

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

Т.В. Богдан

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ**

**Учебно-методическое пособие к общему курсу
«Кристаллохимия»**

Баку 2015

В пособии описывается строение бинарных соединений состава металл–неметалл и неметалл–неметалл с ковалентными связями металл–неметалл и неметалл–неметалл с разными структурными мотивами, структура которых не описывается через заполнение пустот катионами в шаровых упаковках из атомов неметалла.

Во введении приводятся классические определения типов химической связи, гомодесмических и гетеродесмических (островных, цепочечных, слоистых) структур, перечислены структуры, которые рассматриваются в пособии.

В последующих главах разобраны кристаллические структуры бинарных соединений с ковалентными связями неметалл–неметалл и металл–неметалл с разными структурными мотивами: гетеродесмическими (0D, 1D, 2D) и гомодесмическими (3D). Также рассматриваются примеры структурных типов бинарных соединений состава металл–неметалл, в которых реализуются ковалентные связи между атомами неметалла и при этом структурные мотивы из атомов неметалла напоминают структуры простых веществ – неметаллов.

Примеры кристаллических структур, рассматриваемых в пособии, отобраны на основе лекций по кристаллохимии, читаемых автором студентам Химического факультета МГУ в соответствии с программой общего курса кристаллохимии из разделов «Кристаллические структуры бинарных соединений».

Содержание

Межатомные взаимодействия в кристаллах. Характер кристаллической структуры.....	4
1. Кристаллы бинарных соединений состава <i>металл–неметалл</i> с ковалентным связыванием <i>металл–неметалл</i>	7
1.1. Кристаллическая структура HgCl_2	7
1.2. Кристаллические упаковки высокосимметричных молекул оксидов и галогенидов металлов (MX_4 , MX_6).....	9
1.3. Цепочечные и ленточные мотивы в кристаллах (HgS , BeCl_2 , PdCl_2 , NbCl_4 , ZrCl_4).....	10
1.4. Слоистые структуры CuCl_2 и PbO	13
1.5. Гомодесмические структуры (Cu_2O , PtS , ReO_3).....	14
2. Кристаллы бинарных соединений состава <i>неметалл – неметалл</i> с ковалентным связыванием <i>неметалл – неметалл</i>	17
2.1. Островные структуры.....	17
2.1.1. Кристаллические структуры без водородных связей (CO_2 , CH_4).....	17
2.1.2. Структуры с водородными связями HF , NH_3 и H_2O	20
2.2. Кристаллическая структура SiS_2	22
2.3. Кристаллическая структура слоистой модификации BN	23
2.4. Гомодесмические структуры (кубический BN и кристаллические модификации SiO_2).....	23
3. Кристаллы бинарных соединений <i>металл–неметалл</i> с ковалентным связыванием <i>неметалл – неметалл</i>	25
3.1. Островные мотивы из атомов неметалла в кристаллах FeS_2 и CaC_2	25
3.2. Цепочечные структуры LiAs и NaSb	27
3.3. Структурные типы MgB_2 и CaSi_2	27
3.4. Каркасные бориды металлов.....	29
Указатель кристаллических структур.....	30

Межатомные взаимодействия в кристаллах. Характер кристаллической структуры

При описании структуры кристаллов в рамках классических представлений выделяют четыре типа химических связей, благодаря которым обеспечивается устойчивость молекулы или кристалла как целого: ковалентную, ионную, металлическую и ван-дер-ваальсовую. Поскольку природа любых межатомных взаимодействий всегда обусловлена электростатическим взаимодействием ядер и электронов, это деление достаточно условно, но, тем не менее, для каждого типа связи можно выделить характерные проявления.

Например, классическая *ковалентная связь* является двухэлектронной двухцентровой. Это означает, что связь между двумя атомами осуществляется посредством электронной пары, общей для связываемых атомов, которые при этом достраивают свои электронные оболочки до замкнутых. В кристаллах простых веществ реализуется идеальная *неполярная* ковалентная связь, а в случае образования связи между атомами разного сорта происходит поляризация связи, и мы имеем дело с *полярной* ковалентной связью. Каждый атом обладает ограниченным числом валентных электронов и, следовательно, может образовать только ограниченное число ковалентных связей, поэтому атомы, образующие ковалентные связи, характеризуются определенными *координационными числами* – которые указывают число атомов, с которыми образуются связи. Эти атомы будут располагаться в пространстве по вершинам *полиэдра*, который называется *координационным*.

Ионная связь – это предельный случай полярной ковалентной связи, когда происходит полный перенос электрона от одного атома к другому и образуются ионы (катион и анион). Координационные числа атомов в ионных кристаллах обычно больше, чем в ковалентных, и зависят от размера ионов: чем больше радиус иона, тем больше противоионов он способен координировать. Ионными соединениями являются галогениды и оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Переходные металлы и неметаллы (кроме F) образуют ковалентные связи.

В кристаллах с *металлическими связями* валентные электроны делокализованы, поэтому металлическая связь ненаправленная, с высокими координационными числами. Структуры металлов и многих

интерметаллидов с металлической связью описываются в рамках концепции шаровых упаковок.

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие, или невалентное, описывает силы притяжения между валентно-насыщенными системами: внутри кристалла – между молекулами, цепями, слоями. Ван-дер-ваальсовы силы также действуют между отдельными фрагментами внутри самой молекулы, определяя ее конформацию. Это взаимодействие не приводит к разрыву или образованию химических связей. Ван-дер-ваальсовы связи – ненаправленные, многоцентровые. Слабые ван-дер-ваальсовы силы обычно описывают суммой парных взаимодействий всех атомов, попадающих в сферу определенного радиуса, описанную вокруг каждого атома. Поскольку число парных взаимодействий велико, то суммарный эффект, определяющий пространственную организацию молекул или их упаковку, оказывается значительным. Существуют также более сильные невалентные контакты, которые являются направленными: например, водородная связь.

В зависимости от типов связи в кристалле реализуется определенный структурный мотив (*характер структуры*). Если, выбрав кратчайшее расстояние между атомами в кристалле, мы можем, двигаясь от атома к атому, обойти все атомы в кристаллической структуре, то данная структура будет *гомодесмической*. Гомодесмические структуры характеризуются только одним типом связи. Например, гомодесмическими с металлической связью являются структуры металлов и интерметаллидов, с ионной связью – структуры ионных соединений, с ковалентной связью – многие структуры простых и бинарных веществ (например: алмаз, ZnS). Гомодесмическими структурами с ван-дер-ваальсовой связью являются кристаллы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr). Иногда гомодесмические структуры также называют *координационными*,¹ подчеркивая ненаправленное равномерное координационное окружение атомов, или *каркасными*, подчеркивая направленность ковалентных связей, придающую структуре некоторую «ажурность» – в противоположность соединениям с плотными шаровыми упаковками.

Часто кратчайшее расстояние в кристалле связывает атомы только в пределах конечной или бесконечной атомной группировки, среди которой периодичность будет отсутствовать или наблюдаться в одном или двух кристаллографических направлениях. Таким образом выделяют нульмерные (островные, или молекулярные), одномерные (цепи, ленты, трубки) и

¹ Координационными в химии также называют комплексными соединения переходных металлов с ионными или молекулярными лигандами. Кристаллохимическое определение координационных структур такой специфики не несет.

двумерные (слои) группировки атомов, соответственно, в которых атомы связаны ковалентной связью, а между этими группировками реализуются ван-дер-ваальсовы связи. Эти структуры будут *гетеродесмическими*.

В настоящем пособии рассматриваются примеры структур со связями неметалл–неметалл и металл–неметалл, в которых реализуются разные структурные мотивы (табл. 1).

Таблица 1. Примеры бинарных соединений с ковалентными связями с разными структурными мотивами.

Характер структуры/ МХ	Гетеродесмические			Гомодесмические (координационные) 3D
	Островной, 0D	Цепочечный, 1D	Слоистый, 2D	
Неметалл – неметалл	CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, HF, NH ₃	SiS ₂	BN <i>гексаго- нальный</i>	BN <i>кубический</i> , SiO ₂
Металл – неметалл	HgCl ₂	HgS, PdCl ₂ , BeCl ₂ , NbCl ₄ , ZrCl ₄	CuCl ₂ , PbO	Cu ₂ O, PtS, ReO ₃
Металл – неметалл	FeS ₂ , CaC ₂	LiAs, NaSb	CaSi ₂ , MgB ₂	UB ₁₂ , CaB ₆

1. Кристаллы бинарных соединений состава металл–неметалл с ковалентным связыванием металл–неметалл

1.1. Кристаллическая структура HgCl_2

Хлорид ртути (II) (сулема) является примером неорганической молекулярной структуры с ковалентными связями между атомами металла и неметалла. В молекуле HgCl_2 длина ковалентной связи составляет 2.27 \AA , угол Cl-Hg-Cl равен 179° . Соединение кристаллизуется в пространственной группе ортогональной сингонии $Pnma$, на элементарную ячейку приходится четыре молекулы, которые занимают кристаллографическую орбиту с симметрией m (иными словами, расположены в плоскости зеркального отражения) (рис. 1, а, б).

