

Кристаллохимия: строение кристаллических  
веществ и материалов

**Принципы строения бинарных соединений:  
окончание**

# Как построены бинарные соединения

Более 50%: 10 -15 основных структурных типов  $M_mX_n$

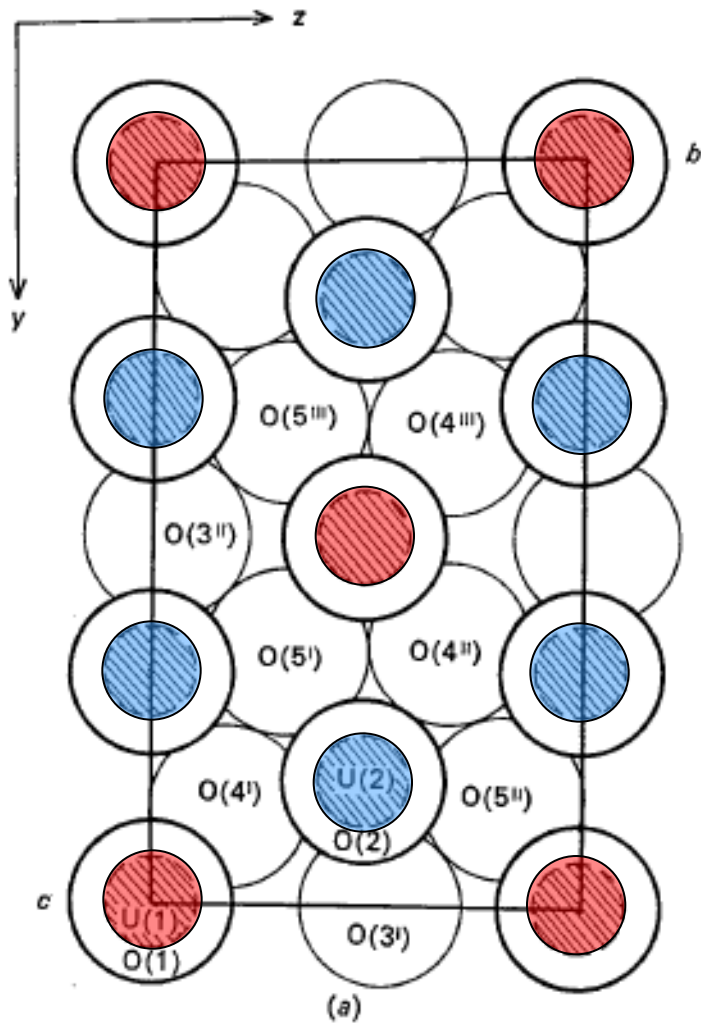
Простейшие типы (**NaCl**, **ZnS** и т.д.):

равномерное окружение M и X,  $R_M \leq R_X$ , к.ч.(M) ~ к.ч.(X)

## Причины усложнения структуры:

- а) **большие катионы M**: повышение к.ч. атомов металла, новые координационные полиэдры и структурные типы
- б) **ковалентное связывание M–X**: новые структурные типы, слоистые, каркасные и полимерные мотивы
- в) **связи X–X**: новые структурные типы; сочетание мотивов неметаллов и бинарных соединений
- г) **связи M–M**: кластеры и каркасы; интерметаллиды (низкие степени окисления M, электроотрицательности  $M \approx X$ )
- д) **молекулярные кристаллы**: плотная упаковка молекул, невалентные взаимодействия + «вторичное связывание»

Крупные катионы: оксид урана  $U_3O_8 = U^{6+}U^{5+}_2O_8$



$a=4.136$ ,  $b=11.816$ ,  $c=6.822$  Å,  
Amm2,  $Z=2$ ,

●  $U^{6+}$ , к.ч. 6,  
искаж. октаэдр

●  $U^{5+}$ , к.ч. 7, искаж.  
пентагон. бипирамида

Крупные катионы не помещаются  
в октаэдрических пустотах:

**усложнение структуры**

# Как построены бинарные соединения

Более 50%: 10 -15 основных структурных типов  $M_mX_n$

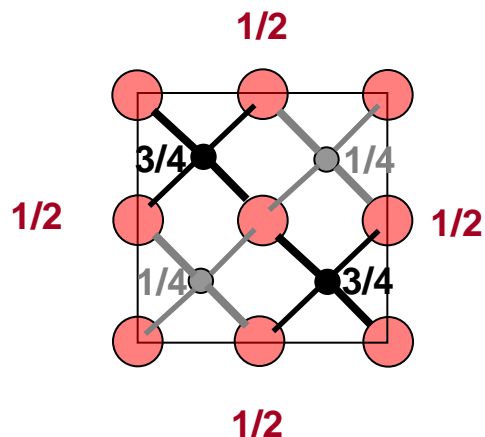
Простейшие типы (**NaCl**, **ZnS** и т.д.):

равномерное окружение M и X,  $R_M \leq R_X$ , к.ч.(M) ~ к.ч.(X)

## Причины усложнения структуры:

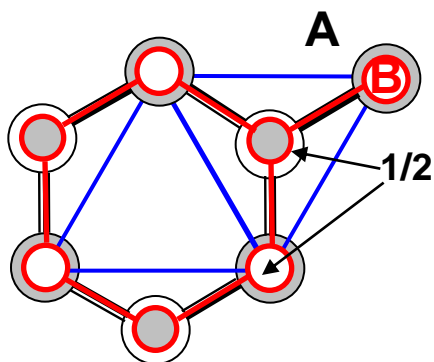
- а) **большие катионы M**: повышение к.ч. атомов металла, новые координационные полиэдры и структурные типы
- б) **ковалентное связывание M–X**: новые структурные типы, слоистые, каркасные и полимерные мотивы
- в) **связи X–X**: новые структурные типы; сочетание мотивов неметаллов и бинарных соединений
- г) **связи M–M**: кластеры и каркасы; интерметаллиды (низкие степени окисления M, электроотрицательности  $M \approx X$ )
- д) **молекулярные кристаллы**: плотная упаковка молекул, невалентные взаимодействия + «вторичное связывание»

# Бинарные соединения с ковалентными связями



**BN** кубический – тип сфалерита, высокая твердость, абразив, диэлектрик.

структура алмаза с чередующимися связанными атомами В и N

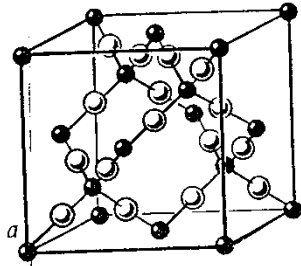


**BN** гексагональный – аналог графита, плоские гексагон. сетки, мотив ...**ABAB**... (атом над атомом, В и N чередуются), низкая твердость, смазочный материал, **диэлектрик**

