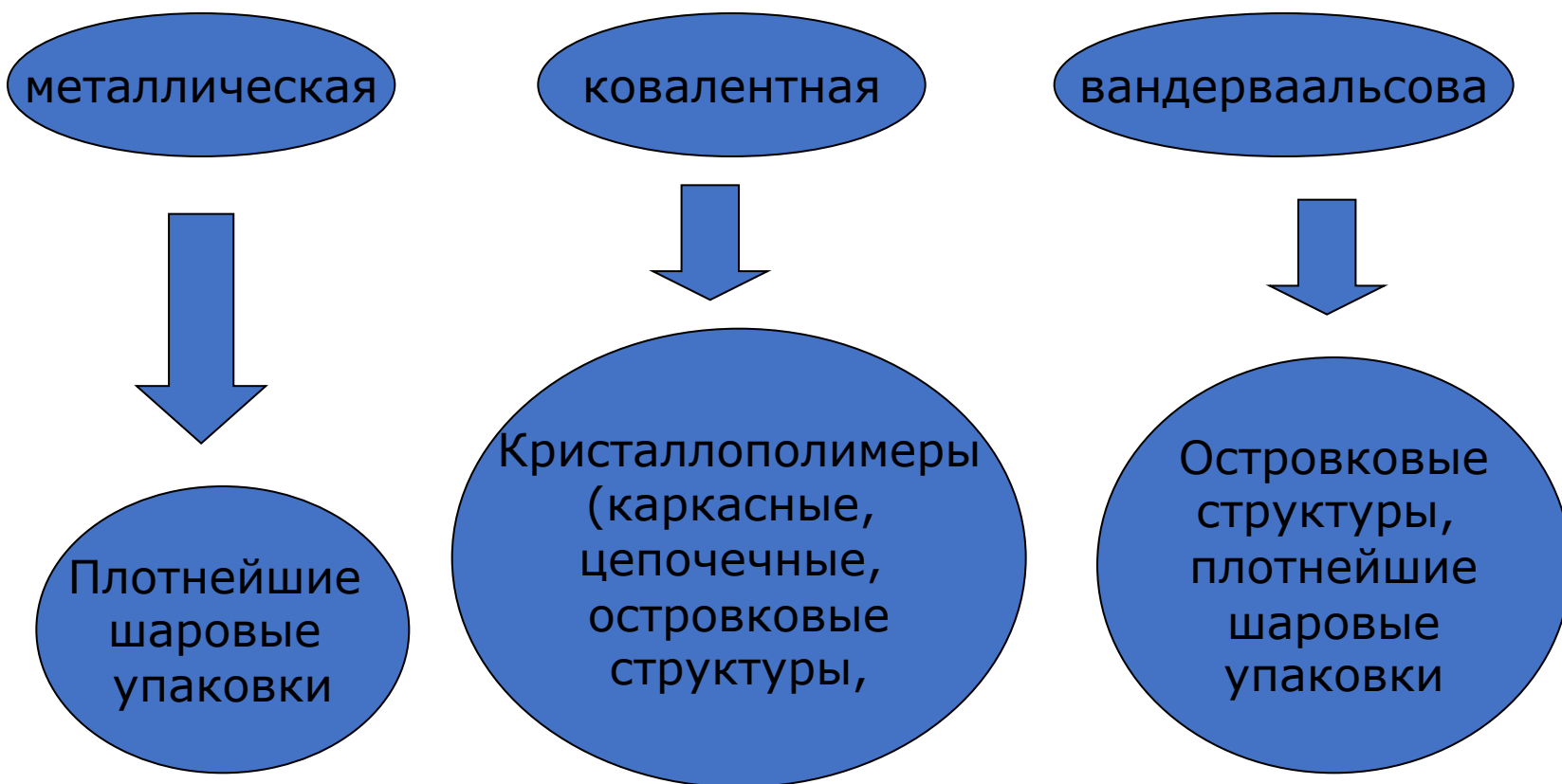


Лекция №3.

Тема: Кристаллохимия простых веществ и неорганических соединений

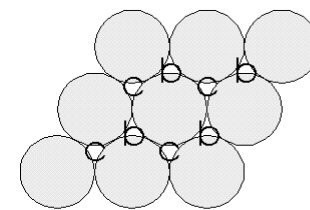
Взаимосвязь между типом химических связей в простых веществах и кристаллической структурой

Типы связей



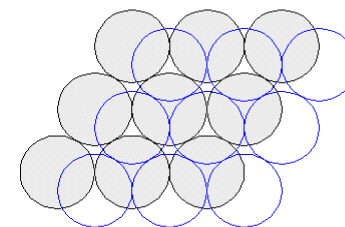
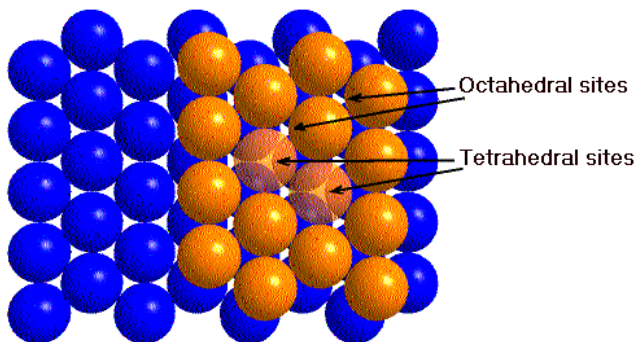
Типы кристаллических структур

Плотнейшие шаровые упаковки



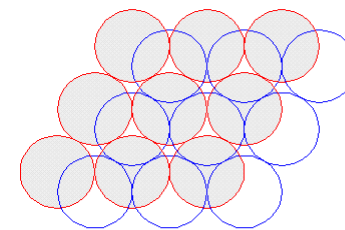
Close packed layer

Размеры пустот:
Октаэдрические 0.41
Тетраэдрические 0.22



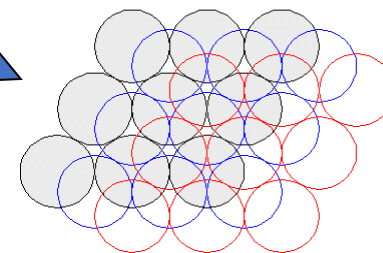
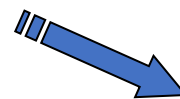
AB Stacking (2 layers)

Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



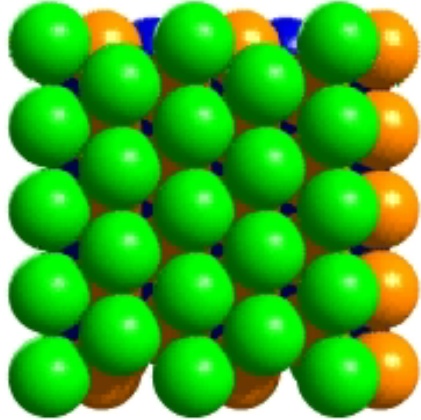
ABABAB Stacking (HCP)

Гранецентрированная кубическая упаковка (ГЦК)



ABCABC Stacking (CCP)

Структура кристаллов металлов



Структурный тип меди

Тип решетки: ГЦК

Пространственная группа:

$Fm\bar{3}m$

Координационное число: 12

Слои: ABCABC

Характерен для металлов:

Cu, Au, Ag, Ni, Co, Al, Ca, Rb

Структура кристаллов металлов

Структурный тип магния

Тип решетки: ГПУ

Пространственная группа:

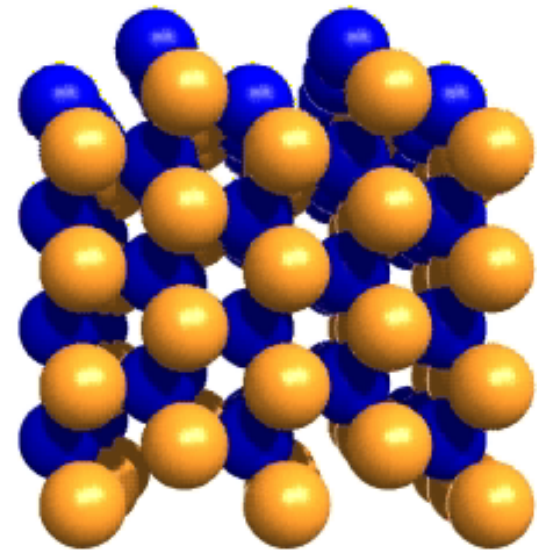
$P6_3/mmc$

Координационное число: 12

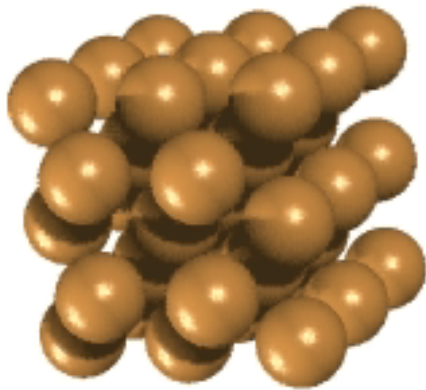
Слои: АВАВ

Характерен для металлов:

