

химфак МГУ, осень 2009

Строение кристаллических веществ
и материалов

лекция 13

**Бинарные и квазибинарные соединения
(окончание)**

Структурные типы бинарных соединений

гидриды: NaCl, CaF₂, ZnS, **AlF₃**, **PbCl₂**, **LaF₃**, ...

галогениды: NaCl, CsCl, CaF₂, рутил, CdI₂, CdCl₂, ReO₃,
FeCl₃, **PdCl₂**, **AlF₃**, **PbCl₂**, **LaF₃**, **UCl₃**, **SnI₄**, ...

оксиды: NaCl, Li₂O, CaF₂, рутил, ReO₃, Cu₂O,
 α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, **La₂O₃**, **Mn₂O₃**, **La(OH)₃**, ...

халькогениды: Li₂O, NaCl, ZnS, NiAs, CdI₂, CdCl₂, MoS₂,
PtS, **HgS**, **FeS₂**, **Sb₂S₃**, ...

черный цвет: были в лекциях и на семинарах

красный цвет: будут на сегодняшней лекции

синий: другие распространенные структурные типы

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** (см. лекцию 10)
- 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 $\chi(M) \approx \chi(X)$)
- д) **молекулярные кристаллы**: плотная упаковка молекул, невалентные взаимодействия + «вторичное связывание»

Гидроксиды $M(OH)_n$: пример квазибинарных соединений

LiOH: тип анти-**PbO** (см. лекцию №12)

MOH ($M = Na - Rb$): тип **III**, к.ч. (Na) = 5
высокотемпературная (разупорядоченная)
модификация – тип NaCl (**также KCN**)

M(OH)₂: тип CdI_2 , $M = Mg, Ca, Mn - Ni, Cd$

M(OH)₃: типы $Al(OH)_3$ и **La(OH)₃**

MO(OH): слои из сдвоенных октаэдров,
объединенных в цепи.

Каналы с H-связями. $M = Al$ (бёмит), Fe, Ga

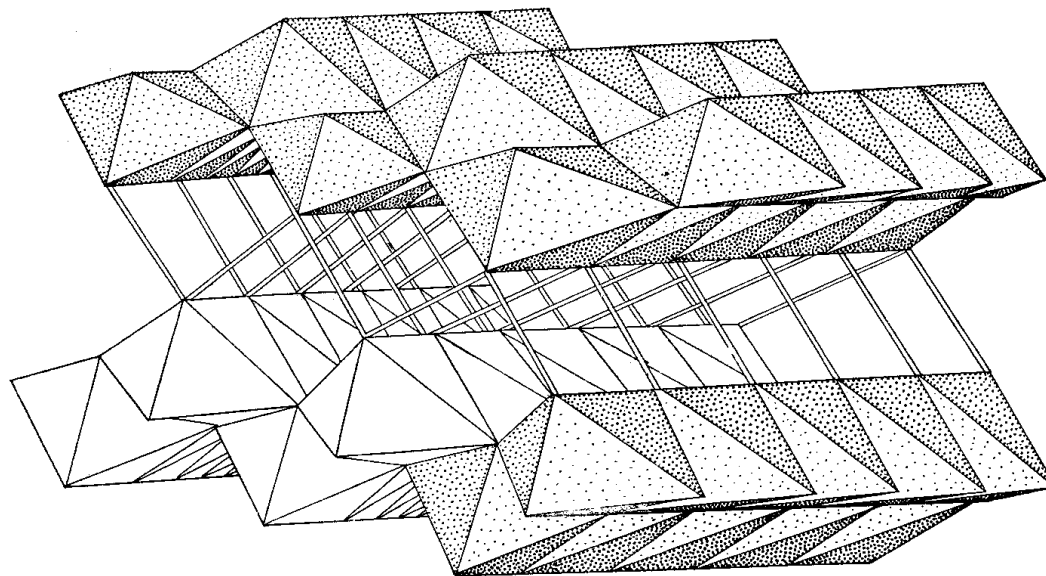
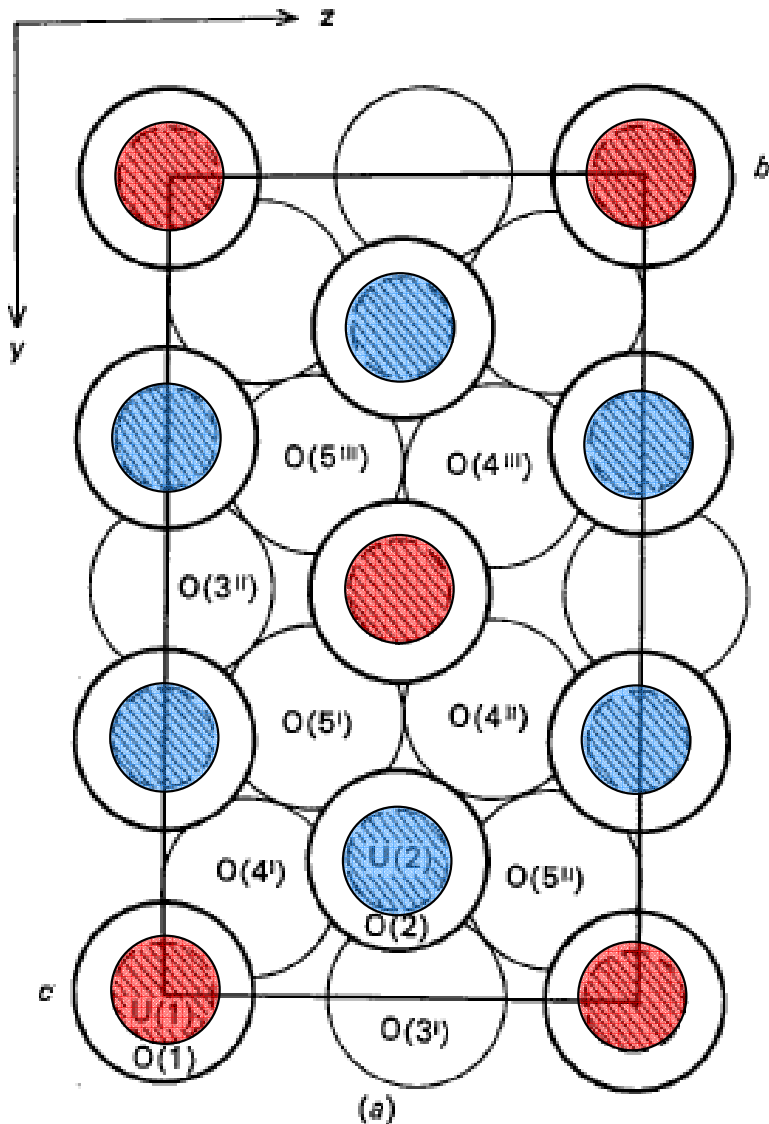


Рис. 2.5.22. Решетка бёмита Al(OH)_3 подобна решетке диапора, но с отличной геометрией расположения слоев из октаэдров

Гофрированные слои из координационных октаэдров
в структуре бёмита Al(OH)_3

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



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

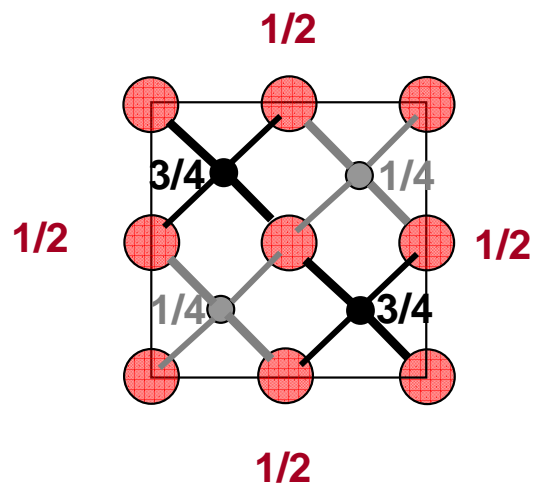
● U^{6+} , к.ч. 6,
искаж. октаэдр

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

Крупные катионы не помещаются
в октаэдрических пустотах:

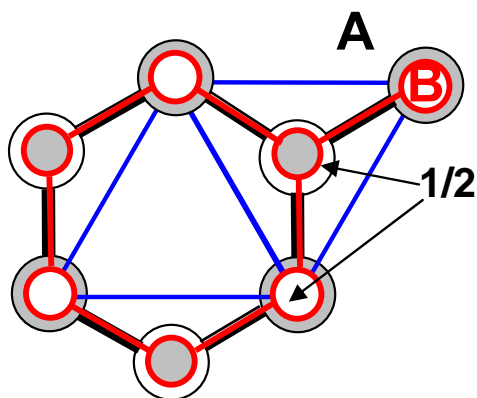
усложнение структуры

Бинарные соединения с ковалентными связями



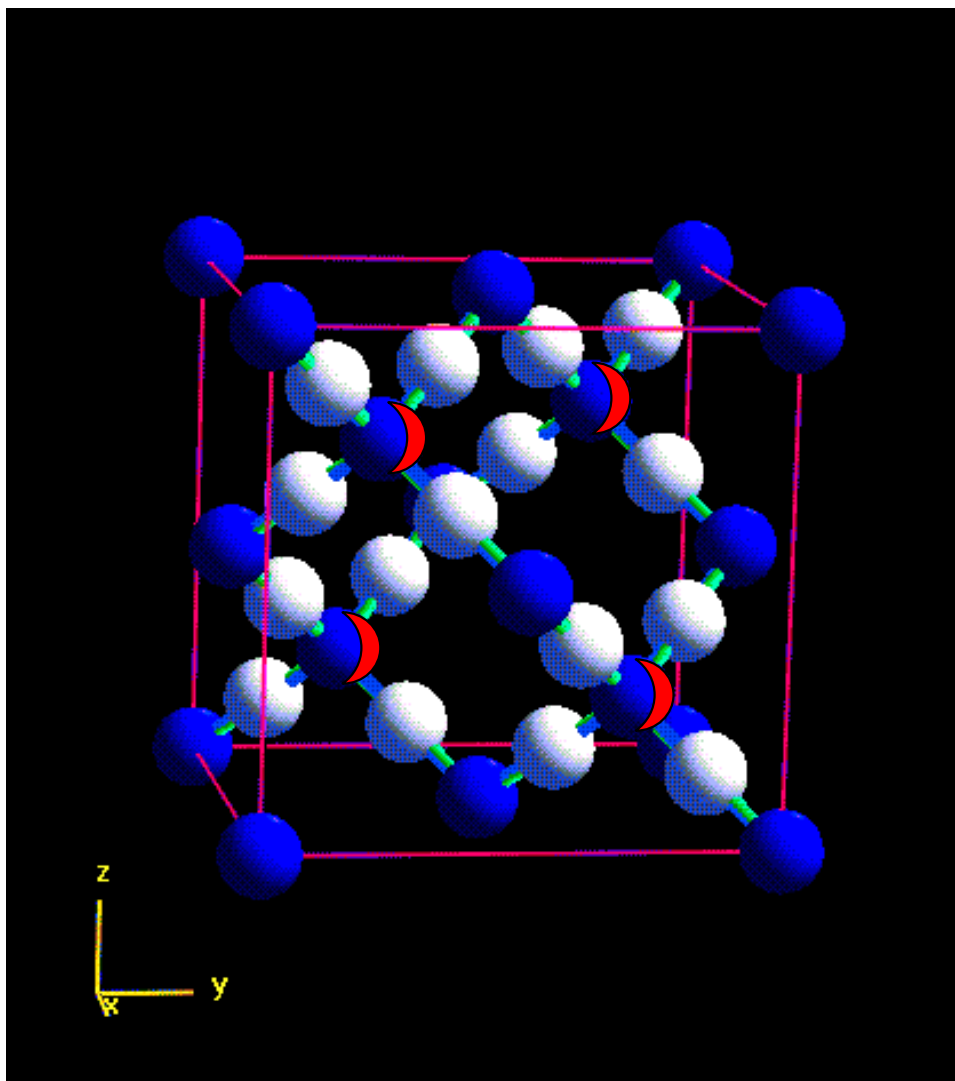
BN кубический – тип сфалерита, высокая твердость, абразив, диэлектрик.