# Полиморфные модификации SiO<sub>2</sub>

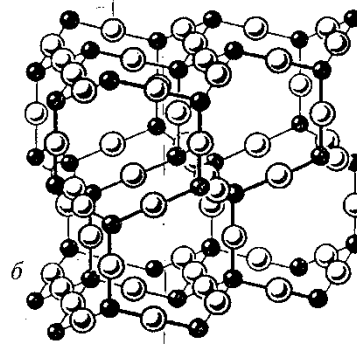
β-кristобалит  
1470 – 1720 °C

$Fd\bar{3}m$



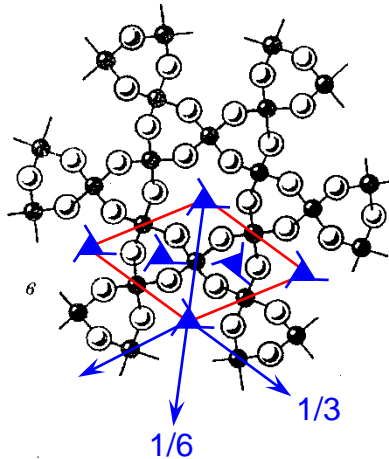
β-тридимит  
870 – 1470 °C

$P6_3/mmc$



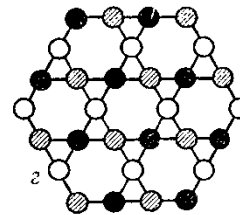
α-кварц  
<573 °C

$P3_121$  или  
 $P3_221$

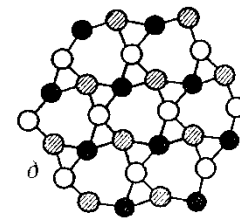


β-кварц  
573 – 870 °C

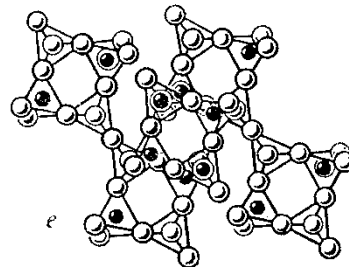
$P6_222 (P6_422)$



α-кварц

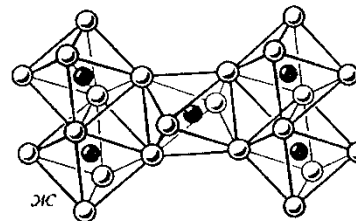


КОЭЗИТ  
35 кбар

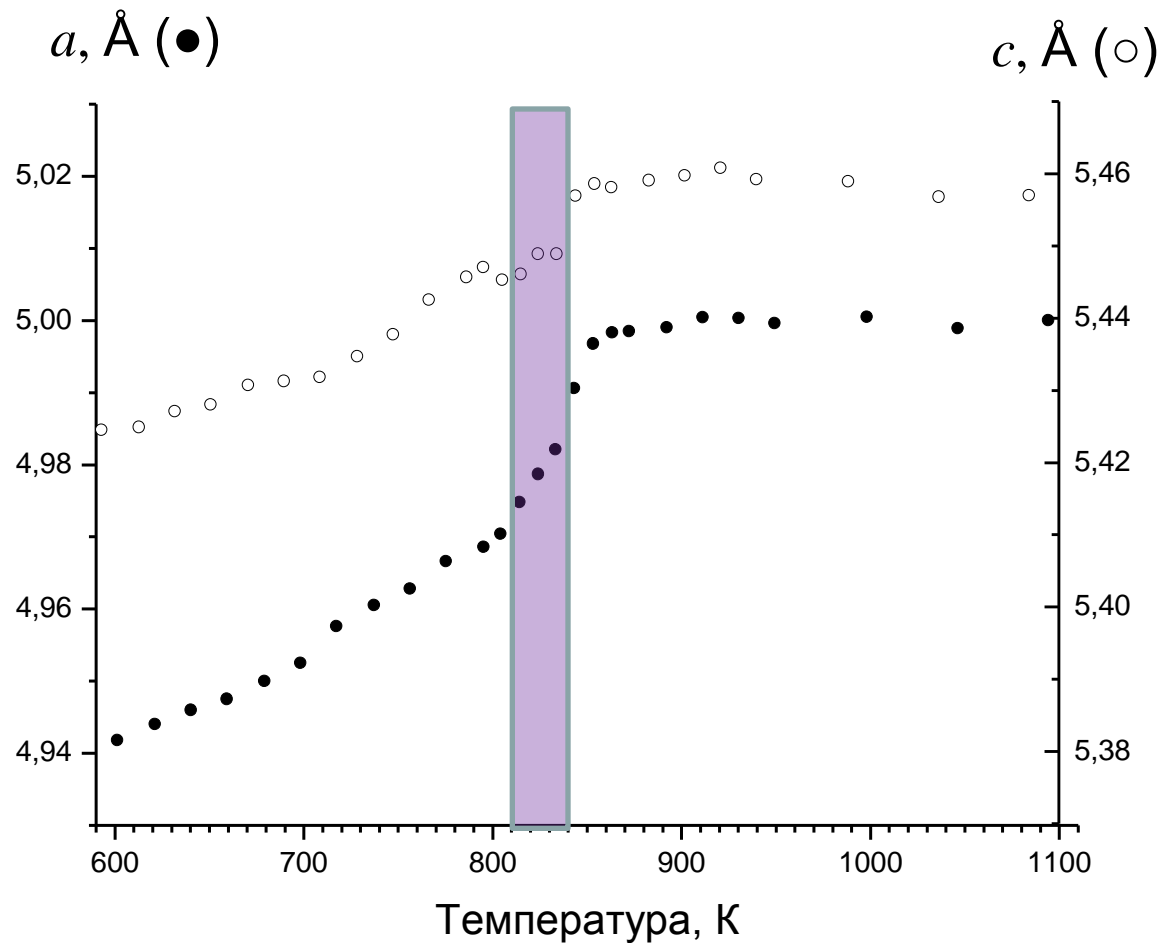


СТИШОВИТ  
165 кбар  
тип рутила

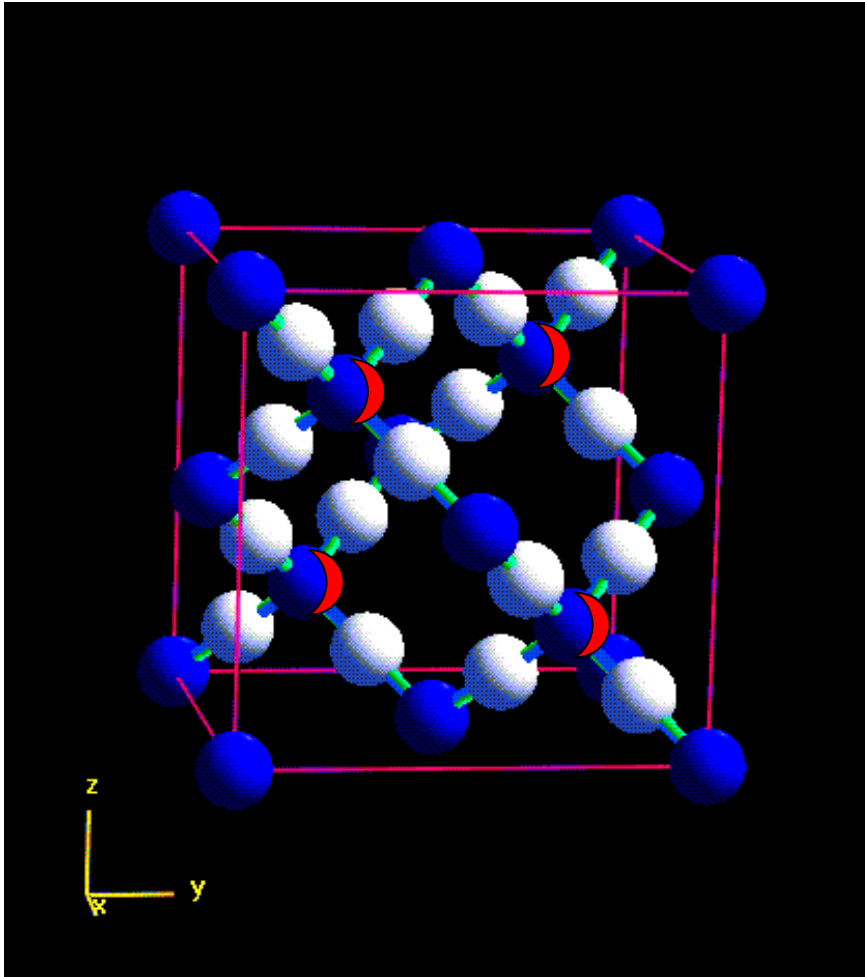
$P4_2/mnm$



# Изменения параметров гексагональной элементарной ячейки кварца при переходе $\alpha \rightarrow \beta$



# SiO<sub>2</sub> кристобалит



*SiO<sub>2</sub>*  
*Cristobalite*

Space group: **Fd  $\bar{3}m$**

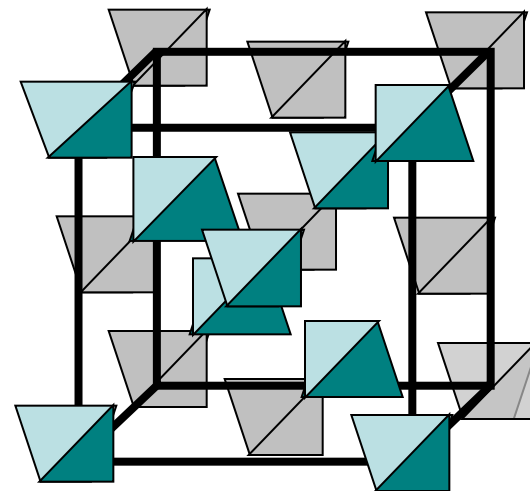
Unit cell dimensions:

$a = 7.12 \text{ \AA}$  , **Z=8**

Atomic positions:

Si at (0, 0, 0)

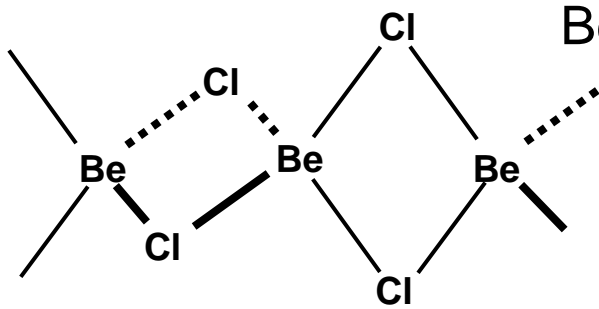
O at (1/8, 1/8, 1/8)



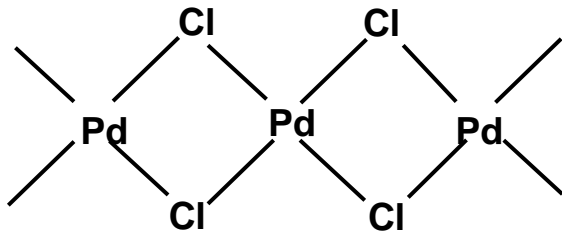
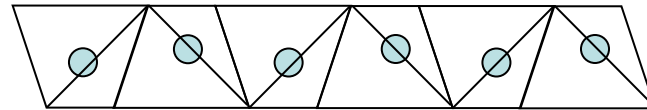


# Полимерные 1D-мотивы

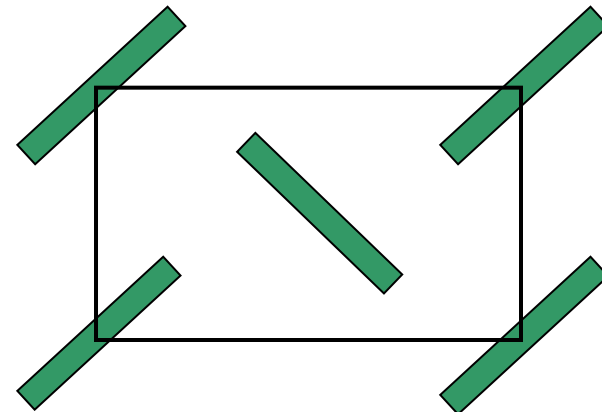
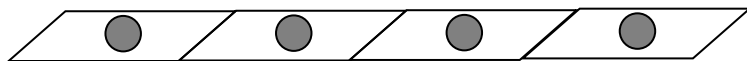
HgS метациннабарит (черный) – тип сфалерита, Hg–S 2.53 Å  
**киноварь (красная)** – пр. гр.  $P3_121$ , спиральные цепи  
...–S–Hg–S–... вокруг осей  $3_1$  (как в сером Se),  
Hg–S 2.36 Å, Hg...S 3.10 (×2) 3.30 (×2) Å, Hg–S–Hg 105°.



BeCl<sub>2</sub>, SiS<sub>2</sub>: цепочка тетраэдров, общие ребра



PdCl<sub>2</sub>: «лента» из квадратов



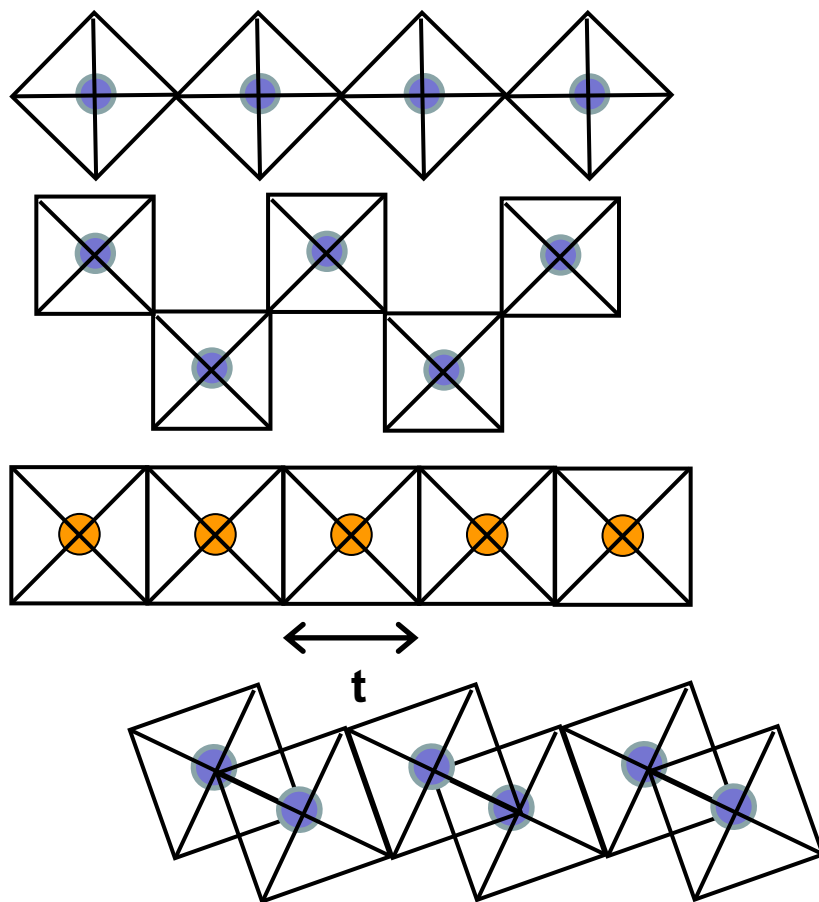
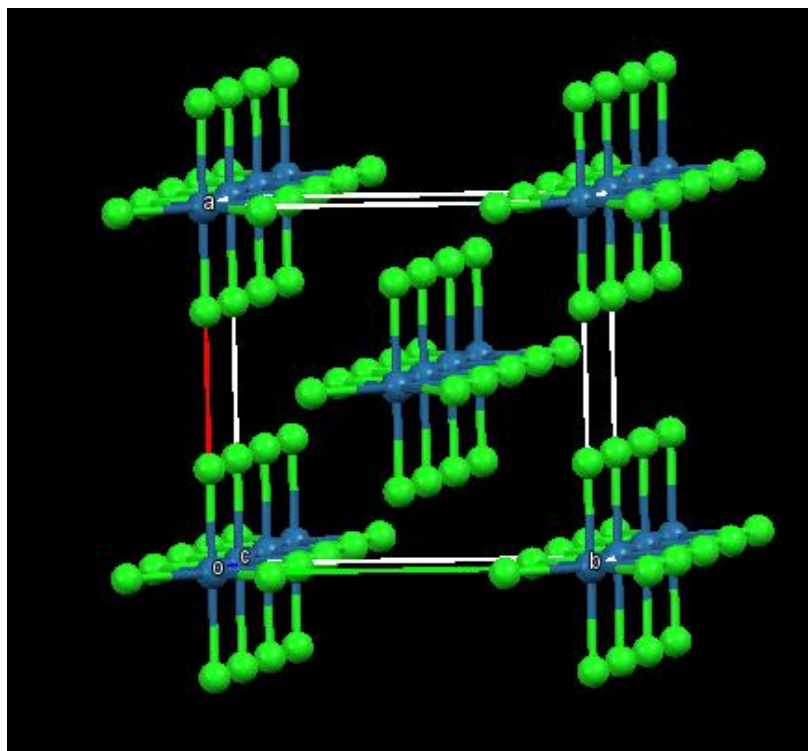
$Pn\bar{m}n$ ,  $Z=2$ ,  $a=3.82$ ,  $b=3.35$ ,  $c=11.02$  Å

# Полимерные 1D-мотивы: координационные октаэдры

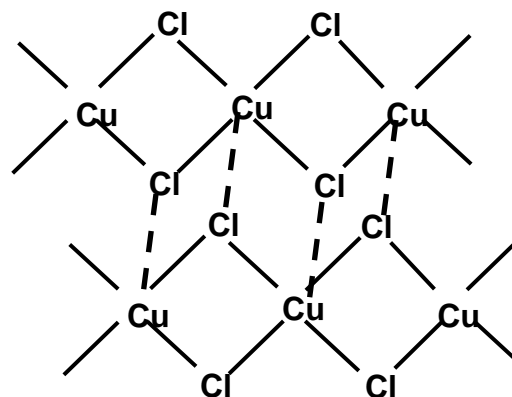
Цепи из октаэдров (транс, **цис**)

