

Строение кристаллических веществ и материалов

Строение солей $M_p(\text{ЭХ}_n)_q$

Общие принципы строения солей

Ионные кристаллы; кулоновские взаимодействия

Многоатомные анионы (катионы): ковалентные связи Э–Х, ван-дер-ваальсовы силы, упаковка «выступ к впадине»

Понижение симметрии структурных фрагментов

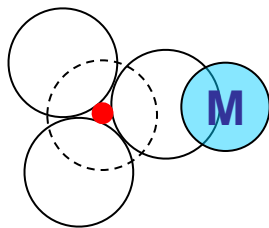
Повышение к.ч. М, новые координационные полиэдры

Многоцентровая координация катионов М анионами ЭХ_n^{q-}

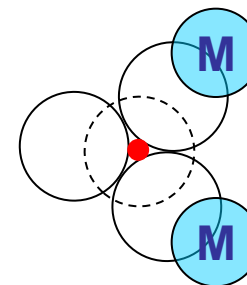
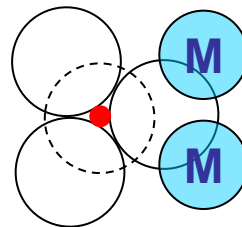
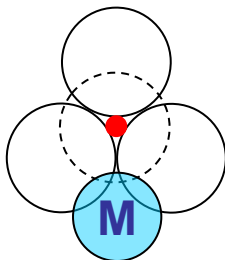
Олигомерные и полимерные анионные фрагменты

Усложнение структур, полианионные и катион-анионные мотивы (островные, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные); возможны фазы внедрения

простейшие типы координации атомов металла оксолигандами



монодентатный



бидентатные

Коорд. числа

Полиэдры

7

октаэдр с «шапкой», тригональная призма с «шапкой», пентагональная бипирамида

8

тригон-додекаэдр, тетрагональная антипризма, тригональная призма с 2 «шапками», куб

9

тетрагональная антипризма с «шапкой», тригональная призма с 3 «шапками»

10

тетрагональная антипризма с 2 «шапками»

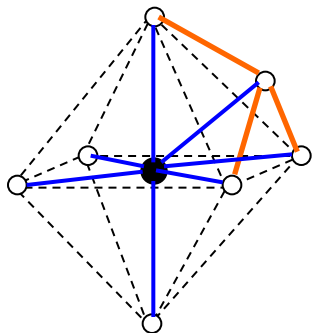
12

икосаэдр, кубookтаэдр

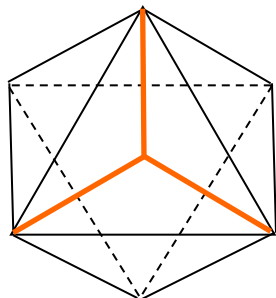
14

куб с 6 «шапками», ромбододекаэдр

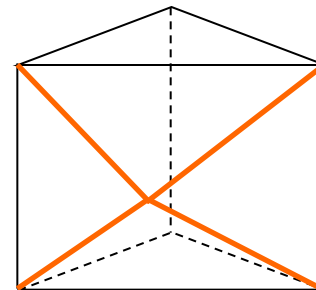
Некоторые типичные полиэдры с к.ч. > 6



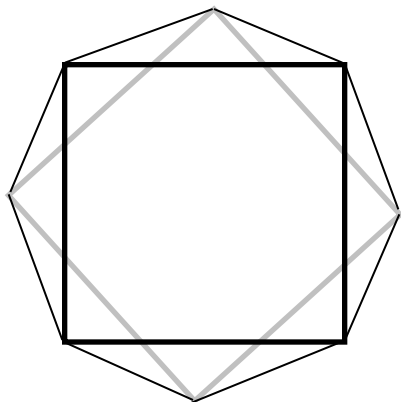
Октаэдр с «шапкой»,
к.ч. 7



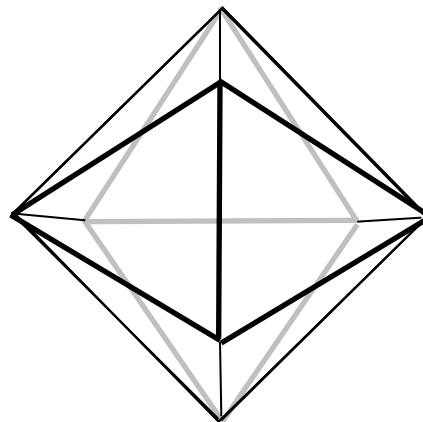
$3m (C_{3v})$



Тригональная призма с «шапкой»,
к.ч. 7, $mm2 (C_{2v})$



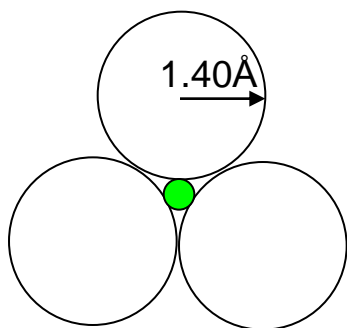
квадратная антипризма,
к.ч. 8, $\bar{8}2m (D_{4d})$:
«скручивание» куба



Тригон-додекаэдр,
к.ч. 8, $\bar{4}2m (D_{2d})$:
деформация куба

Преобладающий координационный
полиэдр для к.ч. 8

Анионы ЭO_n^{q-} : катионы Э^{m+} в пустотах



$r_{\text{пустоты}}, \text{Å}$

ЭO_3^{q-} ЭO_4^{q-} ЭO_6^{q-}

0.21 0.32 0.57

Ковалентные и катионные радиусы неметаллов, Å

B 0.90 (0.10)	C 0.77 (0.08)	N 0.70	O 0.60 1.40 (O²⁻)
-----------------------------------	-----------------------------------	------------------	---

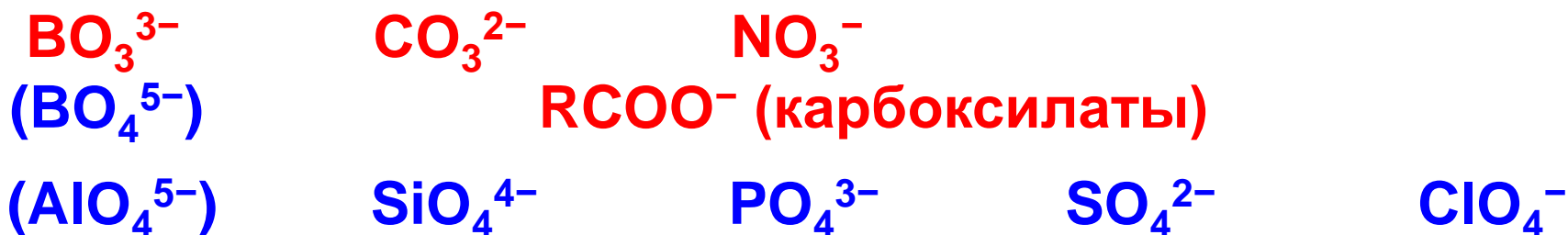
ЭО₃^{x-}

Al 1.43 0.50 моно-, олиго- и полимерные анионы ЭО₄^{x-}	Si 1.34 0.40	P 1.30 0.35	S 1.02 (S₂O₇²⁻, S₃O₁₀²⁻) только мономерные анионы	Cl 0.98
	Ge 1.39 0.50	As 1.48 0.47	Se 1.30 0.40	Br 1.14

ЭО₆^{x-}	Sn 1.58 0.70	Sb 1.61 0.62	Te 1.35 0.56	I 1.30 0.50
------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------

Общие свойства оксо-солей

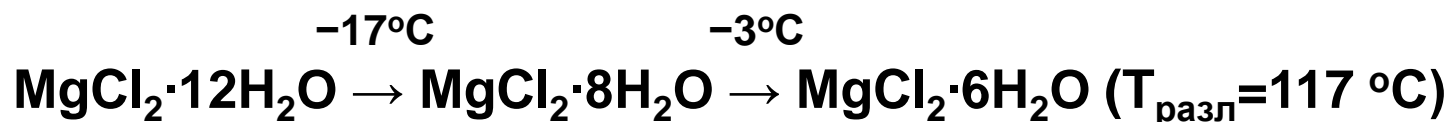
сила кислот, растворимость солей



*прочность связей $M-\text{ЭO}_n$, $T_{\text{пл}}$, дендратность ЭO_n ,
характеристичность олиго- и полианионов*

нитраты $M^I\text{NO}_3$:	$T_{\text{пл}} = 200 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$
карбонаты $M^{II}\text{CO}_3$	$T_{\text{пл}} = 1300 - 1800 \text{ }^\circ\text{C}$
перхлораты $M^I\text{ClO}_4$	200 – 600 °C
сульфаты $M^I_2\text{SO}_4$ (Li–Cs)	850 – 1100 °C
сульфаты $M^{II}\text{SO}_4$ (Mg–Ba)	1100 – 1700 °C

Полигидраты солей: «модифицированный лёд»



$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{OH}_2)_4]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль, « $T_{\text{пл}}$ » = 32 °C

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}_2(\text{OH}_2)_{10}]\text{CO}_3$ – кристаллическая сода, « $T_{\text{пл}}$ » = 34 °C

«плавление в кристаллизационной воде»: разрушение структуры кристалла с переходом в концентрированный раствор соли

Молекулы H_2O могут входить в координационную сферу атома металла

$\text{MSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, 3d-) – **слои октаэдров $\text{M}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ и SO_4^{2-}**

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос): **+ молекулы H_2O в слоях**

$\text{NiCl}_2 \cdot \text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}[\text{SnCl}_6]^{2-}$, **мотив CsCl**

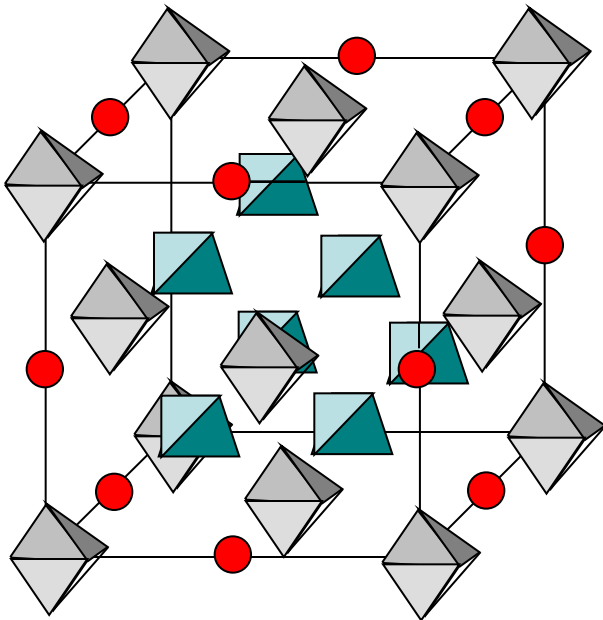
Квасцы



$P a \bar{3}, Z = 4, a = 12.15 - 12.40 \text{ \AA},$

« $T_{пл}$ » = 30 – 100 °C

(название – из-за гидролиза: $[M(\text{OH}_2)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [M(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+} \rightleftharpoons \dots$)