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**

SiO₂ кристобалит



SiO₂
Cristobalite

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

Unit cell dimensions:

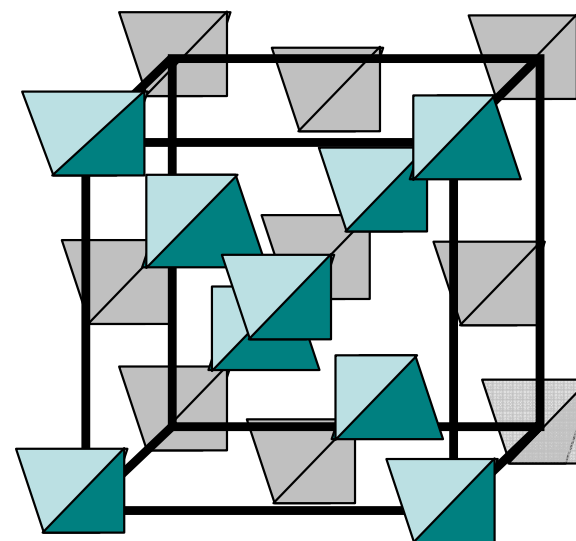
$a = 7.12 \text{ \AA}$, **Z=8**

Atomic positions:

Si at (0, 0, 0)

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

октаэдры SiO₄ с общими
вершинами в кристалле



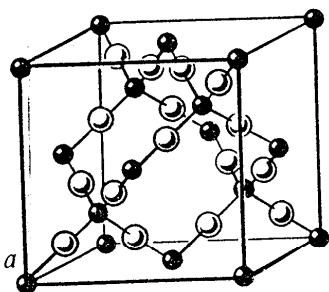
Полиморфные модификации SiO₂

β-кристобалит

1470 – 1720 °C

$Fd\bar{3}m$

Si–O–Si: мотив
(каркас) алмаза

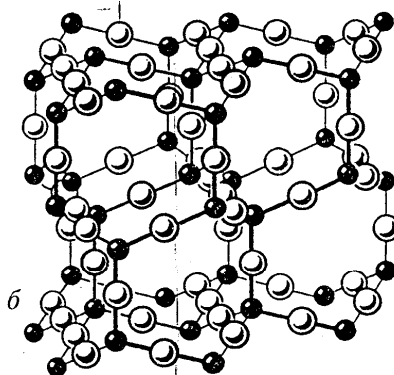


β-тридимит

870 – 1470 °C

$P6_3/mmc$

Si–O–Si: каркас
лонсдейлита

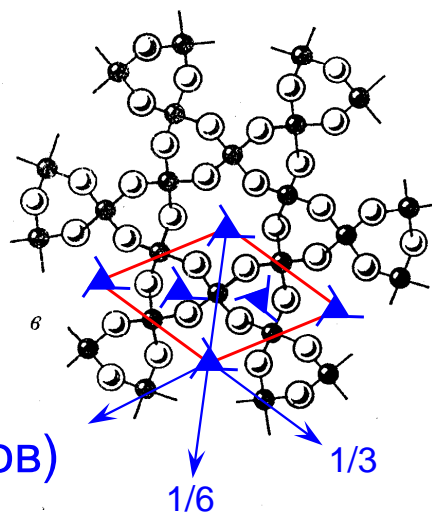


α-кварц

<573 °C

$P3_121$ или $P3_221$,

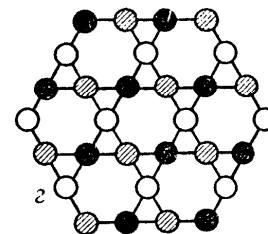
хирален (колонки
для разделения
оптических изомеров)



β-кварц

573 – 870 °C

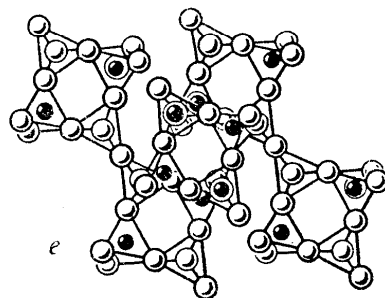
$P6_221$ ($P6_421$)



α-кварц

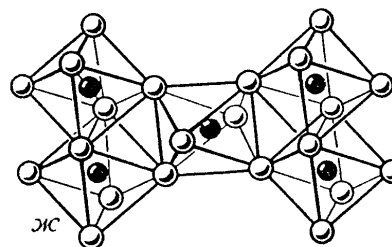


КОЭЗИТ
35 кбар

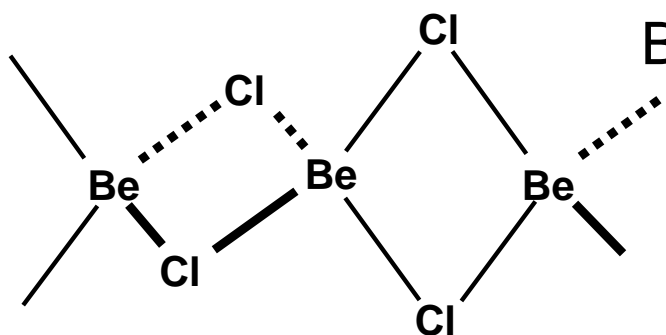


СТИШОВИТ (165 кбар)
тип рутила

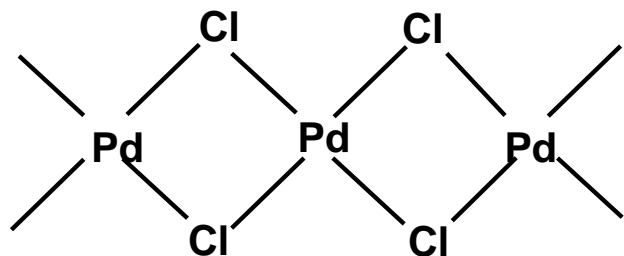
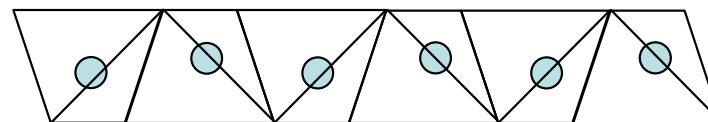
$P4_2/mnm$, к.ч.(Si)=6,
КП(Si): октаэдр



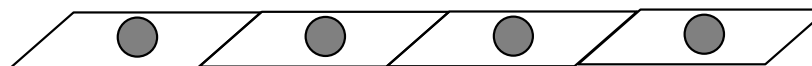
Полимерные 1D-мотивы



BeCl₂: цепочка тетраэдров, общие ребра



PdCl₂: «лента» из квадратов, общие ребра



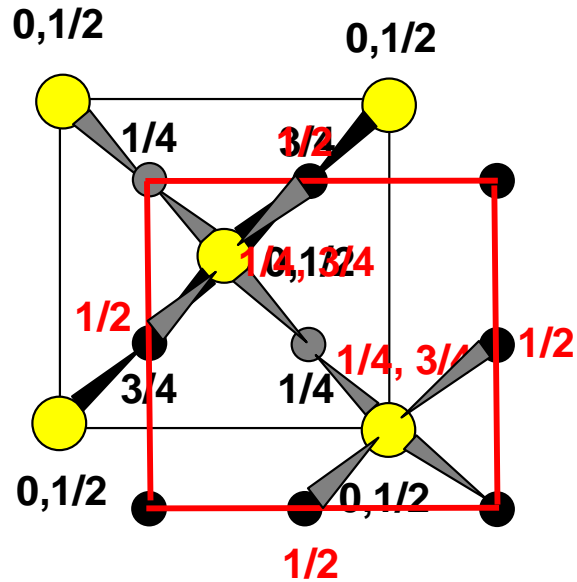
HgS метациннабарит (черный) – тип сфалерита, Hg–S 2.53 Å

киноварь (красная) – пр. гр. P3₁21, спиральные цепи

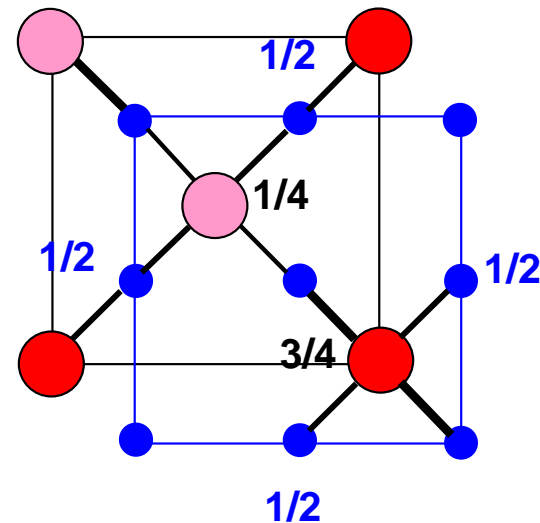
...–S–Hg–S–... вокруг осей 3₁ (как в сером Se),

Hg–S 2.36 Å, Hg...S 3.10 (×2) 3.30 (×2) Å, Hg–S–Hg 105°.

3D-каркасы с ковалентными связями (см. лекцию №12)



PtS: 3D-каркас из \perp лент PtS₂,
 КП(Pt) – квадрат (16 e),
 КП(S) – тетраэдр; атомы S(sp³)
 общие для двух лент



Cu₂O: два взаимнопроникающих
 3D-каркаса, КП(Cu) – «гантель»,
 КП(O) – тетраэдр; атомы O(sp³)
 общие для двух каркасов

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).