**$\text{MX}_5$** : общие вершины ( $\text{BiF}_5$ ,  **$\text{VF}_5$** ,  $\text{MoOF}_4$ )

**$\text{MX}_4$** : общие ребра ( $\text{NbCl}_4$ ,  $\text{OsCl}_4$ ,  **$\text{ZrI}_4$** )

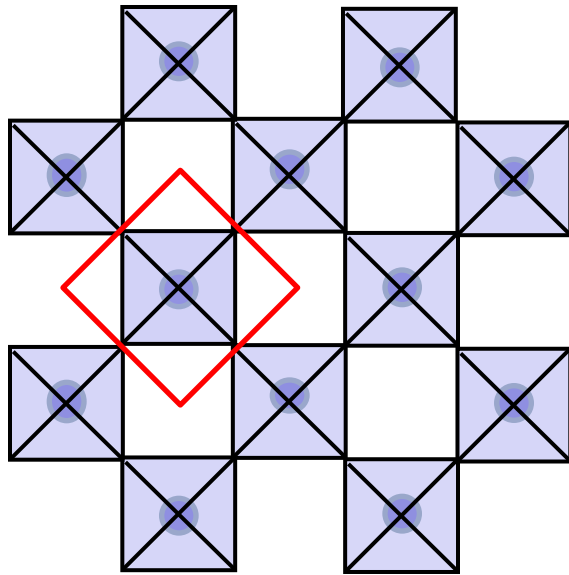


**$\text{CuCl}_2$** : ленты из квадратов  $\text{CuCl}_4$  ( $\text{Cu}-\text{Cl}$  2.26 Å)  
с контактами  $\text{Cu}\dots\text{Cl}$  2.96 Å между лентами



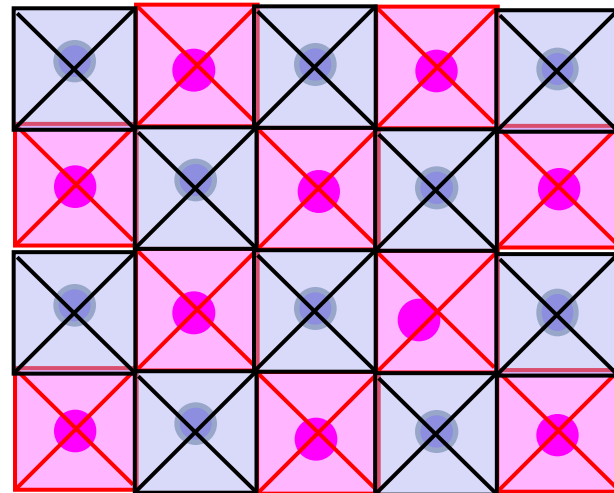
# Слоистые «ковалентные» мотивы

Слой октаэдров  $\text{MX}_6$  с общими вершинами  
в  $\text{SnF}_4$  (вид сверху)



Мотив наложения слоев ...АВАВ...  
(«выступ к впадине»)

А



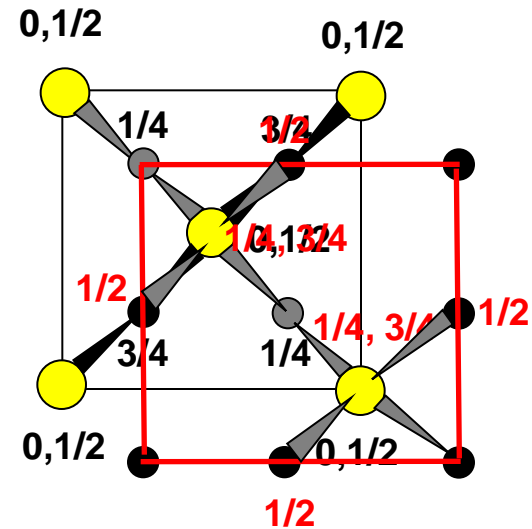
В

# Тип PtS: 3D-каркас из лент

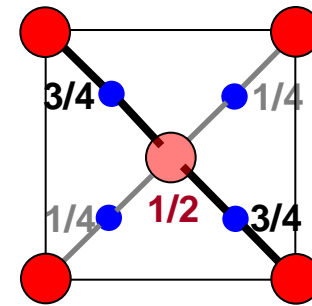
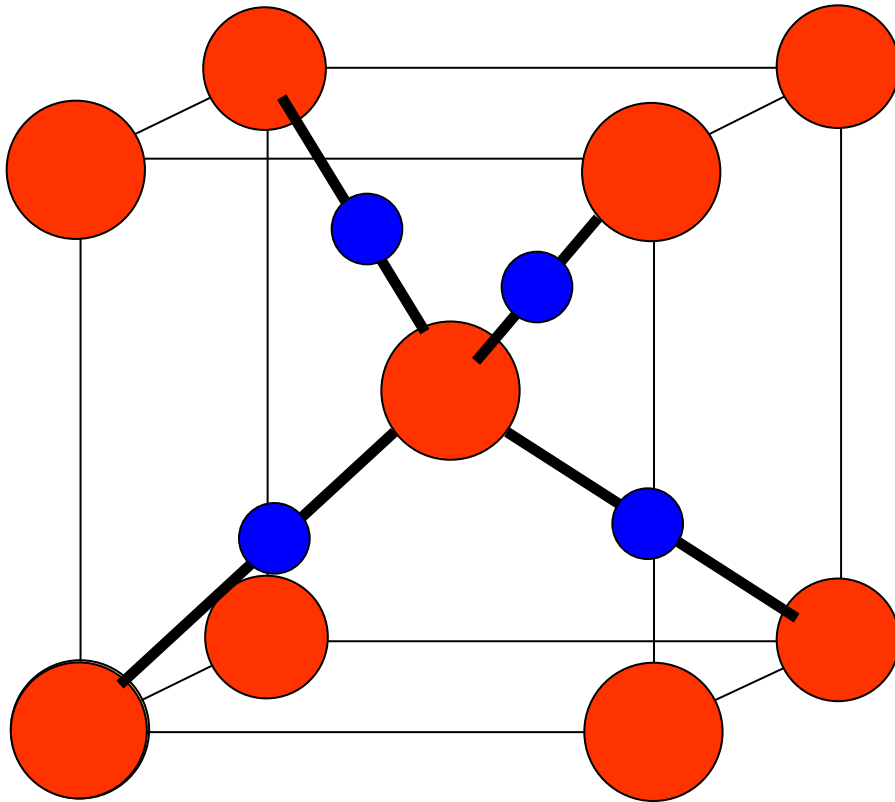
**PtS** тетрагональный,  $Z=4$ , атомы  $S(sp^3)$  в вершинах, центрах граней  $ab$ , в центре ячейки и на серединах ребер. Атомы Pt с плоскоквадратной координацией ( $dsp^2$ , 16e) в центрах 4 из 8 октантов.

ИЛИ

ГЦК-мотив из атомов Pt,  
атомы S в центрах 4 октантов,  
попарно друг над другом через  $c/2$



# Тип куприта ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); атом $\text{Cu}$ в позиции $1/4, 1/4, 1/4$



проекция на  $[001]$

$\text{Cu}$ : к.ч. 2, «гантель»

$\text{O}$ : к.ч. 4, тетраэдр

ОЦК-мотив  $\text{O}$ , в 4 октантах  $\text{Cu}$

# Как построены бинарные соединения

Более 50%: 10 -15 основных структурных типов  $M_mX_n$

Простейшие типы (**NaCl**, **ZnS** и т.д.):

равномерное окружение M и X,  $R_M \leq R_X$ , к.ч.(M) ~ к.ч.(X)

## Причины усложнения структуры:

- а) **большие катионы M**: повышение к.ч. атомов металла, новые координационные полиэдры и структурные типы
- б) **ковалентное связывание M-X**: новые структурные типы, слоистые, каркасные и полимерные мотивы
- в) **связи X-X**: новые структурные типы; сочетание мотивов неметаллов и бинарных соединений
- г) **связи M-M**: кластеры и каркасы; интерметаллиды (низкие степени окисления M, электроотрицательности  $M \approx X$ )
- д) **молекулярные кристаллы**: плотная упаковка молекул, невалентные взаимодействия + «вторичное связывание»

# Структурные типы с анионами $A_2^{q-}$

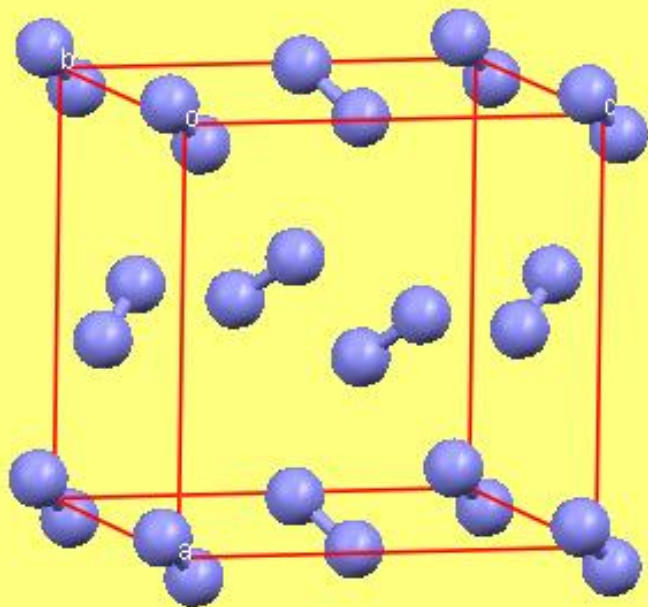
(1) **Пирит  $FeS_2$** : кубический  $Pa\bar{3}$ ,  $Z=4$ , ионы  $Fe^{2+}$  и центры связей S–S – мотив NaCl, оси анионов  $S_2^{2-}$  направлены по скрещивающимся диагоналям октантов (см.  $\alpha-N_2$ ), к.ч. Fe = 6 (октаэдр).

2) **Марказит  $FeS_2$** :  $Pn\bar{m}$ ,  $Z=2$

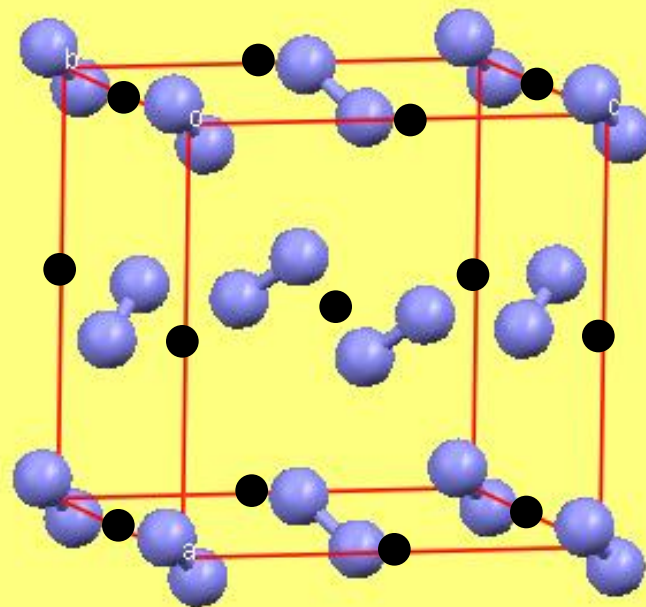
$Fe^{2+}$  по объемноцентрированному мотиву, оси анионов  $S_2^{2-}$  копланарны (см.  $Cl_2$ ) с чередованием атомов Fe и центров связей S–S

3)  **$CaC_2$** :  $I4/m\bar{m}$ ,  $Z=2$

$Ca^{2+}$  и центры связей C–C по мотиву NaCl, оси анионов  $C_2^{2-}$  параллельны