Mg, Cd, Be, Tl, Ti, Cr



Структура кристаллов металлов



Структурный тип вольфрама

Тип решетки: ОЦК

Пространственная группа:

$Im-3m$

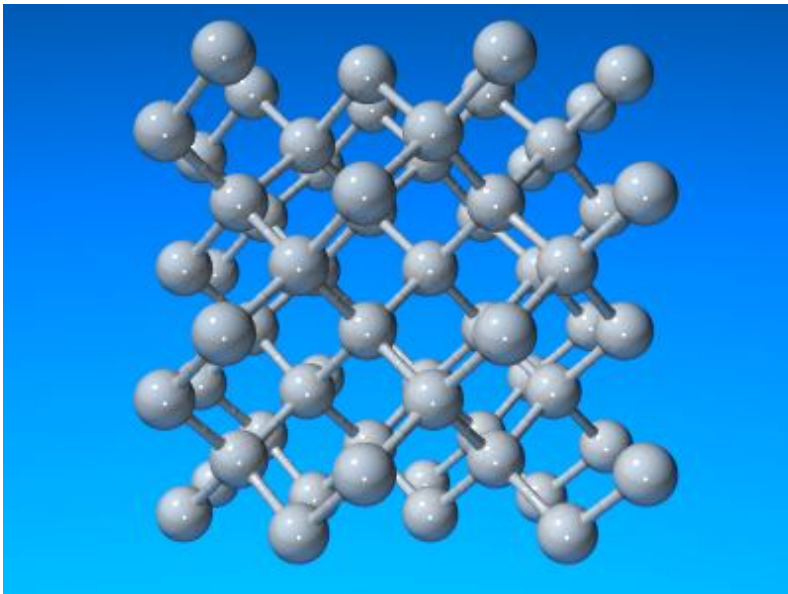
Координационное число: 8

Характерен для металлов:

Mg, Cd, Be, Tl, Ti, Cr

Упаковка не является плотнейшей шаровой упаковкой

Кристаллическая структура неметаллов с ковалентными связями



Структурный тип алмаза

Тип решетки: ГЦК

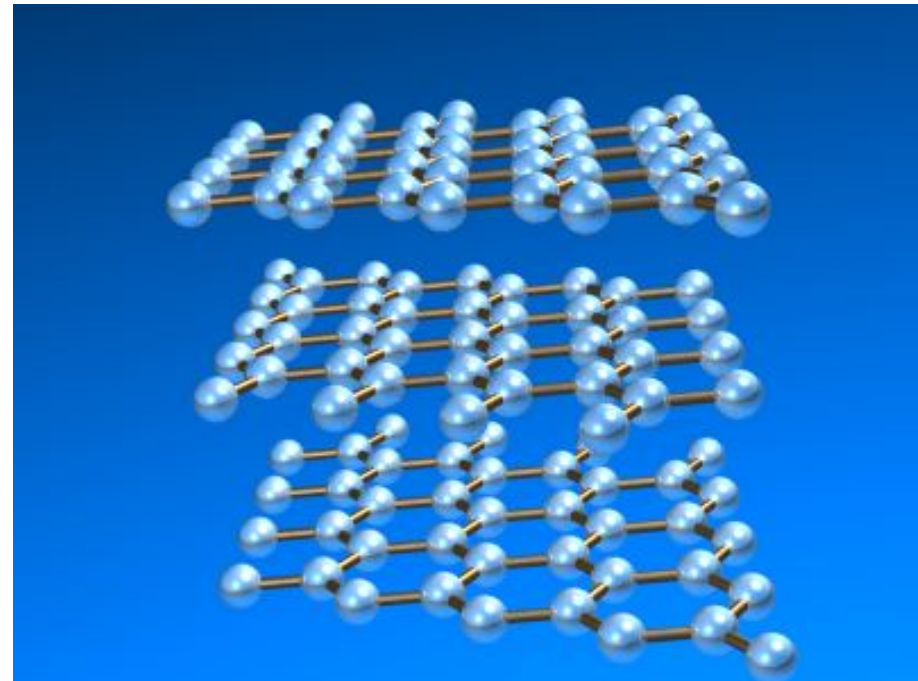
Пространственная группа: $Fd\bar{3}m$

Характерен для: **C, Si, Sn, Ge**

Структурный тип графита

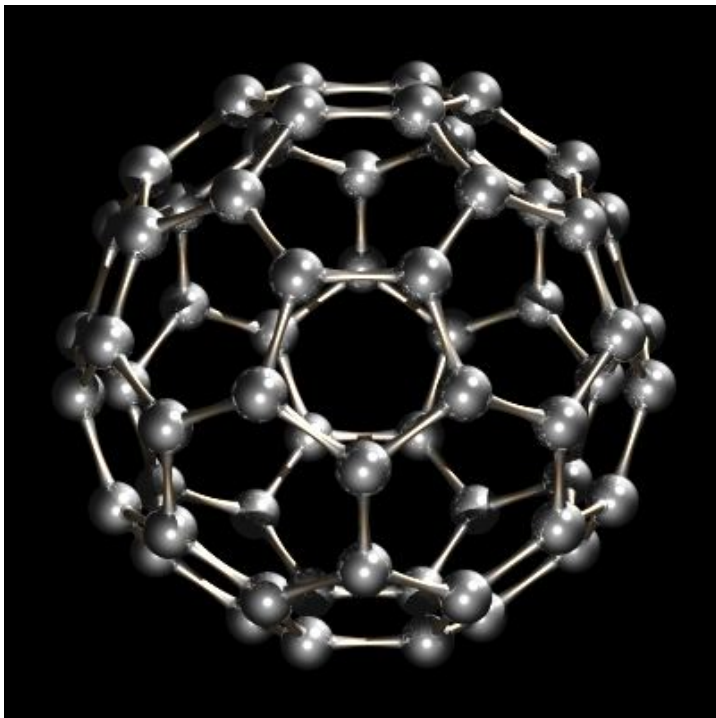
Тип решетки: ГПУ

Пространственная группа: $R\bar{6}_3/mmc$

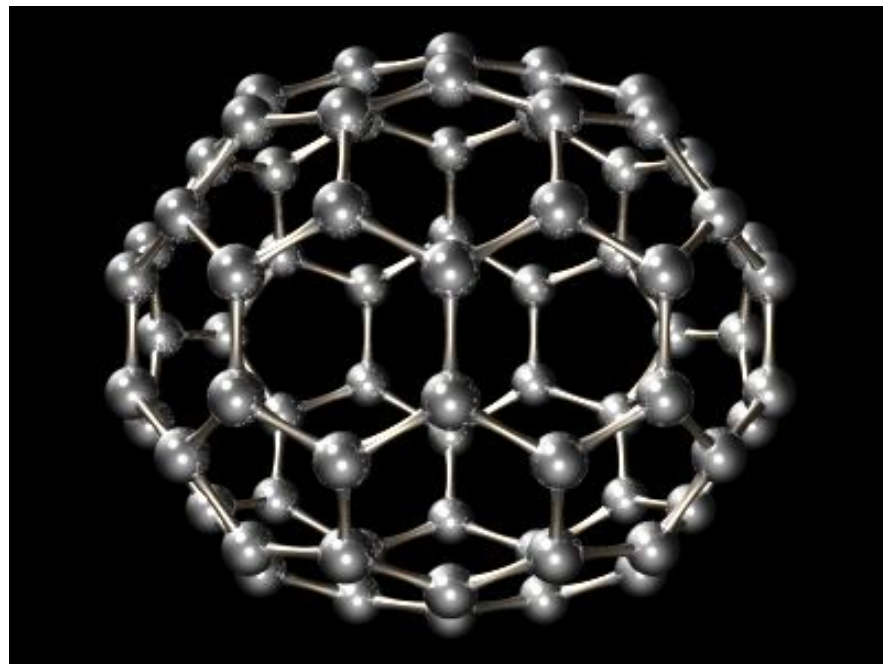


Кристаллическая структура неметаллов с ковалентными связями

Структурный тип фуллерена



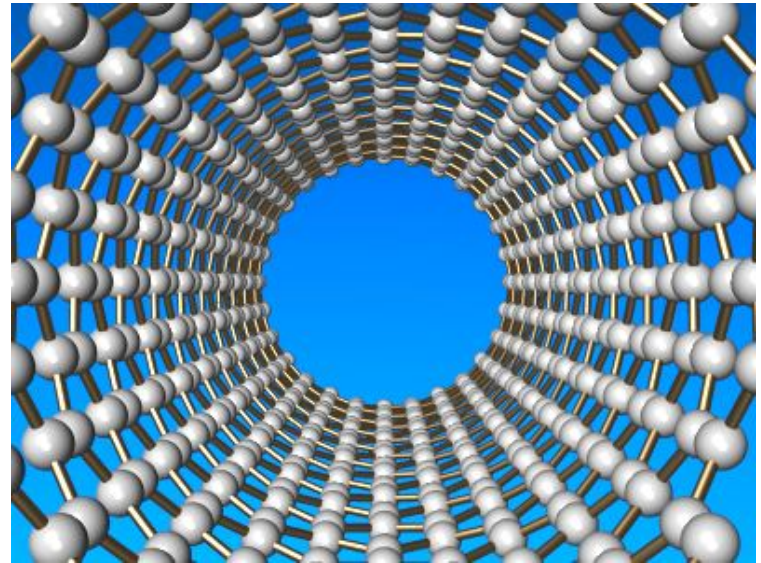
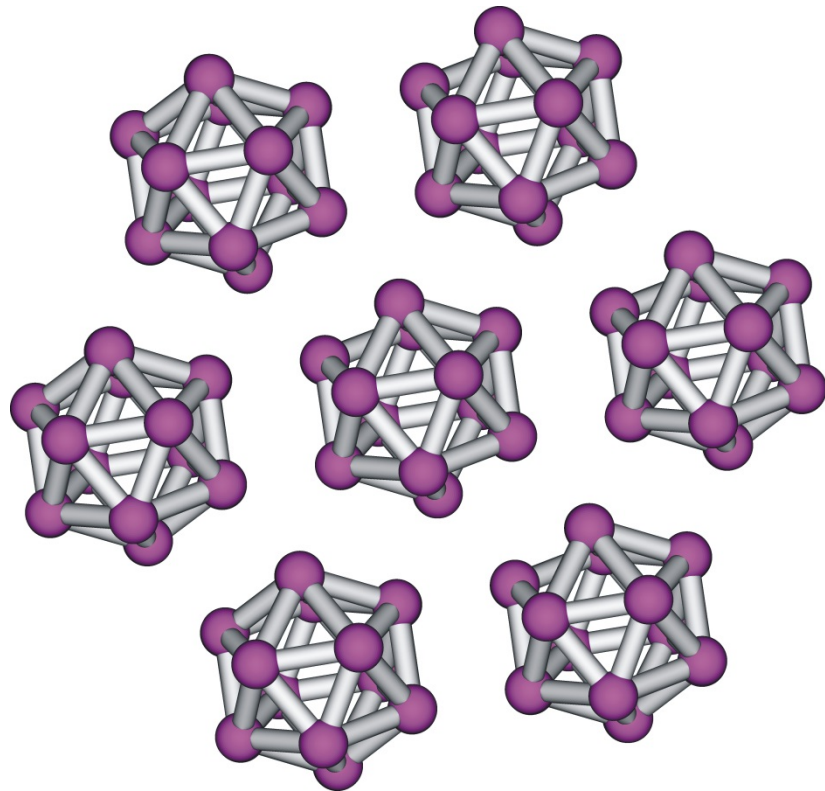
Фуллерен C60