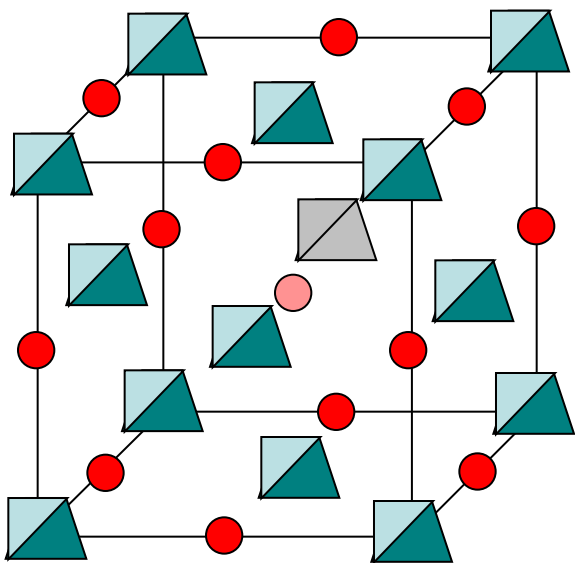


M^I и $M^{III}(\text{OH}_2)_6$ (катионы!) – «мотив NaCl»

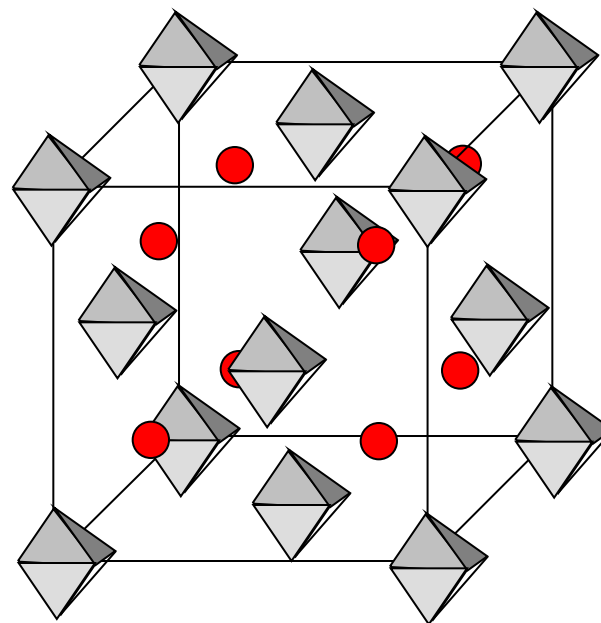
$M^{III}(\text{OH}_2)_6$ и SO_4^{2-} – мотив флюорита

+ 24 H_2O в ячейке вокруг M^{1+}

Безводные соли: анalogии с простыми структурными типами

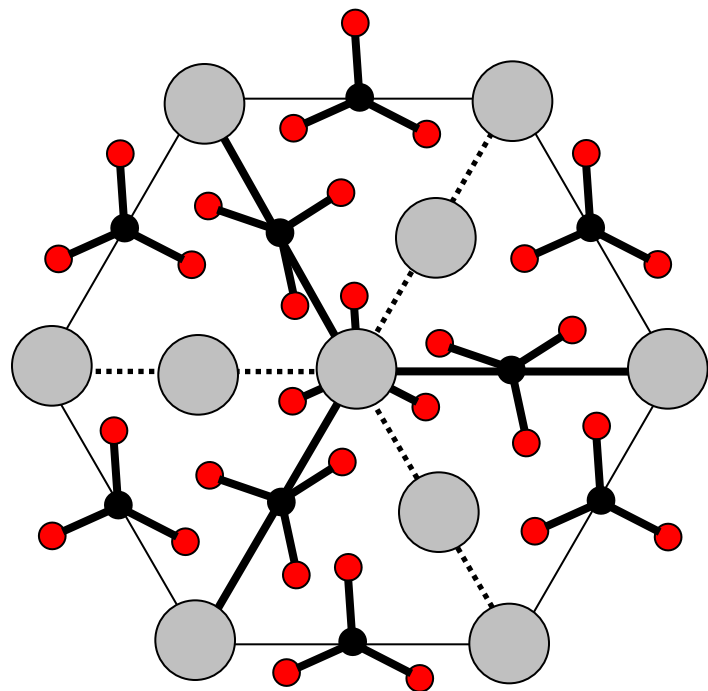


тип KClO_4 (MClO_4 , NaBF_4):
мотив NaCl



тип K_2PtCl_6 (A_2BX_6):
мотив Li_2O

Последовательность анионных слоев в кальците



CaCO_3 кальцит, R $\bar{3}c$, $Z=6$
ионы по тригонально-искаженному мотиву NaCl
Ca: к.ч. 6, искаж. октаэдр

α

A

B

β

C

α

A

β

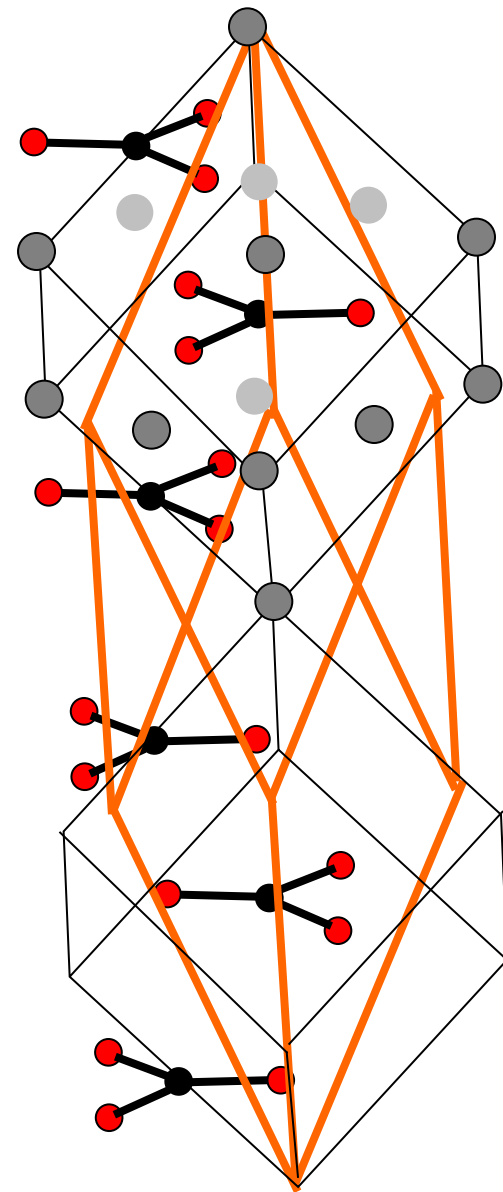
B

α

C

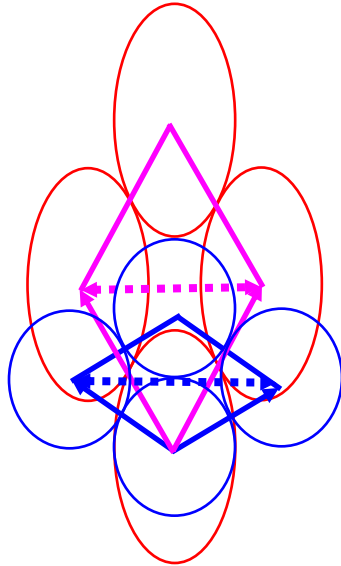
β

A



Сингонии ниже кубической: анизотропия свойств

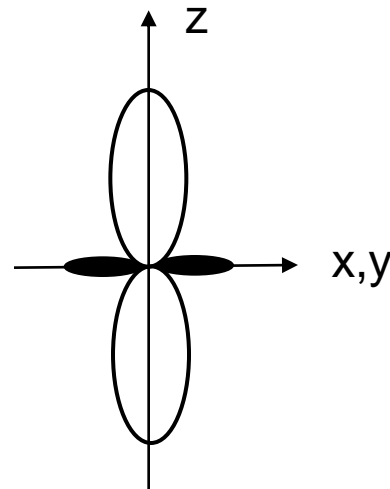
Тепловое расширение



$T_2 > T_1$: a , b , $a+b$ увеличиваются, но

$T_2 > T_1$: $a-b$ **уменьшается**

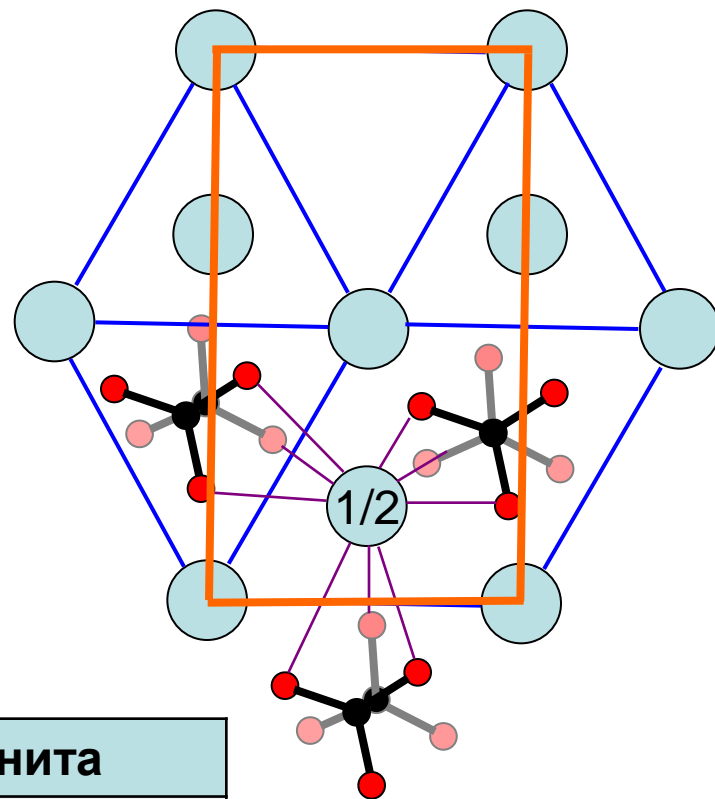
T_1 : $a-b$



Тензор теплового
расширения
кальцита (CaCO_3)

CaCO₃ кальцит, R $\bar{3}c$, Z=6
 «анти-NaCl» (КПУ Ca²⁺,
 CO₃²⁻ в октаэдрических пустотах)
 Ca: к.ч. 6, искаж. октаэдр

CaCO₃ арагонит, Pnma, Z=4,
 H_p-фаза; «анти-NiAs» (ГПУ Ca²⁺,
 CO₃²⁻ в октаэдрич. пустотах
 Ca: к.ч. 9, тетрагон. антипризма
 с «шапкой»



катион, R (Å)	тип кальцита	тип арагонита
Mn ²⁺ , 0.72	родохрозит	
Mg ²⁺ , 0.83	магнезит	
Ca ²⁺ , 1.00	кальцит	арAGONIT
Sr ²⁺ , 1.18		стронцианит
Pb ²⁺ , 1.19		церуссит
Ba ²⁺ , 1.35		витерит