$\alpha\text{-N}_2$

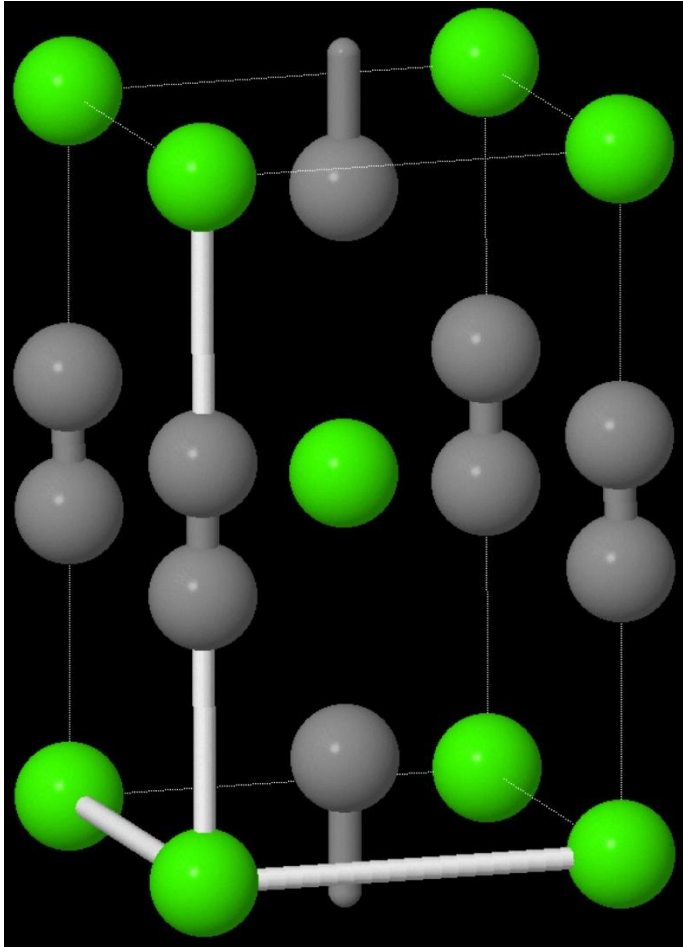


$\text{FeS}_2$  пирит

пр. гр.  $P \bar{3}$ ,  $Z=4$



# Тип $\text{CaC}_2$ ( $I4/mmm$ , $Z=2$ )



Катионы и центры связей X–X  
по мотиву NaCl, анионы  $\text{X}_2$  вдоль  $c$ :  
 $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/mmm$

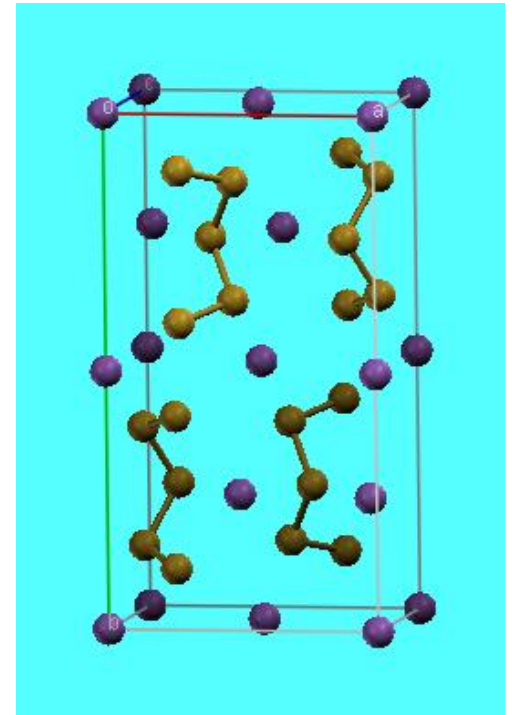
карбиды ( $\text{MC}_2$ ),  
пероксиды ( $\text{BaO}_2$ ),  
надпероксиды ( $\text{RbO}_2$ )

# Другие структуры с полианионами $X_n^{q-}$

**MS<sub>n</sub>** анионы  $S_n^{2-}$ : фрагменты спиральных цепочек

**MX**: силициды, германиды, станниды щелочных металлов (1:1): тетраэдрические анионы  $X_4^{4-}$ , изоэлектронные **P<sub>4</sub>** и **As<sub>4</sub>**

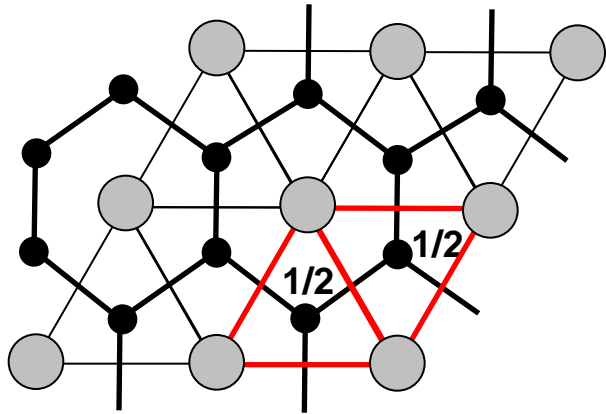
**MAs**: спиральные цепи  $(As^-)_\infty$ , изоэлектронные цепям  $Se_\infty$  и  $Te_\infty$



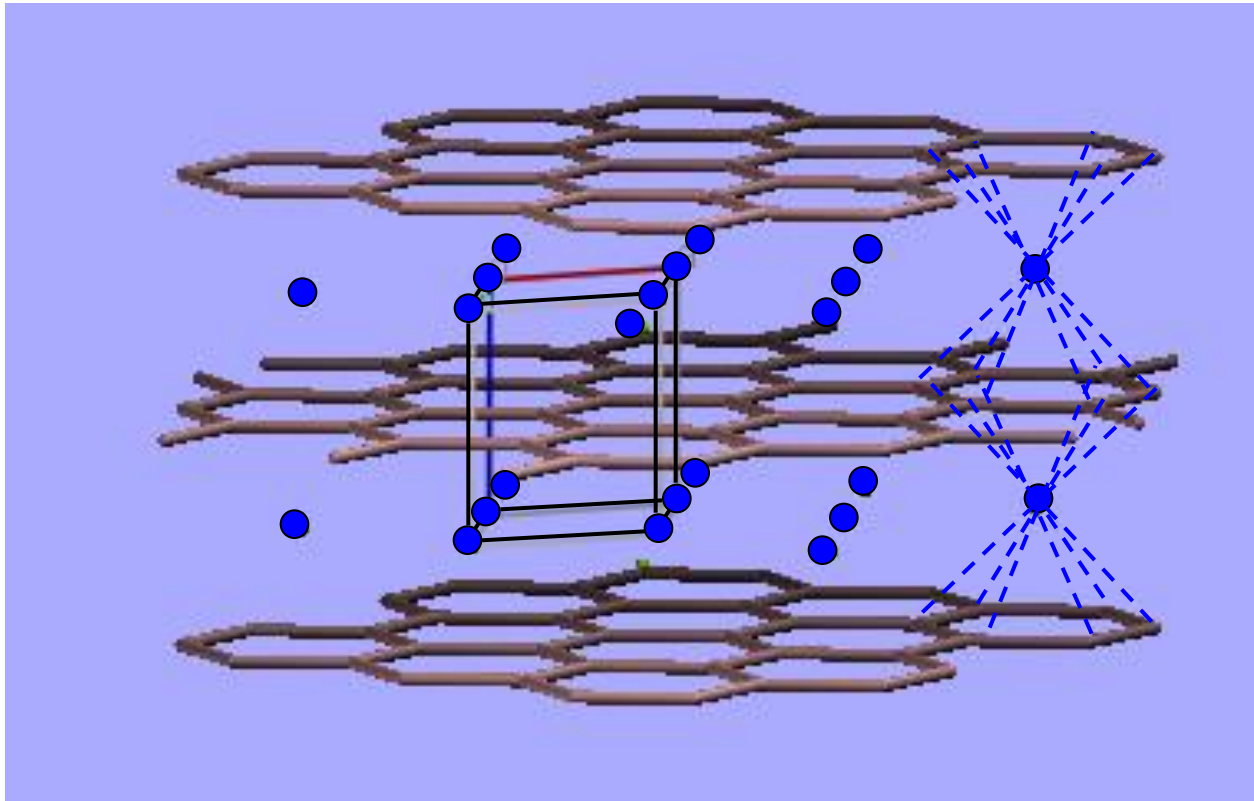
**CaSi<sub>2</sub>**: гофрированные гексагональные слои  $(Si^-)_\infty$  (изоэлектронные слоям атомов в сером As), ионы  $Ca^{2+}$  между слоев, к.ч. 6

**Фазы Цинтля**: локализованные связи Э–Э

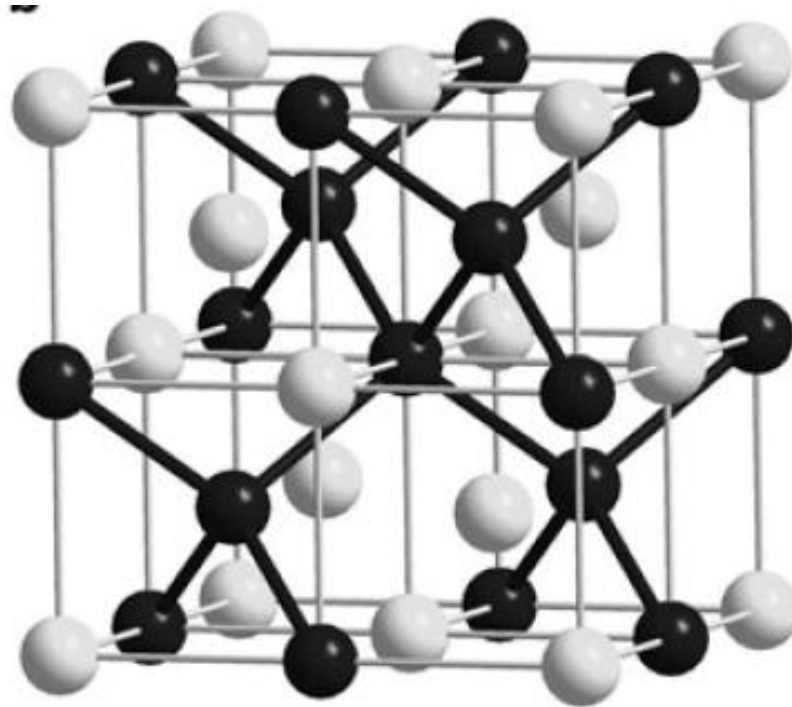
# Графитоподобные анионные слои



**MgB<sub>2</sub>** (AlB<sub>2</sub>): ПГ-мотив из атомов металла, атомы В в тригонально-призматических пустотах образуют графитоподобные слои, В–В 1.70. Также (Al,M)B<sub>2</sub> (3d-металлы), LnB<sub>2</sub>, USi<sub>2</sub>. **MgB<sub>2</sub> – сверхпроводник, T<sub>c</sub> = 30К**



**NaTl**: алмазоподобный каркас  $(\text{Tl}^-)_\infty$ ,  
катионы  $\text{Na}^+$  в пустотах



$\text{Tl-Tl}$  3.23 Å (в металлическом Tl 3.43 Å),  $\text{Na}^+\text{-Na}^+$  3.23 Å, в металлическом Na 3.71 Å  
Также **LiAl**, **LiGa**, **LiIn**, **NaIn** (1бар), **KTl** (20 кбар)

# Как построены бинарные соединения

Более 50%: 10 -15 основных структурных типов  $M_mX_n$

Простейшие типы (**NaCl**, **ZnS** и т.д.):

равномерное окружение M и X,  $R_M \leq R_X$ , к.ч.(M) ~ к.ч.(X)

## Причины усложнения структуры:

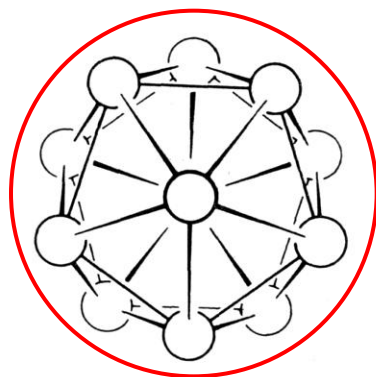
- а) **большие катионы M**: повышение к.ч. атомов металла, новые координационные полиэдры и структурные типы
- б) **ковалентное связывание M-X**: новые структурные типы, слоистые, каркасные и полимерные мотивы
- в) **связи X-X**: новые структурные типы; сочетание мотивов неметаллов и бинарных соединений
- г) **связи M-M**: кластеры и каркасы; интерметаллиды (низкие степени окисления M, электроотрицательности  $M \approx X$ )
- д) **молекулярные кристаллы**: плотная упаковка молекул, невалентные взаимодействия + «вторичное связывание»