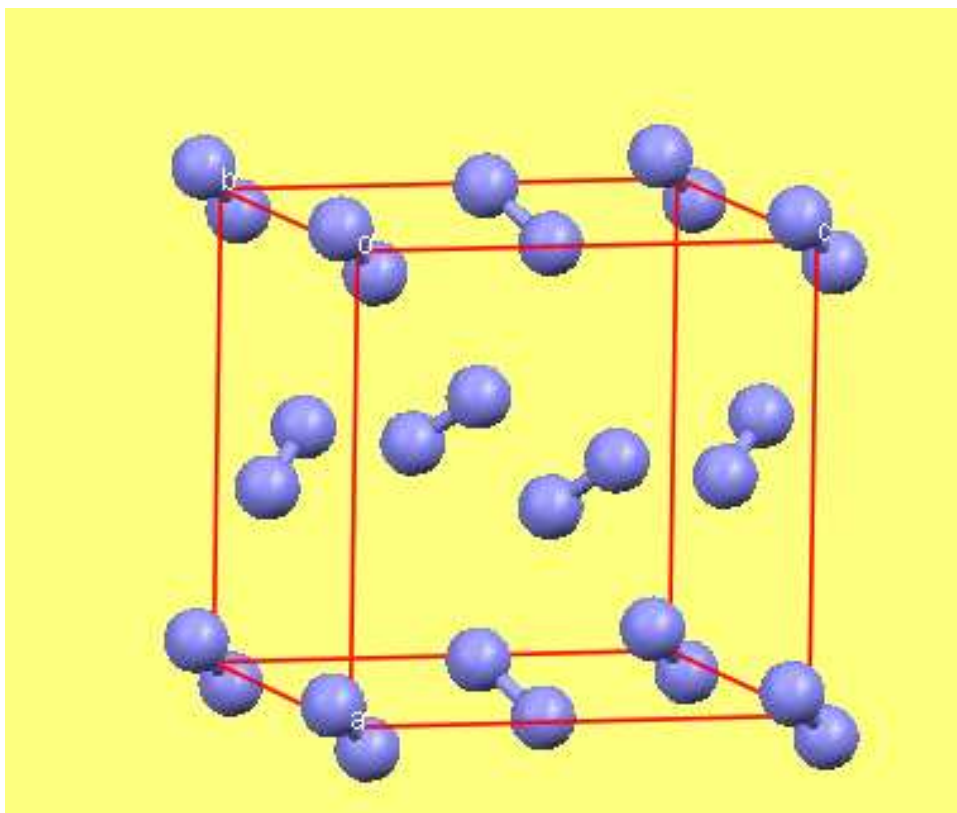
2) **Марказит FeS_2** : Pnmm, $Z=2$

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

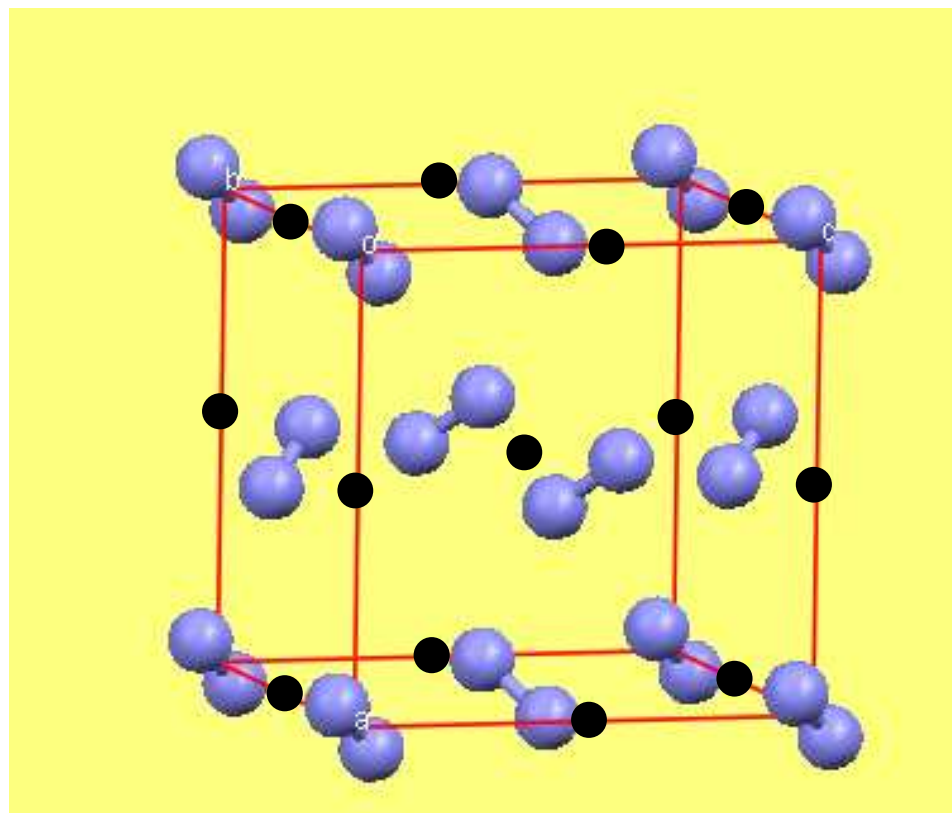
3) **СаС₂**: I4/mmm, $Z=2$

Ca^{2+} и центры связей C–C

по мотиву NaCl, оси анионов C_2^{2-} параллельны



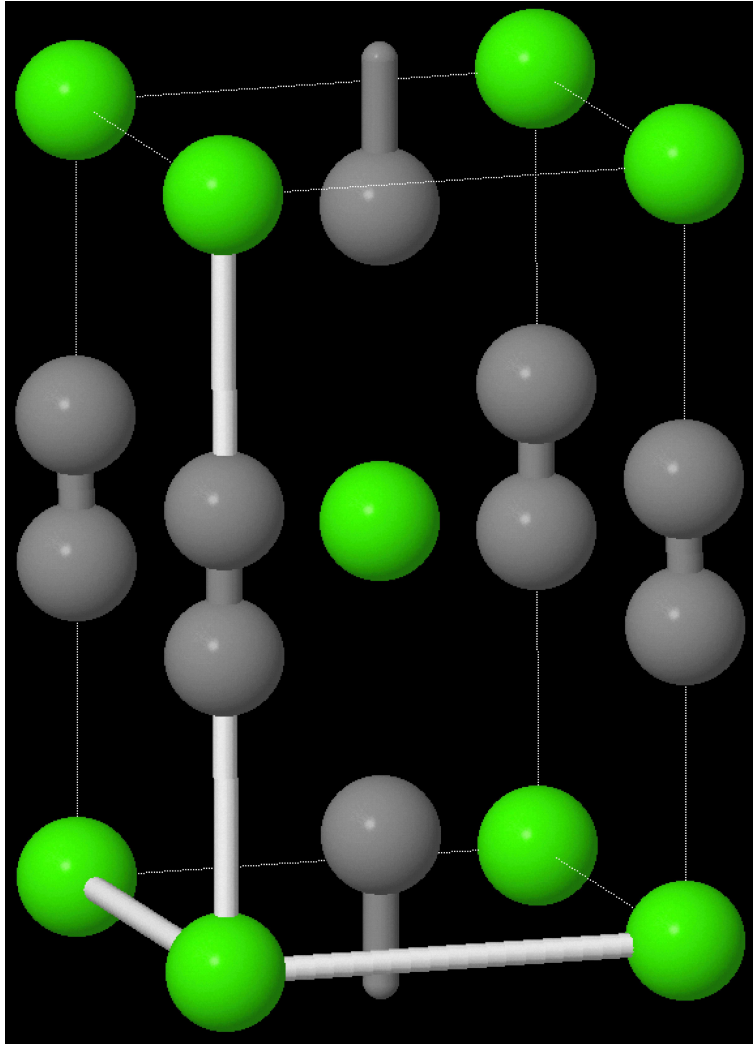
$\alpha\text{-N}_2$



FeS_2 пирит

пр. гр. $P a \bar{3}$, $Z=4$

Тип CaC_2 ($I4/mmm$, $Z=2$)



Катионы и центры связей X–X
по мотиву NaCl, анионы X_2 вдоль c :
 $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/mmm$

**карбиды (MC_2),
пероксиды (BaO_2),
надпероксиды (RbO_2)**

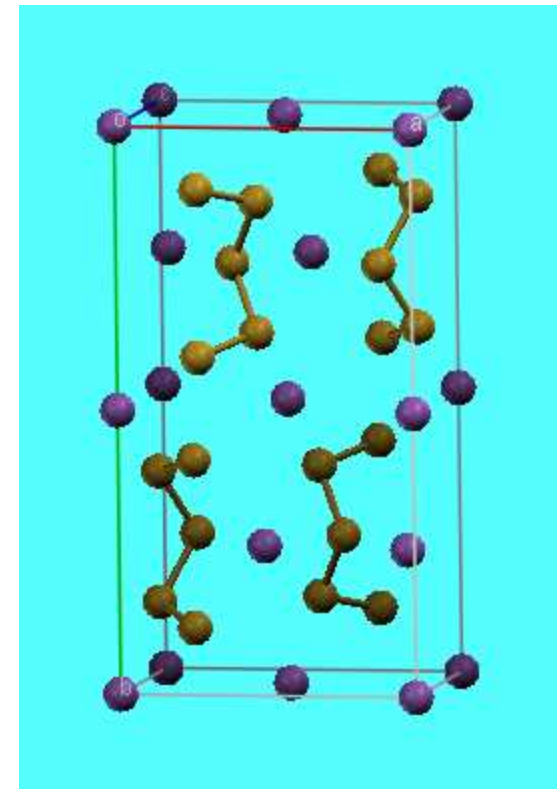
Другие структуры с полианионами X_n^{q-}

MX: силициды, германиды, станниды щелочных металлов (1:1):
тетраэдрические анионы X_4^{4-} , изоэлектронные P_4 и As_4

MS_n анионы S_n^{2-} : фрагменты
спиральных цепочек



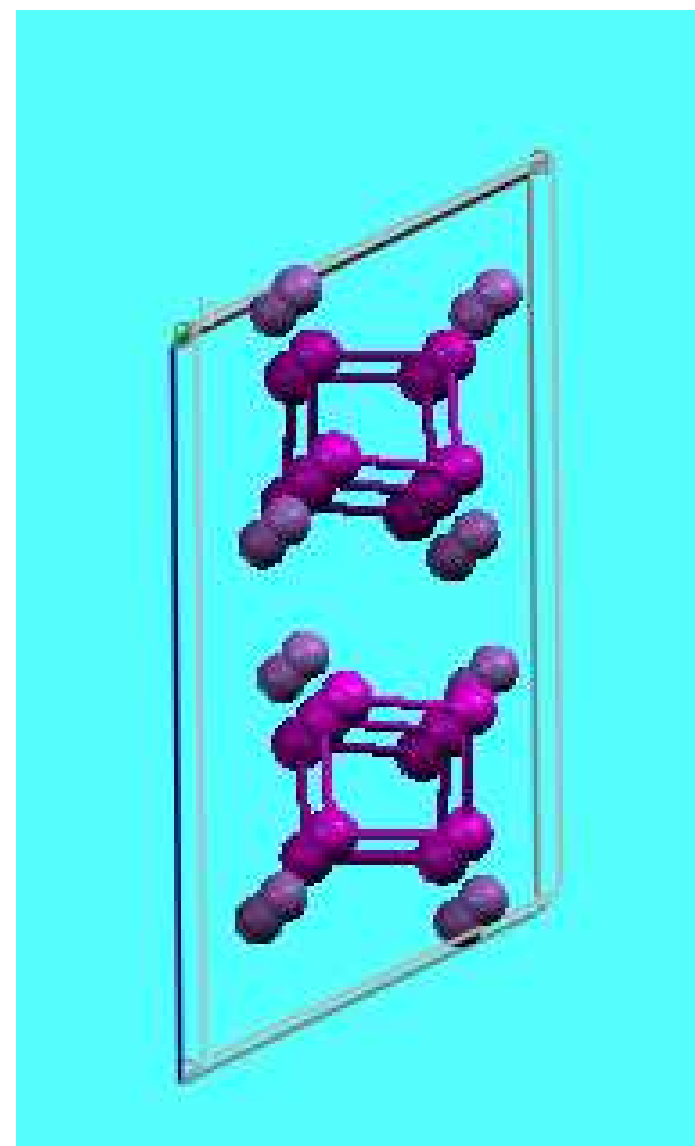
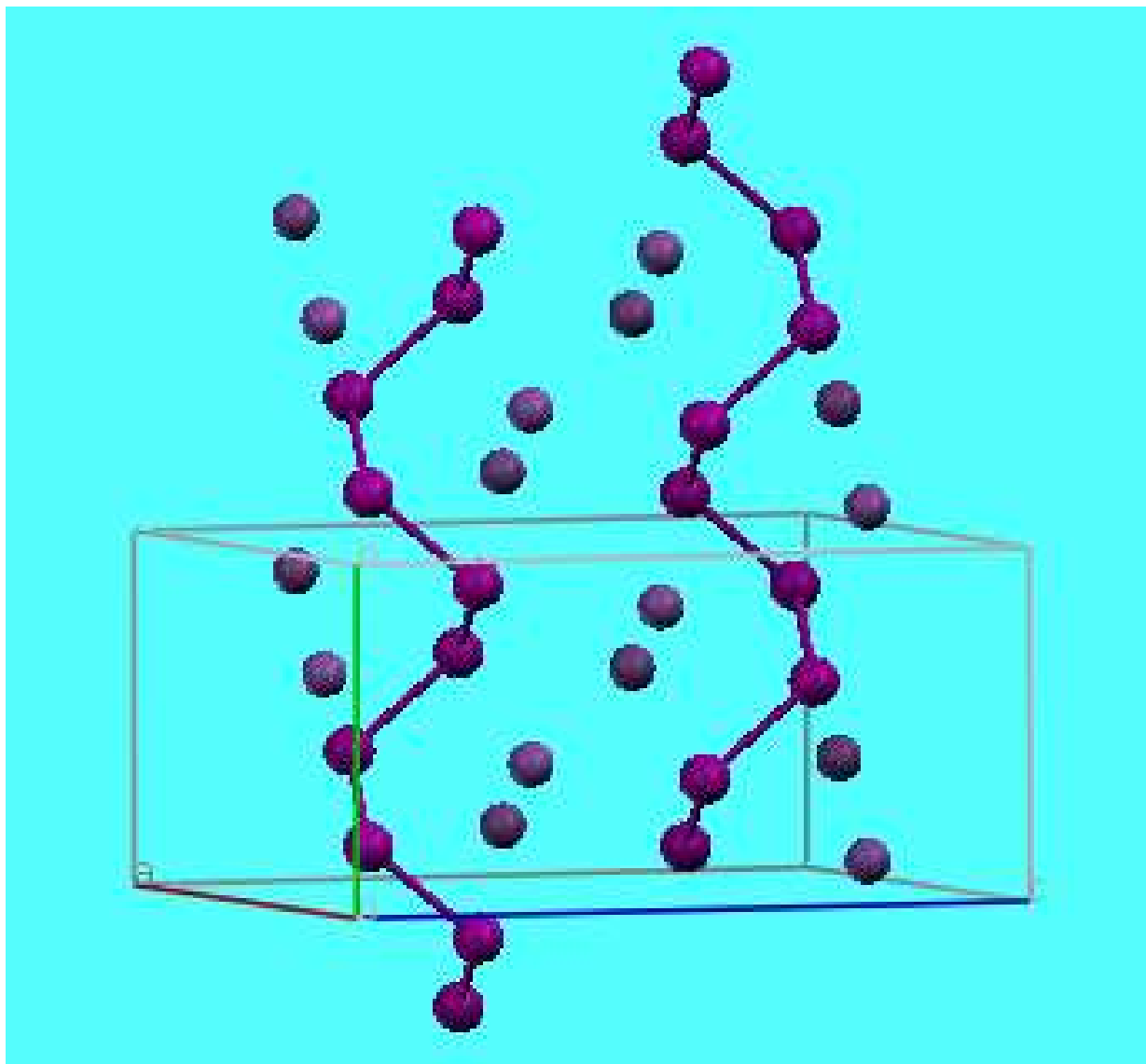
MAs: спиральные цепи $(As^-)_\infty$,
изоэлектронные цепям Se_∞ и Te_∞