морфотропный переход

минералы группы кальцита



кальцит CaCO_3



магнезит MgCO_3



родохрозит MnCO_3



доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

минералы группы арагонита



арагонит CaCO_3



стронцианит SrCO_3



витерит BaCO_3

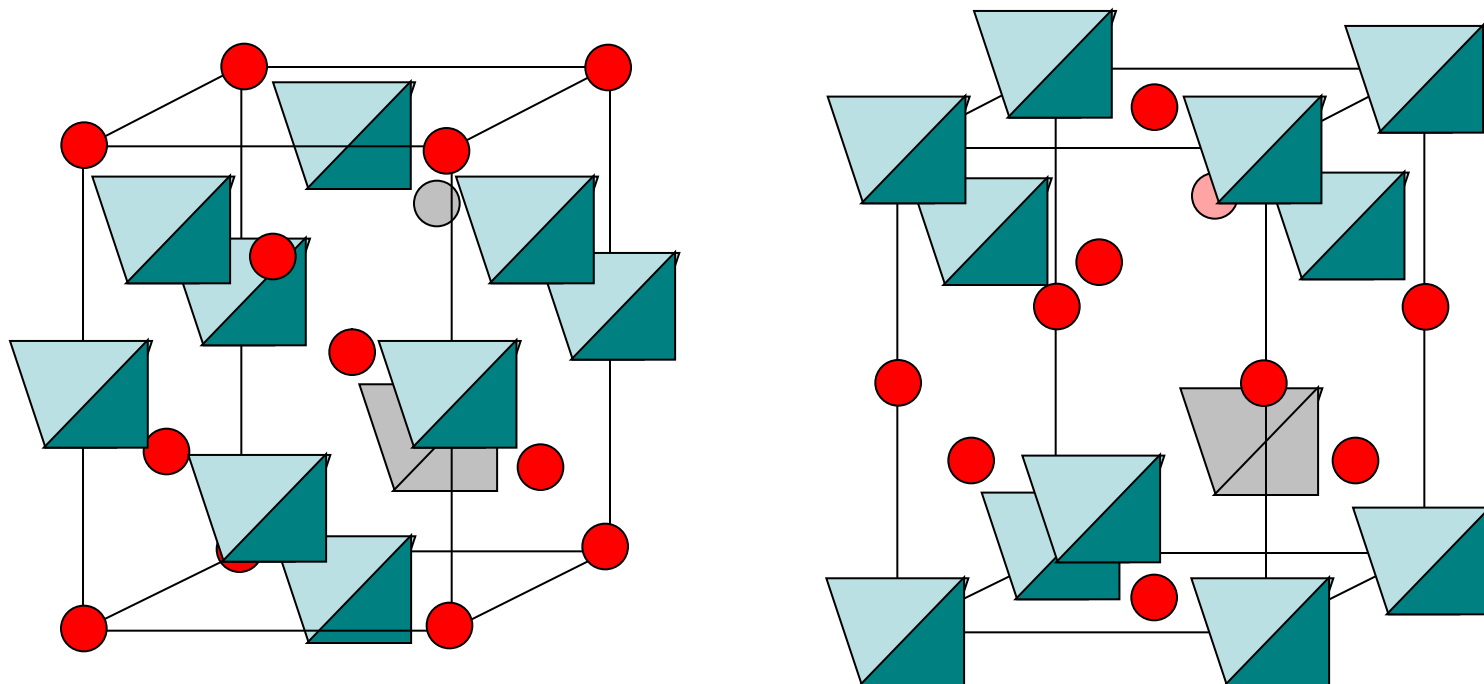


церуссит PbCO_3

М.М.Курыкина, геологический ф-т МГУ, курсовая работа

Компьютерное моделирование структур и свойств минералов групп кальцита и арагонита.

Тип шеелита ABO_4 ($CaWO_4$) два выбора начала координат



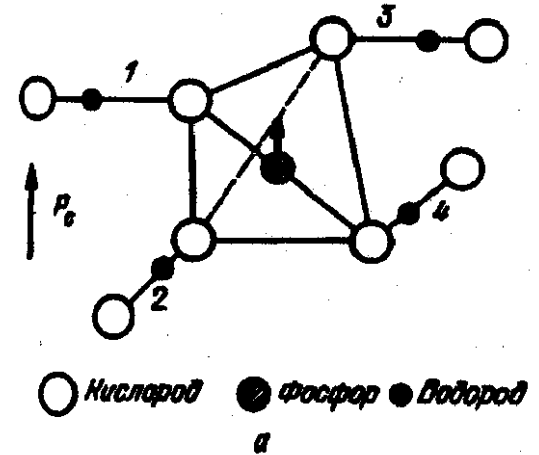
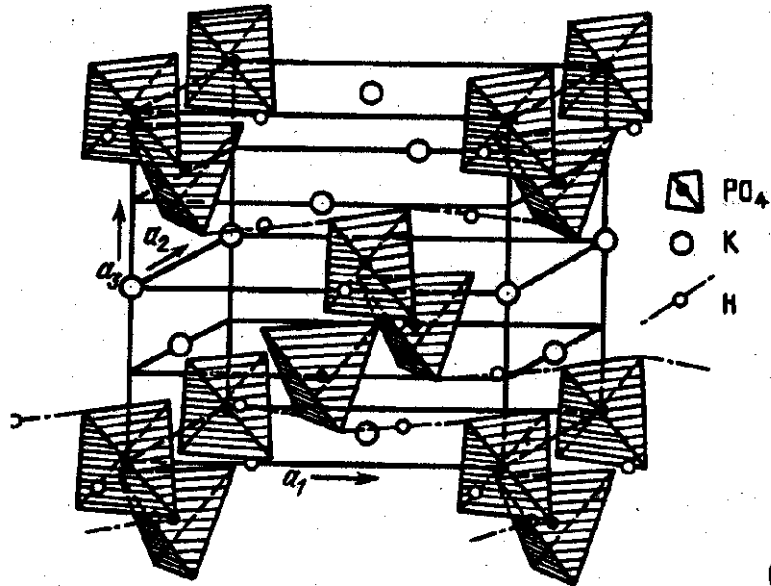
атомы А и центры тетраэдров BO_4 – системы позиций атомов в структуре β -Sn, сдвинутые на $c/2$. **Атом А: к.ч. 8, коорд. полиэдр – додекаэдр с треугольными гранями.** Атом В: к.ч. 4, тетраэдр.
 $CaWO_4$, KIO_4 , $ZrSiO_4$ (циркон), KH_2PO_4

KDP и ADP – материалы для нелинейной оптики



KD_2PO_4 : DKDP

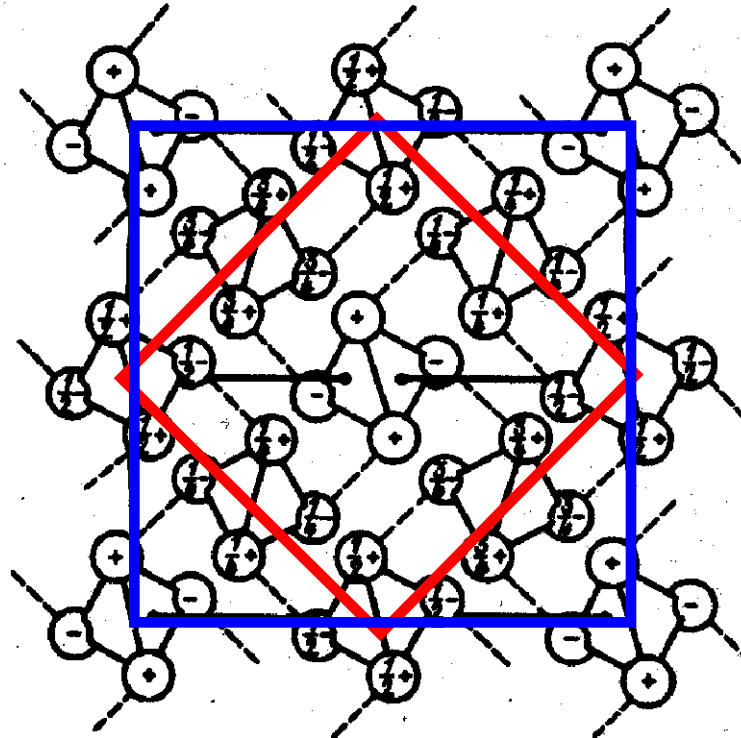
KH_2PO_4 (KDP)



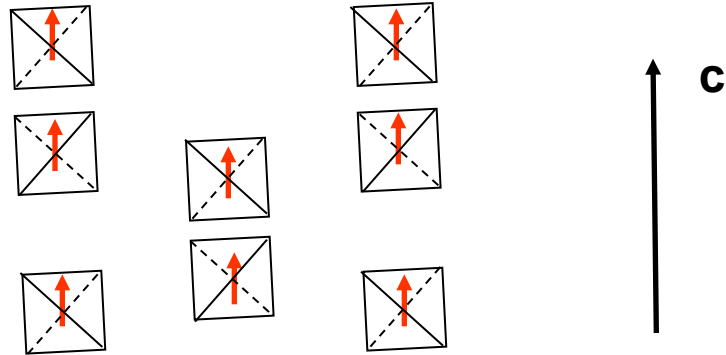
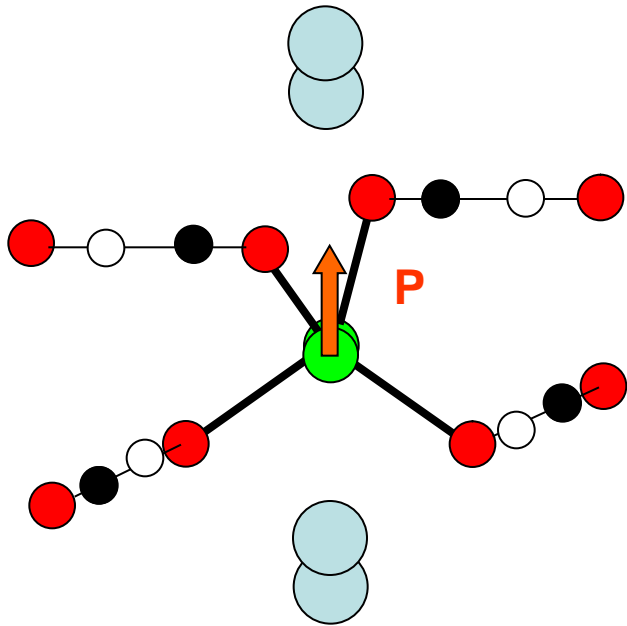
Общий вид структуры кристалла KH_2PO_4

20°C: $I \bar{4}2m$, Z=4

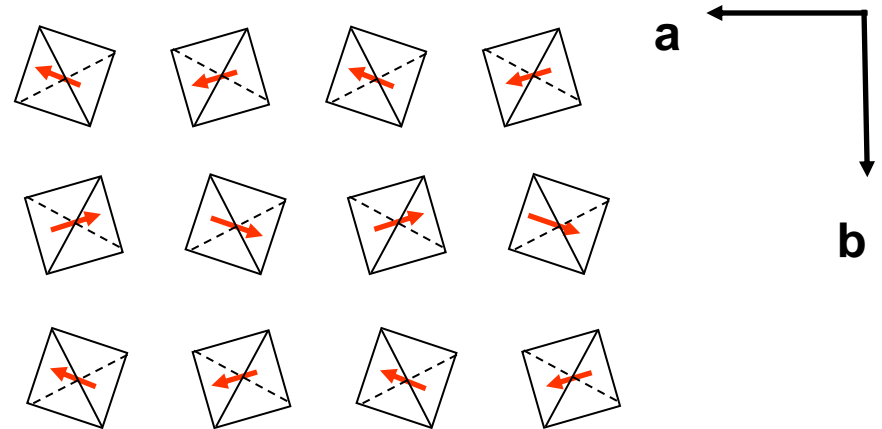
<-151°C: Fdd2, Z=4



Упорядочение Н-связей в KDP и ADP



Дигидрофосфат калия KH_2PO_4 (KDP):
Fdd2, сегнетоэлектрик



Дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
(ADP): $P2_12_12_1$, антисегнетоэлектрик

Силикаты и алюмосиликаты

1. Орто-силикаты: изолированные анионы SiO_4^{4-} .