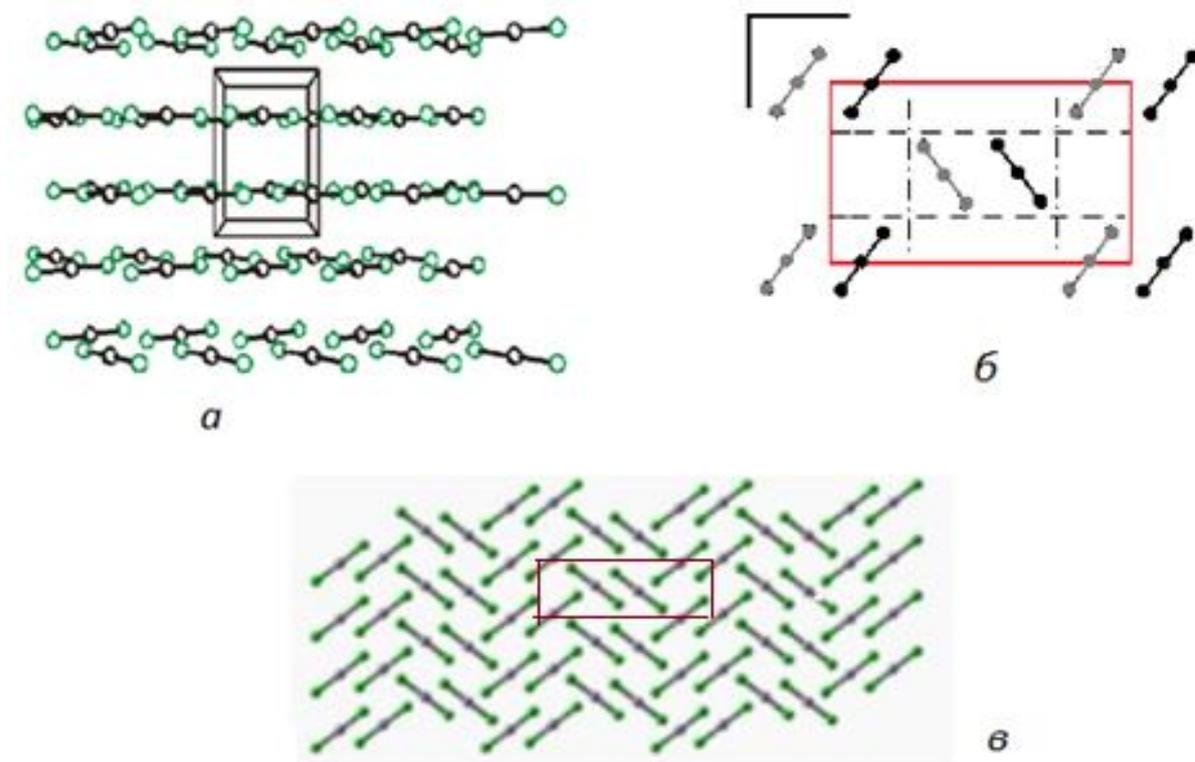
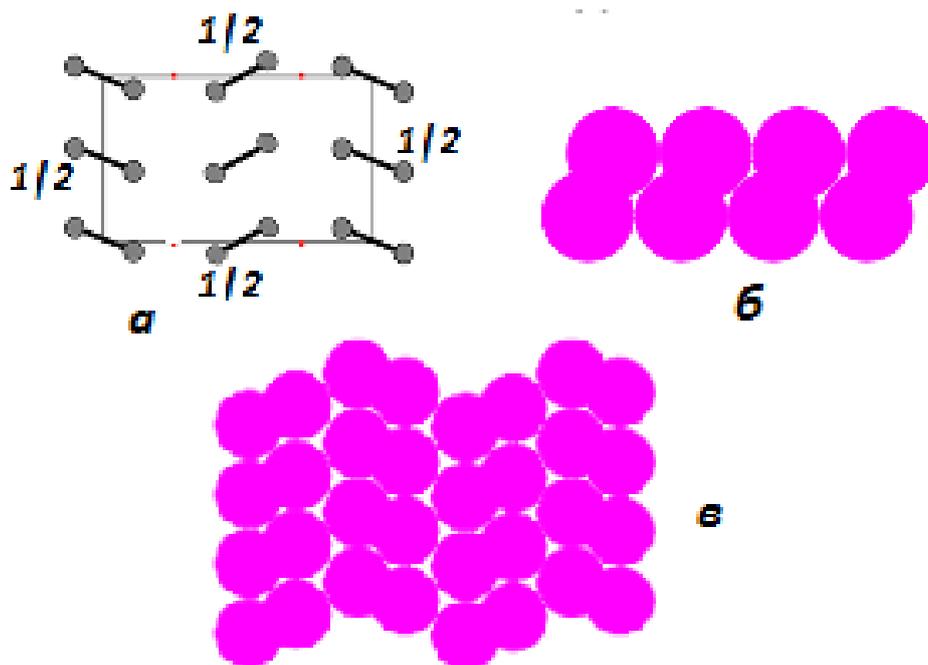


Рис. 1. Расположение молекул HgCl_2 в кристаллической структуре.
а) Перспективная проекция структуры на плоскость XY.
б) Проекция элементарной ячейки на плоскость XZ. Показано расположение плоскостей симметрии. Молекулы, находящиеся на высоте 0 и $\frac{1}{2}$ показаны разным цветом.
в) Проекция кристаллической структуры на плоскость XZ. Выделена элементарная ячейка.

Каждая молекула в кристалле окружена соседними таким образом, что вокруг каждого атома Hg находятся атомы хлора соседних шести молекул на расстоянии 3.4–3.5 Å. Таким образом, координационное число атома ртути увеличивается до значения (2+6). С учетом невалентных контактов координационный полиэдр вокруг атома ртути – гексагональная бипирамида. Каждый атом хлора участвует в образовании одной внутримолекулярной ковалентной связи и координирует три атома ртути соседних молекул.

Вещество имеет узкий интервал существования жидкой фазы: $T_{пл} = 280^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 308^{\circ}\text{C}$, что указывает, с одной стороны, на легкий переход в газообразную форму при повышении температуры, а с другой – на устойчивость молекулярного кристалла с дополнительной невалентной координацией атомов. Следует обратить внимание на реализацию в кристаллах HgCl_2 варианта плотной упаковки гантелеобразных молекул, сходным со структурами галогенов (рис.2): в кристалле чередуются слои с разным наклоном молекул по отношению к плоскости слоя.

Рис.2. Плотная упаковка гантелеобразных молекул: а) проекция элементарной ячейки кристаллов галогенов на плоскость зеркального отражения; б) плотная упаковка молекул в слое с наклоном по отношению к плоскости слоя; в) чередование слоев с разным наклоном молекул в кристаллической структуре.



1.2. Кристаллические упаковки высокосимметричных молекул оксидов и галогенидов металлов (MX_4 , MX_6)

В кристаллах, образованных молекулами галогенидов и оксидов металлов в высших степенях окисления, имеющих тетраэдрическую или октаэдрическую координацию, появляется тенденция к реализации мотивов шаровых упаковок (рис. 3). Благодаря сильной полярности связи металл–неметалл кристаллы таких соединений имеют низкие температуры плавления и узкий интервал существования жидкой фазы, и часто возгоняются без образования жидкой фазы. Некоторые примеры таких галогенидов и оксидов приведены в табл. 2.

Следует отметить, что структурный мотив в кристаллах этих соединений зависит от размера катиона, что определяет способность последнего к координации атомов неметалла. Например, катионный радиус титана (+4) приводит к полному экранированию катиона четырьмя атомами хлора и реализации в кристаллах TiCl_4 островного мотива. А в случае циркония, чей катионный радиус больше, чем у титана, появляется возможность дополнительной координации атома циркония, что приводит к реализации не островного, а полимерного мотива структуры хлорида циркония ZrCl_4 (см. раздел 1.3).

Дополнительная координация атомов металла в бинарных соединениях способствует реализации полимерных мотивов или повышению температурной устойчивости молекулярной структуры.

Таблица 2. Физические свойства оксидов и галогенидов элементов в высших степенях окисления

MX_n	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Радиус катиона, Å
MCl_4			
SnCl_4	–33	112	0.74
TiCl_4	–24	136	0.64
ZrCl_4	300-350 (возгоняется)		0.87
MO_4			
RuO_4	25	27	0.65
OsO_4	41	130	0.67
MF_6			
WF_6	2	17	–
PtF_6	61	69	–
UF_6	65 (под давлением)	56 (возгоняется)	–

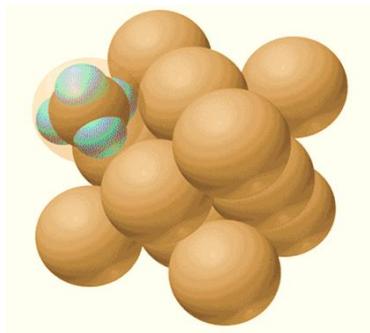


Рис. 3. Реализация мотива кубической плотнейшей упаковки (трехслойной ПШУ) в кристаллах, состоящих из молекул тетраэдрической формы.

1.3. Цепочечные и ленточные мотивы в кристаллах HgS, BeCl₂ и PdCl₂

В структуре красного сульфида ртути (**киновари**) HgS образуются бесконечные цепи –Hg–S–Hg–S– (рис. 4, *a*), в которых координация атома ртути является линейной, а атома серы – уголковой, угол Hg–S–Hg составляет 105°. Внутрицепочечное расстояние Hg–S равно 2.36 Å.

Особенностью этой структуры является дополнительная координация атома ртути 4 атомами серы, принадлежащими соседним цепочкам. Межцепочечное расстояние Hg...S составляет 3.10 – 3.30 Å. С учетом невалентных взаимодействий координационное окружение атома ртути в этих кристаллах близко к октаэдрическому. Соединение кристаллизуется в пространственной группе P₃12, Z = 6. Как и в структуре серого селена с данной пространственной группой, бесконечные цепочки закручиваются вокруг оси 3₁ (рис. 28, *б*). Другая модификация HgS (метациннабарит) является гомодесмической (расстояние Hg–S 2.53 Å) и относится к структурному типу сфалерита.

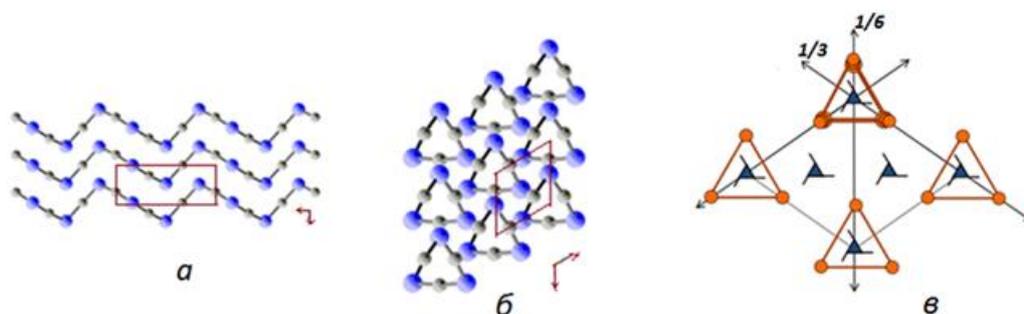


Рис. 4. Кристаллическая структура киновари HgS: *a*) проекция на плоскость XZ: бесконечные цепочки –Hg–S–Hg–S–; *б*): вид цепочек в проекции XY: цепочки закручиваются вокруг оси 3₁. На проекциях выделена элементарная ячейка; *в*) основные элементы симметрии в пространственной группе P₃12.