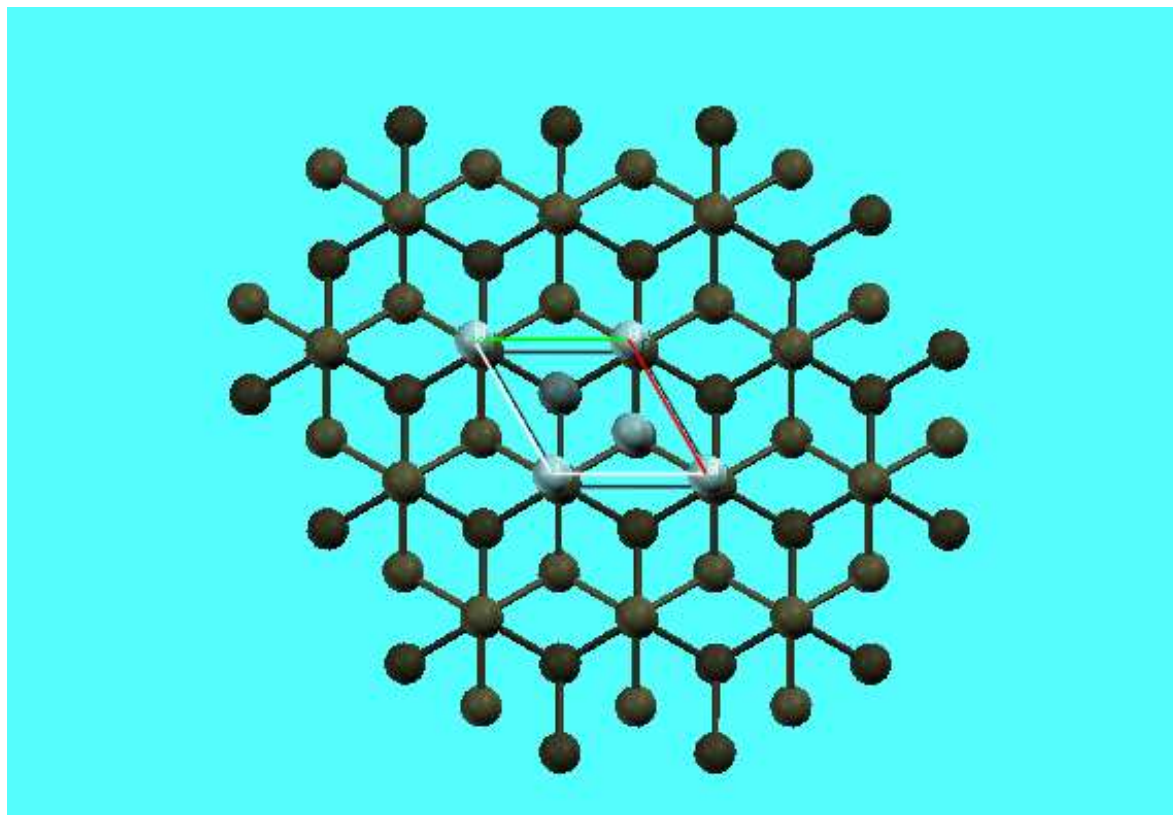
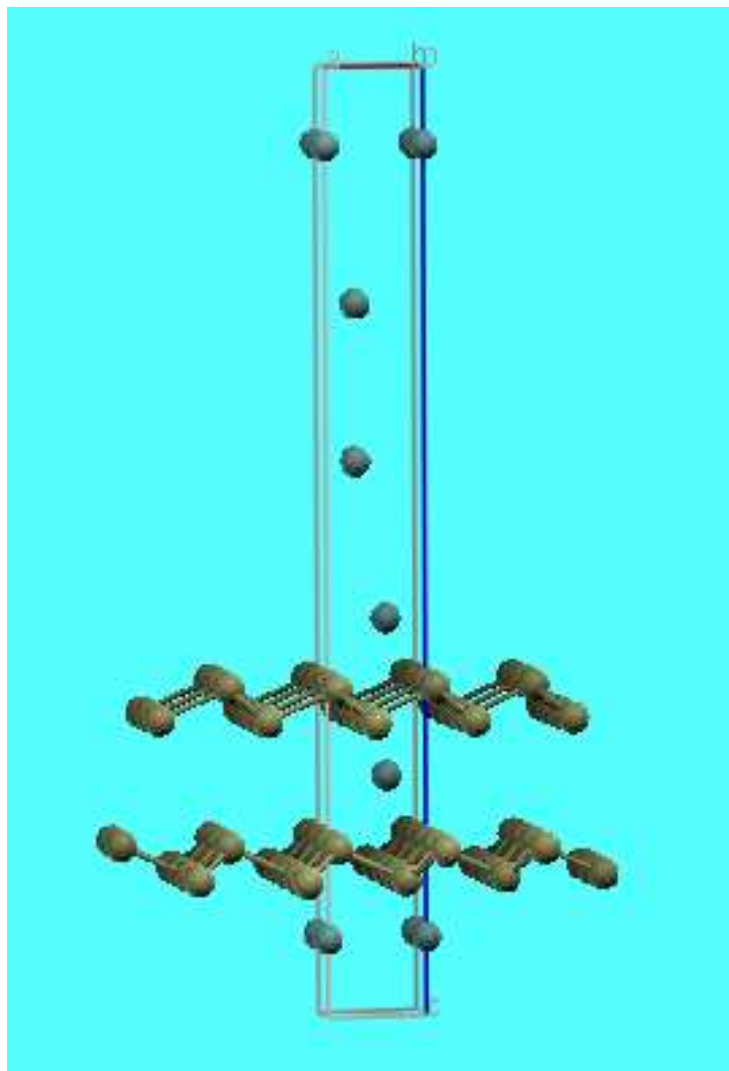
CaSi₂: гофрированные гексагональные слои $(Si^-)_\infty$ (изоэлектронные
слоям атомов в сером As), ионы Ca^{2+} в промежутках, к.ч. 6

Фазы Цинтля: локализованные связи Э–Э

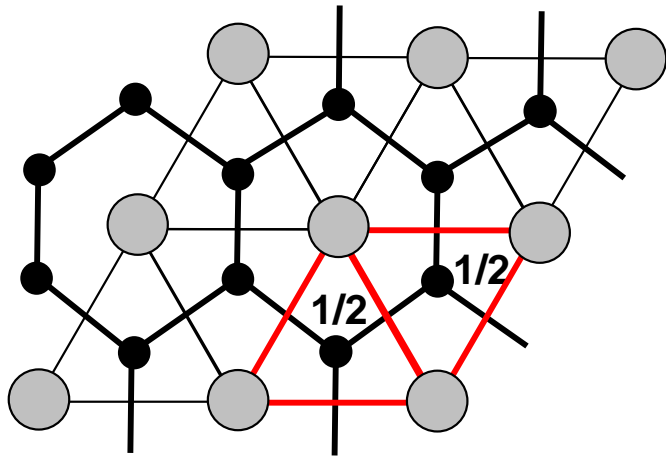
LiAs, KSb: спиральные цепи $(\text{Э}^-)_\infty$,
изоэлектронные цепям Se_∞ и Te_∞



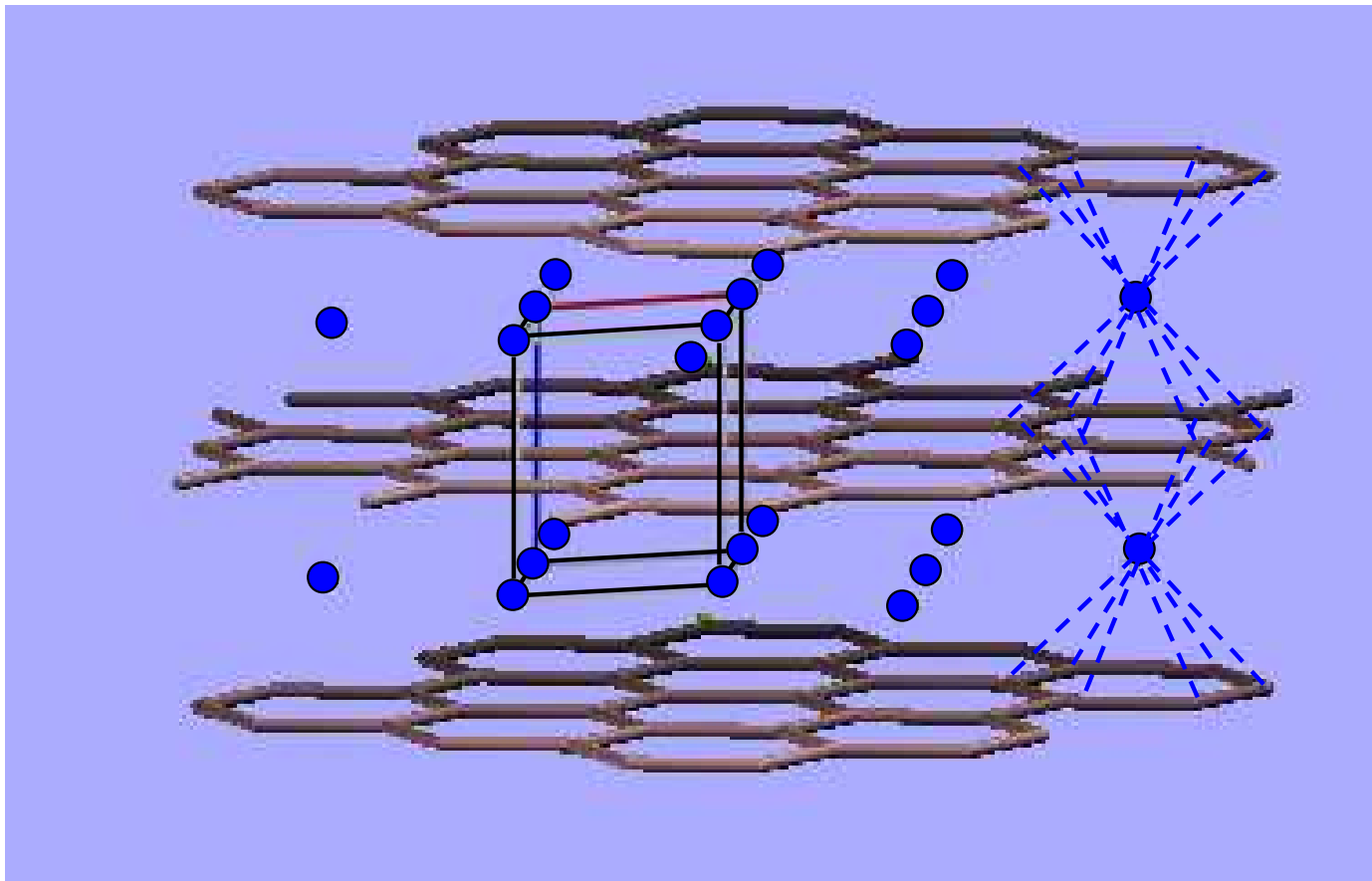
Гофрированные гексагональные слои $(\text{Si}^-)_\infty$ в CaSi_2 (изоэлектронны $\alpha\text{-As}$)



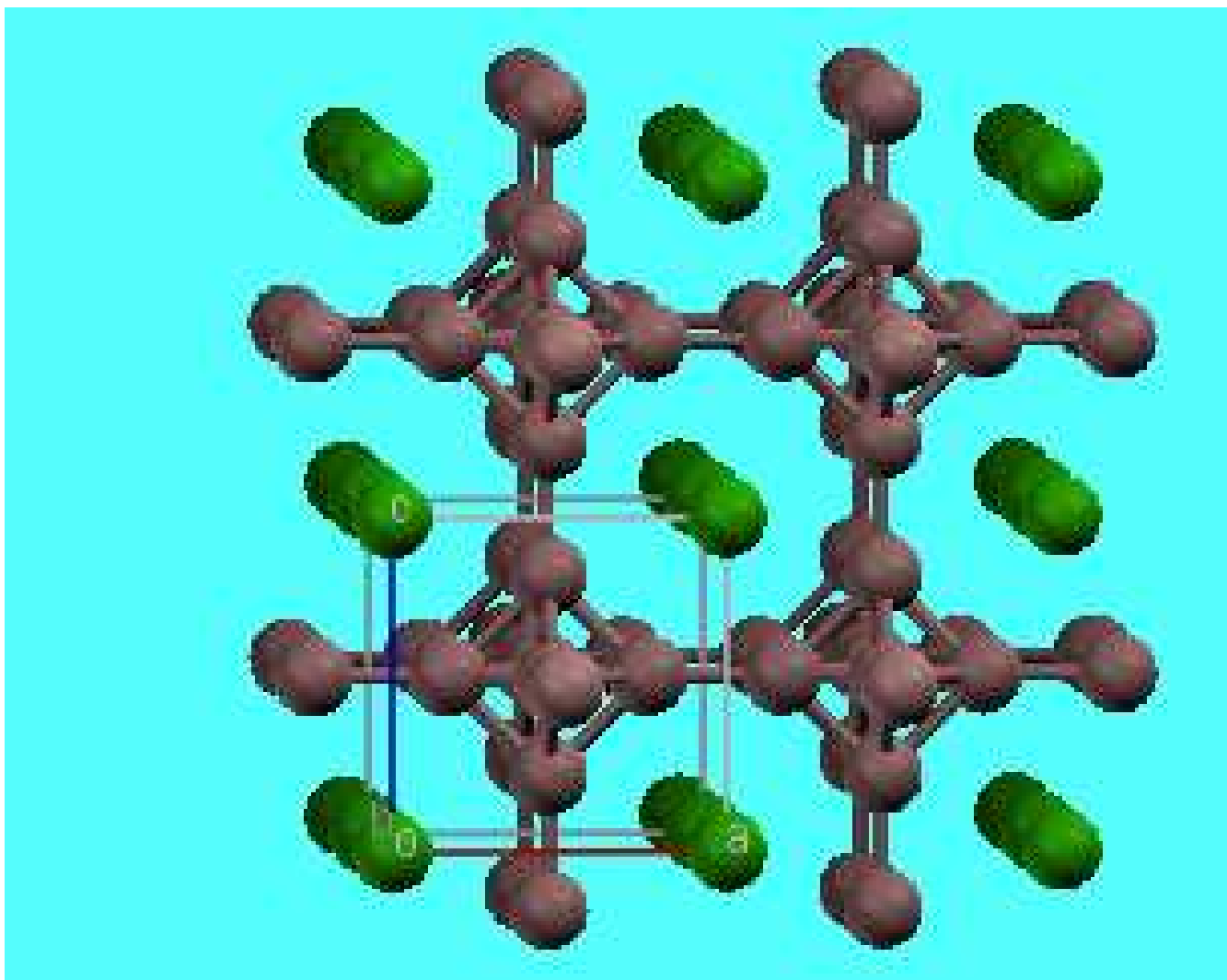
Графитоподобные анионные слои



MgB₂ (AlB₂): ПГ-мотив из атомов металла, атомы В **в тригонально-призматических пустотах** образуют графитоподобные слои, В–В 1.70. Также (Al,M)B₂ (3d-металлы), LnB₂, USi₂. **MgB₂ – сверхпроводник, T_c = 30К**



CaV₆ (LaV₆): CsCl-мотив из атомов металла и октаэдрических кластеров **V₆**, вершины которых соединены связями В–В (1.78 Å) в анионный 3D-каркас