Оливин $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$: ГПУ O^{2-} , Mg^{2+} (Fe^{2+}) в 1/2 окт. пустот, Si^{4+} в 1/8 тетр. пустот («гексагональный аналог шпинели»)

Топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F,OH})_2$: 4-слойная (топазовая, ...АВАС...) упаковка (O^{2-} , F^- , OH^-), Al^{3+} в 1/3 окт., Si^{4+} в 1/12 тетр. пустот

2. Островные: $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ и др. (хорошо координирует крупные катионы); циклические $[(\text{SiO}_3)_n]^{2n-}$ ($n = 3, 4, 6, \dots$):

2n-атомные циклы Si_nO_n

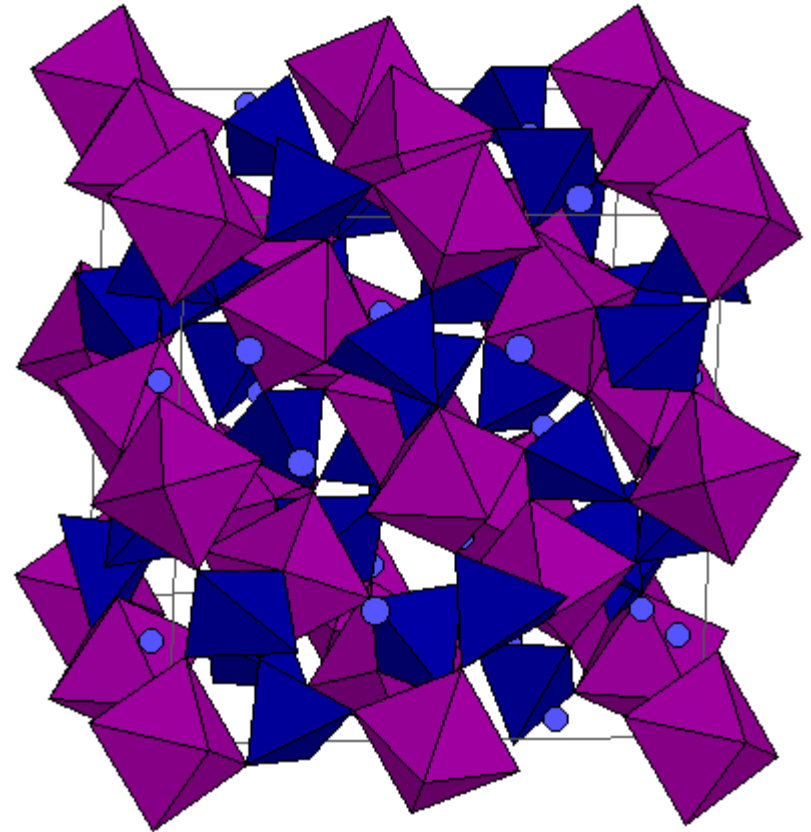
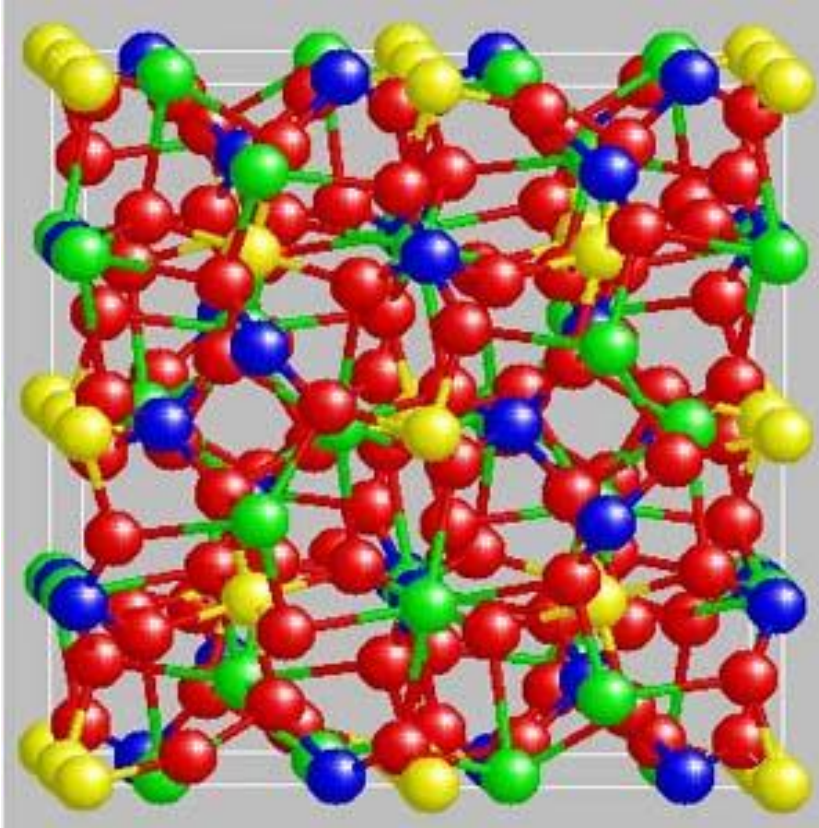
3. Цепочечные

4. Ленточные

5. Слоистые

6. Каркасные

Гранаты $A^{II}_3B^{III}_2(SiO_4)_3$



$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ гроссуляр, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ пироп, ...

$Y^{III}_3Al_2(AlO_4)_3 = Y_3Al_5O_{12}$: Y-Al Garnet (YAG) I $\bar{3}d$, $a=12.00 \text{ \AA}$, $Z=8$

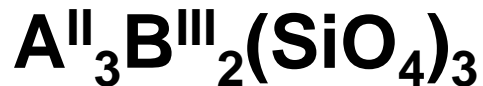
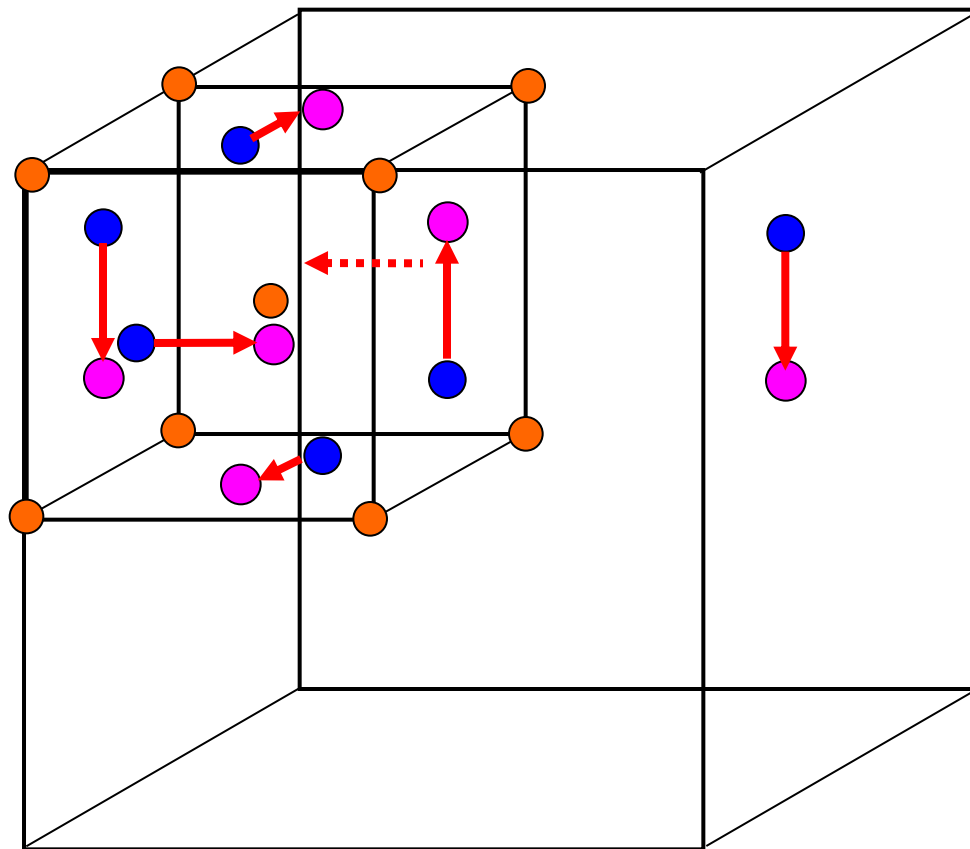
тв. р-р Nd (<1%): **Nd-YAG**, современный лазерный материал

Расположение катионов в гранате

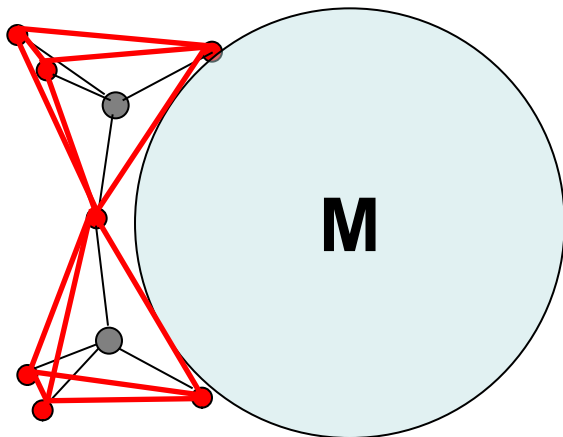
● B^{III} (октаэдр из O)

● Si^{IV} (тетраэдр)

● A^{II} (тригон-
додекаэдр)