Фуллерен C70

Кристаллическая структура неметаллов с ковалентными связями

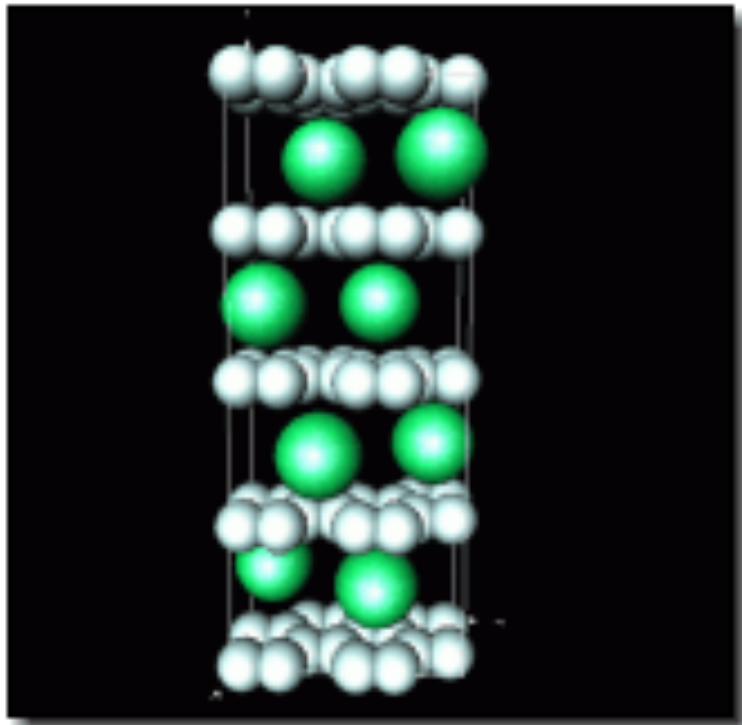
Кристаллическая структура бора



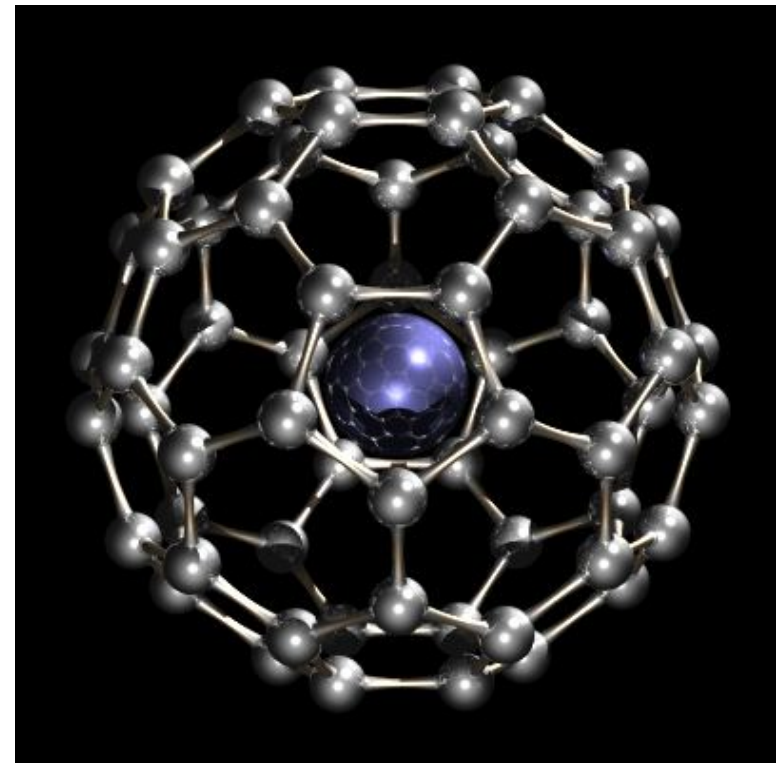
Строение углеродных нанотрубок

Структура интеркалятов

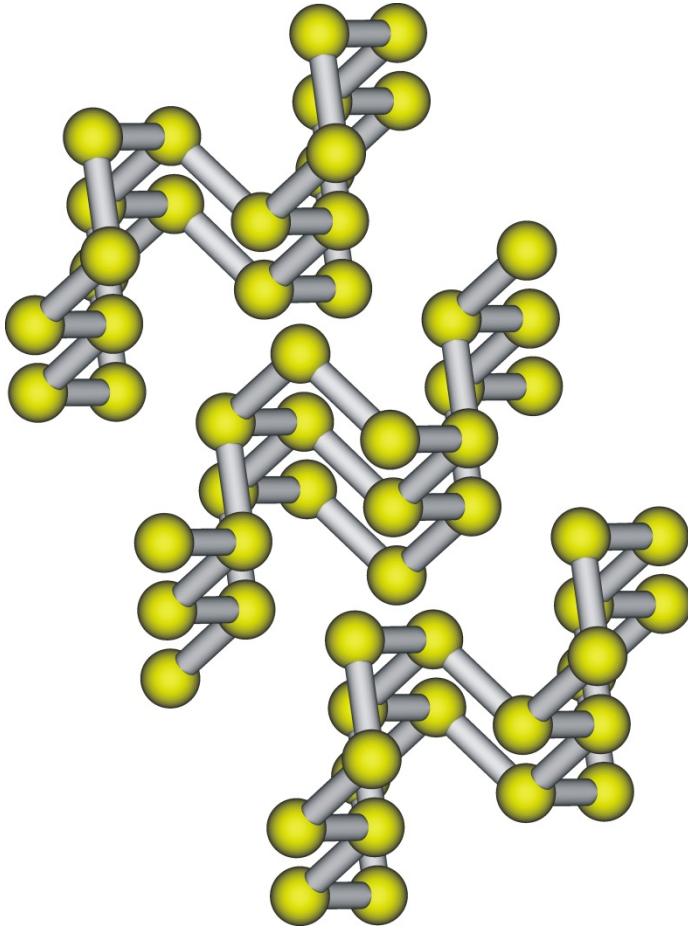
Интеркалят графита KC_8



Интеркалят фуллерена KC_{60}



Слоистые структуры



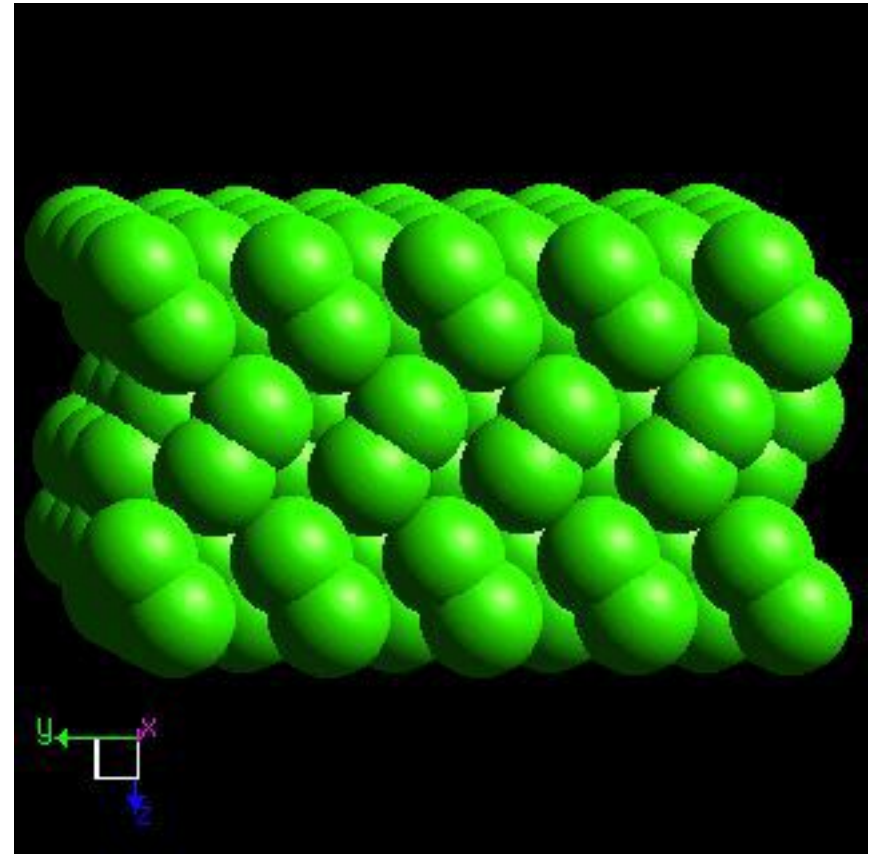
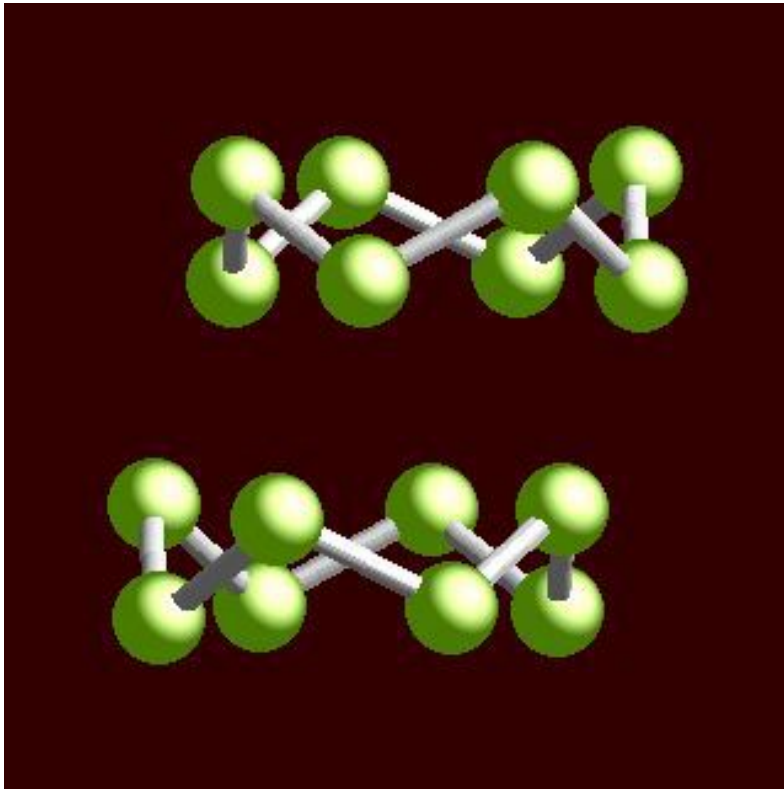
Гофрированные слои

Характерны для черного фосфора,
As, Sb, Bi

$KЧ=3$

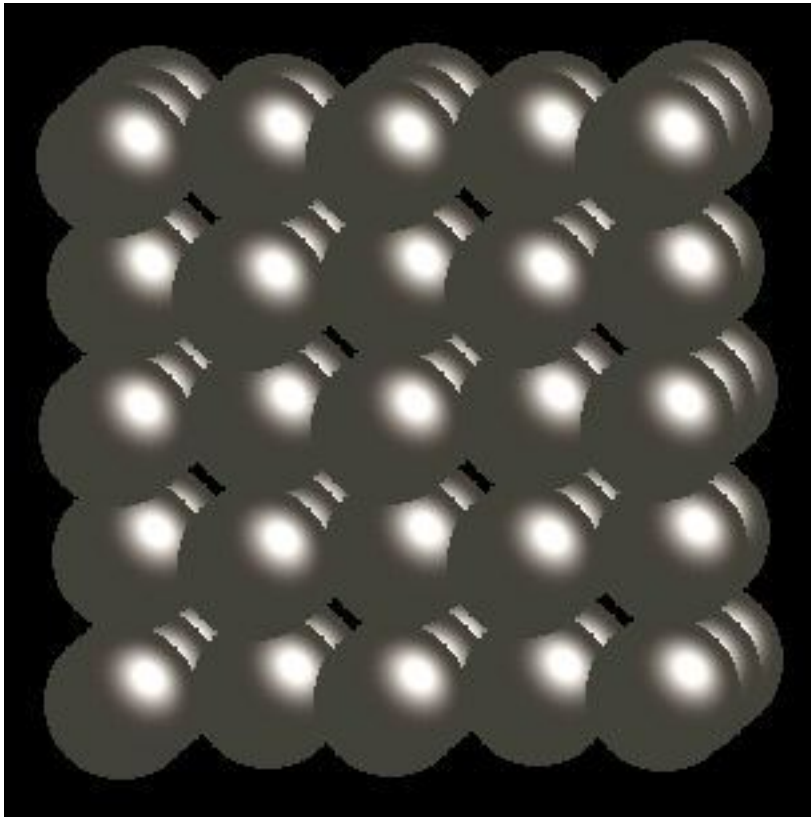
Молекулярные кристаллы

Циклические структуры
Характерны для S, Se, Te



Кристаллическая структура галогенов

Неметаллические шаровые упаковки



Кристаллическая структура
Гелия.