# Интерметаллиды:

упаковка разновеликих шаров, высокие к.ч.,  
полиэдры Франка-Каспера

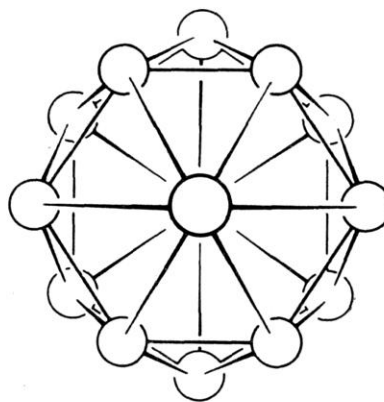
к.ч. = 12

икосаэдр



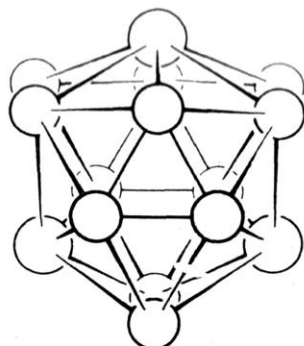
*a*

к.ч. = 14



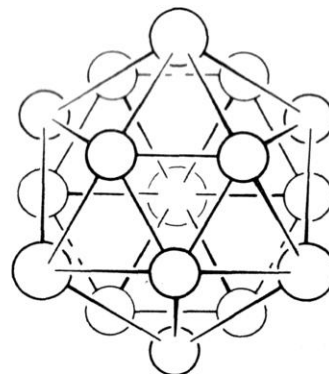
*b*

к.ч. = 15



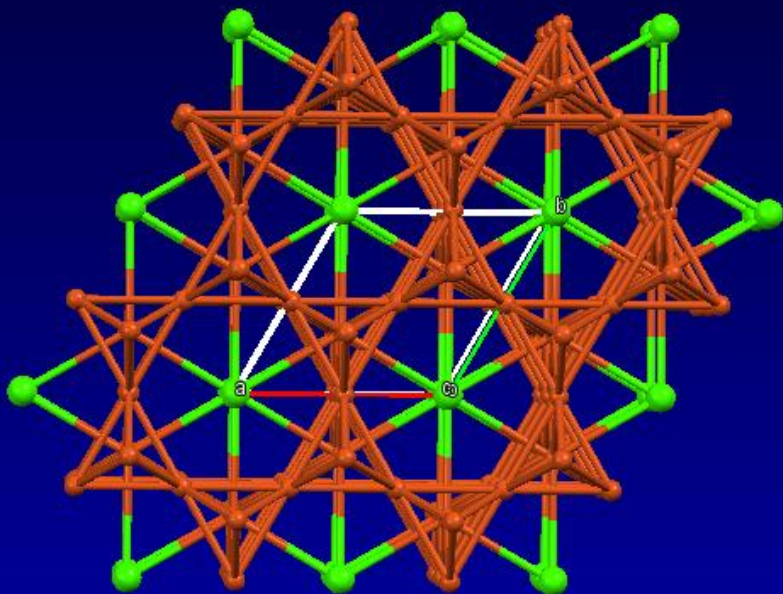
*b*

к.ч. = 16

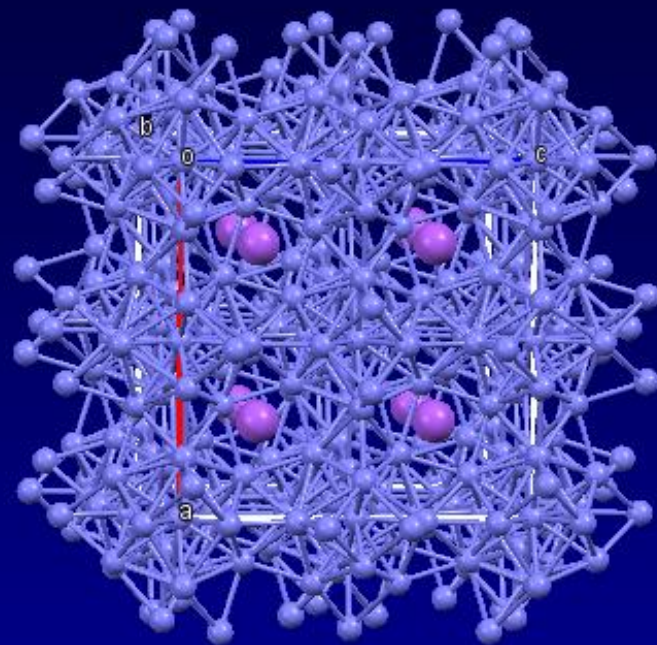


*z*

Рис. 2.2. Схематическое изображение координационных многогранников Франка-Каспера, отвечающих координационным числам 12 (икосаэдр), 14, 15 и 16 (*a*, *b*, *в* и *z* соответственно). Центральные атомы не показаны.

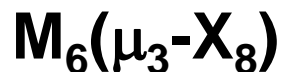
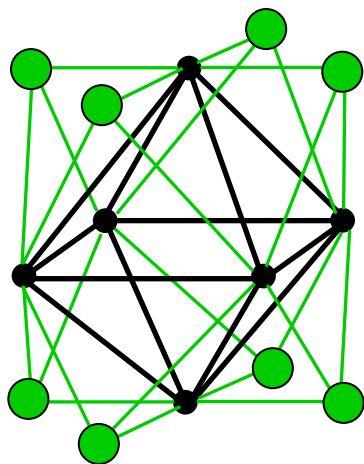


CaCu<sub>5</sub>

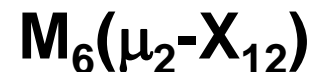
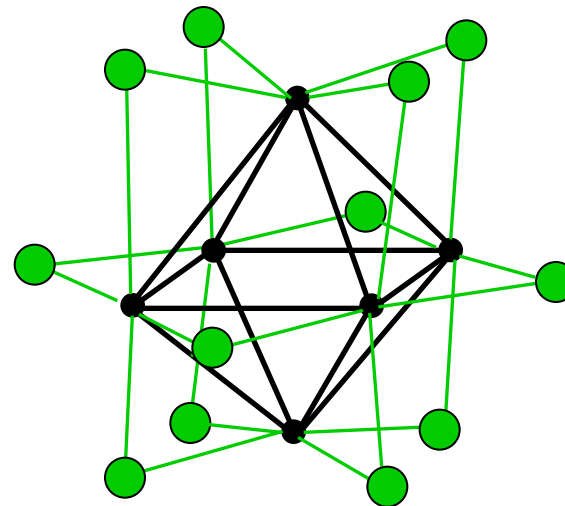


NaZn<sub>13</sub>

# Галогениды металлов с октаэдрическими кластерами



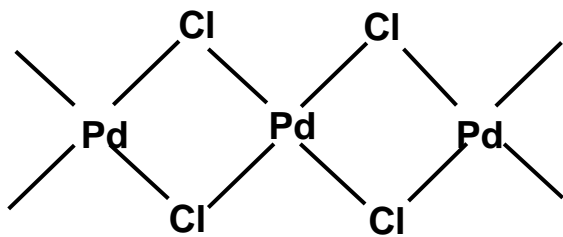
$Nb_6I_{11}$ : каркас  $[Nb_6I_8]I_3$   
 $Mo_6Br_{14} = [Mo_6Br_8]Br_6$   
 $MX_2$ : слои  $([M_6X_8]X_2X_{4/2})_\infty$   
 (M = Mo, W; X = Cl – I)



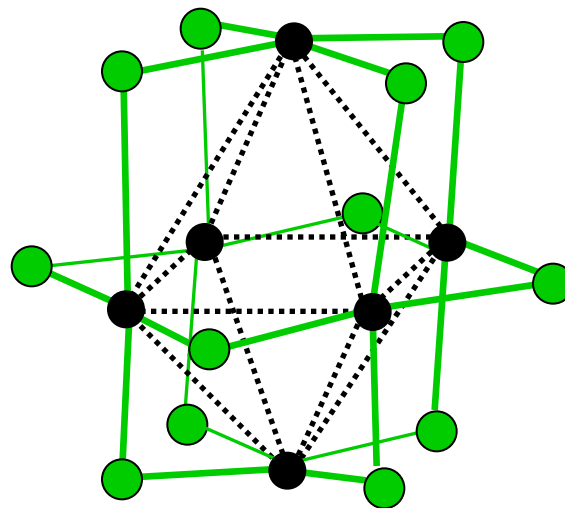
$ZrI_2$ : каркас  $[Zr_6I_{12}]_\infty$   
 $Nb_6Cl_{15}$ : каркас  $([Nb_6Cl_{12}]Cl_3)_\infty$   
 $Nb_6Cl_{14}$ : слои  $([Nb_6Cl_{12}]Cl_{4/2})_\infty$   
 $WCl_3$ : островной  $[W_6Cl_{12}]Cl_6$   
 $PdCl_2, PtCl_2$  (полиморфн.):  
 молекулы  $M_6Cl_{12}$ , **M...M 3.4 Å**



# Полиморфные модификации PdCl<sub>2</sub> (PtCl<sub>2</sub>)



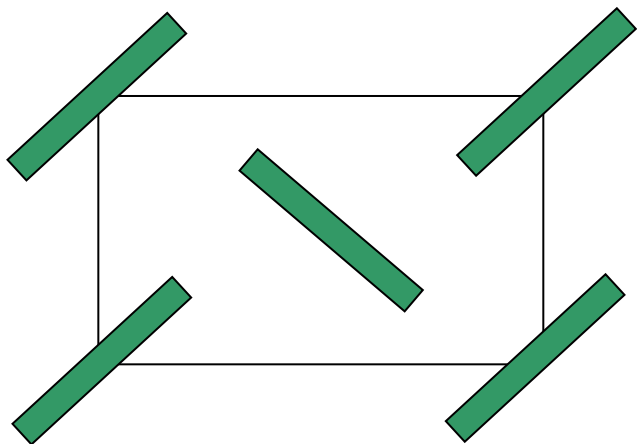
полимерный мотив [Pd(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>:  
«лента» из квадратов



молекулярные  
кристаллы



**Pd...Pd 3.4 Å**  
**(нет связей)**



# Как построены бинарные соединения

Более 50%: 10 -15 основных структурных типов  $M_mX_n$

Простейшие типы (**NaCl**, **ZnS** и т.д.):

равномерное окружение M и X,  $R_M \leq R_X$ , к.ч.(M) ~ к.ч.(X)

## Причины усложнения структуры:

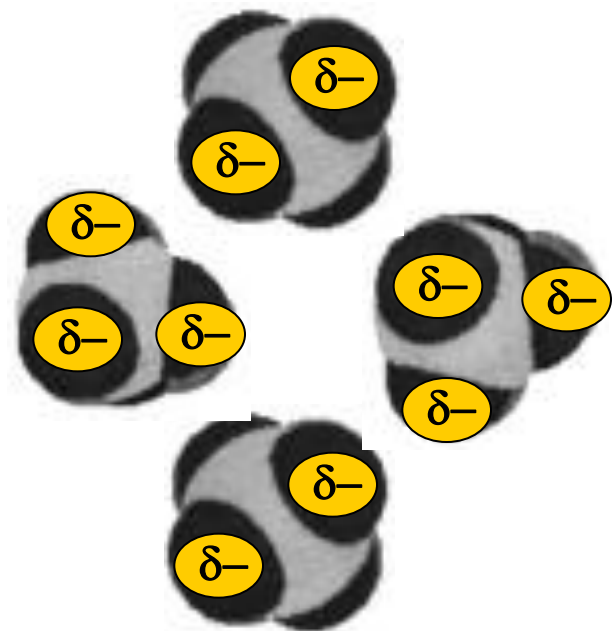
- а) **большие катионы M**: повышение к.ч. атомов металла, новые координационные полиэдры и структурные типы
- б) **ковалентное связывание M–X**: новые структурные типы, слоистые, каркасные и полимерные мотивы
- в) **связи X–X**: новые структурные типы; сочетание мотивов неметаллов и бинарных соединений
- г) **связи M–M**: кластеры и каркасы; интерметаллиды (низкие степени окисления M, электроотрицательности  $M \approx X$ )
- д) **молекулярные кристаллы**: плотная упаковка молекул, невалентные взаимодействия + «вторичное связывание»

# Молекулярные галогениды и оксиды

(H)																	1 H	2 He
3 Li	4 Be	<b>ВЫСШИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ</b>										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