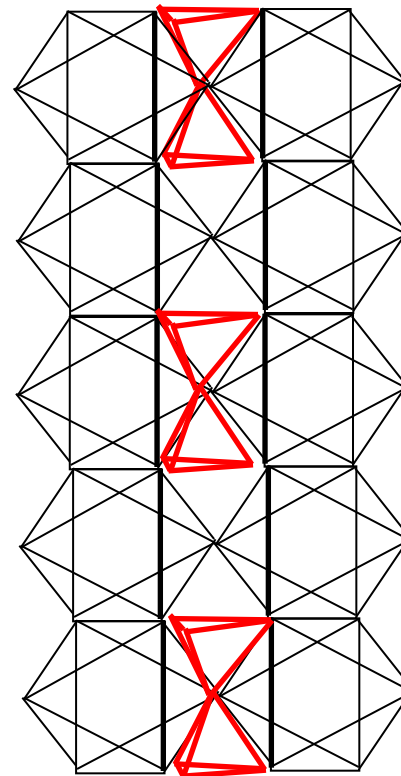


Дисиликаты: анион $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

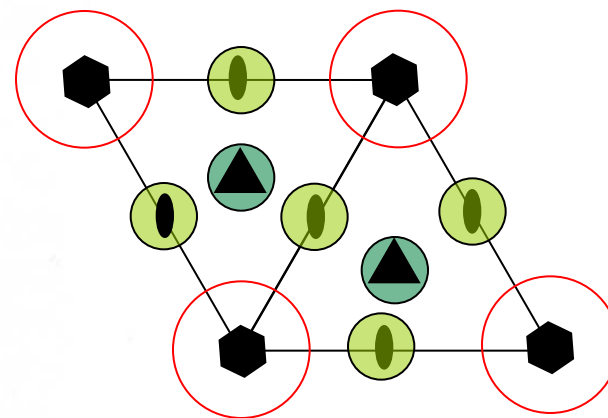
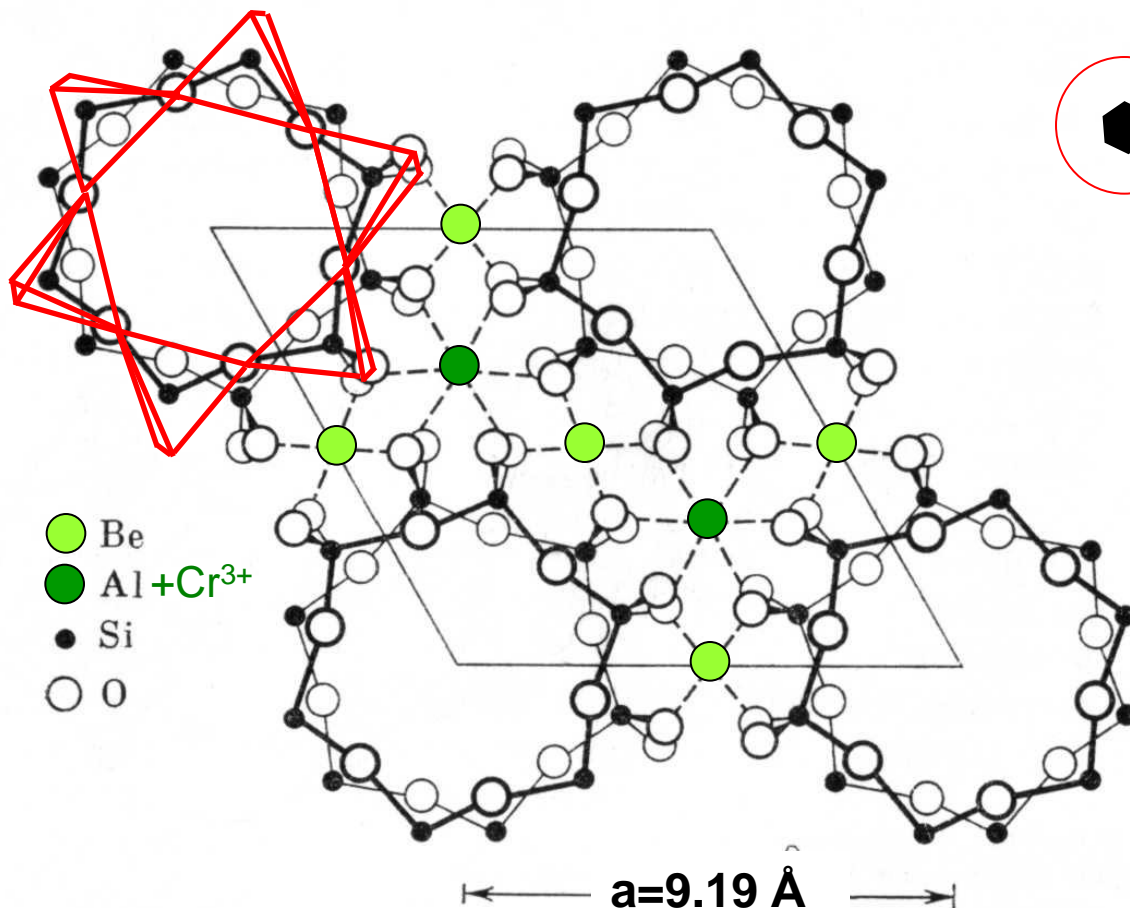


$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ тортвейтит

$\text{Ca}_6(\text{OH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$
 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ в каналах



Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$



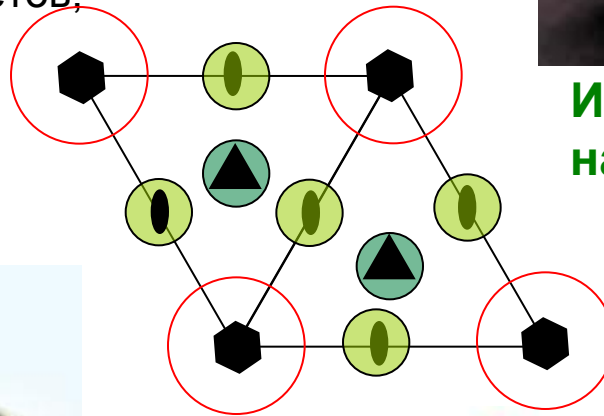
Изолированные циклы $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, OH^- , H_2O и т.д. в каналах

Изоморфное замещение Al^{3+} на Cr^{3+} (до 0.3%): изумруд



<http://mindraw.web.ru/cristall1.htm>

Берилл. Copyright © В.А. Слётов,
2006-2008



Изоморфное замещение Al^{3+}
на Cr^{3+} (до 0.3%): изумруд

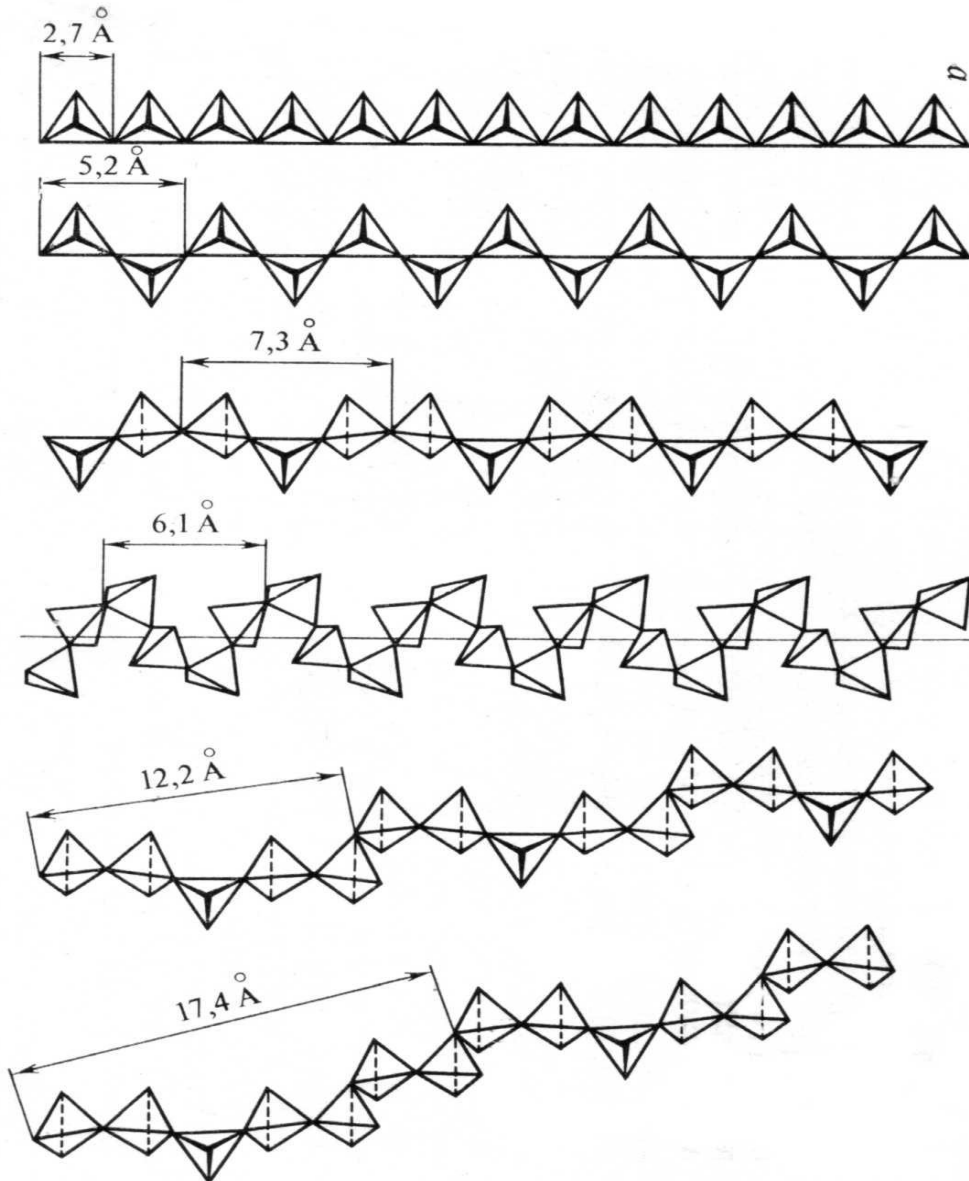


Катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в каналах:
аквамарин



Двойные каркасные анионы
 $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}^{12-}$: турмалин

Цепочечные мотивы $(\text{SiO}_3^{2-})_\infty$ и $(\text{GeO}_3^{2-})_\infty$



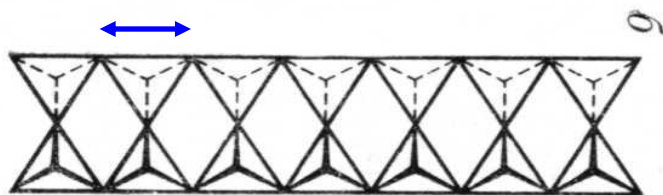
метагерманатный $[\text{GeO}_3]_\infty$

пироксеновый $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$

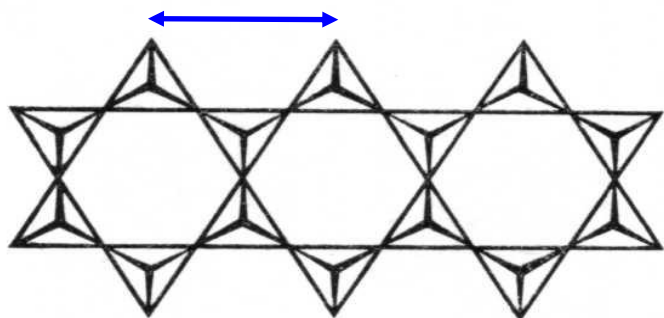
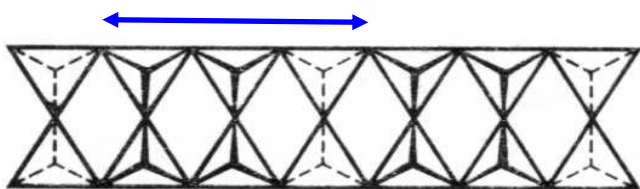
волластонитовый $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$

и т.д.