Тип решетки: ГЦК

Пространственная группа:
Fm $\bar{3}$ m

Координационное число: 12

Слои: ABCABC

Бинарные соединения

Типы химических связей в бинарных соединениях:

- Металлическая;
- Ионная;
- Ионно-ковалентная;
- Ковалентная.



- Разница в электроотрицательности атомов;
- относительные размеры атомов;
- содержание анионообразователя

Соединение	Ni_3Si	Ni_3Si_2	NiSi_2
Тип связи	Металл.	Ионный	Ковалентный
КЧ	12	8	4

Изоэлектронные ряды

	$A^{III}B^V$	$A^{II}B^{VI}$	$A^I B^{VII}$
C	BN	BeO	LiF
Si	AlP	MgS	NaCl

Типы химических связей

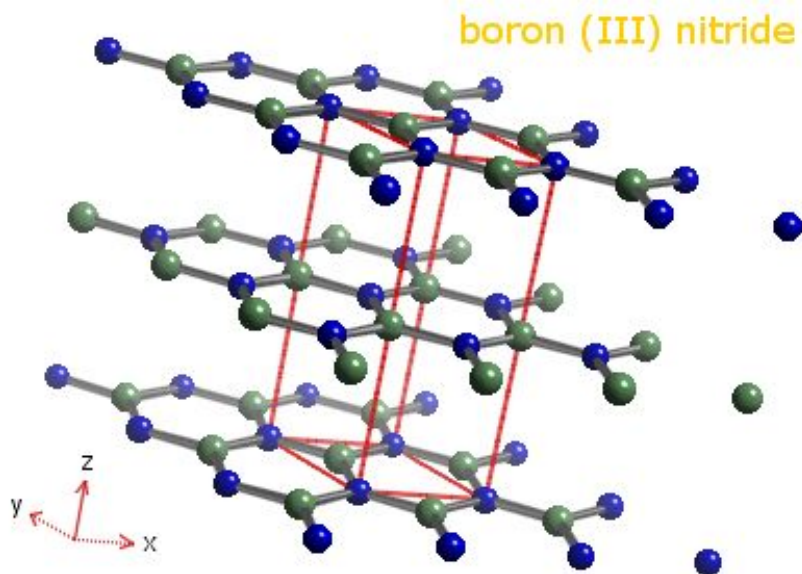
Ковалентная

ионно-ковалентная ионная

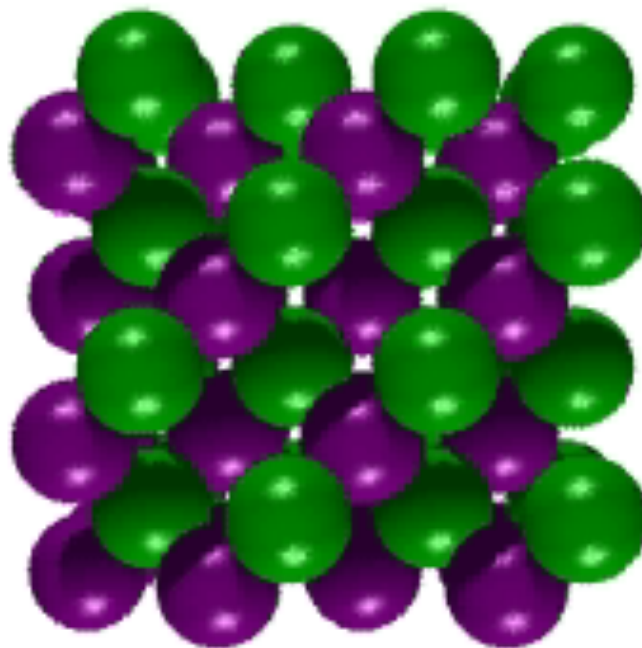
Преимущественно ковалентные бинарные соединения

Кристаллическая структура нитрида бора

Гексагональная модификация

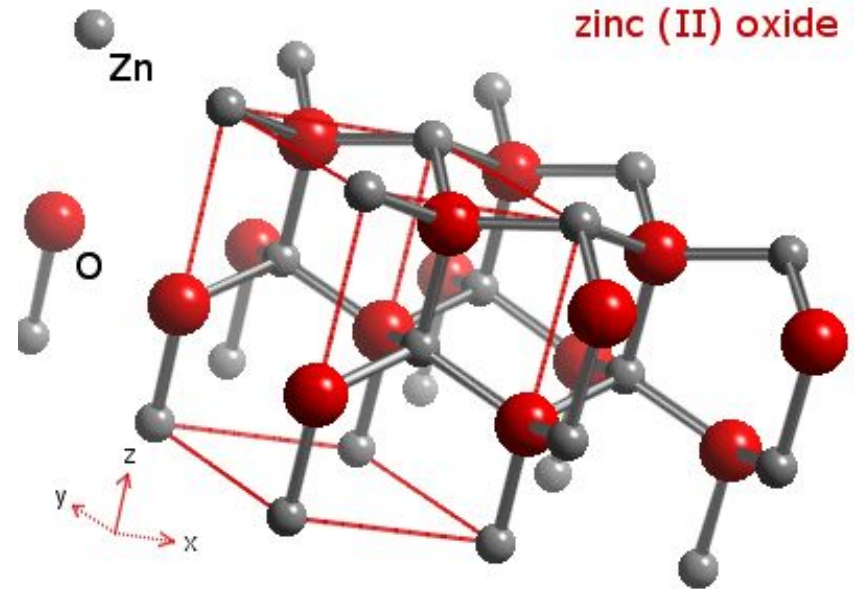
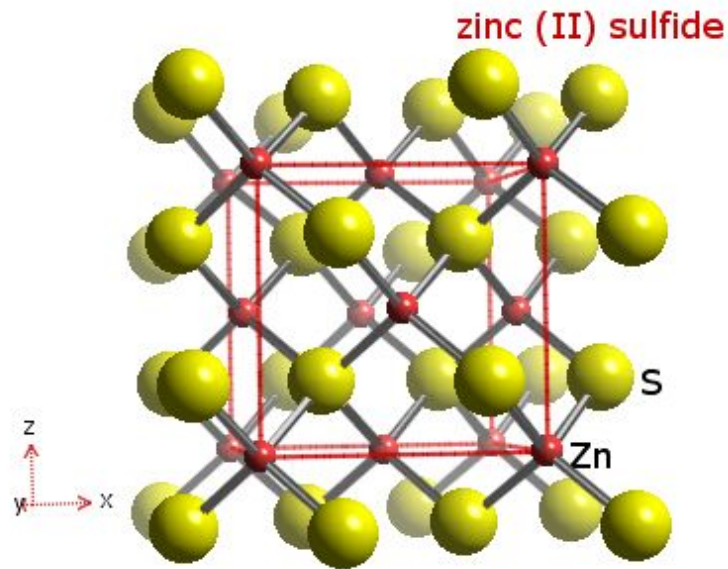


Кубическая модификация



Структура ионно-ковалентных кристаллов

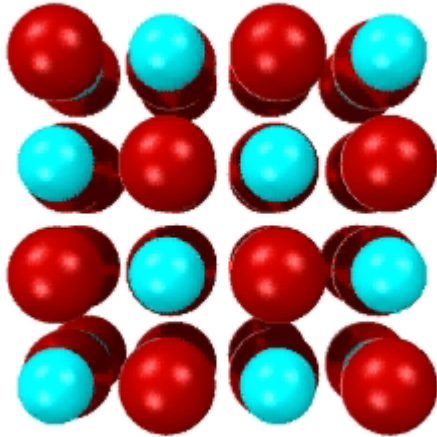
Структурный тип сфалерита
Пространственная группа
F-43m



