 показана элементарная ячейка NiAs , в которой анионы образуют плотнейшую упаковку. Координационные числа катионов и анионов в этой структуре равны 6, как и следует из правила соотношения к.ч. и стехиометрии, а вот координационные полиэдры ионов Ni и As

различны. Анионы As образуют гексагональную плотнейшую упаковку, катионы никеля занимают все октаэдрические пустоты (как и ионы Na в структуре каменной соли), при этом октаэдры $NiAs_6$ соединены между собой противоположными гранями вдоль оси c . В плоскости перпендикулярно оси c октаэдры сочленяются общими ребрами, как показано на рис. 15а.

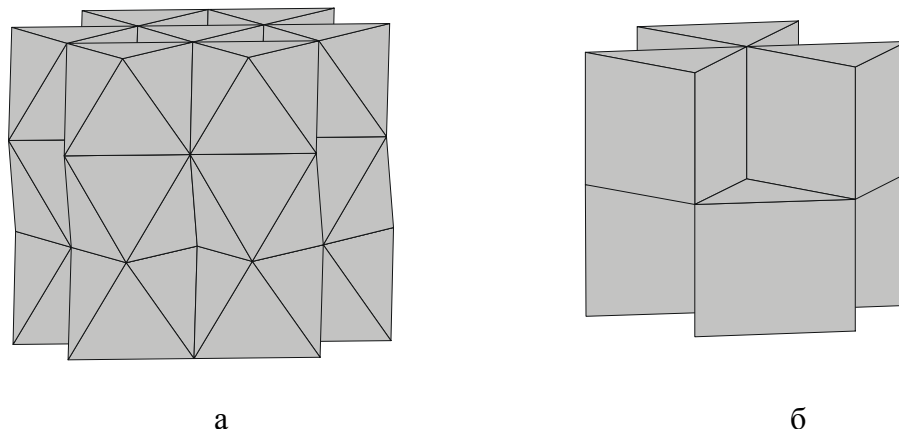


Рис.15. Структура арсенида никеля как каркас из октаэдров $NiAs_6$ а) или из тригональных призм $AsNi_6$ б).

Координационным полиэдром мышьяка является тригональная призма. Структуру арсенида никеля можно представить как трехмерный каркас из тригональных призм $AsNi_6$, соединенными общими ребрами, как показано на рис. 15б.

Структурный тип арсенида никеля является достаточно распространенным. К нему относятся структуры многих галогенидов и халькогенидов переходных элементов общей формулы MeX .

Структурный тип вюртцита.

Структура вюртцита является гексагональным аналогом структуры сфалерита. Параметры элементарной ячейки: $a = 3.823 \text{ \AA}$, $c = 6.261 \text{ \AA}$, $Z=2$. Координаты анионов: $0\ 0\ 0$ и $1/3\ 2/3\ 1/2$, координаты катионов: $1/3\ 2/3\ 1/8$ и $0\ 0\ 5/8$. Как и в структуре сфалерита, координационные числа анионов и катионов равны 4, а координационным полиэдром является тетраэдр, что наглядно видно из рис.16. Структуру вюртцита можно представить как каркас тетраэдров ZnS_4 (или SZn_4), соединенных общими вершинами (рис.17). При этом каждая вершина является общей для трех тетраэдров. Отличие структуры вюртцита от структуры сфалерита связано с различной взаимной ориентацией тетраэдров в двух соседних слоях (рис.4), как уже упоминалось при сравнении КПУ и ГПУ. В гексагональной структуре есть пары тетраэдров, имеющих общее основание и вершины, направленные в противоположные стороны. В структуре вюртцита одна из этих тетраэдрических пустот всегда свободна.

В качестве примера соединений, кристаллизующихся в структурном типе вюртцита, можно привести сульфиды и селениды цинка, кадмия, марганца и оксиды бериллия и цинка.

Отметим, что гексагональных аналогов структур флюорита и антифлюорита не существует. Связано это с уже упоминавшимся различием во взаимном расположении тетраэдрических пустот в кубической и гексагональной плотнейших упаковках.

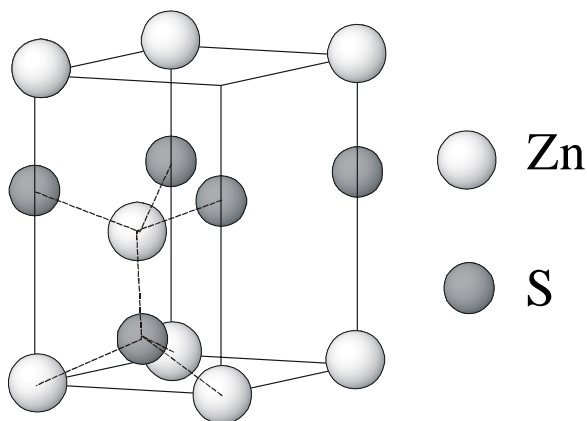


Рис. 16. Элементарная ячейка вюртцита и координационные полиэдры Zn и S.