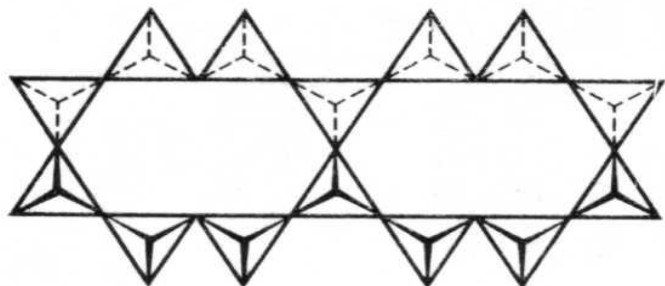
Ленточные мотивы в силикатах



силлиманитовый $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$

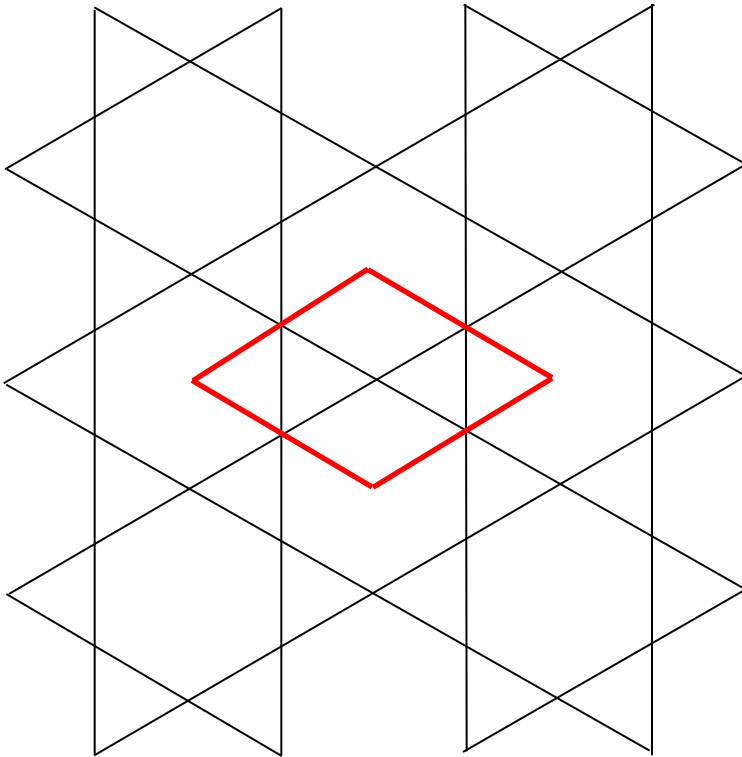


амфиболовый $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$

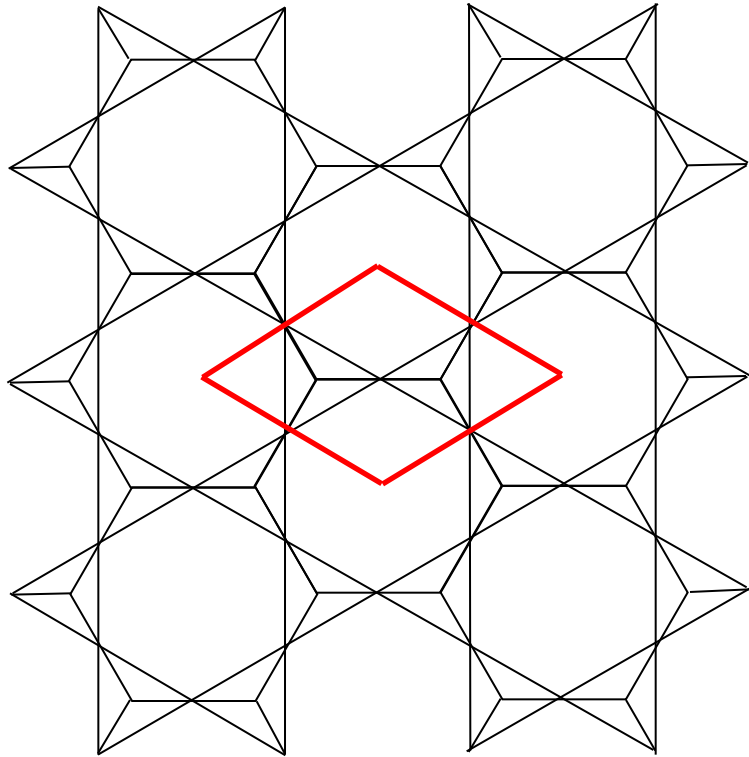
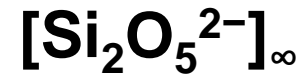


ксонолитовый $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$

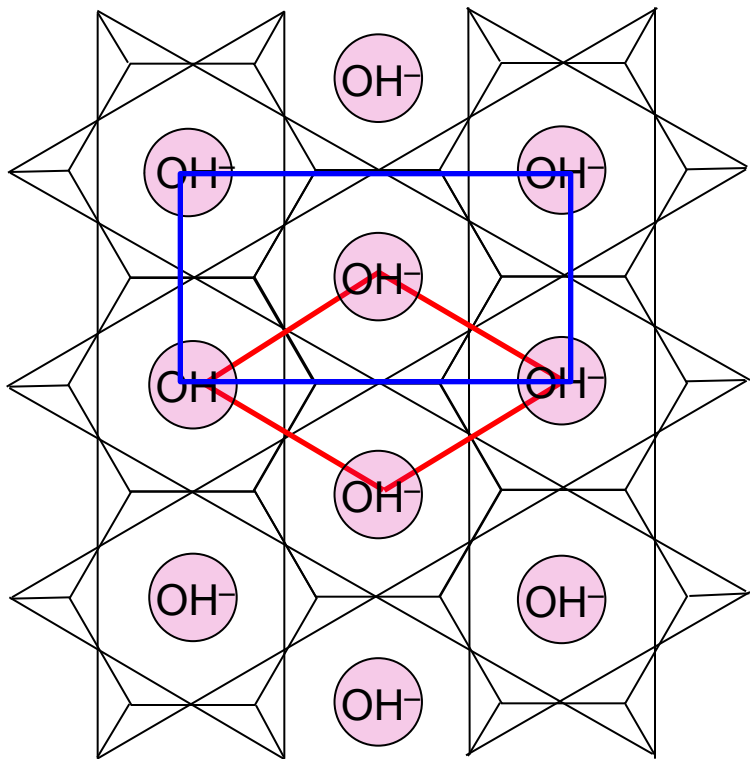
Гексагональные слои в силикатах



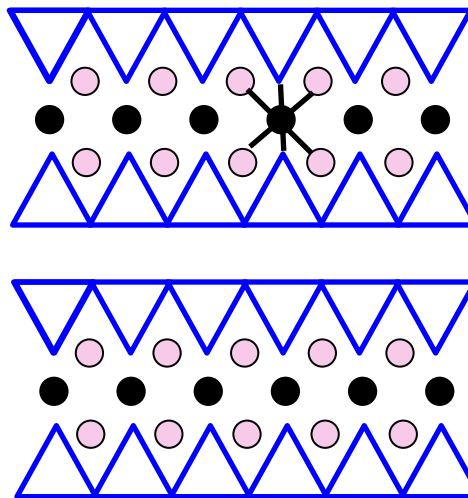
плоская сетка кагоме
(3/4 позиций
плотнейшей сетки)



$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ тальк,
 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ **каолинит**,
 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ мусковит
+ замещение: другие **слюды**

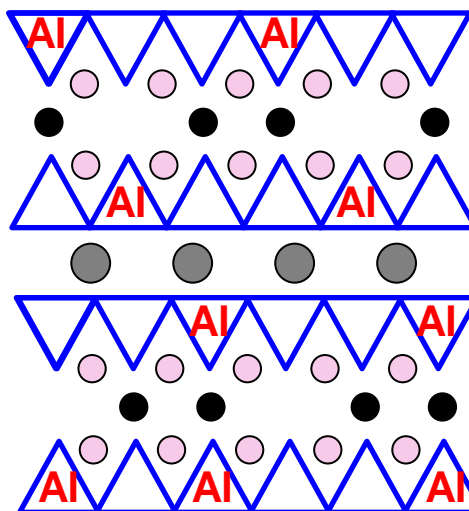
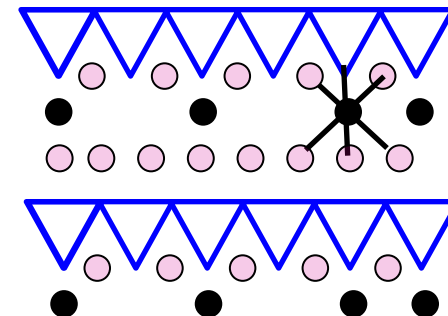


Mg₆[Si₄O₁₀(OH)₂]₂ тальк,
 Al₄[Si₄O₁₀(OH)₂](OH)₆ **каолинит**,
 KAl₂[AlSi₃O₁₀(OH)₂] мусковит
 + замещение: другие **слюда**