Структурный тип вюрцита
Пространственная группа
P6₃mc

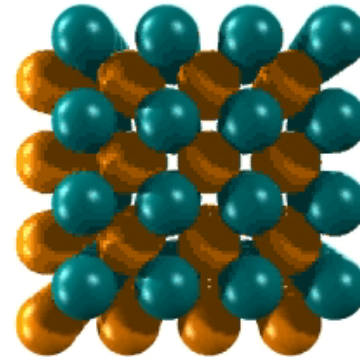
Характерны для ZnS, ZnO, CdS, CdSe, GaAs, InSb, AlP (A^{II}B^{VI}, A^{III}B^V)

Ионные кристаллы



Структура NaCl
Пр. группа: $Fm\bar{3}m$

Кристаллическая структура CsCl

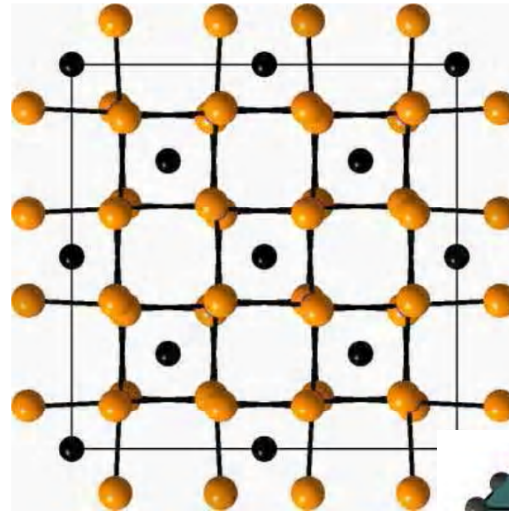


Тройные соединения

- Шпинели MnAl_2O_4 , NiV_2O_4
- Перовскиты CaTiO_3 , CaZrO_3
- Силикаты Mg_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
- Сульфаты K_2SO_4
- Нитраты

Структурный тип шпинели

- Общая формула $X^{2+}Y_2^{3+}O_4$
- $X = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$
- $Y = Al^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$
- ГЦК решетка, пр. группа $Fd-3m$

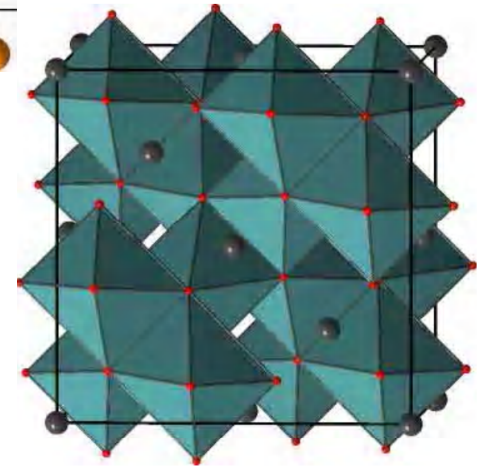


Структура
 $MgAl_2O_4$

Содержимое элементарной ячейки:

8 катионов X в тетраэдрических пустотах

16 катионов Y в октаэдрических пустотах



Обращенные шпинели

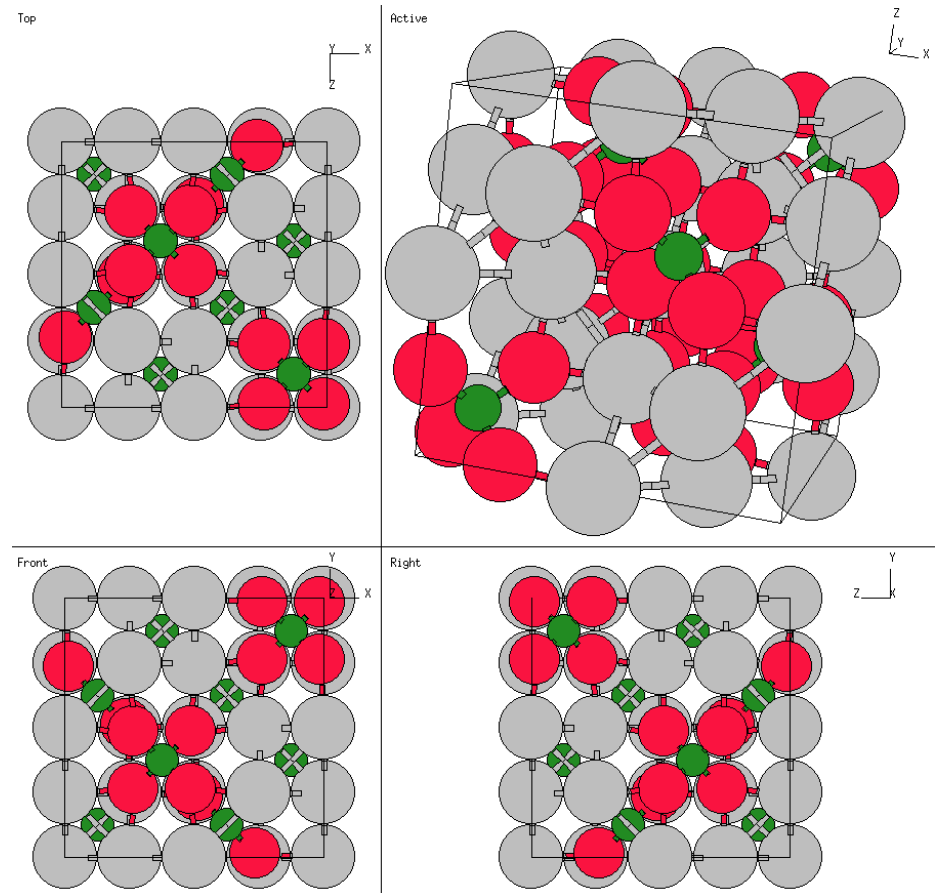
- Общая формула $X^{2+}Y_2^{3+}O_4$
- Примеры: $MgFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$,

Содержимое элементарной ячейки:

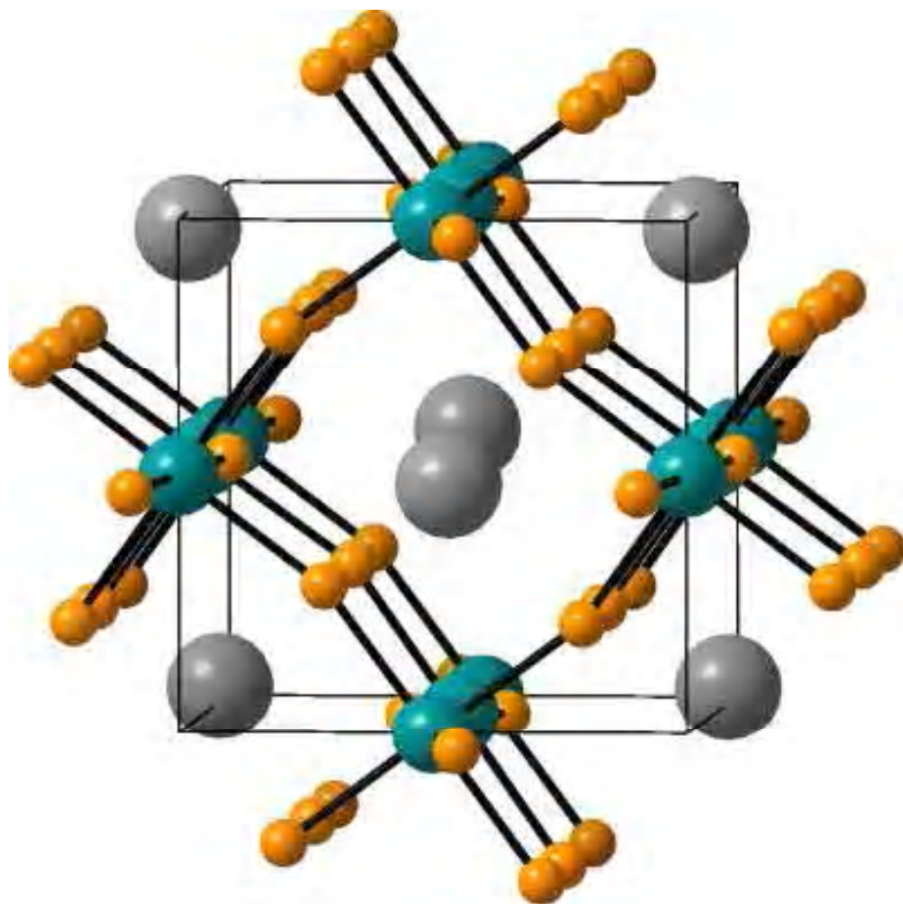
8 катионов X в октаэдрических пустотах

8 катионов Y в октаэдрических пустотах

8 катионов Y в тетраэдрических пустотах



Структурный тип перовскита



Общая формула: ABX_3
Примеры: $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaZrO_3$
Пр. группа: $Pm\bar{3}m$