В структуре BeCl_2 цепочки являются объемными. Пространственная группа I_{4h} . Атом Be в BeCl_2 находится в тетраэдрической координации. Тетраэдры BeCl_4 объединяются через общие ребра в объемные цепи (рис. 5, *a*). В структуре хлорида палладия PdCl_2 реализуются плоские ленты из квадратов PdCl_4 с общими ребрами (рис.5, *б*).

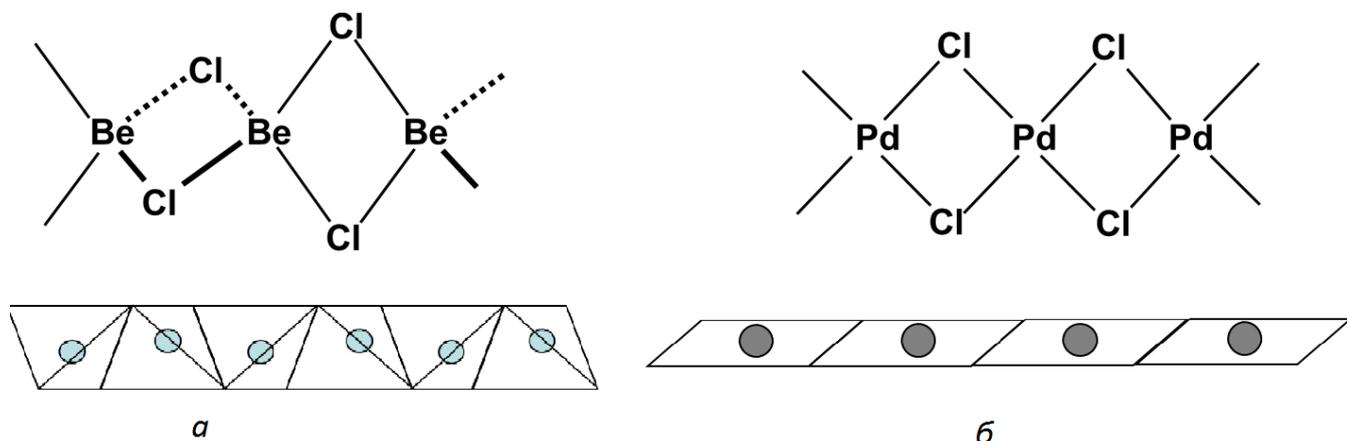


Рис. 5. Цепи и ленты в структурах BeCl_2 (*a*) и PdCl_2 (*б*).

PdCl_2 кристаллизуется в пространственной группе $Pn\bar{1}m$, $Z=2$. Проекция элементарной ячейки изображена на рис. 6. Структура является примером ортогонального искажения структуры рутила: сильное растяжение ячейки вдоль одной из осей приводит к переходу от гомодесмической структуры – к гетеродесмической (цепочечной), от октаэдрической координации атома металла в структурном типе рутила – к квадратной в структурном типе PdCl_2 .

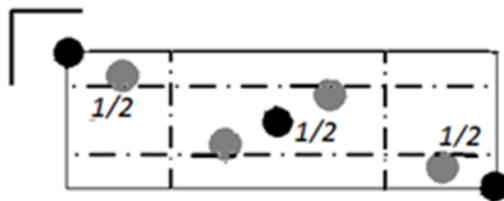


Рис. 6. Проекция элементарной ячейки PdCl_2 . На проекции показаны порождающие элементы симметрии. Обозначения: черные кружки – атомы палладия, серые кружки – атомы хлора.

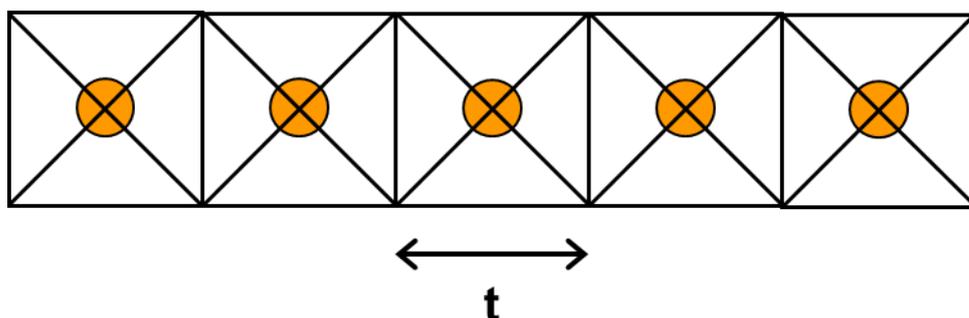


Рис.7. Схема цепочки из октаэдров, связанных через противоположные ребра, в кристаллической структуре NbCl₄.

В хлоридах ниобия, циркония и гафния атомы металла октаэдрически координированы. Октаэдры MCl_6 в кристалле связаны через общие ребра с образованием цепочечных структур. В хлоридах ниобия и гафния октаэдры в цепочках объединяются через параллельно расположенные ребра, что приводит к образованию линейных цепочек (рис.7), а в хлориде циркония – через непараллельные, что дает изогнутые цепочки. Следует отметить, что полимерный характер структуры данных соединений определяется размером катиона. Например, катионный радиус титана (+4) приводит к полному экранированию катиона атомами хлора и реализации в кристалле островного мотива. В случае циркония, чей катионный радиус больше, чем у титана, появляется возможность дополнительной координации атома циркония, что приводит к реализации не островного, а полимерного мотива структуры с высокой температурой плавления (см. табл. 2). Атом циркония находится в октаэдрической координации, через общие ребра октаэдры сочленяются с образованием зигзагообразных цепей.

Цепи и ленты в вышеописанных структурах укладываются параллельно друг другу. Взаимное положение их в кристаллической структуре таково, что каждая цепочка находится в окружении шести соседних. Таким образом, в проекции структуры перпендикулярно осям цепочки расположение цепей сходно с мотивом плотнейшего слоя (рис. 8).

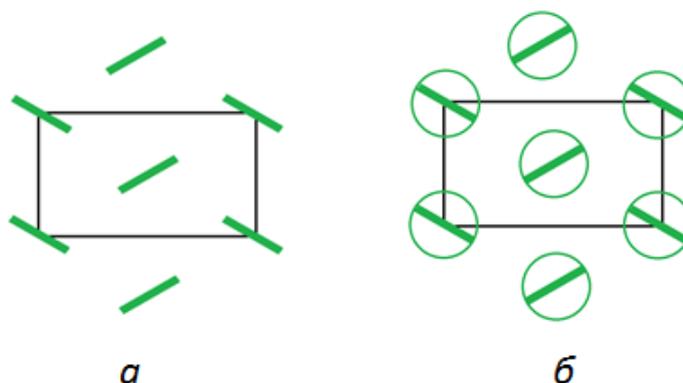


Рис.8. Сходство между укладкой бесконечных цепей в ортогональном кристалле (а) и мотивом плотнейшего гексагонального слоя (б).

1.4. Слоистые структуры CuCl_2 и PbO

В структуре хлорида меди (II) CuCl_2 можно выделить структурные фрагменты, похожие на плоские ленты в структуре PdCl_2 , однако ленты расположены друг над другом со смещением таким образом, что образуются складчатые слои (рис. 9). Расстояние между атомами меди и хлора «внутри ленты» равно 2.4 \AA , а «между лентами» – 2.7 \AA . Таким образом, координационное окружение атома меди является искаженно-октаэдрическим. Слои образованы октаэдрами с общими ребрами. Атом хлора координирует три атома меди. Структура является моноклинной, пространственная группа $C2/m$.

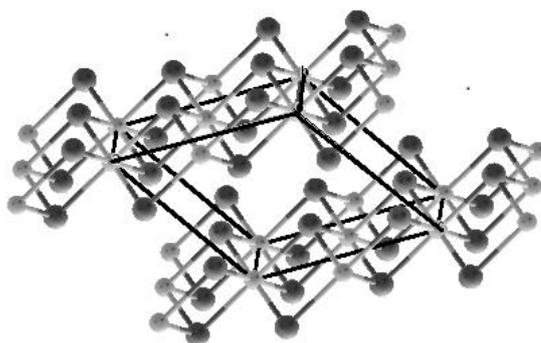


Рис. 9. Складчатые слои в структуре CuCl_2 . Светлые шары меньшего размера – атомы меди, темные шары большего размера – атомы хлора. Черными линиями выделена элементарная ячейка.

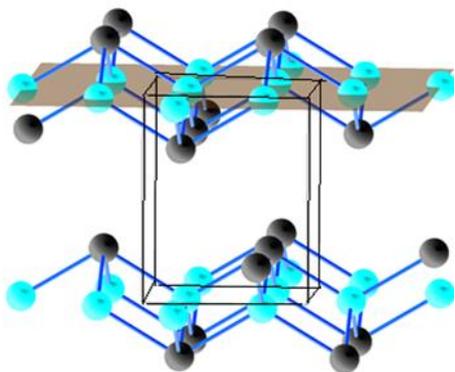


Рис. 10. Фрагмент слоистой структуры PbO . Светлые шары – атомы кислорода, темные шары – атомы свинца. Выделена элементарная ячейка.

В структуре оксида свинца можно выделить плотные (тетрагональные) слои из атомов кислорода, а атомы свинца в шахматном порядке располагаются выше и ниже центров квадратов из атомов кислорода (рис. 10). Таким образом, координационный полиэдр атома свинца – вершина тетрагональной пирамиды, а атома кислорода – тетраэдр.