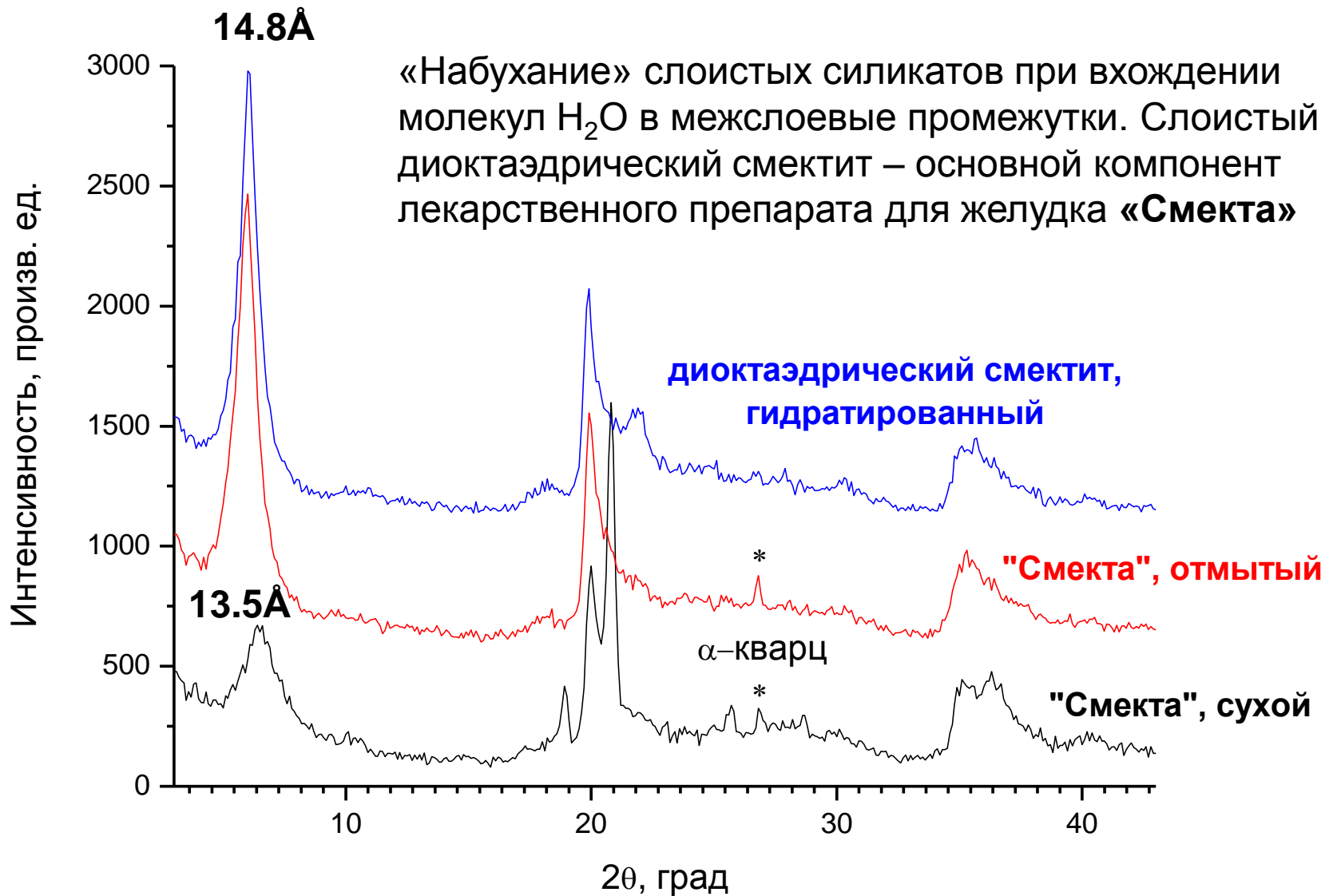
ТАЛЬК

КАОЛИНИТ

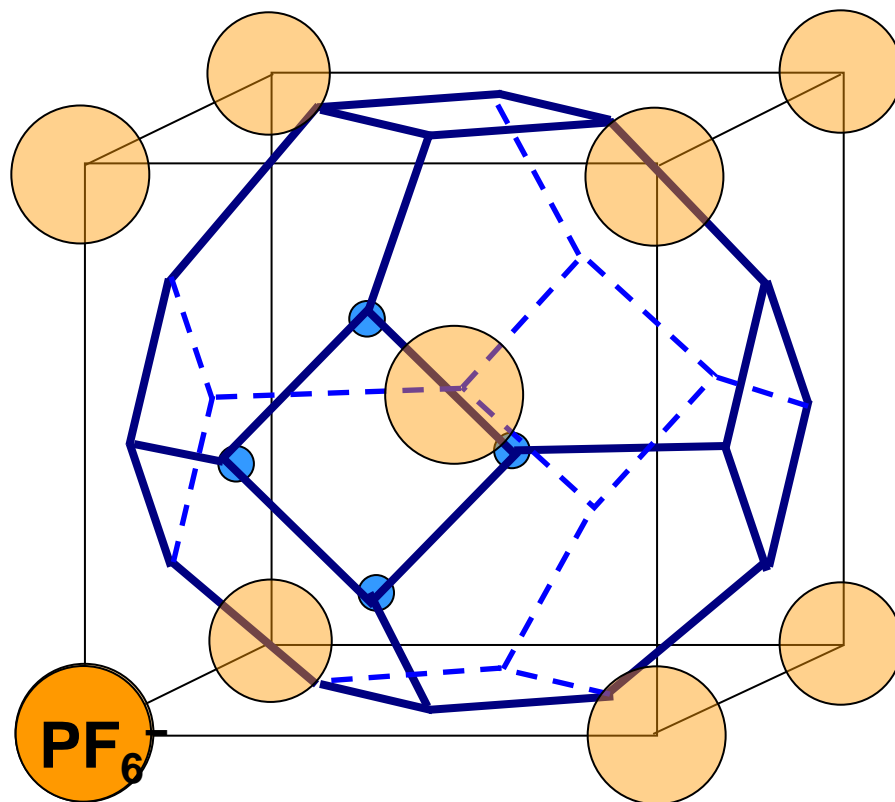


**МУСКОВИТ
(СЛЮДА)**

Дифрактограмма производных монтмориллонита (Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂[Si₄O₁₀(OH)₂] \cdot nH₂O

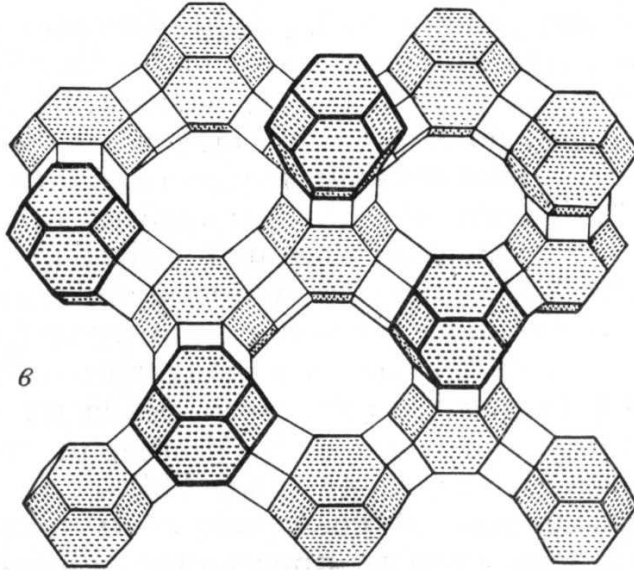
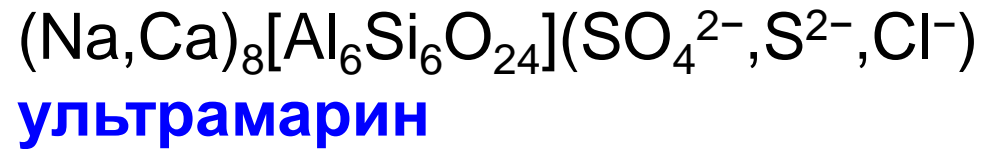
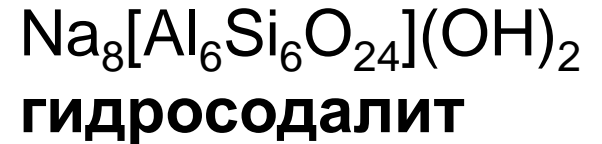
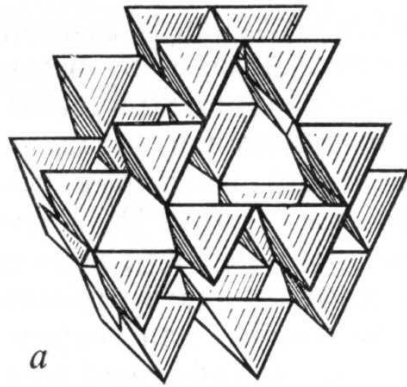


Гидратная «клетка» в структурах $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NMe}_4^+\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Аналогичная клетка из 24 тетраэдров ЭO_4 с общими вершинами – элемент каркаса $\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}^{12-}$ в структурах цеолитов («**содалитовый фонарь**»). Замещение Si на Al: отрицательный заряд каркаса; **каркасные алюмосиликаты**

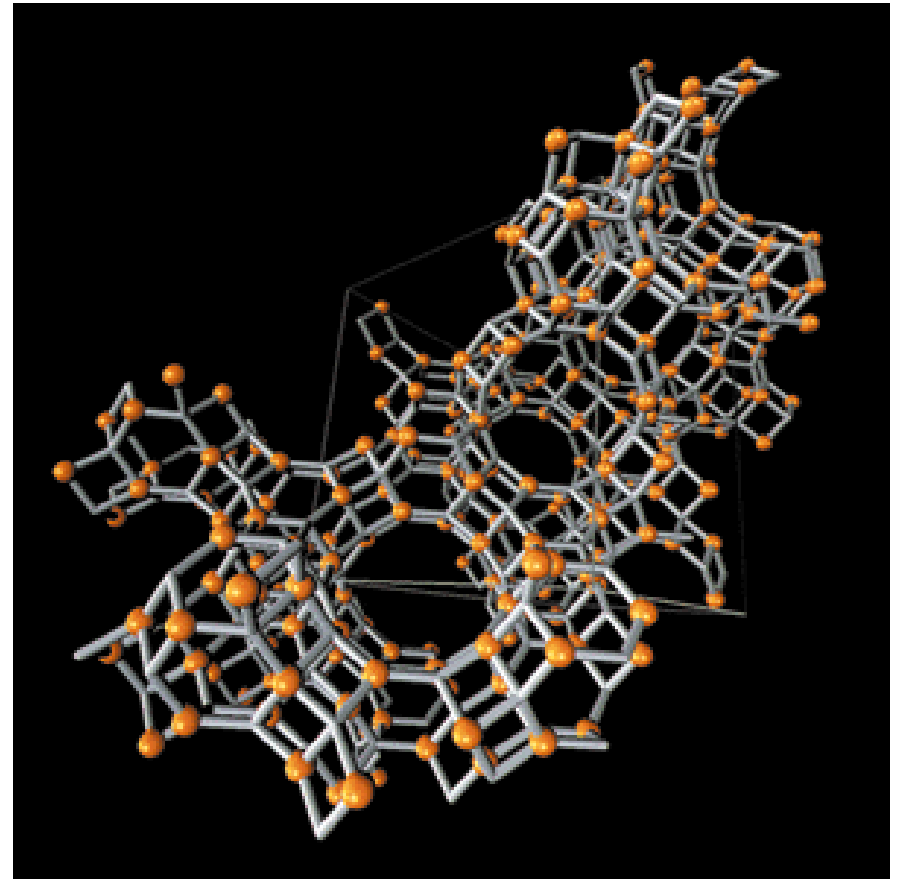
3D-каркасы (клатрасилы)



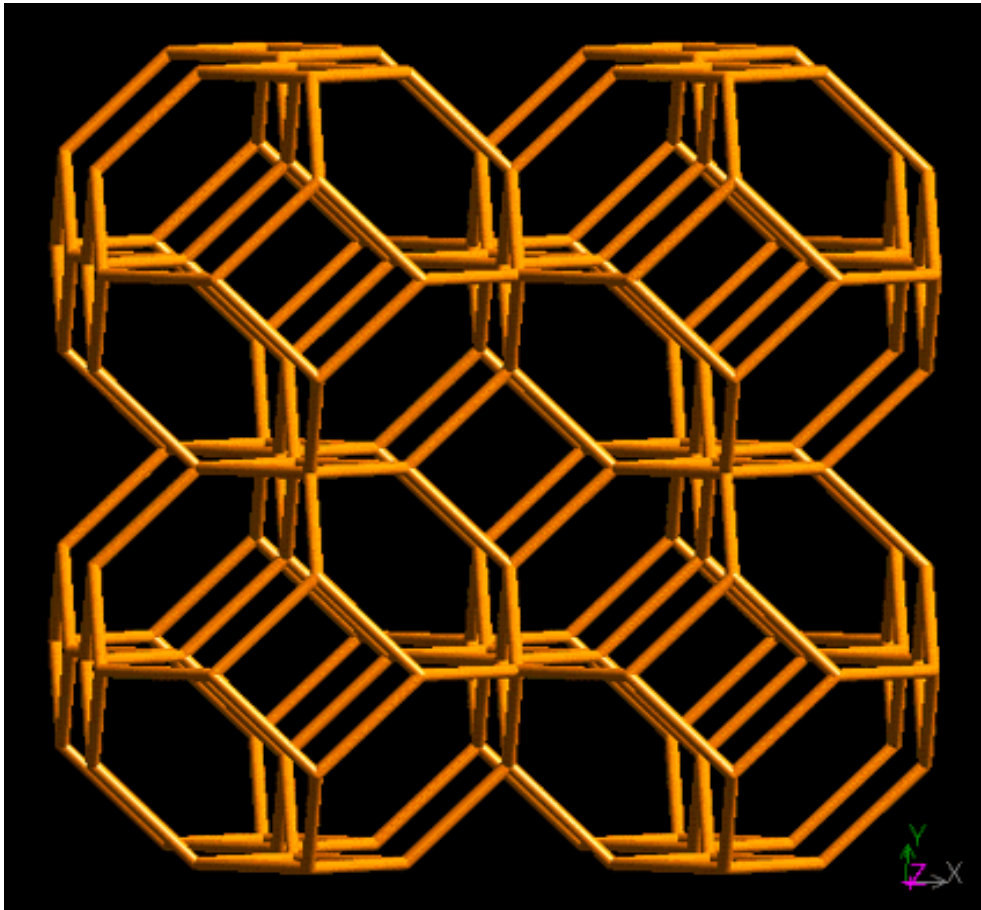
**Фожазит (цеолит,
молекулярное сито)**

цеолиты и клатрасилы

- Обширные **полости**
- **Окна** - сцепление 6, 8 или большего числа алюмокремнекислородных тетраэдров
- Последовательность полостей и окон образует **каналы**