# «Ковалентные» соединения

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$R_A, \text{Å}$
$\text{CCl}_4$	29	77	0.77
$\text{SnCl}_4$	-32	114	0.67
$\text{TiCl}_4$	<b>-23</b>	<b>137</b>	<b>0.64</b>
$\text{ZrCl}_4$	<b>300-350 (возг.)</b>		<b>0.82</b>
$\text{OsO}_4$	41	130	0.39
$\text{OsF}_8$	34	47	~0.6



$$R(\text{Ti}^{4+}) = 0.64\text{Å}, R(\text{Zr}^{4+}) = 0.82\text{Å}$$

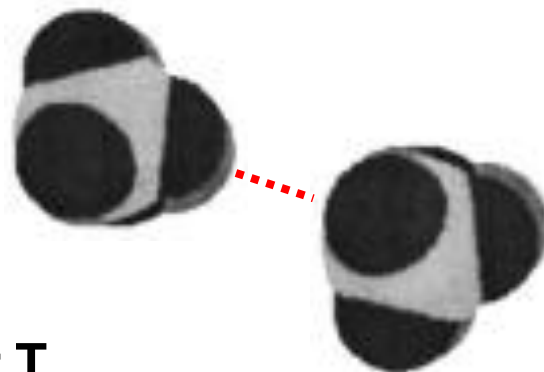
$\text{TiCl}_4$ : тетраэдрические молекулы

$\text{ZrCl}_4$ : полимерная фаза, к.ч.(Zr)=6

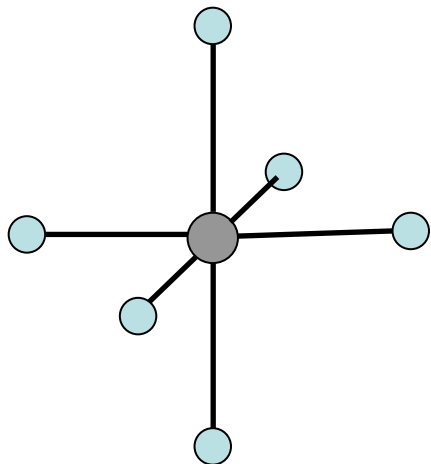
**Zr-Cl:  $2 \times 2.31 \text{ Å}$  (концевые)**  
 **$2 \times 2.50, 2 \times 2.66 \text{ Å}$  ( $\mu_2$ )**

**дополнительная координация**  
стабилизирует кристалл, повышает  $T_{\text{пл}}$

кулоновское отталкивание  
молекул снижает  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$



# Молекулярные фториды



	M-F, Å	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C
SF <sub>6</sub>	1.57	-50	-64
WF <sub>6</sub>	1.88	2	17
PtF <sub>6</sub>	1.85	61	69
UF <sub>6</sub>	1.98	64	57



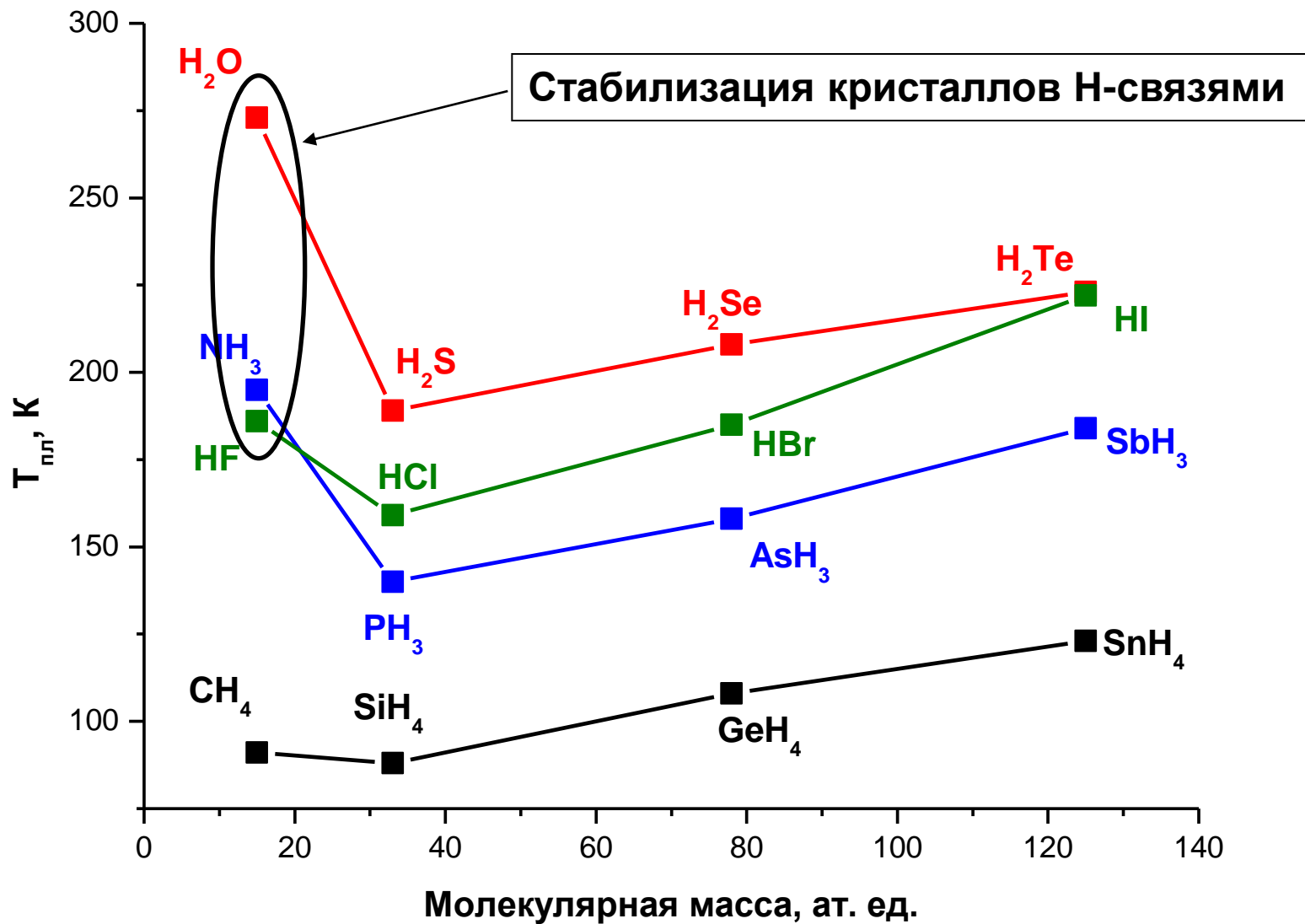
кристаллические гексафториды **MF<sub>6</sub>**:  
разупорядоченный ОЦК-мотив

кристаллы из высокосимметричных  
октаэдрических молекул при p=1бар  
обычно возгоняются, не плавясь

# Гидриды

(H)	<div style="border: 1px solid red; display: inline-block; width: 20px; height: 20px; vertical-align: middle;"></div> <b>ассоциированные молекулы</b>															1 H	2 He	
3 Li	4 Be	<div style="background-color: magenta; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; vertical-align: middle;"></div> ионные						<div style="background-color: yellow; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; vertical-align: middle;"></div> молекулярные					5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	<div style="background-color: cyan; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; vertical-align: middle;"></div> фазы внедрения						<div style="background-color: gray; width: 20px; height: 20px; display: inline-block; vertical-align: middle;"></div> прочие					13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

# Температуры плавления гидридов $\text{EH}_n$



# CH<sub>4</sub>: известно 7 полиморфных модификаций

I:  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ ,  $20 < T < 80$  K

II:  $F\bar{4}3m$ ,  $Z=4$ ,  $T < 20$  K

(ротационные фазы)

исследованные структуры:

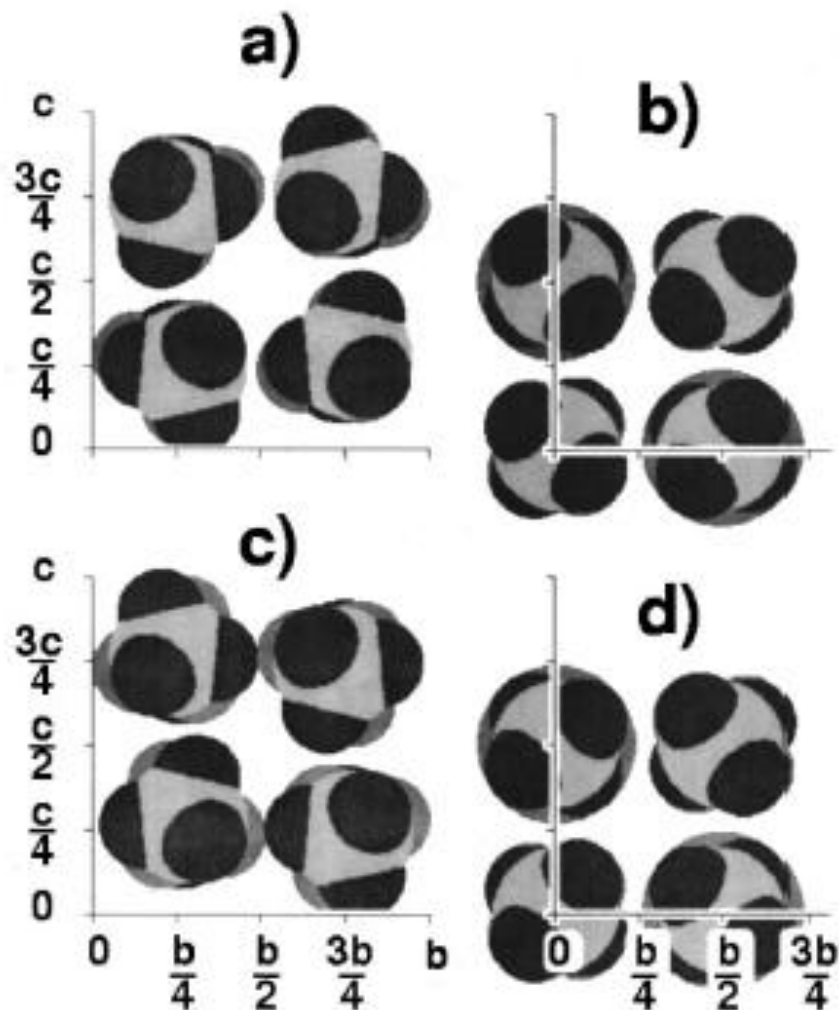
ГЦК из атомов С,

позиции Н «размазаны»

III:  $Cmca$ ,  $Z=16$ ,  $T < 20$  K

(молекулы в позициях 2 и  $m$ ),

Структура упорядочена

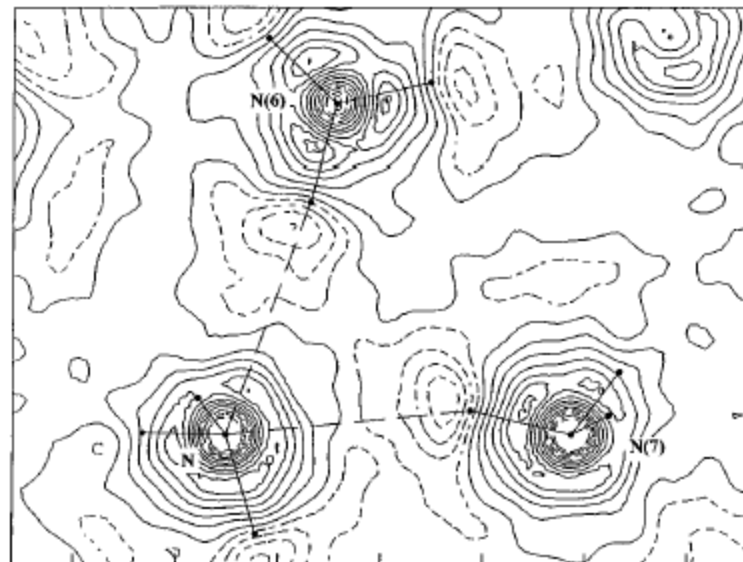
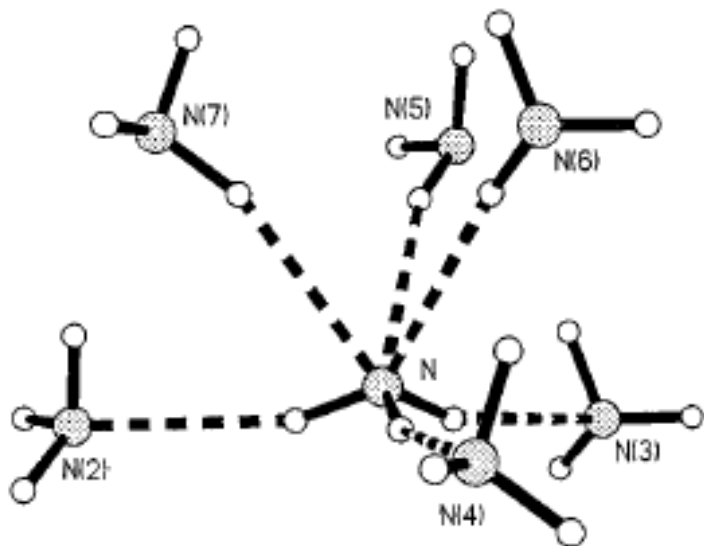
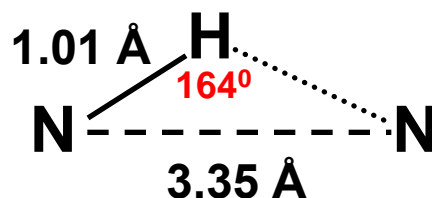
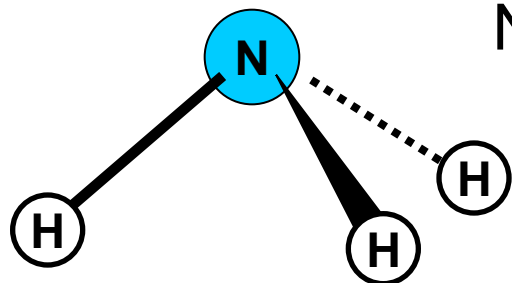