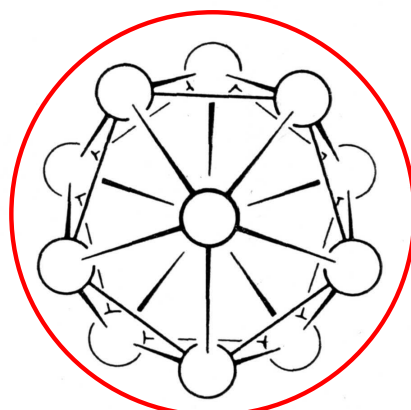


Интерметаллиды

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

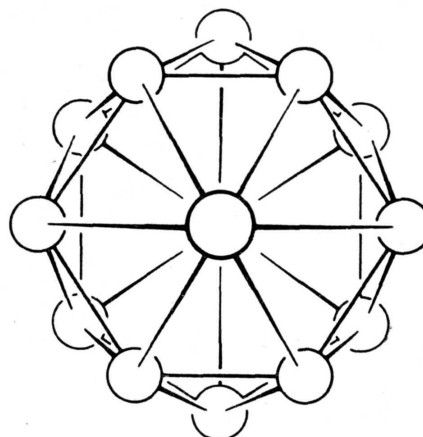
к.ч. = 12

икосаэдр



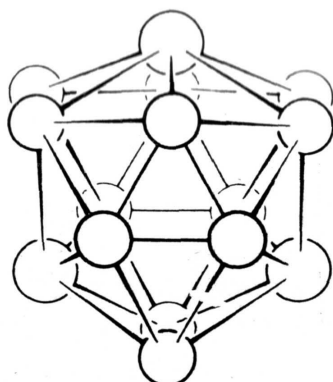
a

к.ч. = 14



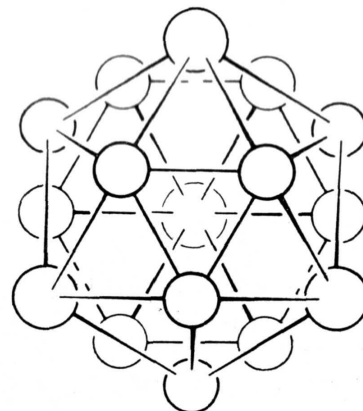
б

к.ч. = 15



в

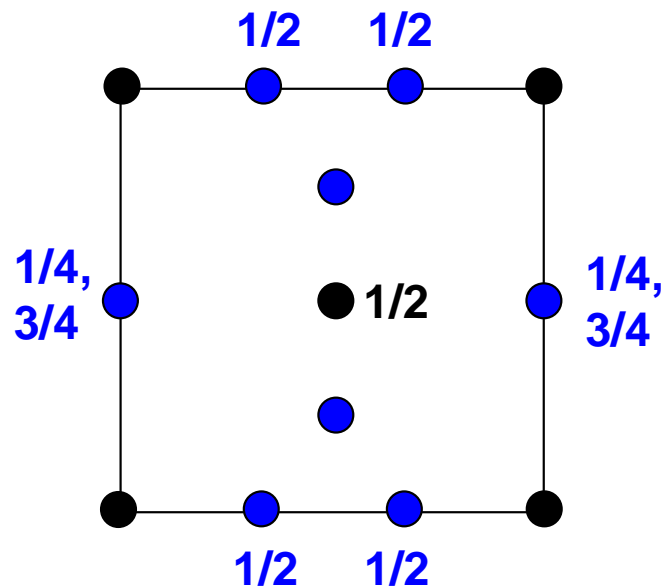
к.ч. = 16



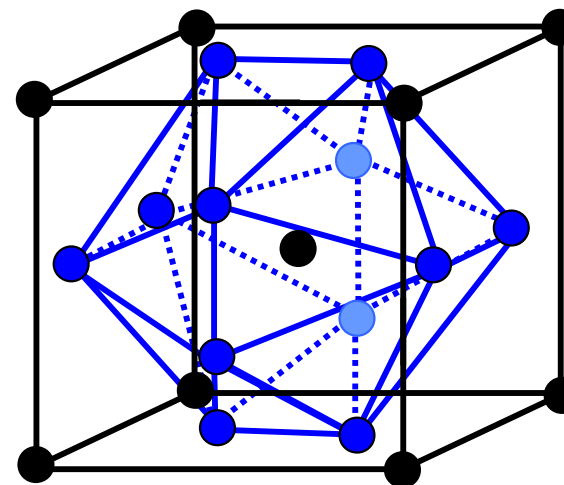
г

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

Тип « β -W», он же интерметаллид А-15 (см. лекцию №9)



- W_I (Sn)
- W_{II} (Nb)

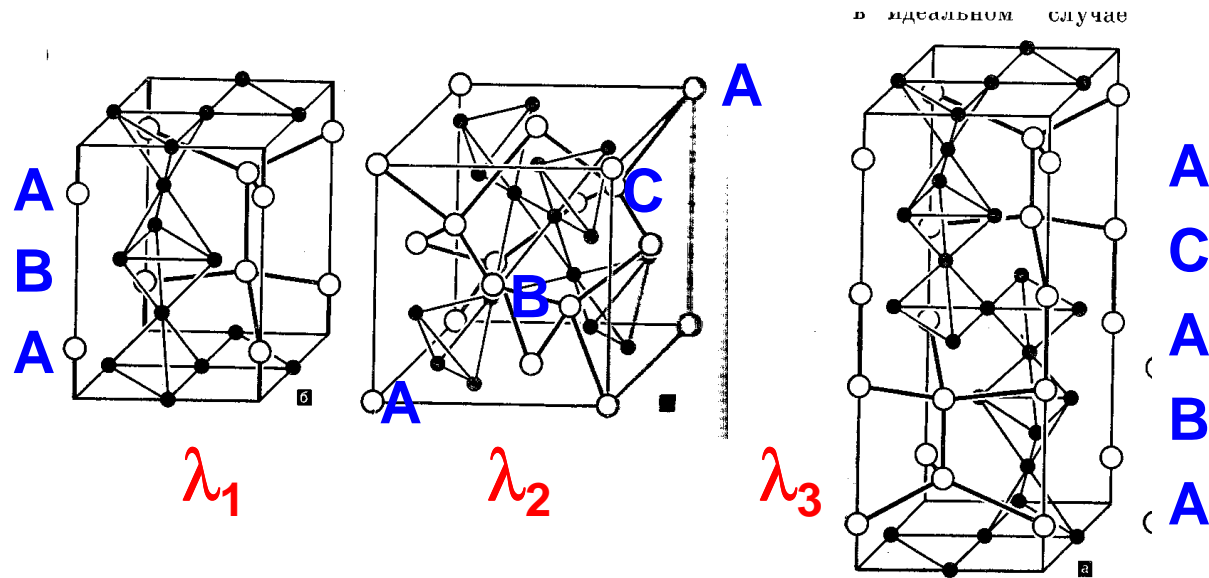


« β -W» = WO_x ($x \sim 1-2\%$ масс.)
 $W^0_3W^{2+}O^{2-}$? (2.1% масс. O)

Nb₃Sn: сверхпроводник,
 структурный тип А-15,
 $T_c = 18$ К

Некоторые другие примеры интерметаллидов

Фазы Лавеса « RX_2 »: $MgZn_2$ (λ_1), $MgCu_2$ (λ_2), $MgNi_2$ (λ_3)



$MgZn_2$: R – «лонсдейлит» ...ABABAB...

тетраэдры X_4 в оставшихся тетр. пустотах

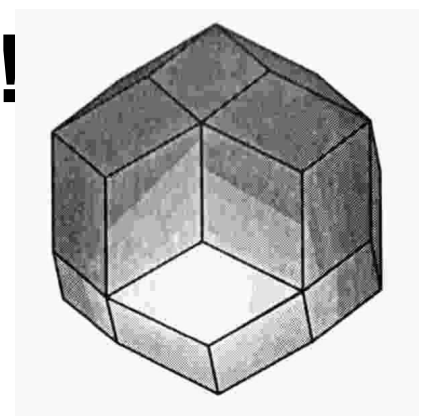
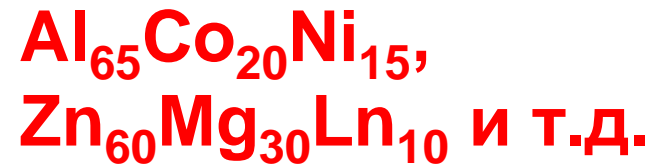
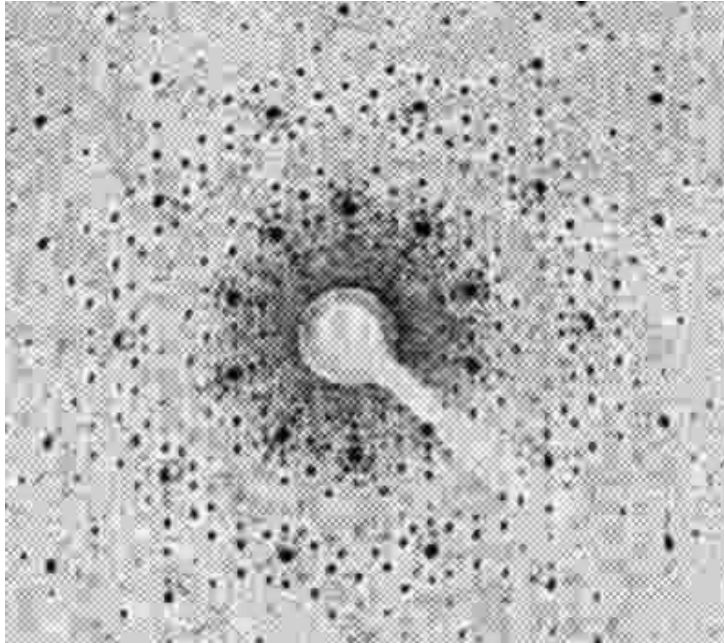
$MgCu_2$: R – алмазоподобный мотив,

тетраэдры X_4 в тетр. пустотах: ...ABCABCABC...

$MgNi_2$: R – мотив ...ABACABAC...

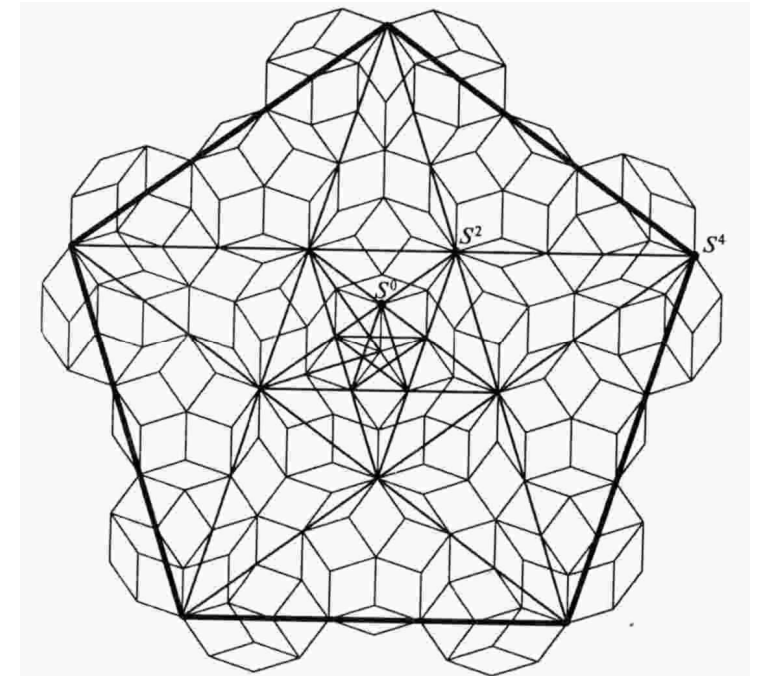
1/2 всех ат. R и тетраэдры X_4 в тетр. пустотах: ...

Квазикристаллы: интерметаллиды!



1. Некристаллографическая симметрия дифрактограмм
2. «Запрещенная» форма зёрен (додекаэдры, триаконтаэдры)

3. Чередование четких и диффузных слоевых дифрактограмм
4. Низкая электропроводность
«Одномерные» (~ модулированные),
«двумерные» (октагональные, декагональные, додекагональные)
и «трехмерные» (икосаэдрические).
Гиперпространственные группы

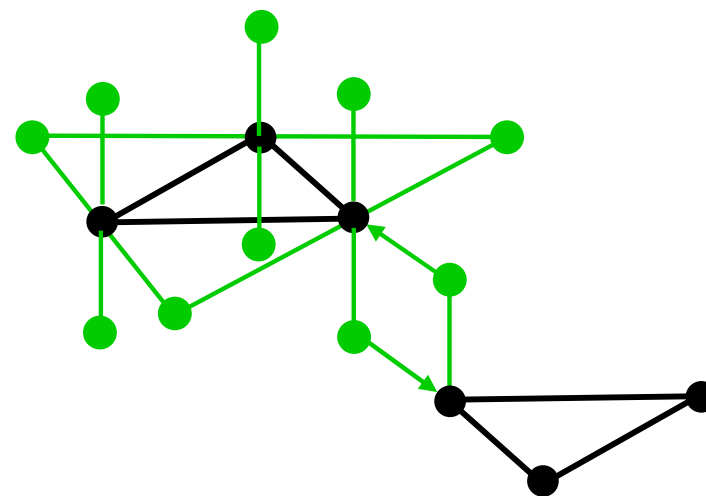
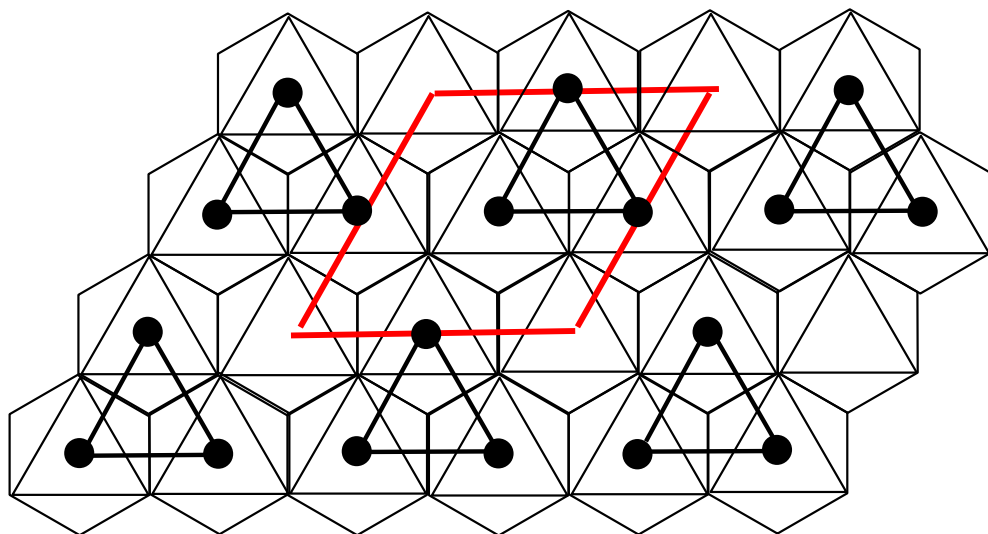