Координационные числа:

Ti: 6

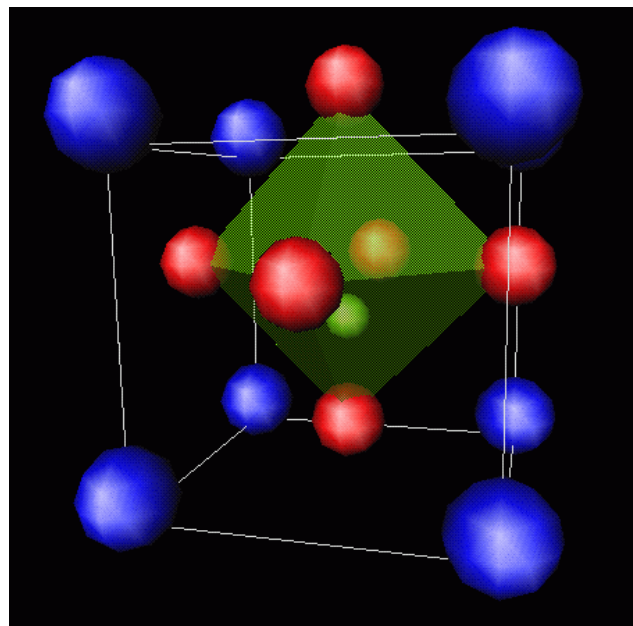
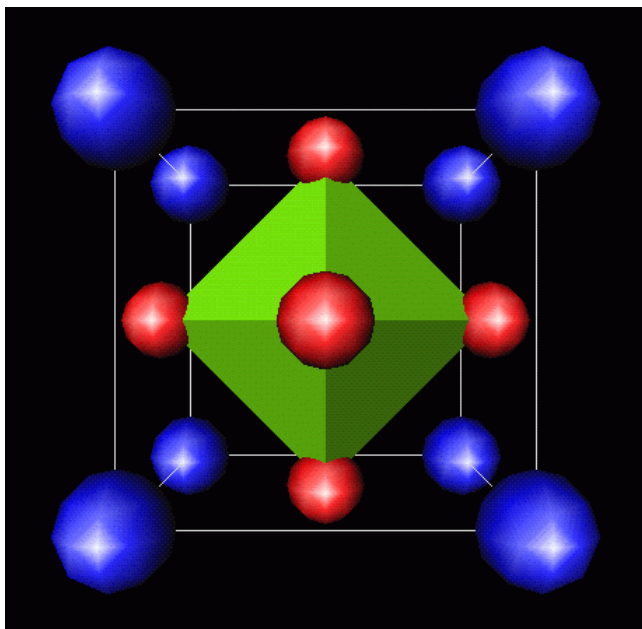
Ca: 12

O (по титану) : 2

O (по кальцию): 4

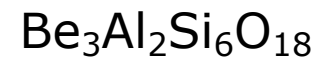
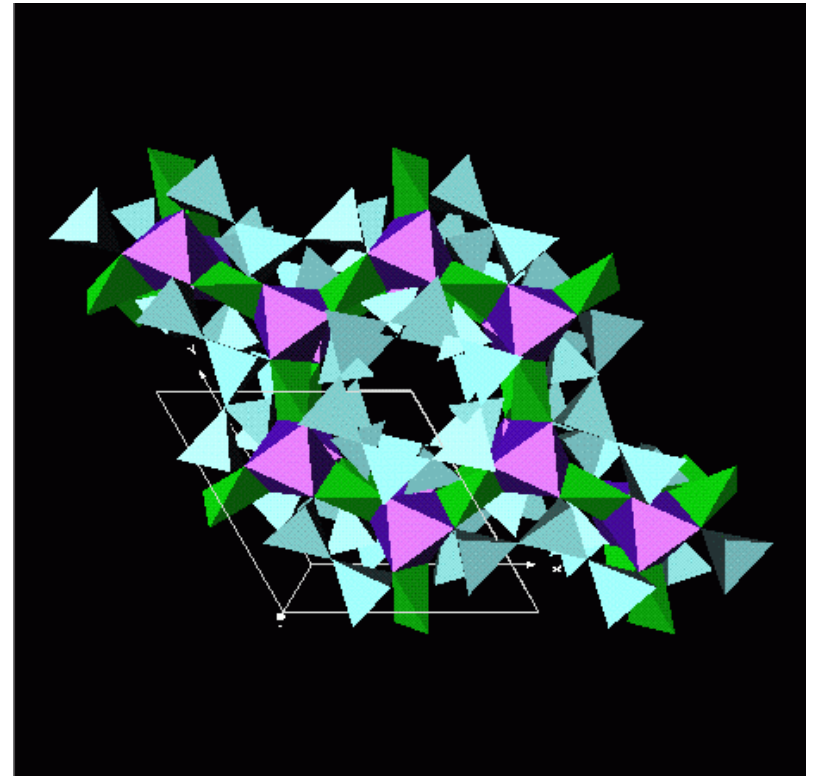
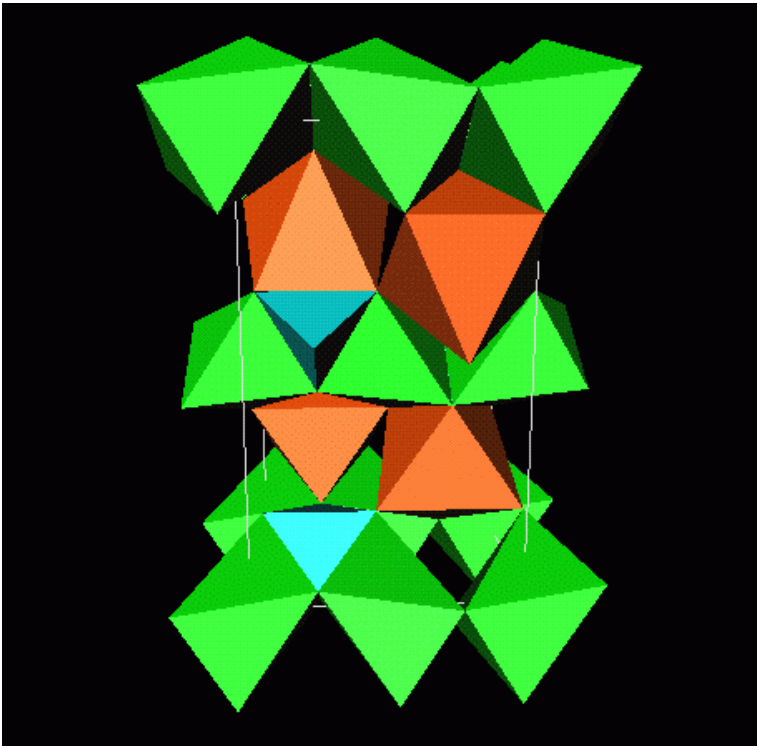
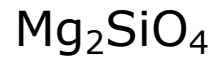
Кристаллическая структура $CaTiO_3$

Фазовые переходы в BaTiO_3



Температура	$> +120$ $^{\circ}$	$+120^{\circ} - -5^{\circ}$	$-5^{\circ} - -$ 80°	$< -80^{\circ}$
Симметрия	$m3m$	$4mm$	$mm2$	$Rhom$

Кристаллические структуры силикатов



Кристаллические структуры силикатов

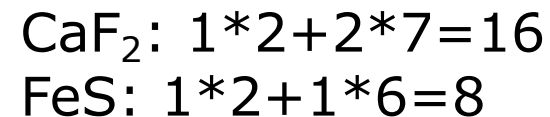
Взаимосвязь между соотношением компонентов и структурными особенностями силикатов