# NH<sub>3</sub>: исследовано 5 полиморфов

N: тригональная координация; N-H 1.07 Å, H-N-H 107°

Искаженная ГЦК из атомов N, к.ч. 6+6  
N...N 3.35 Å × 6 (H-связи), 3.85 Å × 6



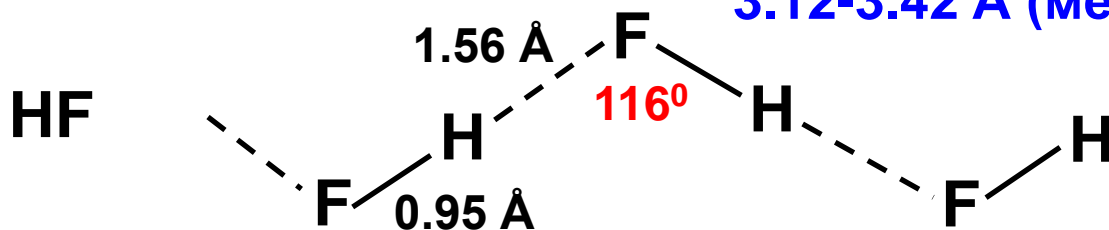
R.Boese, M.Yu.Antipin, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 5794-5799

1.3 ГПа, 20 °С: **Fm  $\bar{3}$  m**, ГЦК (разупорядоченные молекулы)

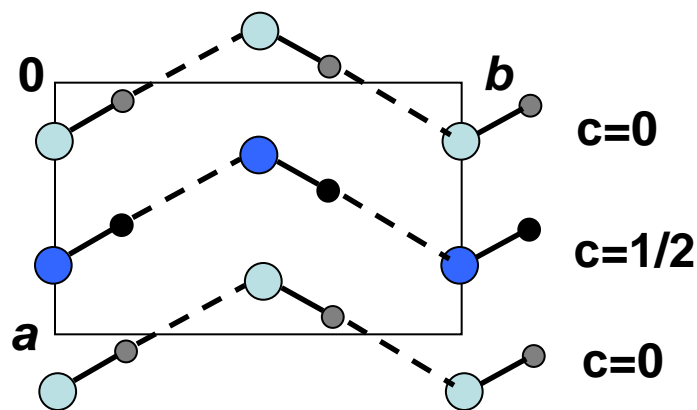
R.B. von Dreele, R.C.Hanson, *Acta Cryst. C* 1984, **40**, 1635

# Галогеноводороды HX

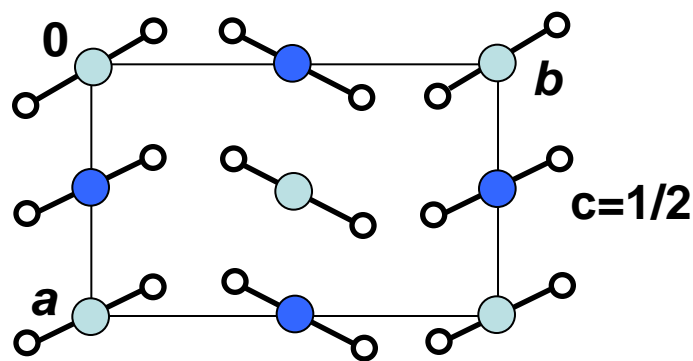
F-F: 2.49 Å (сильная H-связь);  
3.12-3.42 Å (межцепочечные, в.-д.в.)



## HCl (HBr)



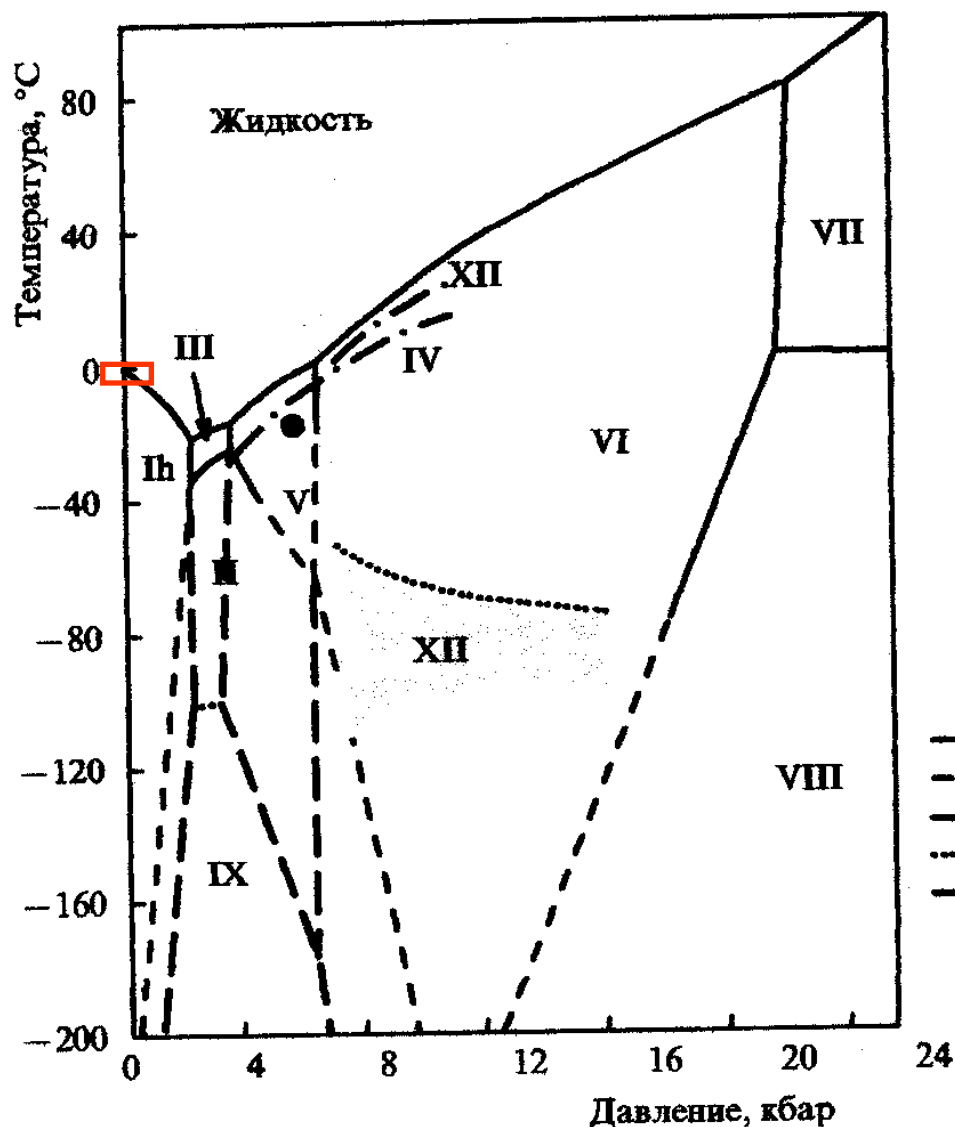
низкотемпературная форма  
(~75K) Cl-H 1.28 Å,  
Cl...(H)..Cl 3.69 Å, Cl-Cl-Cl 93.5°



T < 100 K: промежуточная форма,  
атомы H при X разупорядочены  
по двум позициям (стр. тип Cl<sub>2</sub>);

T > 105 K (HCl), 123 K (HBr):  
разупорядоченная ГЦК-структура

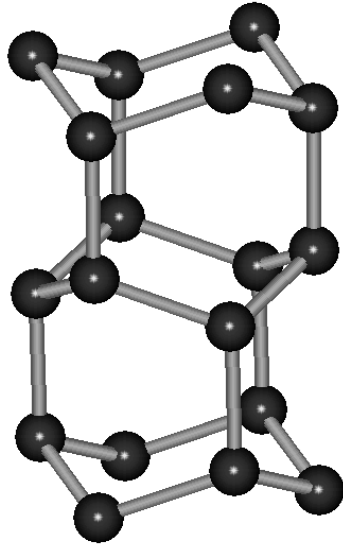
# Низкотемпературная часть фазовой диаграммы воды



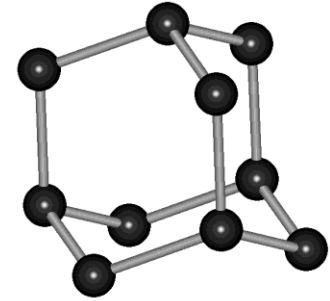
на 2009 г. было известно 15 кристаллических водных льдов (обозначены римскими цифрами в порядке открытия) + три аморфные водные фазы высокого давления (стекла, или «аморфные льды»)

# Водные льды при $p = 1$ бар

O—H 0.96 Å, O⋯O 2.76 Å, к.ч. 4  
атомы H разупорядочены по 4 позициям вокруг атома O



вокруг каждого O  
четыре атома O  
соседних молекул  
по вершинам  
правильного  
тетраэдра; H-связи

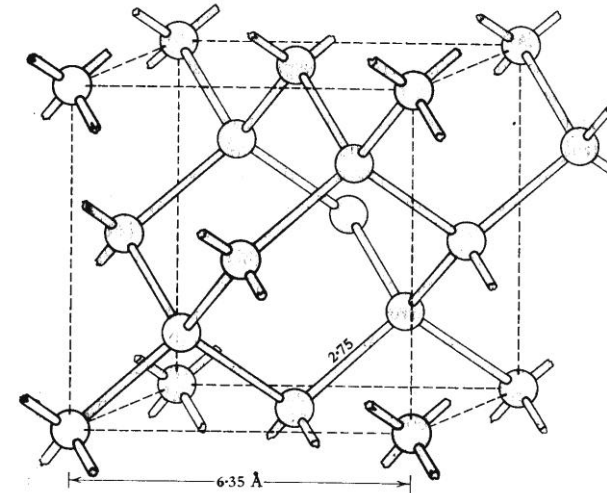


## Лед Ih

(структурный аналог  $\beta$ -тридимита)

$a = 4.50$  Å,  $c = 7.34$  Å,  $P6_3/mmc$ ,  $Z=4$

$\rho = 0.92$  г/см<sup>3</sup>



Лед XI ( $p=16$ бар,  $T < 72$ K)

$Cmc2_1$ ,  $Z=8$ ,  $\rho=0.93$  г/см<sup>3</sup>

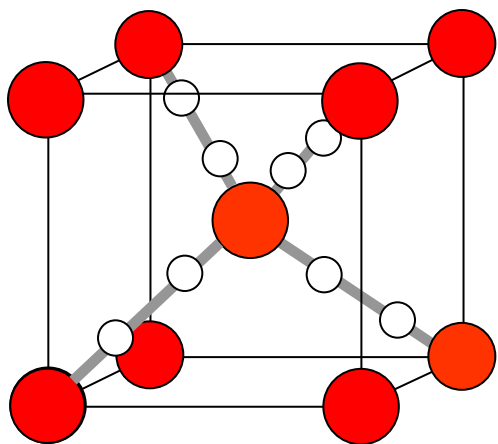
протоноупорядоченный аналог льда Ih

Метастабильный лед Ic

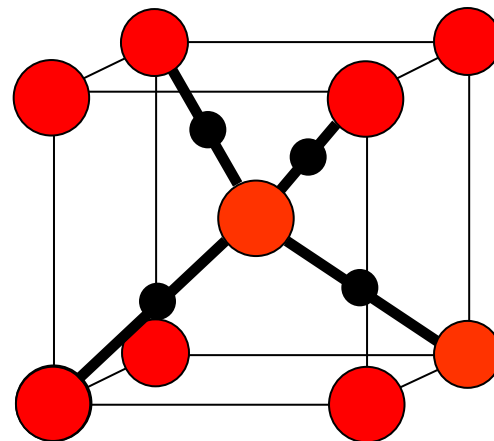
(аналог  $\beta$ -кристобалита)