узор Пенроуза:
2D-квазикристаллы

Кластеры металлов в низших галогенидах

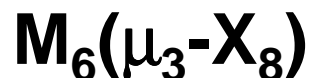
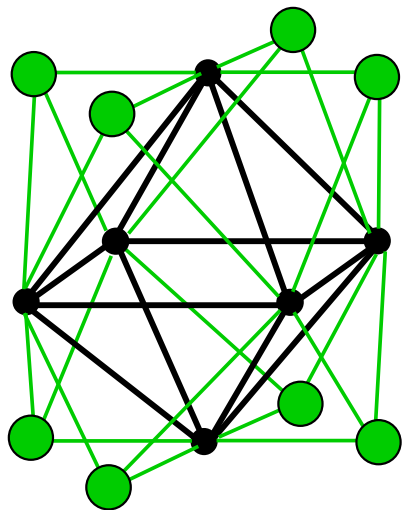
Линейные «молекулы» $X-Hg-Hg-Y$, где $X = F - I$ и др.,
 $Hg-Hg \sim 2.50 \text{ \AA}$ (в металлич. Hg **3.1? \AA**)

Nb_3X_8 ($X=Cl - I$): двойной слой X ,
заняты $3/4$ октаэдрич. пустот,
 $Nb-Nb \sim 2.80 \text{ \AA}$ (в металле 2.86 \AA)

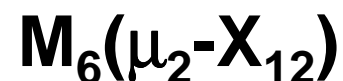
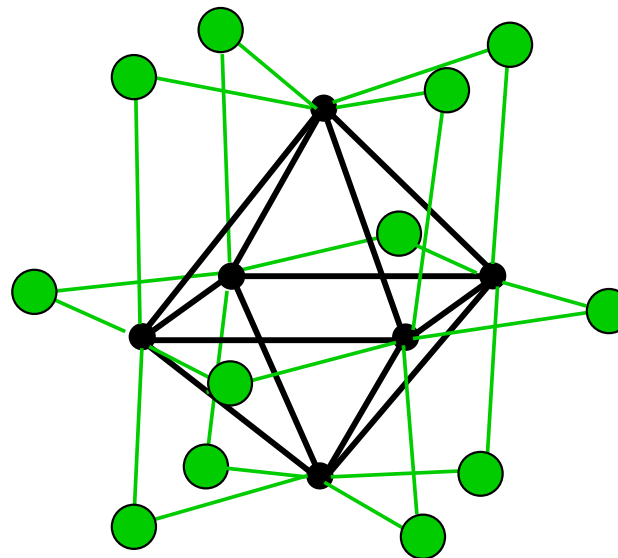


ReX_3 ($X=Cl - I$): кластеры
 Re_3X_9 с мостиковыми
лигандами $X(\mu_2)$
 $Re-Re \sim 2.45 - 2.50 \text{ \AA}$
(в металле 2.74 \AA)

Октаэдрические кластеры в галогенидах металлов

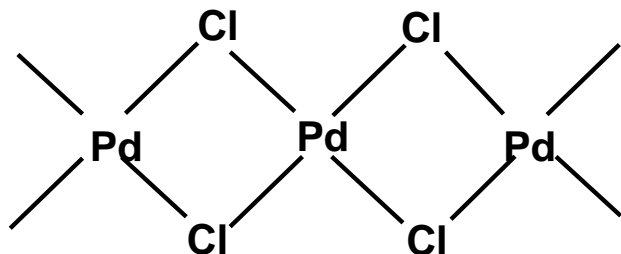


Nb_6I_{11} : каркас $[Nb_6I_8]I_3$
 $Mo_6Br_{14} = [Mo_6Br_8]Br_6$
 MX_2 : слои $([M_6X_8]X_2X_{4/2})_\infty$
 (M = Mo, W; X = Cl – I)

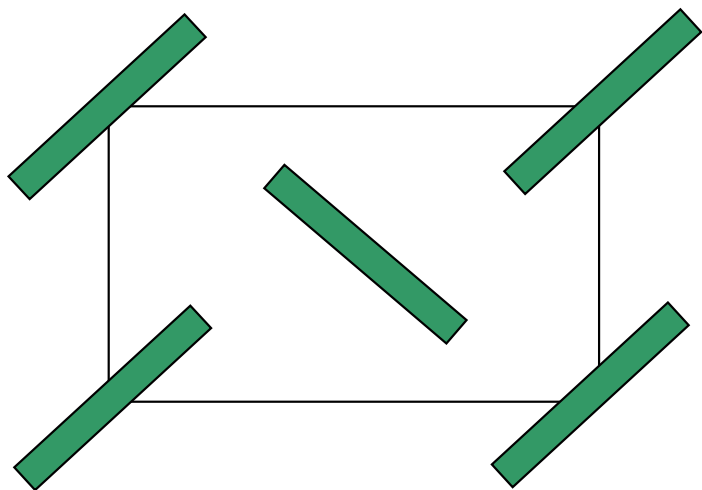


ZrI_2 : каркас $[Zr_6I_{12}]_\infty$
 Nb_6Cl_{15} : каркас $([Nb_6Cl_{12}]Cl_3)_\infty$
 Nb_6Cl_{14} : слои $([Nb_6Cl_{12}]Cl_{4/2})_\infty$
 WCl_3 : островной $[W_6Cl_{12}]Cl_6$
 $PdCl_2$, $PtCl_2$ (полиморфные модификации): октаэдрические молекулы M_6Cl_{12} , **M...M 3.4 Å**

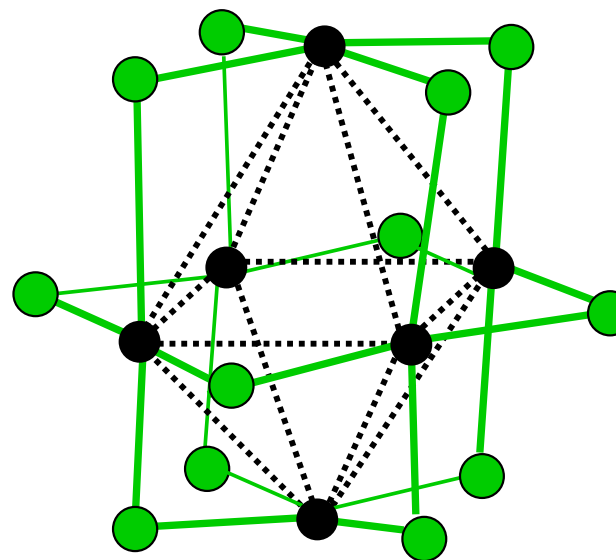
Полиморфные модификации PdCl₂ (PtCl₂)



полимерный мотив PdCl₂:
«лента» из квадратов



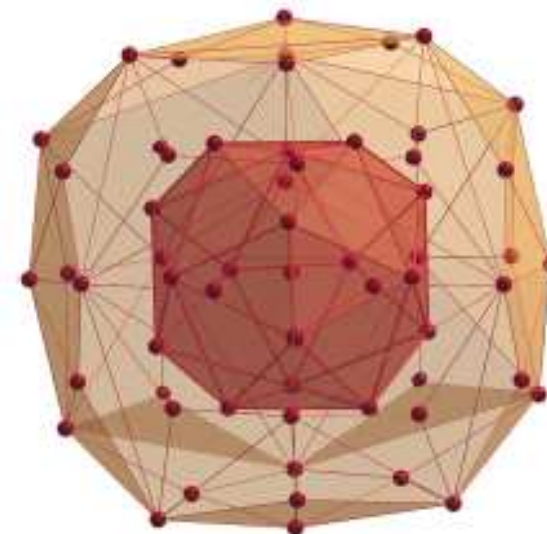
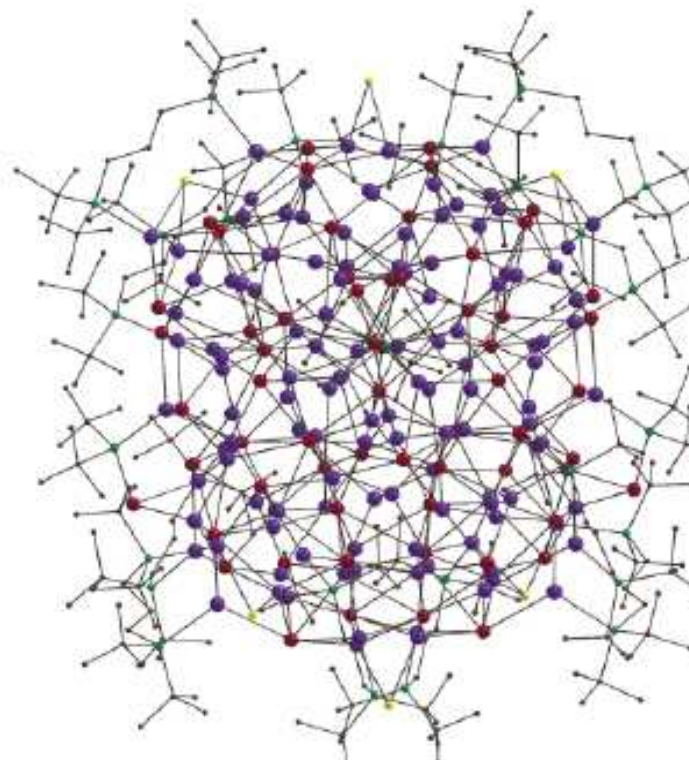
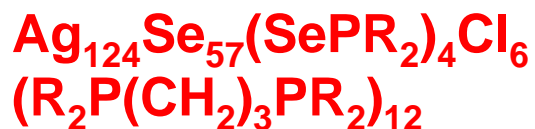
плотная упаковка лент («паркет»)



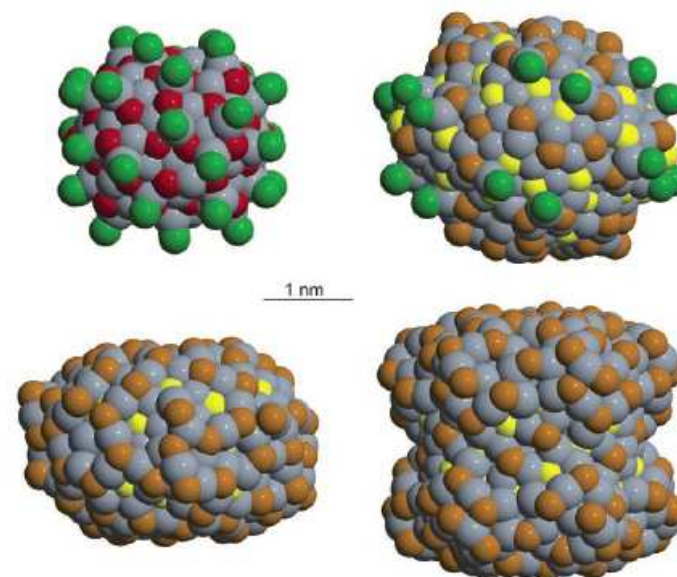
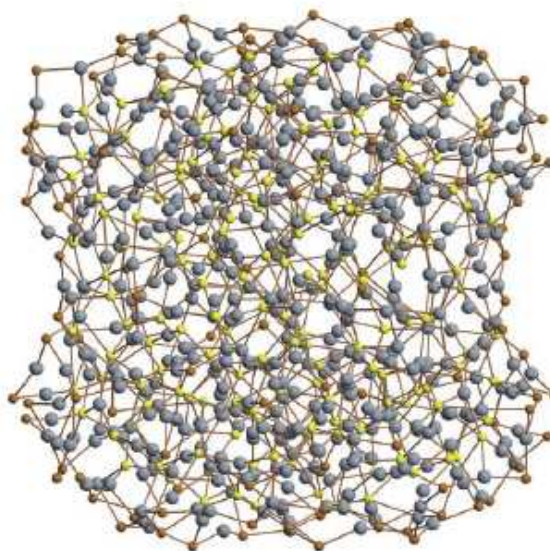
молекулярные
кристаллы
(PdCl₂)₆ = Pd₆(μ₂-Cl₁₂)
Pd...Pd 3.4 Å
(нет связей)

Бинарные наночастицы и «квантовые точки» (quantum dots)

D.Fenske, T.Langetepe,
Angew. Chem. Int. Ed,
2002, **41**, 300.



C.E.Anson, et al.,
Angew. Chem. Int. Ed,
2008, **47**, 1326.