O/Si	Формула аниона	Структурные особенности
4:1	SiO_4^{2-}	Изолированный тетраэдр
7:2	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	димеры
3:1	SiO_3^{2-} , $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	Кольца, цепи
11:4	$\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$	Ленты
5:2	$\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$	слои

Правила устойчивости структурного типа для ионно-ковалентных структур

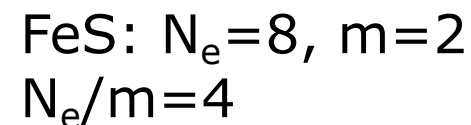
Правило октета

Число валентных электронов в формульной единице должно быть кратно 8



Правило Гримма-Зоммерфельда

Отношение числа валентных электронов к числу атомов в формульной единице должно быть равно 4



Правила устойчивости структурного типа для ионно-ковалентных структур

Правило Музера-Пирсона

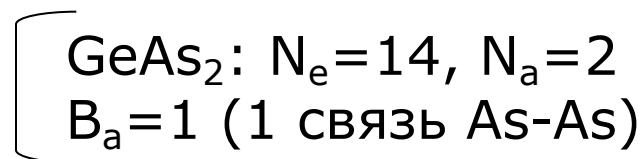
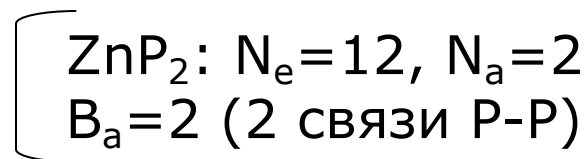
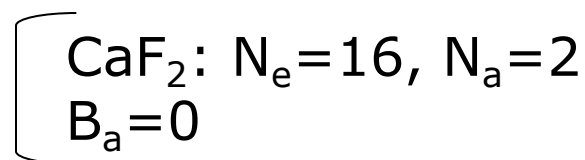
$$\frac{N_e}{N_a} + B_a = 8$$

Где:

N_e – общее число валентных электронов в формульной единице

N_a – общее число анионов в формульной единице

B_a – число связей между одноименными атомами



Правила устойчивости структурного типа для ионных структур

Правило Магнуса-Гольшмидта

КЧ катиона определяется отношением его радиуса к радиусу аниона



Октаэдр: $R^+/R^- = 0.41$
Тетраэдр: $R^+/R^- = 0.22$

Правила Полинга

- Устойчивость структуры снижается при наличии у соседних координационных полиэдров общих ребер и особенно граней.
- Высоковалентные и маленькие катионы не должны иметь общих анионов.
- Число различных структурных фрагментов в кристалле должно стремиться к минимуму.

Строение ионных кристаллов

Основной закон кристаллохимии (закон Гольшмидта)

- Структура ионных кристаллов определяется количественным соотношением между его структурными единицами, отношением их размеров и поляризационных свойств

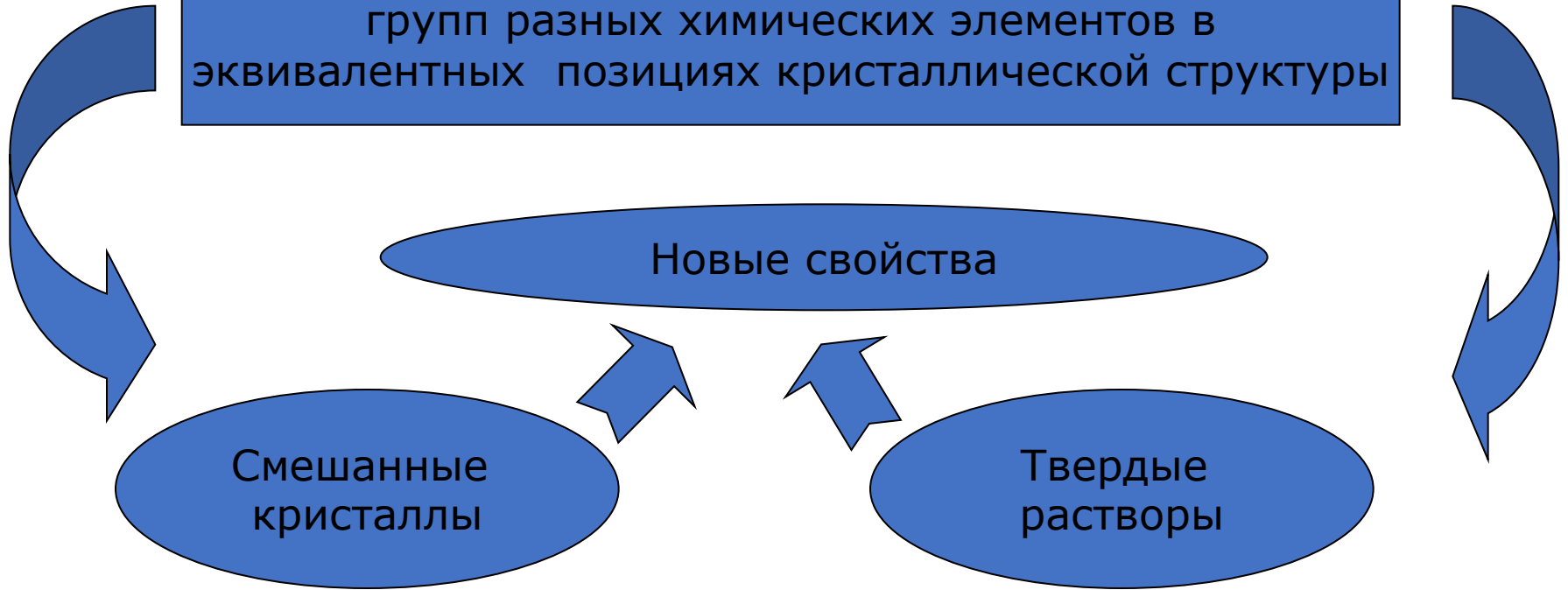
Изоморфизм

Изоморфизм – взаимное замещение атомов или групп разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры

Новые свойства

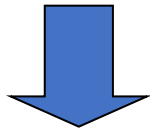
Смешанные
кристаллы

Твердые
растворы



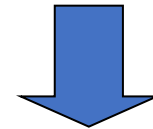
Классификация изоморфизма

Изовалентный
изоморфизм



- Изоструктурный изоморфизм
- Изодиморфизм

Гетеровалентный
изоморфизм



- Без изменения числа атомов в ячейке
- С изменением числа атомов в ячейке

Кристалл должен быть электронейтральным

Гетеровалентный изоморфизм

**Сопряженное замещение
анионов и катионов**



**ZnS-GaAs
KNbO₃ – KMgF₃**

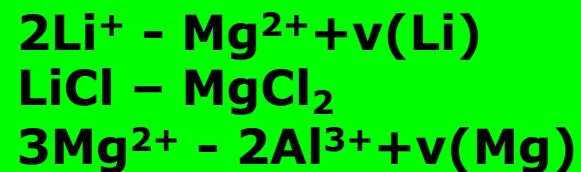
**Замещение двух
одинаковых атомов в
эквивалентных структурных
позициях на два различных
атома с той же суммарной
валентностью**



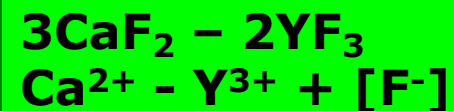
**Fe₂O₃ – FeTiO₃
2ZnS – CuFeS₂**

Гетеровалентный изодиморфизм

**Замещение с вычитанием
(образованием вакансий)**



**Замещение с внедрением в
междоузельное пространство
(с заполнением
пространства)**



Правила изоморфизма

Правило Вегарда (правило аддитивности)

$$A = x_1 a_1 + x_2 a_2$$

a_1 – параметр ячейки компонента 1

a_2 – параметр ячейки компонента 2

x_1, x_2 – мольные доли компонентов 1 и 2

A – параметр ячейки смешанного кристалла

Межатомные расстояния в системе NaCl-KCl

Доля NaCl	R, Å из PCA	R, Å из расчета
0	3.146	-
0.3	3.059	3.048
0.5	2.994	2.981
0.7	2.929	2.917
1.0	2.820	-

Правила изоморфизма

Правило Гольшмидта

- Изоморфные смеси образуются в широких пределах если радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на 15%

Правило полярности

- Ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию (изовалентное замещение)
- Ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же позицию (гетеровалентное замещение)

Диагональные ряды изоморфизма