Пространственное расположение атомов в структуре PbO можно представить как искажение структуры CsCl : атом металла из центра куба смещается к одному из оснований. Расстояние Pb-O до ближайших четырех атомов кислорода составляет 2.3 \AA (внутрислоевое расстояние), и 4.3 \AA – до других четырех атомов (межслоевое расстояние).

Расстояние между атомами свинца Pb – Pb, принадлежащими одному слою и разным, оказывается практически одинаковым: 3.97 Å (в слое) и 3.84 Å (между слоями),² что позволяет описать эту структуру кубической плотнейшей упаковкой атомов металла, в которых неметалл послойно занимает половину тетраэдрических пустот (табл. 3).

1.5. Гомодесмические структуры (Cu₂O, PtS, ReO₃)

Проекции элементарных ячеек куприта Cu₂O и куперита PtS и их сравнительное структурное описание (также PbO) приведены в табл. 3. Вследствие сильного ковалентного связывания образуются к структурные типы, которые нельзя описать заполнением пустот катионами металла в анионной упаковке. Хотя, при рассмотрении данных структур, можно выделить мотивы размещения катионов и анионов, близкие к шаровым упаковкам. Общим свойством этих кристаллических структур является расположение атомов металла по мотиву кубической плотнейшей упаковки – как в чистых металлах, и одинаковую координацию атомов неметаллов, положение которых отвечает тетраэдрическим пустотам в гранцентрированной кубической ячейке.

Например, на рис. 11,а показан перспективный вид элементарной ячейки куприта Cu₂O: атомы металла расположены по мотиву гранцентрированной кубической решетки, атомы кислорода занимают позиции в центре двух из восьми октантов. Если в начало координат поместить атом кислорода, то ячейку можно представить как мотив объемцентрированной кубической решетки из атомов кислорода, в которой атомы меди занимают центры четырех из восьми октантов в шахматном порядке (рис. 11, б).

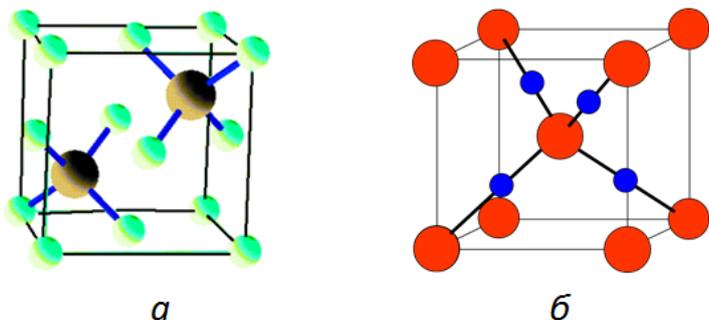


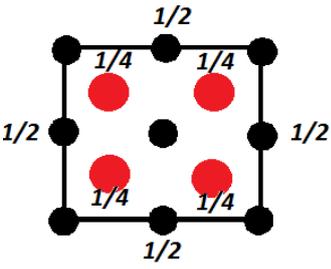
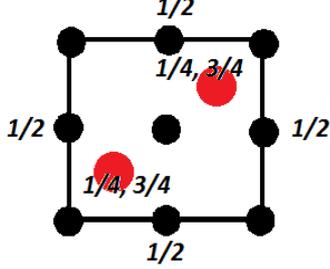
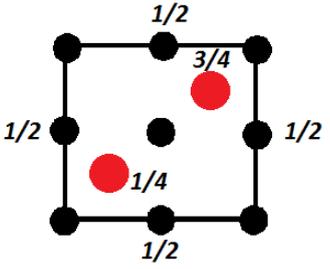
Рис. 11. Перспективный вид элементарной ячейки Cu₂O:
а) начало координат выбрано в атомах металла;
б) начало координат выбрано в атомах неметалла.

²Расстояние Pb – Pb в металле составляет 3.49 Å.

Таблица 3.

Сравнительное описание кристаллических структур PbO, Cu₂O и PtS.

КЧ – координационное число атома, КП – координационный полиэдр атома.

	PbO	PtS	Cu ₂ O
Тип решетки Браве	Тетрагональная примитивная	Тетрагональная примитивная	Кубическая примитивная
Проекция элементарной ячейки			
Характер структуры	Слоистый	Гомодесмический	Гомодесмический
КЧ неметалла	4	4	4
КП неметалла	Тетраэдр	Тетраэдр	Тетраэдр
Мотив расположения атомов неметалла	Простая кубическая кладка	Простая кубическая кладка	Объемцентрированная кубическая кладка
КЧ неметалла	4	4	2
КП металла	Вершина тетрагональной пирамиды	Квадрат	Гантель
Мотив расположения атомов металла	Гранецентрированная кубическая решетка	Гранецентрированная кубическая решетка	Гранецентрированная кубическая решетка
Изоструктурные вещества	LiOH (анти-изоструктурен)	PdS, PdO, PtO	Ag ₂ O, Ag ₂ S

Пространственная группа куприта $Pn\bar{3}m$, $Z = 2$. Элементарная ячейка примитивная, поскольку гранецентрированная трансляция выполняется только для атомов металла, а объемноцентрированная трансляция действует только для атомов неметалла.

В структуре куперита **PtS** атомы серы находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и занимают позиции в вершинах и в центре тетрагональной ячейки, а также на серединах вертикальных ребер и в середине грани XOY (основания) ячейки. Атомы платины имеют квадратную координацию и занимают позиции в центрах 4 из 8 октантов в шахматном порядке (рис. 12). При альтернативном описании структуры, атомы платины образуют мотив гранецентрированной кубической решетки, а атомы серы находятся в 4 из 8 октантах друг над другом, располагаясь попарно (см. рис. 12).

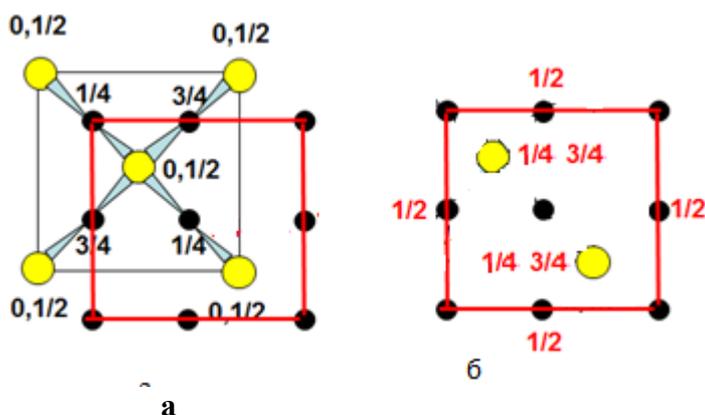


Рис.12. Два варианта изображения проекции элементарной ячейки PtS: с выбором начала координат в атомах неметалла (а) и атома металла (б). Показан переход от одной ячейки к другой. Черные атомы – Pt, светлые – S.

Другой трехмерный мотив ковалентного связывания наблюдается в оксиде рения ReO_3 : октаэдры ReO_6 , связываясь общими вершинами через мостиковые атомы кислорода, образуют трехмерный каркас (рис.13,а). Атомы рения находятся в вершинах кубической ячейки, а атомы кислорода – на серединах всех ребер (рис.13, б). Пространственная группа $Pm\bar{3}m$, $a = 3.748 \text{ \AA}$, $Z = 1$.

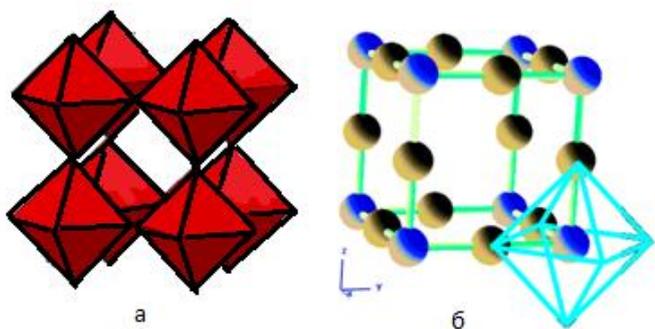


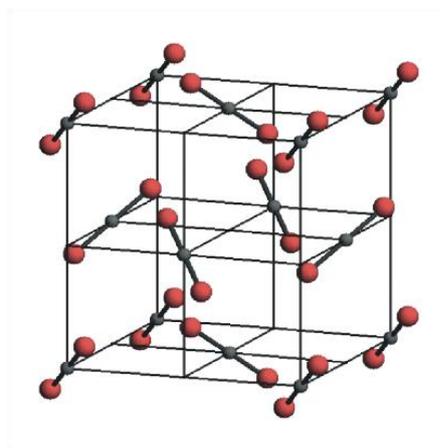
Рис. 13. Кристаллическая структура ReO_3 : а) каркас из октаэдров ReO_6 ; б) перспективный вид элементарной ячейки. Выделен октаэдр ReO_6 .

2.1. Островные структуры

2.1.1. Кристаллические структуры без водородных связей (CO_2 , CH_4)

Молекулы диоксида углерода CO_2 с линейной координацией атома углерода (рис. 14) кристаллизуются в структурном типе $\alpha\text{-N}_2$ (пространственная группа $\text{Pa}\bar{3}$, $Z=4$): центры молекул находятся в вершинах ячейки и на серединах всех граней, а оси молекул лежат вдоль скрещивающихся осей третьего порядка (см. также рис. 6).

Рис.14. Перспективный вид элементарной ячейки CO_2



При температуре ниже 90 К образуются кристаллические формы метана CH_4 . Тетраэдрическая форма и тепловое вращение молекул CH_4 способствуют реализации кристаллической упаковки, близкой к кубической плотнейшей упаковке шаров (см. рис. 2). В температурном интервале $20 < T < 80$ устойчивы кристаллы с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}m$, $Z=4$, в которых атомы углерода расположены по мотиву трехслойной ПШУ, а позиции атомов водорода разупорядочены. При понижении температуры тепловое движение затормаживается и симметрия кристалла становится $\text{F}\bar{4}3m$, $Z=4$. При дальнейшем понижении температуры ($T < 20$ К) вращение молекул прекращается и атомы водорода упорядоченно занимают определенные кристаллографические позиции. Пространственная группа кристаллографически упорядоченной структуры метана Cmce (как у кристаллов галогенов, см. рис. 4), 16 молекул в элементарной ячейке занимают кристаллографические позиции с симметрией 2 и m .