Молекулярные галогениды и оксиды

(H)																	1 H	2 He
3 Li	4 Be	ВЫСШИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ										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» неорганические соединения

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$R_A, \text{Å}$
CCl_4	29	77	0.77
SnCl_4	-32	114	0.67
TiCl_4	-23	137	0.64
ZrCl_4	300-350 (возг.)		0.82
OsO_4	41	130	0.39
OsF_8	34	47	~0.6

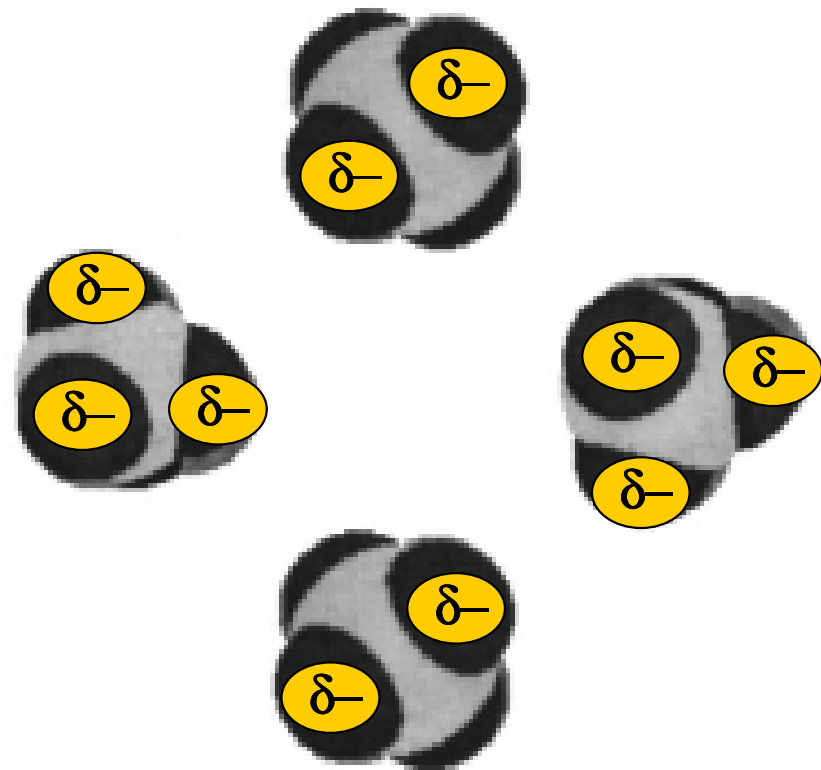
$$R(\text{Ti}^{4+}) = 0.64\text{Å}, R(\text{Zr}^{4+}) = 0.82\text{Å}$$

TiCl_4 : тетраэдрические молекулы

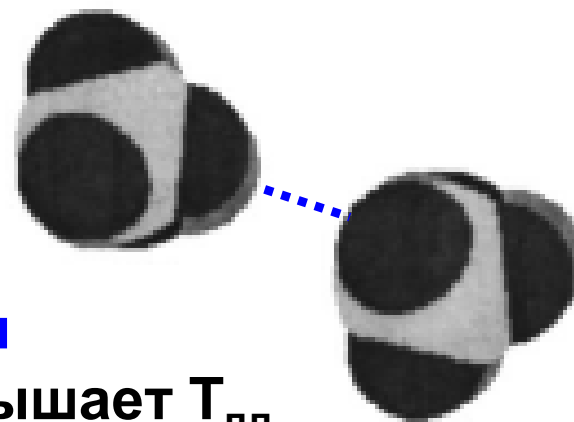
ZrCl_4 : полимерная фаза, к.ч.(Zr)=6

Zr-Cl: $2 \times 2.31 \text{ Å}$ (концевые)
 $2 \times 2.50, 2 \times 2.66 \text{ Å}$ (μ_2)

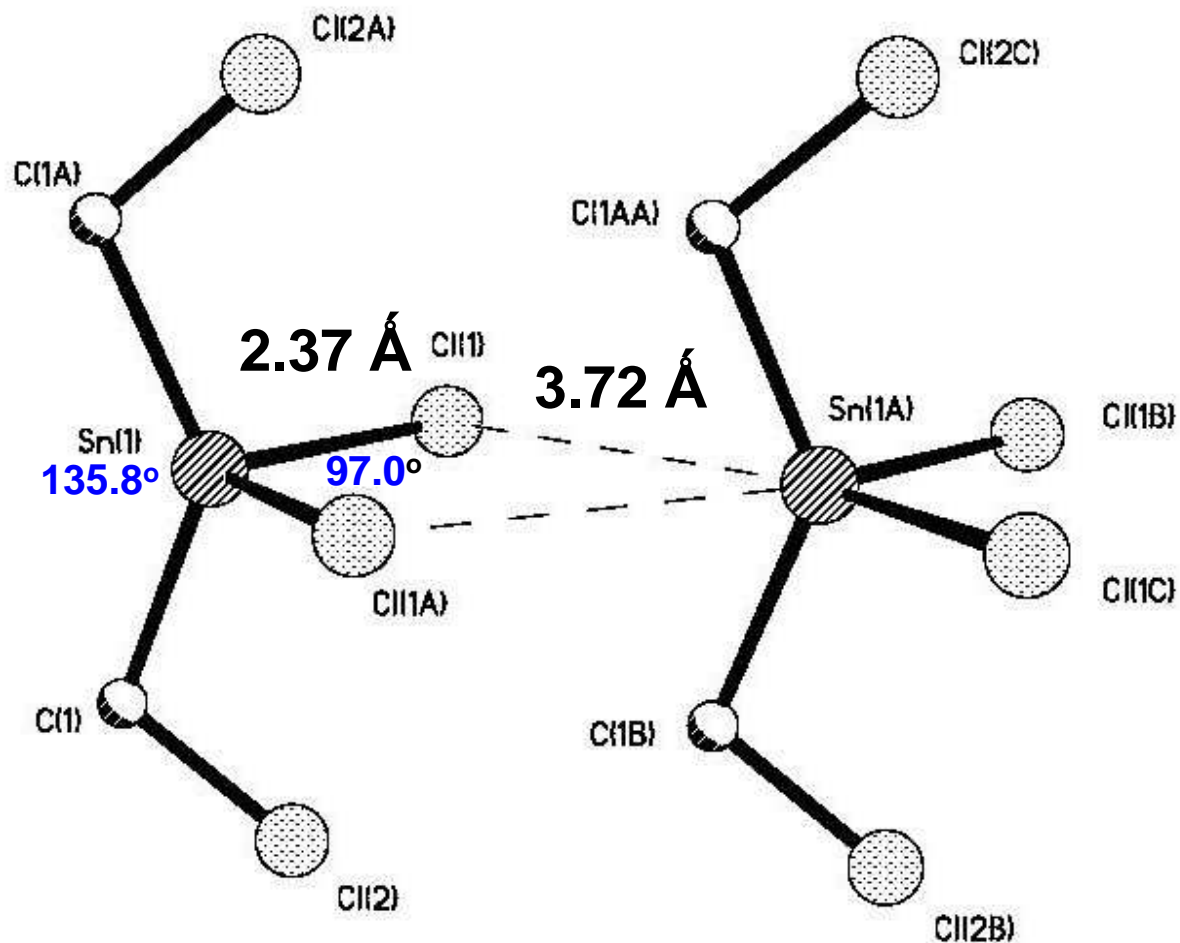
дополнительная координация
стабилизирует кристалл, повышает $T_{\text{пл}}$



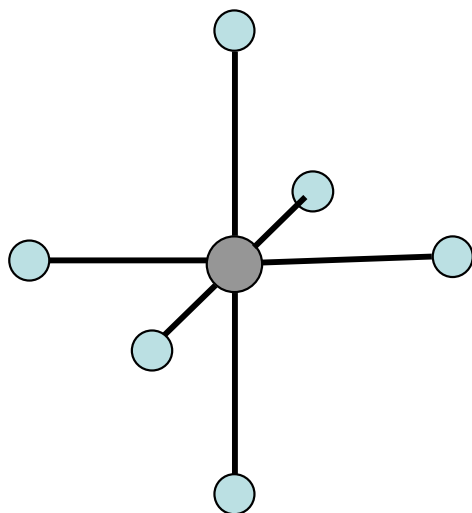
кулоновское отталкивание
молекул снижает $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$



Дополнительная координация Sn...Cl в кристалле $(\text{ClCH}_2)_2\text{SnCl}_2$



Молекулярные фториды



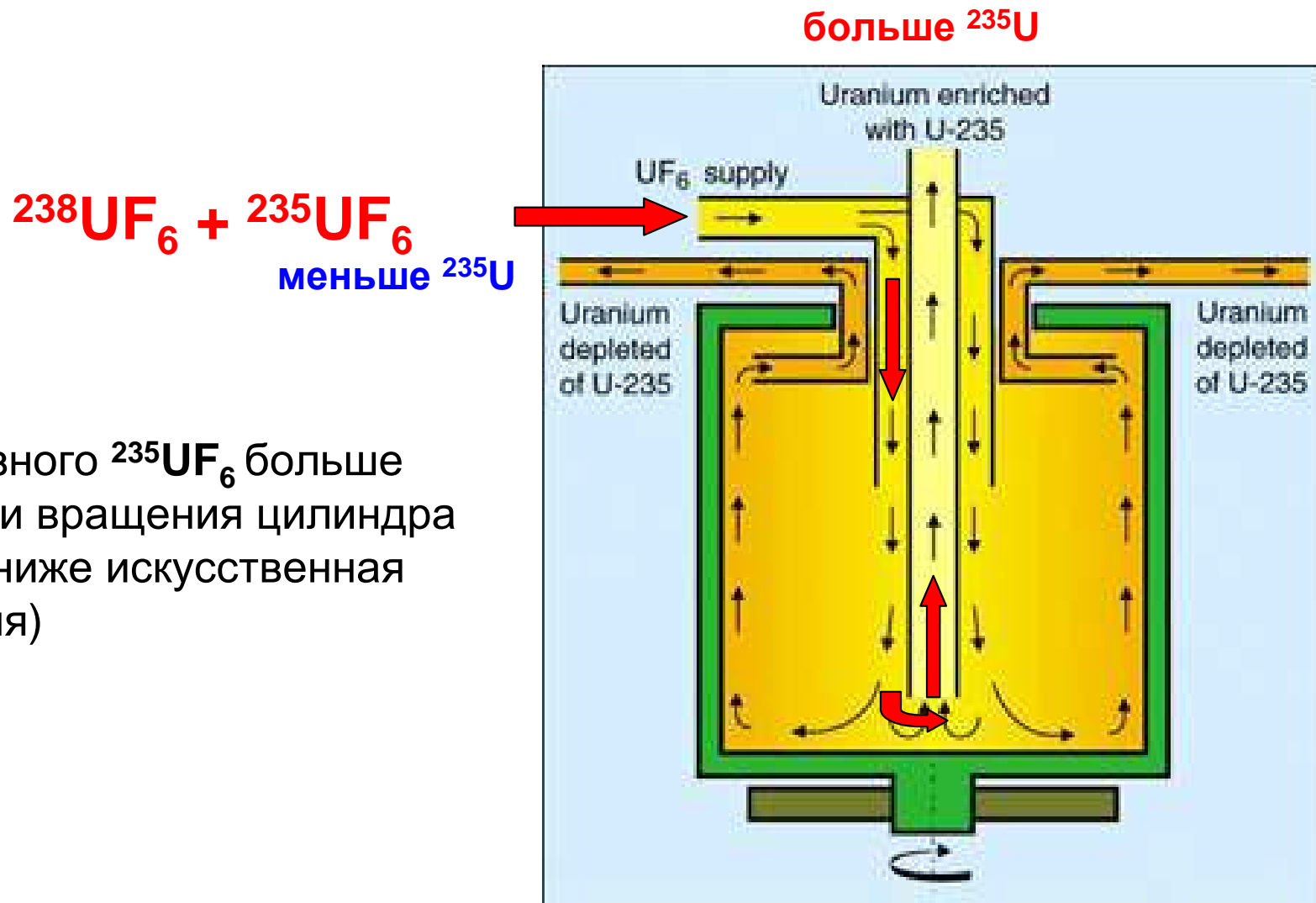
	M-F, Å	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C
SF₆	1.57	-50	-64
WF₆	1.88	2	17
PtF₆	1.85	61	69
UF₆	1.98	64	57



кристаллические гексафториды **MF₆**:
разупорядоченный ОЦК-мотив

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

Схема обогащения урана в центрифуге



Газообразного $^{235}\text{UF}_6$ больше
вблизи оси вращения цилиндра
(там, где ниже искусственная
гравитация)