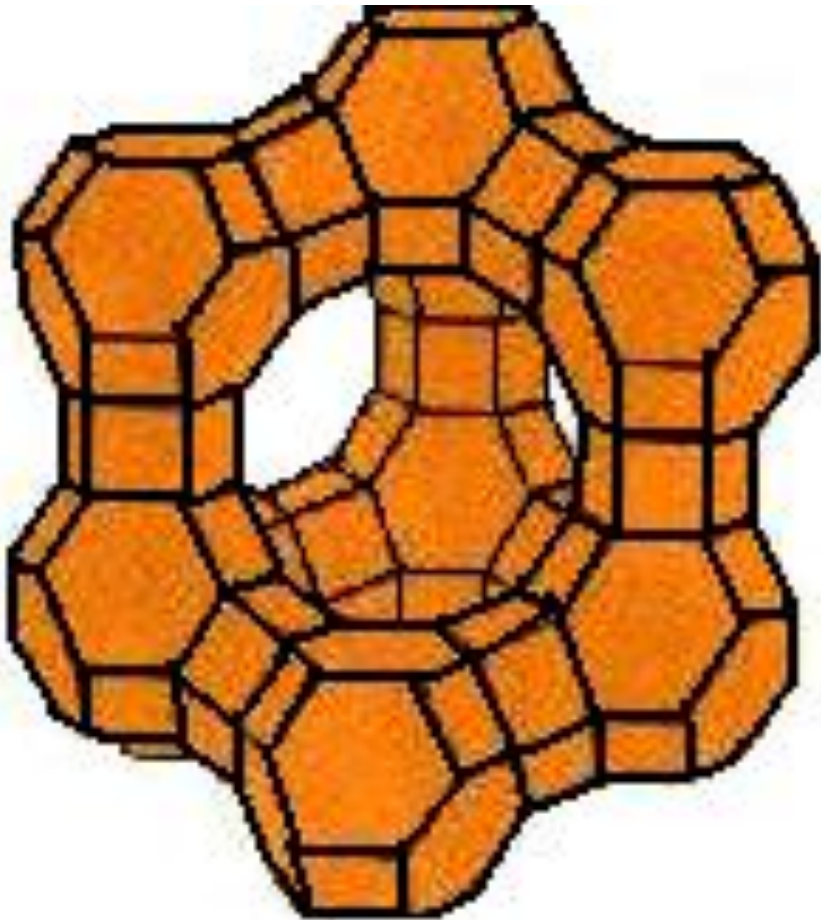
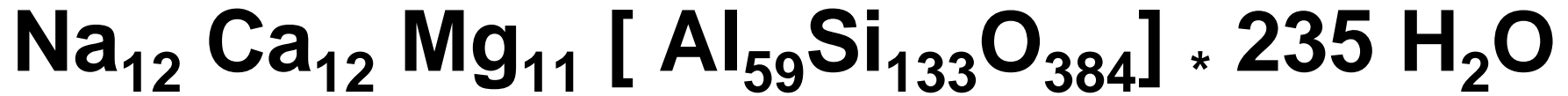


Гидросодалит (природный цеолит)



- Содалитовый фонарь – комбинация куба и октаэдра
- Диаметр окон ~ 3-4 Å

Фожазит (природный цеолит)

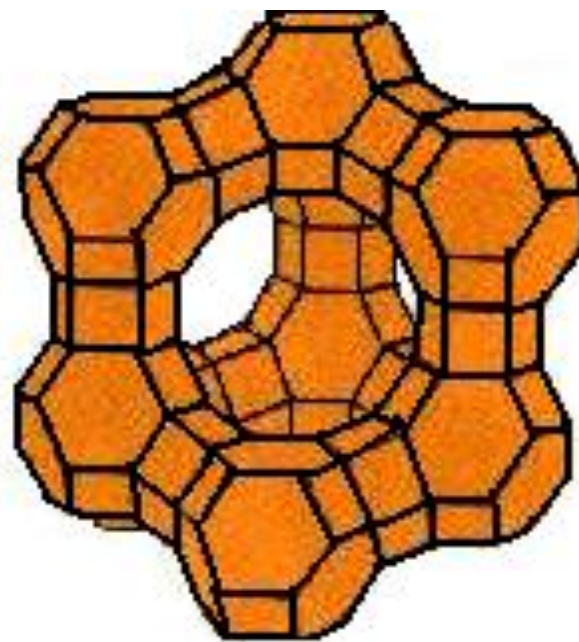
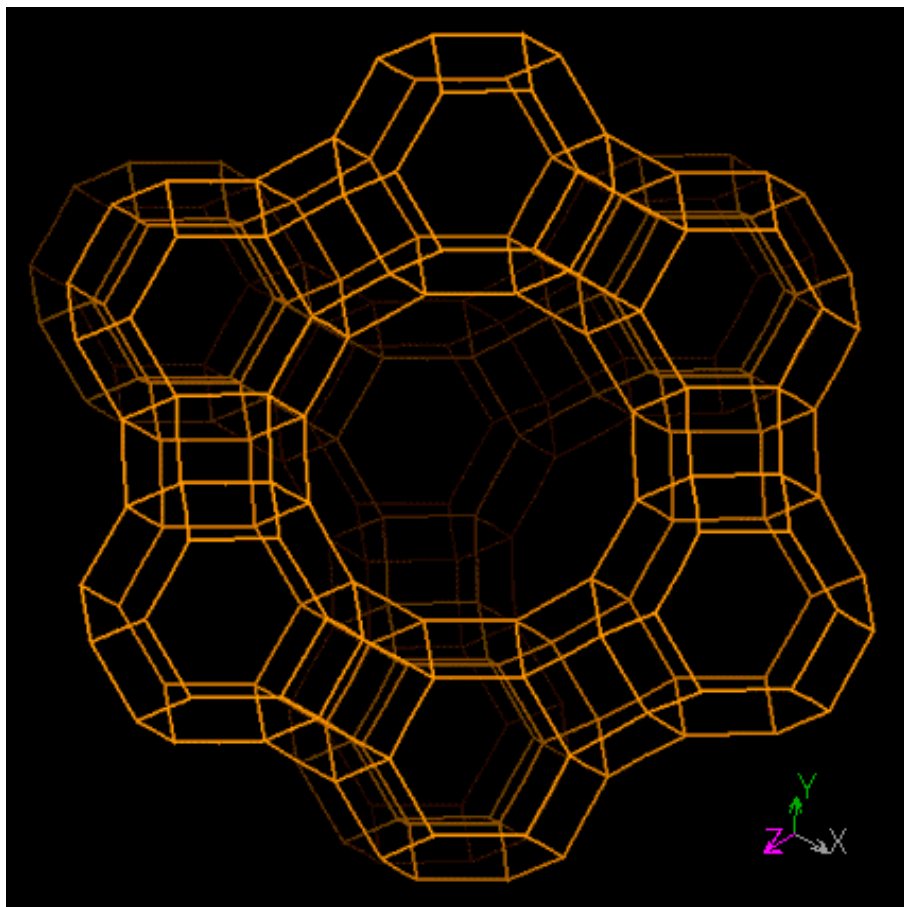


- Диаметр:
12 –членного окна ~ 7.4 Å;
6-членного ~ 2.2 Å
- Обширные полости
диаметром 13 Å

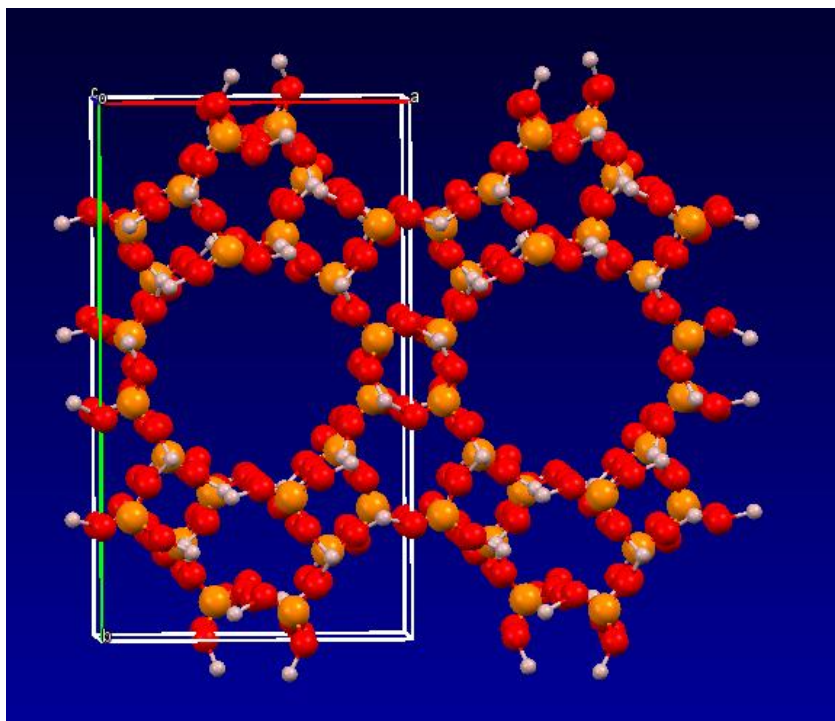
Сито X (искусственный цеолит)



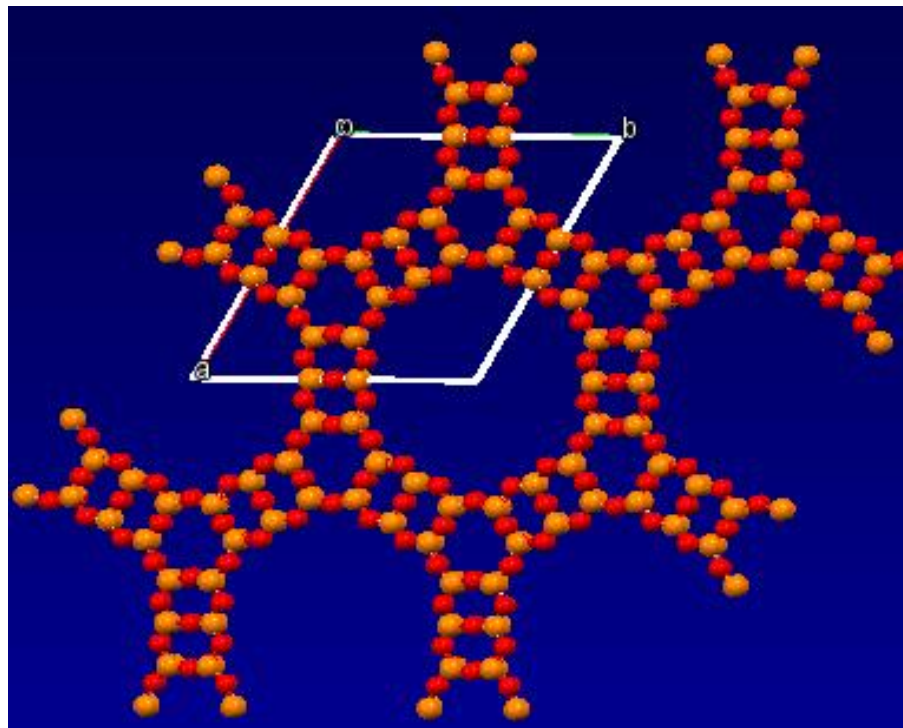
- Диаметр 12 –членного окна ~ 13 Å



Цеолитоподобные каркасы



ALPO-5



ALPO-54

SAPO: silica-alumina phosphate(s)

ZSM-5: Zeolite Socony Mobil $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$)

Структурный тип **MFI** (mordenite framework inverted)