2.1.2. Структуры с водородными связями HF, NH₃ и H₂O.

Способность веществ к образованию водородных связей находит отражение в их физических свойствах: уменьшении плотности, повышении температур плавления и кипения, появлении протонной проводимости.

На рис. 15 представлены зависимости температур плавления для ряда неметаллических гидридов в зависимости от их молекулярной массы. При закономерном повышении температуры плавления с увеличением молекулярной массы веществ, аномально высокие значения точек плавления для воды, аммиака и фтороводорода не коррелируют с малой молекулярной массой этих веществ и объясняются образованием водородных связей в кристаллах этих соединений.

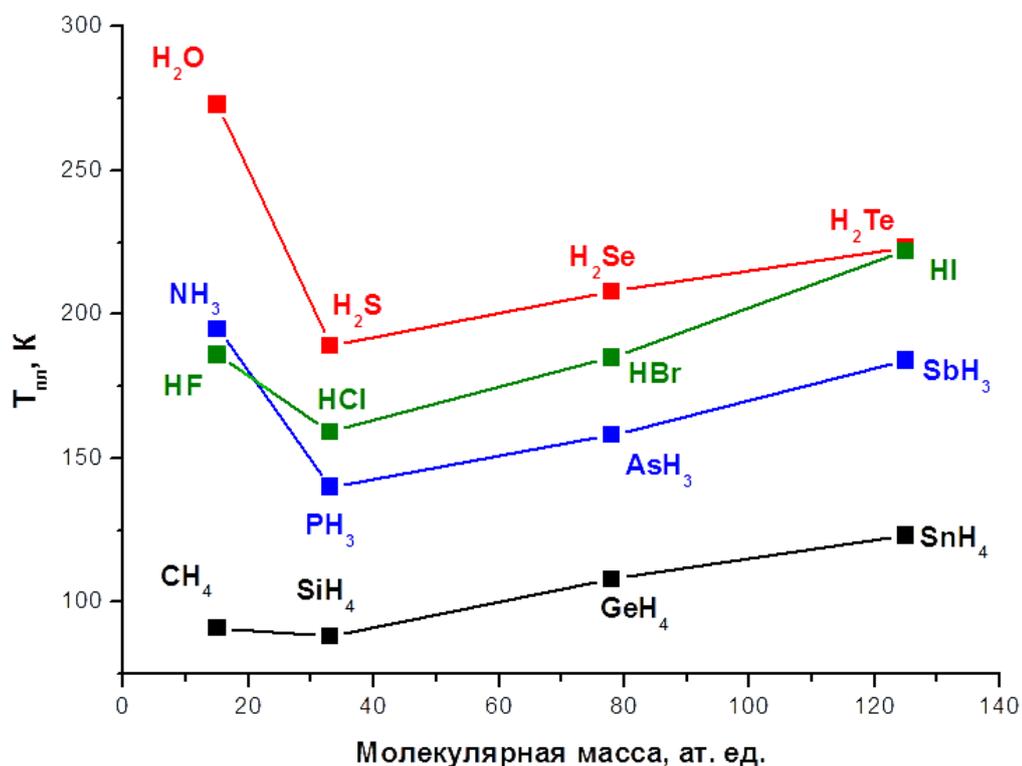


Рис. 15. Зависимость температур плавления ряда неметаллических гидридов.

Двухатомные гетероядерные молекулы галогеноводородов объединяются в изогнутые цепочки посредством водородных связей (рис. 16, а). В молекуле HF расстояние H–F составляет 0.95 Å. В кристаллах длина водородной связи H...F равна 1.56 Å, угол H–F...H составляет 116°, а угол F...H–F равен 180°. Расстояние между атомами фтора F...F внутри цепочки составляет: 2.49 Å, а между цепочками 3.12 – 3.42 Å. В кристаллах цепи

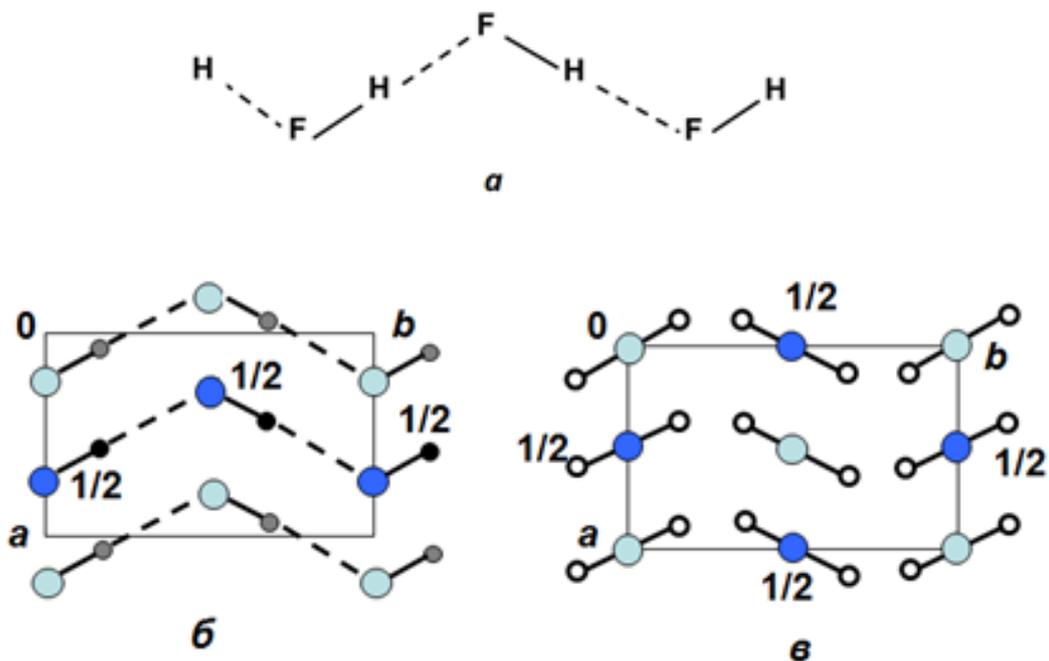


Рис. 16. Строение кристаллов галогеноводородов: *a*) цепи из молекул, связанных водородными связями в кристаллах HF; *б*) взаимное положение цепочек из молекул, связанных водородными связями в низкотемпературных модификациях HCl и HBr.; *в*) расположение молекул в высокотемпературных модификациях HCl и HBr. Разным цветом показаны атомы, находящиеся на разной высоте и принадлежащие разным цепочкам. Незакрашенные атомы водорода означают, что данные атомные позиции заполнены с вероятностью $\frac{1}{2}$.

из молекул, связанных водородными связями, укладываются параллельно друг другу. Геометрические параметры указывают на образование сильной водородной связи (энергия связи 50–100 кДж/моль) внутри цепочек.

В кристаллах хлороводорода и бромоводорода реализуются аналогичные цепочки из молекул, связанных водородными связями (рис.24, б). Для цепочки из молекул HCl в кристаллах низкотемпературной модификации (~ 75 К) длина связи Cl–H в молекуле составляет 1.28 Å, внутри цепочки расстояние Cl...Cl равно 3.69 Å, а угол H–Cl...H равен 93.5° . При повышении температуры вследствие теплового движения происходит разупорядочение позиций атомов водорода: с вероятностью 50% они занимают две возможные позиции вблизи атома галогена. Таким образом, на линии связи галоген-галоген существуют две позиции для положений атомов водорода (на расстоянии 1.28 Å от каждого атома хлора), занятые с вероятностью $\frac{1}{2}$. Таким образом, высокотемпературные модификации HCl

($T > 105 \text{ K}$) и HBr ($T > 123 \text{ K}$) приобретают сходство со структурным типом галогенов в расположении молекул (рис. 16, в).

Исследовано несколько кристаллических модификаций **аммиака** NH_3 ($T_{\text{пл}} -77 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} -33 \text{ }^\circ\text{C}$). В молекуле аммиака атом азота находится в тригональной координации; внутримолекулярное расстояние N-H 1.01 \AA , величина угла H-N-H 107° . При температуре ниже $-113 \text{ }^\circ\text{C}$ аммиак кристаллизуется в пространственной группе $P2_13$, $Z=4$. В кристаллах вблизи каждой молекулы аммиака находятся 6 соседей, с которыми образуются водородные связи (рис. 25) с расстояниями $\text{N}\dots\text{N} - 3.38 \text{ \AA}$, $\text{H}\dots\text{N} - 2.40 \text{ \AA}$ и углом водородной связи $\text{H-N}\dots\text{H}$ 161.0° . Расстояние $\text{N}\dots\text{N}$ отвечает водородной связи слабой силы (энергия связи $5-10 \text{ кДж/моль}$). Кроме того, еще 6 молекул находятся на расстоянии 3.85 \AA . Таким образом, вокруг каждой молекулы имеется 12 соседей на близких расстояниях, что позволяет рассматривать упаковку молекул в кристалле как искаженную кубическую плотнейшую упаковку (трехслойную) с координационным числом $6+6$.

При комнатной температуре при наложении давления 1 ГПа были получены кристаллы аммиака в пространственной группе, отвечающей идеальной кубической плотнейшей упаковке: $Fm\bar{3}m$, $Z=4$ (позиции молекул ротационно разупорядочены).