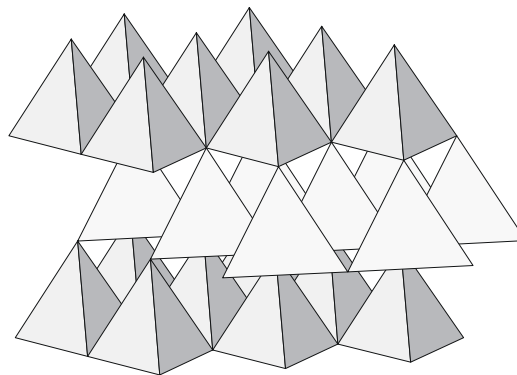


Рис. 17. Структура ZnS как трехмерный каркас из тетраэдров.

Рассмотрим гексагональную плотнейшую упаковку слоев, образованную анионами. Полное заполнение тетраэдрических пустот, соответствующее стехиометрии $AХ_2$, приведет к заполнению тетраэдрических пустот, имеющих общую грань. При этом катионы, заполняющие эти позиции оказываются на очень малом расстоянии друг от друга, и, как следствие, такие структуры неустойчивы.

А теперь посмотрим, как упомянутые подходы можно использовать при описании более сложных структур, содержащих ионы более чем двух типов.

Структура перовскита.

Структуру перовскита имеет одна из полиморфных модификаций $CaTiO_3$, которая кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a=3.905\text{\AA}$, $Z=1$. Координаты атомов в элементарной ячейке:

$Ti\ 0\ 0\ 0$, $Ca\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $O\ 0\ 0\ \frac{1}{2}$.

Структура перовскита показана на рис. 18.

Координационное число Ti равно 6, его координационный полиэдр – октаэдр. Ион кальция окружен двенадцатью ионами кислорода, расположенными в вершинах кубооктаэдра. (Кубооктаэдр – полиэдр, образованный атомами, расположенными в серединах ребер куба.)

Очень наглядно структуру можно представить как трехмерный каркас из октаэдров TiO_6 , связанных вершинами (рис. 19). Пустоты в этом каркасе заняты ионами кальция.

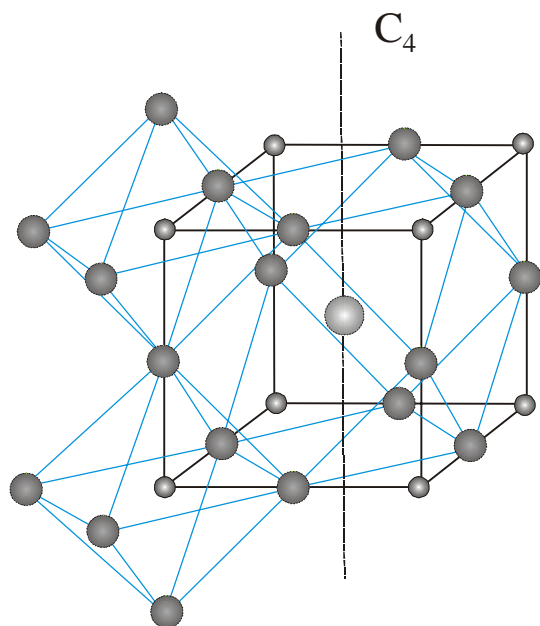


Рис. 18. Элементарная ячейка перовскита (атом титана – в вершине).

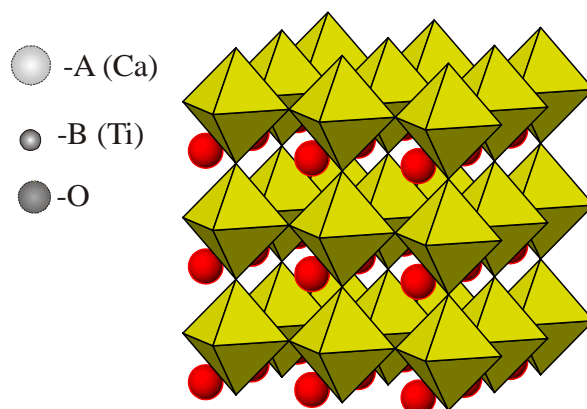


Рис.19. Структура перовскита как трехмерный каркас октаэдров TiO_6 .

Если позиции катионов кальция будут вакантны, то образуется структура, относящаяся к структурному типу ReO_3 . При этом, естественно, заряд катиона внутри октаэдра будет не +4 (как у Ti), а +6 (как у Re), т.к. структура, в целом, должна быть электронейтральна.

Возвращаясь к структуре перовскита, надо отметить, что в ближайшем окружении ионов кислорода находятся два иона титана и четыре иона кальция на чуть большем расстоянии. На таком же расстоянии от кислорода находятся еще восемь ионов кислорода, поэтому вопрос о координационном числе кислорода достаточно сложен.

Элементарная ячейка перовскита, как видно из рис.18, примитивная, поэтому (как и в структуре хлорида цезия) ни один из атомов не образует плотнейшей упаковки.