$a=6.37$  Å,  $Fd \bar{3} m$ ,  $Z=8$ ,  $\rho = 0.92$  г/см<sup>3</sup>

# Некоторые льды высокого давления



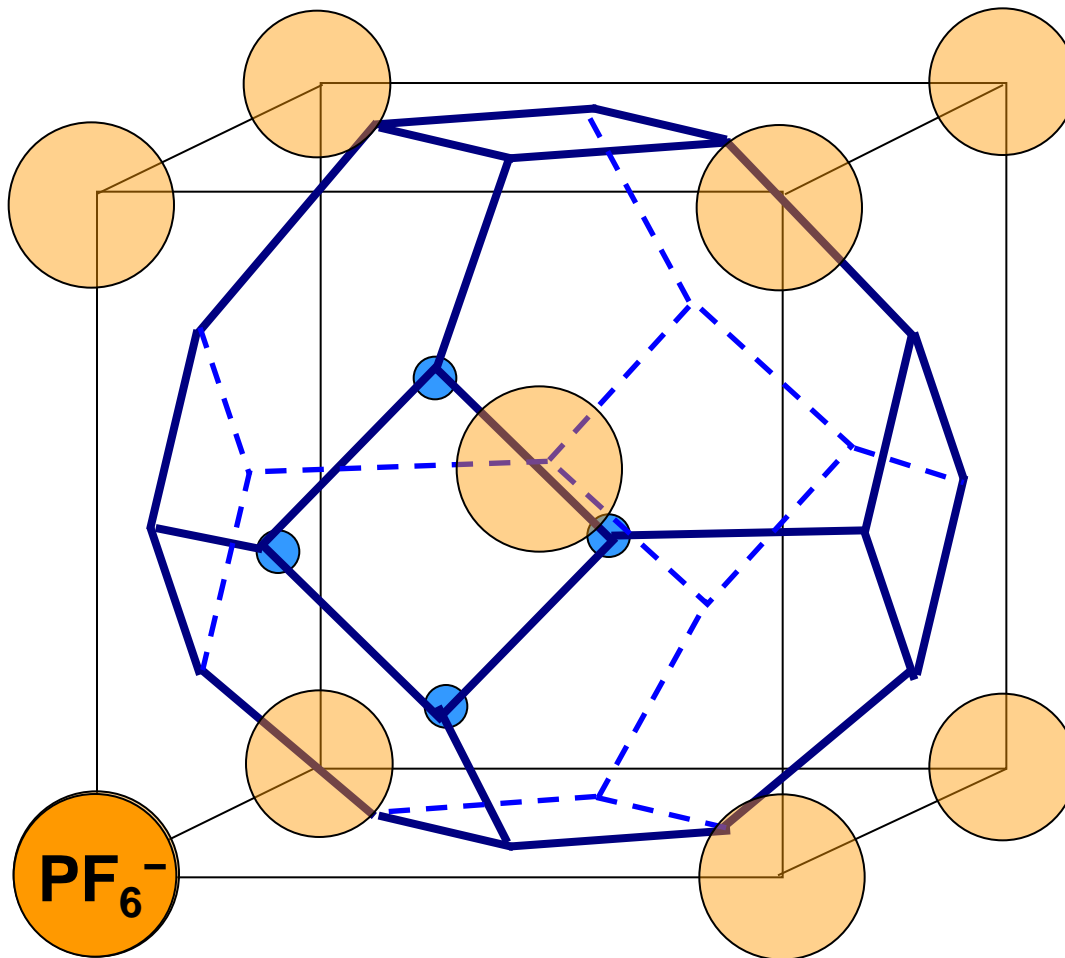
**лед VII:** 295 К,  $p > 2$  ГПа  
 $\rho = 1.79$  г/см<sup>3</sup>  
ОЦК, О...О  $\sim 2.90$  Å, к.ч. 8  
протоны разупорядочены,  
О-Н 0.98 Å



**лед X:**  $p > 150$  ГПа  
структурный тип  $\text{Cu}_2\text{O}$   
симметричная Н-связь

# Гидратная клетка в структуре « $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » (т.е. $\text{PF}_6^- \cdot [\text{HF} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$ ), $T_{\text{разл}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

каркас из усеченных октаэдров



«анти-структура»:



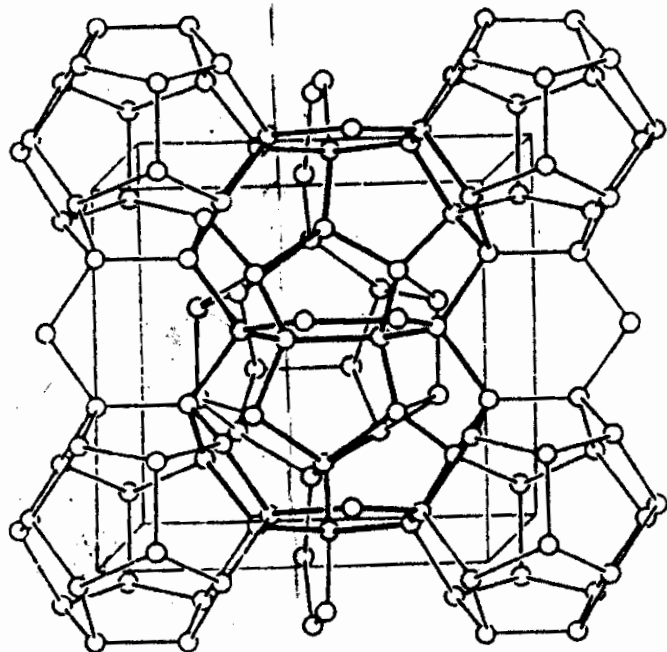
$\text{NMe}_4^+$ -катионы в пустотах  
анионного каркаса

$t_{\text{разл}} = 68 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

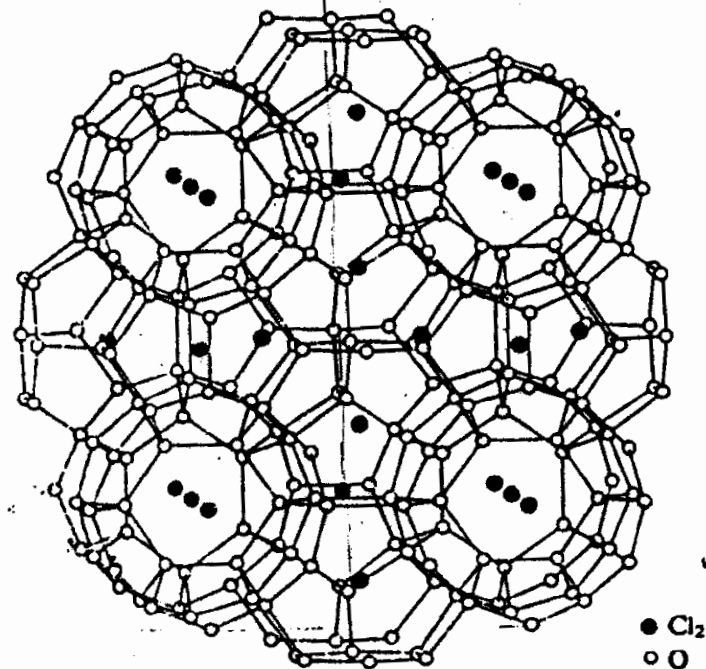
В отличие от гидроксида  
аммония  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

– **СИЛЬНЫЙ ЯД**

# Строение клатратов $A^{(I)}_6A^{(II)}_2(H_2O)_{46}$



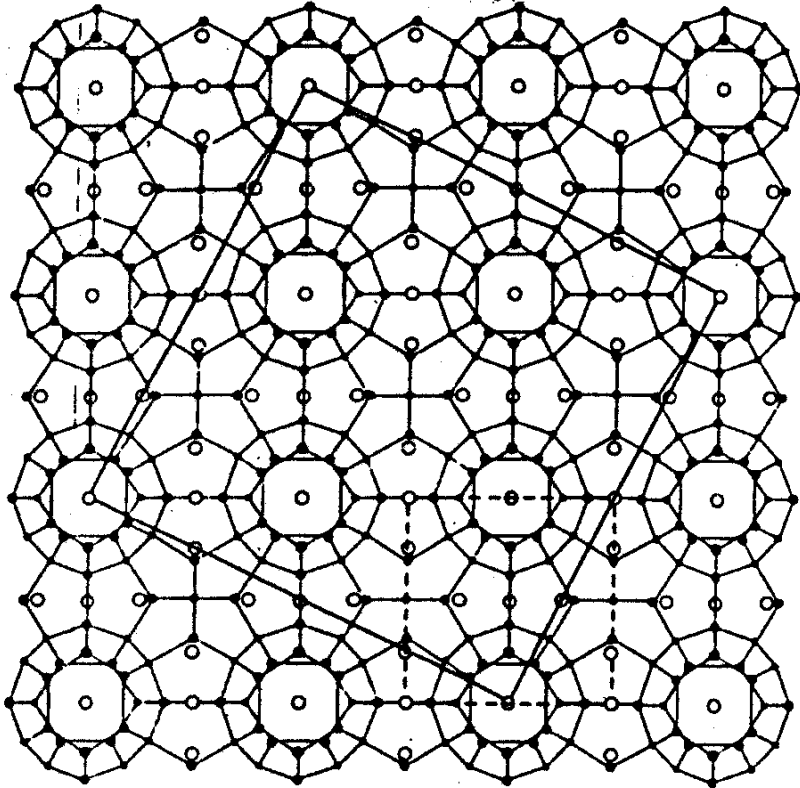
каркас из полиэдров  
в кристалле клатрата



заполнение пустот молекулами  
«гостя» в  $(Cl_2)_{6.3}(H_2O)_{46}$

Клатрат-I: две додекаэдрические ( $5^{12}$ ) и шесть более крупных «тетракайдекаэдрических» ( $5^{12}6^2$ ) пустот на ячейку

# Клатраты p-элементов: $M_6M'_2E_{46}$ (E = Si, Ge и др. )



ковалентные связи E–E: **фазы Цинтля с электронами в зоне проводимости**; катионы в пустотах анионного каркаса

**Материалы типа «электронный кристалл – фононное стекло» с высокой электропроводностью при низкой теплопроводности: атомы M в полостях – «погремушки» (rattlers), локализация колебаний**

**клатратные полиморфные модификации Si и Ge**

К.А.Ковнир, А.В.Шевельков, Успехи химии, 2004, т. 73(9), 991:  
А.В.Шевельков, *там же*, 2008, **77** (1), 3



# Структурные типы бинарных фаз к контрольной

Тип	ПК	ГЦК	ГПУ
CsCl	все куб.	—	—
NaCl	—	все октаэдрические	—
NiAs	—	—	все октаэдрические
Li <sub>2</sub> O (анти-CaF <sub>2</sub> )	(1/2 куб.)	все тетраэдрические	—
Li <sub>3</sub> Bi (K <sub>3</sub> C <sub>60</sub> )	—	все тетраэдрич. и октаэдрич.	
ZnS	—	1/2+1/2+... тетр. <b>сфалерит</b>	1/2+1/2+... тетр. <b>вюрцит</b>
LiOH (анти-PbO)	—	1+0+1+0... тетр.	—
TiO <sub>2</sub> рутил, CaCl <sub>2</sub>	—	—	1/2+1/2+... окт.
CdI <sub>2</sub>	—	—	1+0+1+... окт.
CdCl <sub>2</sub> (анти-Cs <sub>2</sub> O)	—	1+0+1+... окт.	—
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	2/3+2/3+... окт.
AlF <sub>3</sub> «антикорунд»	—	—	1/3+1/3+... окт.
FeCl <sub>3</sub>	—	—	2/3+0+2/3... окт.
Cu <sub>2</sub> O	—	ГЦК Cu; O в 1/4 октантов	—
PtS	—	ГЦК Pt; S в 1/2 октантов	—