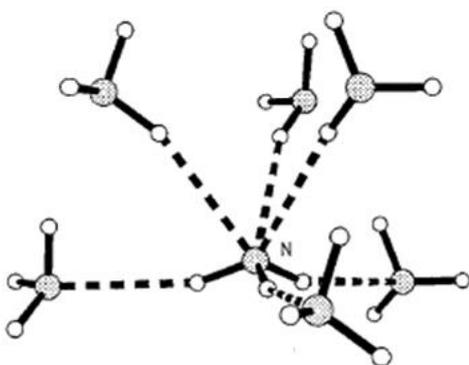


Рис. 17. Расположение в кристалле молекул аммиака: вокруг центральной молекулы находятся 6 соседей, связанных с ней водородными связями. Рисунок взят из статьи: R. Boese, N. Niederpru1m, D. Blaser *et al.* //*J. Phys. Chem.* В 1997, 101, 5794-5799

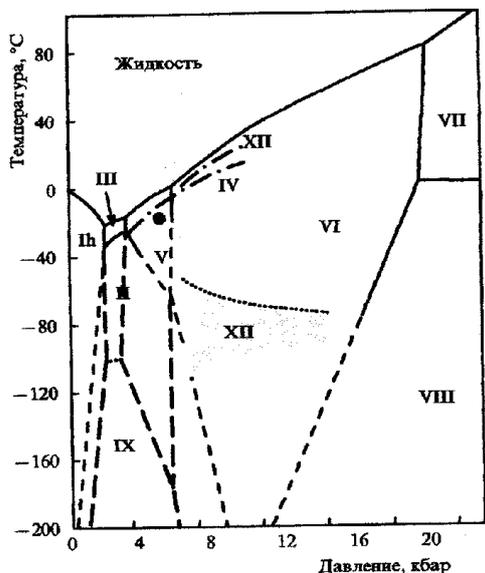


Рис. 18.
Низкотемпературная
часть фазовой
диаграммы воды.
(Е.А.Желиговская,
Г.Г.Маленков, Успехи
химии, 2006, т.75, №1,
с.64)

Для **кристаллического льда** известно несколько полиморфных модификаций (рис. 18). Все полиморфные модификации, за исключением некоторых фаз высокого давления, являются молекулярными (островными) структурами. При нормальных условиях внутримолекулярное расстояние O–H составляет 0.96 Å, а угол H–O–H равен 109.4°. Каждая молекула H₂O в кристалле образует водородные связи с четырьмя соседями, при этом атомы кислорода соседних молекул размещены по вершинам правильного тетраэдра (рис. 19, а). Расстояние O···O между атомами кислорода, принадлежащим разным молекулам, составляет 2.76 Å, что соответствует водородной связи средней силы (20 – 30 кДж/моль). Кристаллы льда при нормальных условиях являются протоннеупорядоченными. Это означает, что в кристаллах только атомы кислорода занимают определенные кристаллографические положения, а между двумя атомами кислорода существуют две возможные позиции для нахождения атомов водорода: с вероятностью 50% атом водорода может находиться на расстоянии порядка 1 Å вблизи каждого атома кислорода.

Благодаря трехмерной системе водородных связей угольковые молекулы воды укладываются в кристалле по мотивам, сходным с гомодесмическими структурами с тетраэдрической координацией атомов. Обычный **гексагональный лед I_h** относится к структурному типу β-тридимита, кристаллизуется в пространственной группе R6₃/mmc, a = 4.50 Å, c = 7.34 Å, Z = 4. Положения атомов кислорода в структуре льда I_h такие же, как и атомов углерода в структуре гексагонального алмаза – **лонсдейлита** (рис. 19, б). При охлаждении паров воды были получены кристаллы метастабильного **кубического льда I_c** (структурный тип β-кристобалита),

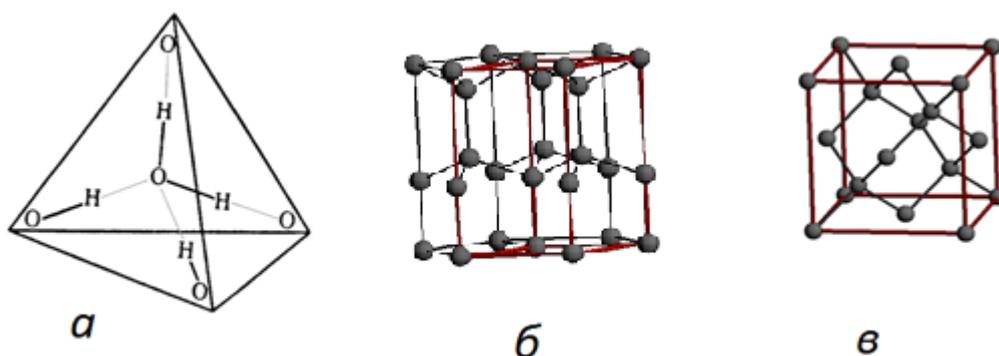


Рис. 19. Окружение молекул воды в кристаллах льда при обычных условиях:

- а) вокруг каждой молекулы воды атомы кислорода соседних молекул располагаются по вершинам правильного тетраэдра;**
б) фрагмент сетки водородных связей в структуре гексагонального льда (показаны только атомы кислорода); в) расположение атомов кислорода в структуре кубического льда.

пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a = 6.37 \text{ \AA}$, $Z = 8$. Атомы кислорода располагаются в кристаллах льда I_c по мотиву, сходному с расположением атомов углерода в структуре алмаза (рис. 19, в). Плотность кристаллов гексагонального и кубического льдов одинакова и составляет 0.92 г/см^3 .

Одна из модификаций льда высокого давления (**лед X**) относится к структурному типу куприта (см. раздел 1.5), в ней связи $O-H-O$ выравнены, атом водорода находится на середине связей $O-O$. **Лед VII** является протоннеупорядоченной фазой льда X, на линии связи $O-O$ есть два максимума, отвечающие положениям атомов водорода, занятые с вероятностью 50%.

2.2. Кристаллическая структура SiS_2

Кристаллическая структура SiS_2 изоструктурна кристаллической структуре хлорида бериллия $BeCl_2$. (см. раздел 1.3). Пространственная группа $Ibam$. В ортогональной ячейке объемные цепочки SiS_2 проходят параллельно друг другу (см. рис. 7). Атом Si в SiS_2 находится в тетраэдрической координации. Тетраэдры SiS_4 объединяются через общие ребра в объемные цепи (см. рис.5, а).

2.3. Кристаллическая структура слоистой модификации BN

Одна из кристаллических модификаций нитрида бора **BN** является слоистой (пространственная группа $P6_3/mmc$, $Z = 2$). Плоские слои представляют собой систему сопряженных шестичленных циклов, в которых позиции атомов бора и азота чередуются (графитоподобная сетка). Координационное окружение атомов является треугольным. По своим физическим свойствам **BN** является смазочным материалом, как и графит. В отличие от структуры графита, слои в кристаллической структуре **BN** располагаются без смещения, атомы находятся друг под другом, при этом находящиеся друг под другом атомы оказываются разного сорта (рис.20).

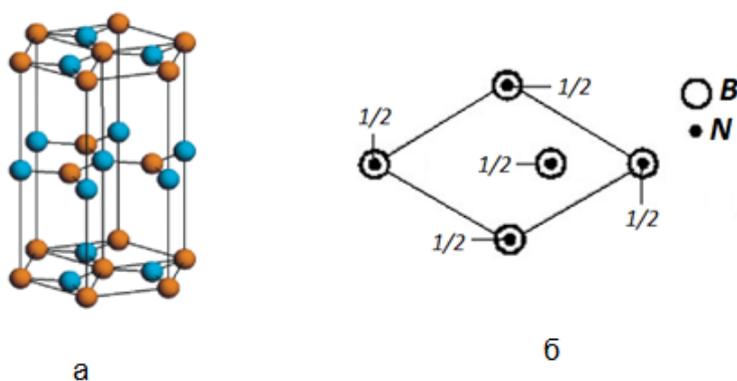


Рис. 20. Кристаллическая структура слоистой модификации **BN**:
а) фрагмент структуры;
б) проекция элементарной ячейки.

2.4. Гомодесмические структуры (кубический **BN** и кристаллические модификации **SiO₂**)

Кубическая модификация нитрида бора **BN** является гомодесмической и относится к структурному типу сфалерита. Этот структурный тип можно представить как структуру алмаза (см. рис. 19, в) с чередованием атомов. Свойства нитрида бора подобны алмазу, он является абразивным материалом.

Особенностью кристаллических модификаций кремнезема **SiO₂** при нормальном давлении является тетраэдрическое окружение атомов кремния атомами кислорода. Кремнекислородные тетраэдры, сочленяясь общими вершинами, образуют трехмерную сетку связей. Низкотемпературная модификация кварца (**α -кварц**) кристаллизуется в пространственной группе

$P3_12$ (или $P3_21$) при температуре ниже $573\text{ }^{\circ}\text{C}$. В температурном интервале $573 - 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит переход в высокотемпературную модификацию кварца (**β -кварц**) гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_222$ (или $P6_42$).

Другие высокотемпературные модификации кремнезема: **β -кристобалит** (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, температурный интервал $1470 - 1720\text{ }^{\circ}\text{C}$) и **β -тридимит** (пространственная группа $P6_3/mmc$, температурный интервал $870 - 1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) (рис. 21, *a* и *б*). В этих модификациях расположение атомов кремния подобно расположению атомов углерода в алмазе и лонсдейлите, а атомы кислорода находятся между атомами кремния. Таким образом, β -кристобалит и β -тридимит являются структурными аналогами льда кубического и гексагонального (см. рис. 19). Вследствие теплового движения атомов при высоких температурах положения атомов кислорода в элементарной ячейке β -кристобалита и β -тридимита усредняются, и связь Si-O-Si по результатам эксперимента эффективно выглядит линейной. При понижении температуры происходит переход в низкотемпературные формы α -кристобалит и α -тридимит, в которых положения атомов кислорода фиксированы и связь Si-O-Si является нелинейной.

В условиях повышенного давления (35 кбар) была получена моноклинная модификация кремнезема – **коэзит**, пространственная группа $C2/c$ (рис.21, *в*). При повышении давления до 165 кбар получена модификация кремнезема, относящаяся к структурному типу рутила (рис. 22, *г*): **стишовит**, пространственная группа $P4_2/mnm$. Структура необычна тем, что атом кремния находится в октаэдрической координации, в отличие от других модификаций кремнезема.