Однако атомы кислорода вместе с атомами кальция (значения ионных радиусов Ca и O, 1.35\AA и 1.40\AA , соответственно) образуют кубическую плотнейшую упаковку, которую особенно легко увидеть, если поместить Ca в вершину кубической элементарной ячейки (рис.20) Тогда Ca и O образуют псевдо-гранцентрированную решетку, которую по аналогии с гранцентрированной решеткой NaCl можно описать в терминах плотнейшей кубической упаковки (приставка “псевдо” вынуждена, т.к. в состав слоев входят ионы двух типов). Слои состава CaO_3 (рис. 21) располагаются перпендикулярно

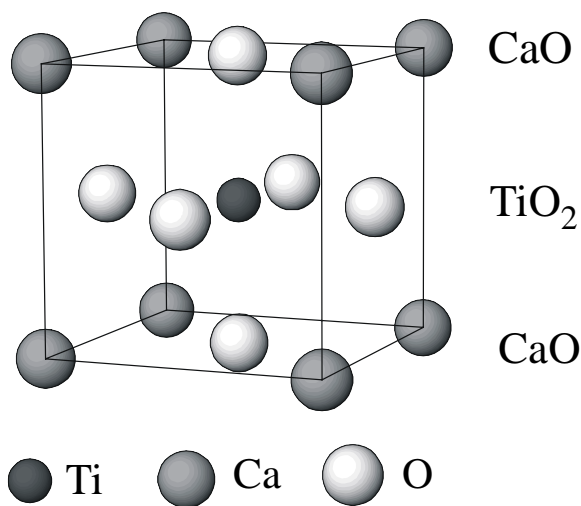


Рис. 20. Элементарная ячейка перовскита (атом кальция – в вершине).

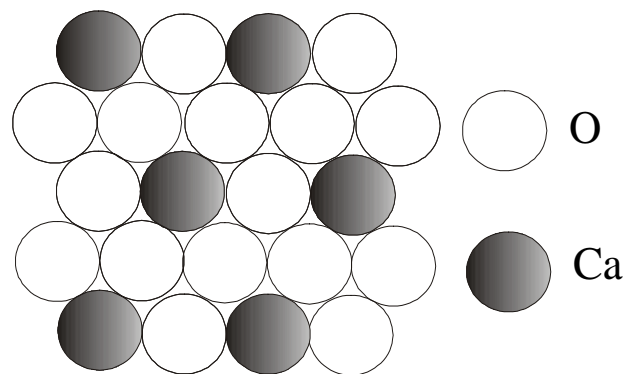


Рис.21. Состав слоя в плотнейшей упаковке в структуре перовскита.

оси третьего порядка (объемной диагонали куба). Октаэдрические пустоты этой КПУ заняты ионами Ti. Поскольку на каждый атом, образующий плотнейшую шаровую упаковку приходится одна октаэдрическая пустота, то на четыре атома (CaO_3) – четыре, и, значит, в структуре перовскита занята только $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот. (На группировку CaO_3 по стехиометрии приходится один ион Ti).

Другим, не менее интересным способом описания структуры перовскита, является его представление в виде чередования слоев вдоль оси 4-ого порядка C_4 (показана на рис.18). Вообще, в данной структуре есть три равноправных оси 4-ого порядка, и, в данном случае, выбор направления чередования слоев совершенно произволен. Состав слоя определяется следующим образом: в слое TiO_2 на одну элементарную ячейку приходится 4 иона Ti (в вершинах), но каждый из этих ионов принадлежит четверем соседним элементарным ячейкам, поэтому вклад каждого из четырех атомов в данную ячейку равен $\frac{1}{4}$, а суммарный $4 \times \frac{1}{4} = 1$, аналогичный расчет для ионов кислорода и кальция дает требуемый состав слоев. В формировании структуры при таком рассмотрении будут участвовать следующие структурные фрагменты: 1-ый слой имеет состав TiO_2 , второй – CaO . Далее слои повторяются. Заметим, что в сумме состав слоев соответствует стехиометрической формуле соединения.

В заключение отметим, что приведенный способ описания структуры является очень плодотворным при описании целого семейства структур, являющихся производными от структуры перовскита и характеризующихся различным чередованием слоев вдоль оси третьего и четвертого порядков. В первом случае образуются так называемые гексагональные аналоги

перовскита, а во втором, например, структуры, относящиеся к структурному типу K_2NiF_4 .

Список рекомендуемой литературы.

1. О.М. Полторак, Л.М. Ковба Физико-химические основы неорганической химии. Изд-во Московского Университета, 1984.
2. М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер Структурная неорганическая химия. Москва, "Мир", 1968.
3. А. Вест Химия твердого тела. Теория и приложения. Москва, "Мир", 1988.
4. А. Уэллс Структурная неорганическая химия. Москва, "Мир", 1987.
5. Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом Современная кристаллография, т.2 Структура кристаллов. Москва,"Наука", 1979.