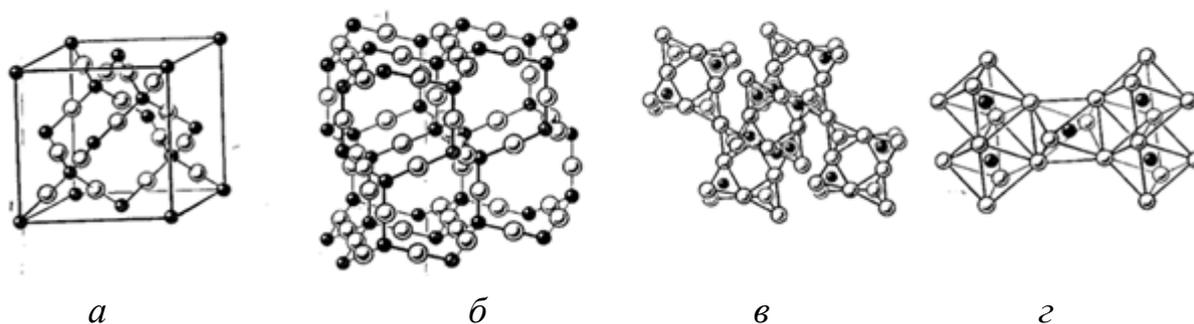


Рис. 21. Структурные фрагменты полиморфных модификаций кремнезема: а) β -кристобалит; б) β -тридимит; в) коэзит; г) стишовит. Атомы кремния показаны черным цветом.

3. Кристаллы бинарных соединений *металл–неметалл* с ковалентным связыванием *неметалл – неметалл*

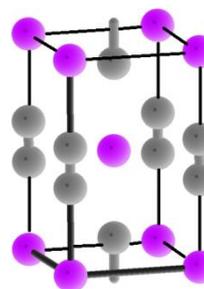
Если бинарные соединения образованы элементом–неметаллом и активным металлом (щелочными, щелочно-земельными, лантаноидами), способным легко отдавать электроны, то в кристаллы в этом случае близки по природе к ионным. Атомы металла отдают электроны атомам неметаллов, а атомы неметаллов, принимая электроны, изменяют электронную конфигурацию и становятся изоэлектронны элементам–неметаллам соседней группы. Если атомов неметалла много, то они образуют конечные или бесконечные группировки, похожие на те, которые образуют простые вещества–неметаллы. Рассмотрим эти структуры в зависимости от мотива, который образуют атомы неметаллов.

3.1. Островные мотивы из атомов неметалла в кристаллах FeS_2 и CaC_2

Самые простые анионные группировки из атомов неметалла в кристаллах бинарных соединений являются двухатомными (гантелеобразными), их упаковка происходит по мотивам, сходным со структурными типами гомоядерных двух атомных молекул (α - и β – азот, галогены).

Структурный тип **карбида кальция CaC_2** характерен для карбидов и пероксидов щелочно-земельных и редкоземельных металлов MC_2 , MO_2 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{U}, \text{Th}$); надпероксидов щелочных металлов MO_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и соответствующих производных халькогенов (NaS_2 , NaSe_2 , KS_2 , KSe_2). Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4/mmm$. Центры «гантелей» C_2 находятся в вершинах и в центре тетрагональной ячейки, атомы металла находятся на серединах ребер, расположенных вдоль оси c , и в середине грани XY ячейки (рис. 22). Чередование позиций катиона и анионной группировки сходно с размещением атомов в структурном типе NaCl , однако параллельное расположение гантелеобразных фрагментов приводит к сохранению только одной оси четвертого порядка. Атомы неметалла образуют вокруг атома металла координационный полиэдр «тетрагональная призма с двумя «шапками» над основаниями», координационное число 10.

Рис. 22. Вид элементарной ячейки CaC_2 .



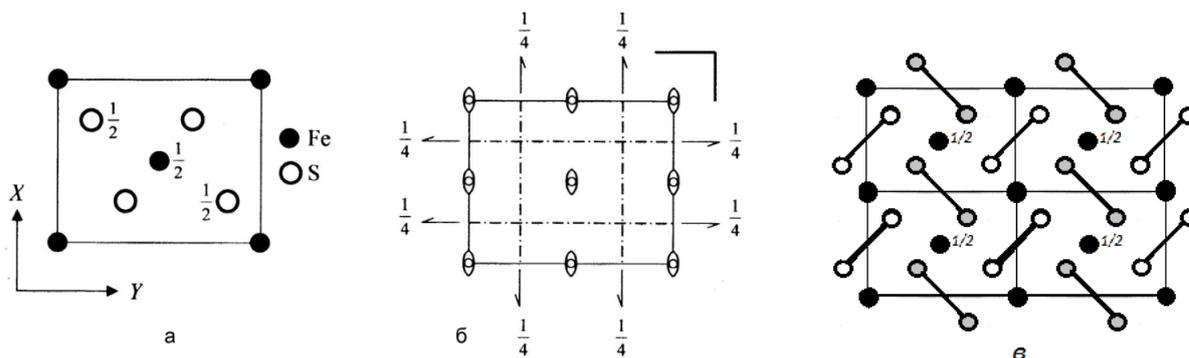


Рис. 23. Кристаллическая структура марказита FeS_2 : а) проекция элементарной ячейки; б) расположение элементов симметрии в пространственной группе $Pnmm$; в) показано расположение гантелеобразных фрагментов S_2 : параллельно расположенные группы образуют слои на высоте 0 и $\frac{1}{2}$ (показаны серым и белым цветом соответственно) с разным наклоном по отношению к плоскости слоя.

Марказит FeS_2 кристаллизуется в ортогональной сингонии, пространственная группа $Pnmm$, $Z = 4$ (рис.23). Атом железа окружен атомами серы по вершинам искаженного октаэдра. На проекции элементарной ячейки марказита заметно сходство со структурным типом рутила TiO_2 (тетрагональная структура, пространственная группа $P4_2/mnm$), однако ковалентные связи между атомами серы делают эти структуры непохожими. Расположение гантелей S_2 напоминает структурный тип галогенов: молекулы располагаются параллельно друг другу, образуя слой, в котором молекулы расположены наклонно по отношению к плоскости слоя, от слоя к слою наклон молекул чередуется (см. рис. 3).

В структурном типе **пирита FeS_2** расположение гантелеобразных фрагментов подобно положению молекул азота в структуре α -азота (рис. 24): в вершинах ячейки и на серединах всех граней. Пространственная группа $Pa\bar{3}$, $Z = 4$. Атом железа находится в октаэдрическом окружении, которое образуют атомы серы, принадлежащие разным «гантелям». Мотив расположения атомов железа и группировок из атомов серы напоминает NaCl : катионы и анионы чередуются через $\frac{1}{2}$ координатной трансляции.

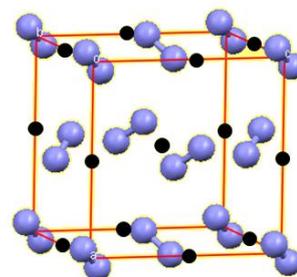


Рис.24. Вид элементарной ячейки пирита FeS_2

3.2. Цепочечные структуры

LiAs и NaSb

В кристаллах **LiAs**, **NaSb**, **KSb** реализуется цепочечный мотив из атомов мышьяка и сурьмы. Принимая электроны от щелочного металла, As^- и Sb^- становятся изоэлектронны селену и теллуру, для которых в кристаллах характерно образование бесконечных цепей. Вероятно, из-за того, что между цепочками находятся атомы щелочного металла, строение цепей $(\text{As}^-)_\infty$ и $(\text{Sb}^-)_\infty$ отличается от цепей $(\text{Se})_\infty$ и $(\text{Te})_\infty$: проекция цепочки атомов на плоскость, перпендикулярную оси цепочки, является четырехугольной (рис.25).

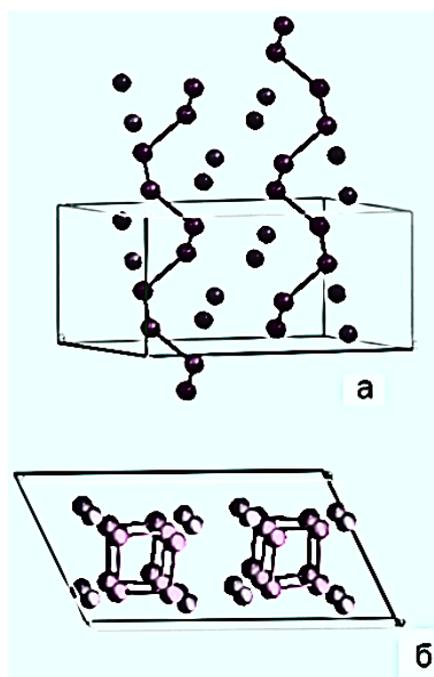


Рис.25. Цепочечная структура LiAs: *а)* вид ячейки вдоль оси цепочек; *б)* проекция ячейки перпендикулярно оси цепочек.

3.3. Структурные типы MgB_2 и CaSi_2 .

В кристаллах **силицидов** щелочно-земельных металлов состава **MSi**, **MSi₂** ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba) атомы кремния образуют гофрированные слои $(\text{Si}^-)_\infty$, подобные слоям в структуре серого мышьяка $(\text{As})_\infty$ (рис. 26, *а*). Атом металла находится между слоями в октаэдрической координации, которую создают три атома кремния верхнего слоя и три атома нижнего слоя (рис. 26, *б* и *в*).

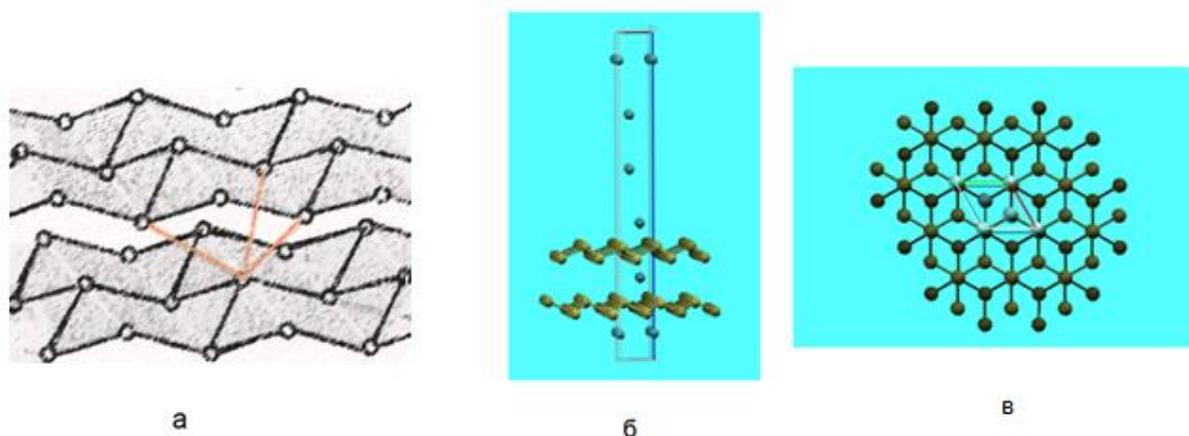


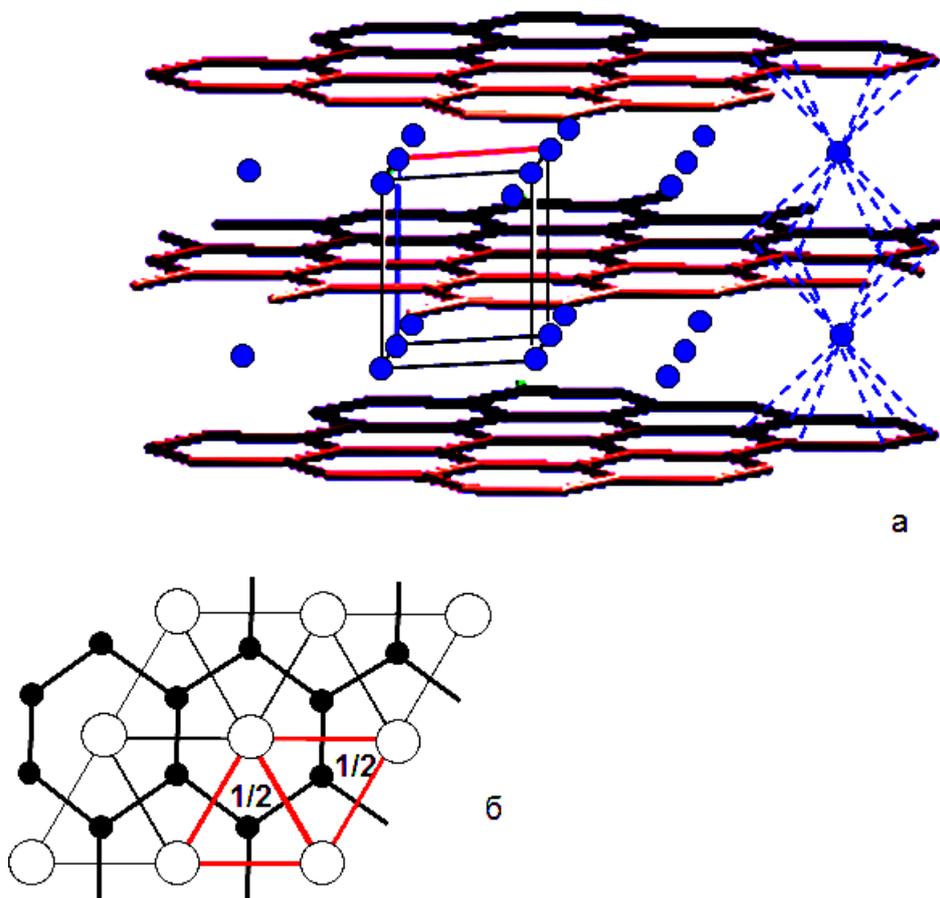
Рис. 26. Слоистая структура CaSi_2 : *а)* гофрированные слои в структуре серого мышьяка; *б)* вид на ячейку перпендикулярно плоскости слоев (показаны не все слои); *в)* вид слоя в проекции.

Другой представитель слоистых бинарных соединений – **борид магния MgB_2** . Атом бора, принимая электроны от атома магния, становится изоэлектронен углероду и образует в кристалле графитоподобные слои. Слои друг над другом располагаются без смещения, атом магния находится между слоями над и под серединой шестичленного цикла из атомов бора (рис. 27, *a*). Координационный полиэдр металла – гексагональная призма, координационное число равно 12. Соединение является высокотемпературным сверхпроводником, температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет 30 К.

Положение атомов в элементарной ячейке этого структурного типа можно описать альтернативным способом: атомы металла образуют простую гексагональную кладку, в которой атомы бора занимают позиции всех тригонально-призматических пустот (рис. 27, *б*).

В данном структурном типе кристаллизуются бориды Mg, Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, V, Fe и редкоземельных элементов. (Этот структурный тип также называют структурным типом **борида алюминия AlB_2**).

Рис. 27. Кристаллическая структура MgB_2 : *a*) атомы металла находятся между графитоподобными слоями из атомов бора. Выделена элементарная ячейка и координационный полиэдр атома металла; *б*) вид на структуру сверху.



3.4. Каркасные бориды металлов

Каркасные структуры из атомов неметалла образуются в бинарных соединениях бора с металлами. В соединениях с лантаноидами и щелочноземельными металлами (структурный тип CaB_6 или LaB_6) атомы бора образуют октаэдрические группировки B_6 , которые связаны в кристалле в 3D-каркас (рис. 28). Расстояние между атомами бора в каркасе 1.78 \AA .

Эту структуры можно рассматривать по аналогии с хлоридом цезия CsCl через заполнение пустот катионами в простой кубической кладке, образованной октаэдрами из атомов бора B_6 . Но, в отличие от ионных структур, октаэдрические группировки B_6 не изолированы, между ними существуют ковалентные связи. По сравнению с каркасной структурой ReO_3 общие вершины у октаэдров отсутствуют. Каждая вершина октаэдра ковалентными связями B-B связывается с соседними.

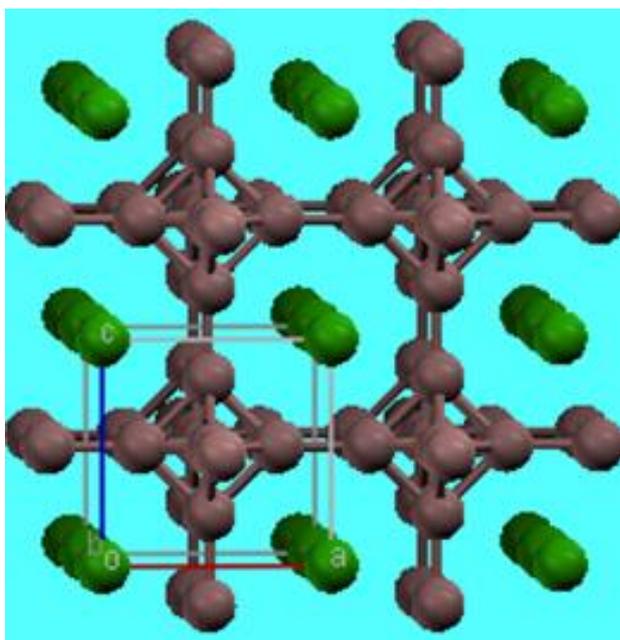


Рис. 28. Кристаллическая структура LaB_6 . Выделена элементарная ячейка.

С более крупными катионами, например, в структуре UB_{12} , образуется каркас благодаря связям B-B между кубооктаэдрическими группировками B_{12} . Эту структуру можно рассматривать, по аналогии с хлоридом натрия NaCl , через заполнение пустот катионами в кубической плотнейшей упаковке, образованной кубооктаэдрами из атомов бора. Как и для вышеописанной структуры, кубооктаэдры не изолированы, каждый атом бора участвует в образовании связей с соседними кубооктаэдрами. Атом металла находится внутри каркаса. Ближайшие атомы бора создают вокруг атома металла группировку, подобную «содалитовому фонарю» в структурах цеолитов.

• **Указатель кристаллических веществ**

-
- AlB₂, с. 28
- As, мотив с.27
- BeCl₂, с. 11-12, 22
- BN гексагональный, с. 23
- BN кубический, с. 23
- C алмаз, мотив с. 21, 23, 24
- C α–графит, мотив, с.23, 28
- C лонсдейлит, мотив с. 21, 24
- CaB₆, с. 29
- CaC₂, с. 25
- CaSi₂, с. 27
- CH₄, с. 17
- Cl₂ галогены, мотив с.8, 17, 20
- CO₂, с. 17
- CsCl мотив, с. 29
- CuCl₂, с. 13
- Cu₂O, с.14-16, 22
- FeS₂ марказит, с. 26
- FeS₂ пирит, с. 26
- H₂O лед I_c, с.21-22
- H₂O лед I_h, с.21-22
- H₂O лед VII, с.22
- H₂O лед X, с.22
- HBr, с. 19-20
- HCl, с. 18, 19
- HF, с. 18-19
- HgCl₂, с. 7-8
- HgS киноварь, с. 10
- KSb, с. 27
- LaB₆, с.29
- LiAs, с. 27
- MgB₂, с. 28
- α–N₂, мотив с. 17, 26
- NaCl мотив, с. 26, 29
- NaS₂,с.25
- NaSb, с. 27
- NbCl₄, с.12
- NH₃, с. 20
- OsO₄, с. 24
- PbO, с. 13-14, 15
- PdCl₂, с. 11-12
- ReO₃, с.16
- PtF₆, с. 9
- PtS, 14-16
- RuO₄, 9
- Se_∞ серый, мотив с.10, 27
- SiO₂ α-кварц, с. 23
- SiO₂ β-кварц, с. 24
- SF₆, с. 24
- SnCl₄, с.9
- SiO₂ кристабалит, с. 21, 24
- SiO₂ тридимит, с. 21,24
- SiO₂ коэсит, с. 24
- SiO₂ стишовит, с. 24
- SiS₂, с. 22
- Te_∞, мотив с. 27
- TiCl₄, 9,10
- TiO₂ рутил, мотив, с. 11, 24
- WF₆, с. 9
- ZrCl₄, с.9-10, 12