Природный уран: 0.7% ^{235}U

Низкообогащенный (**НОУ**, 5% ^{235}U) – для атомной энергетики

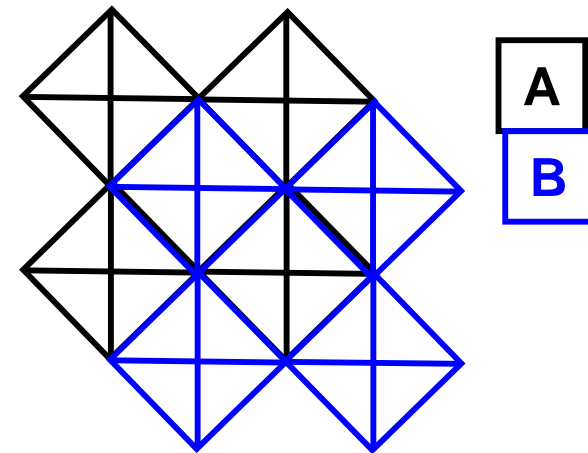
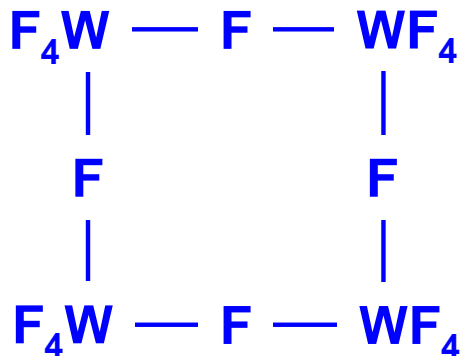
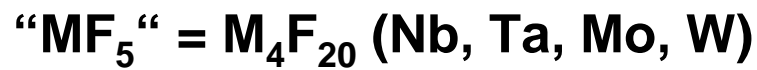
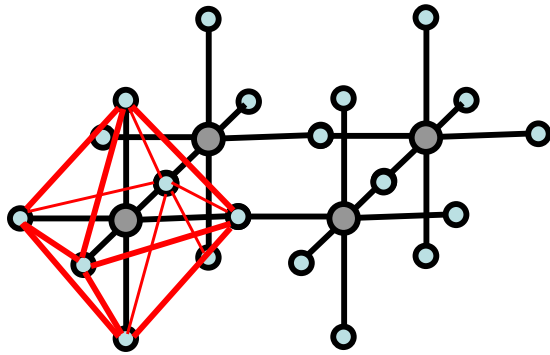
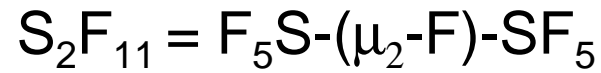
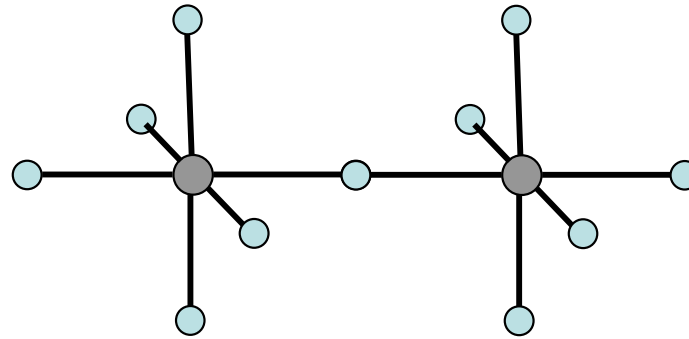
Высокообогащенный (**ВОУ** 20–90% ^{235}U) – для атомного оружия

Каскад центрифуг для обогащения урана



Figure 3: A section of a typical cascade of centrifuge stages in a European uranium enrichment plant. The separative power of each centrifuge increases with the speed of revolution as well as with the height of the centrifuge while in a cascade each centrifuge also builds on the enrichment achieved in the previous stages. photo taken from the Uranium Information Centre online at <http://www.uic.com.au/uranium/centrifuge.html>

Полиядерные высшие фториды металлов

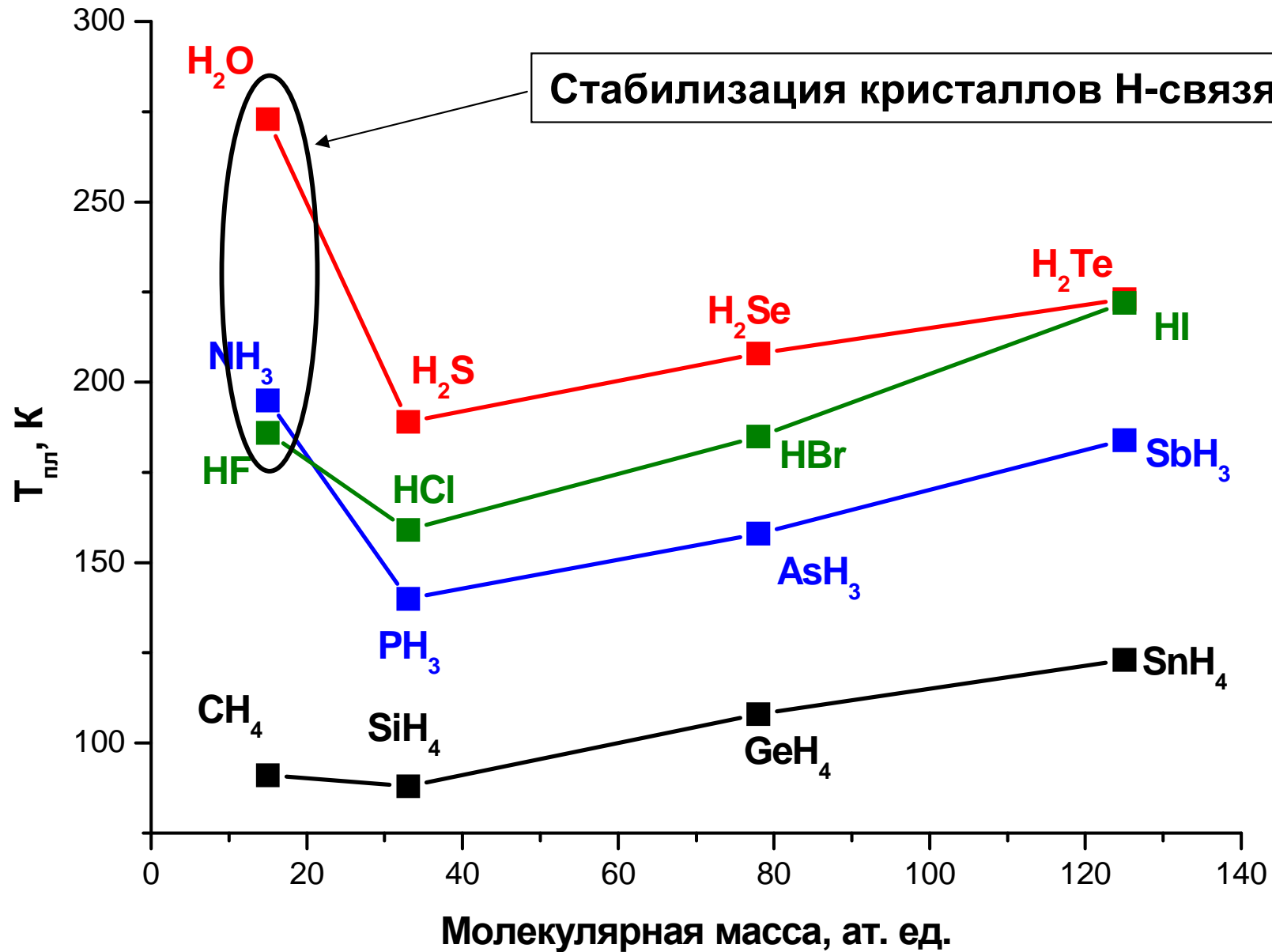


упаковка тетрамерных молекул
в кристалле: «выступ к впадине»

Гидриды

(H)	ассоциированные молекулы															1 H	2 He
3 Li	4 Be	ионные					молекулярные					5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	фазы внедрения					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 EH_n

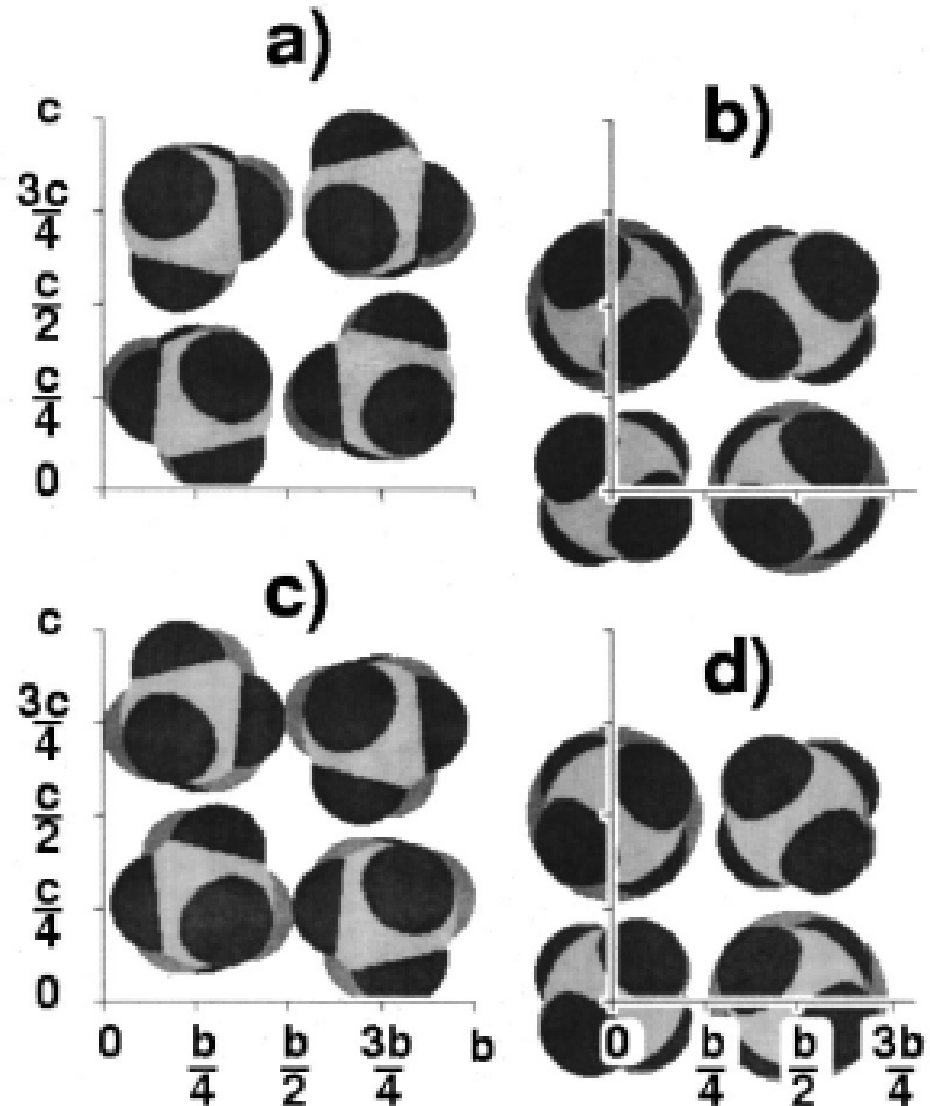


CH₄: известно 7 полиморфных модификаций

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

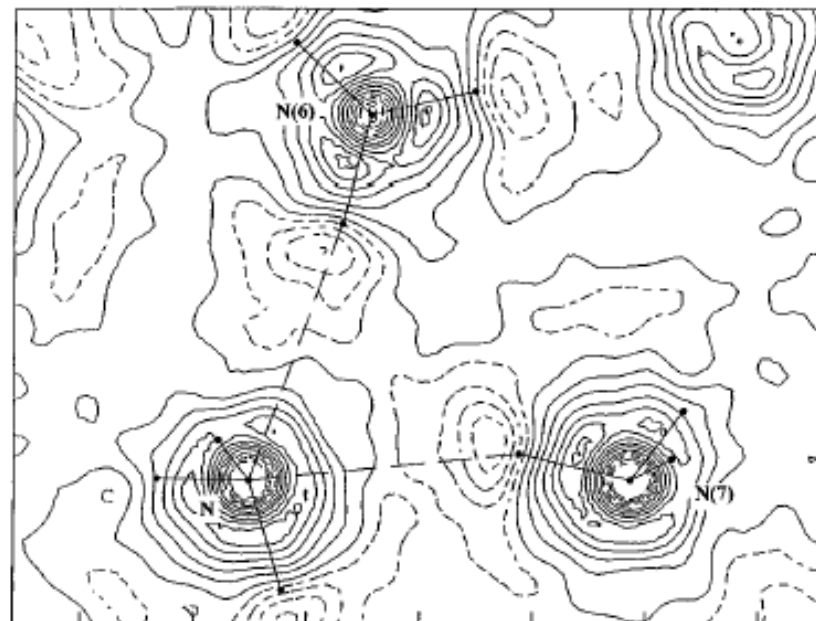
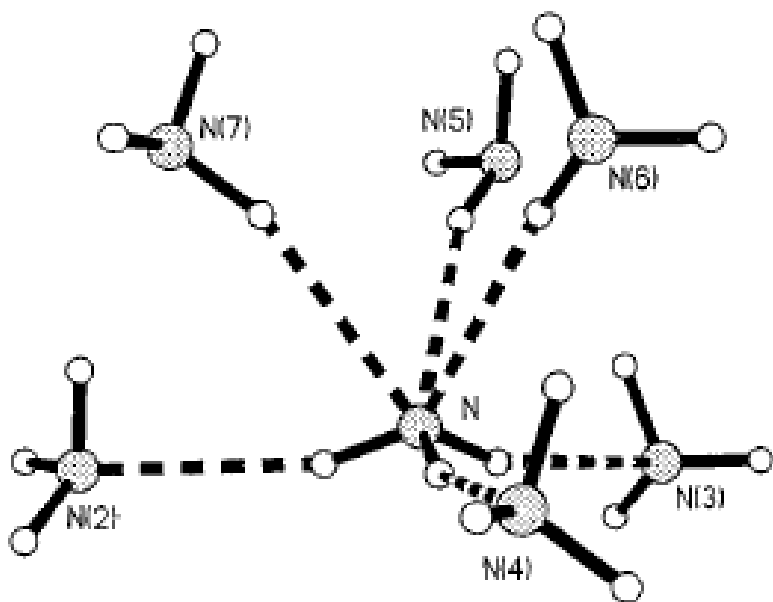
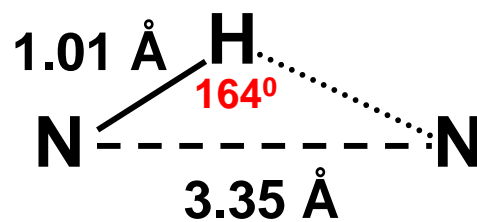
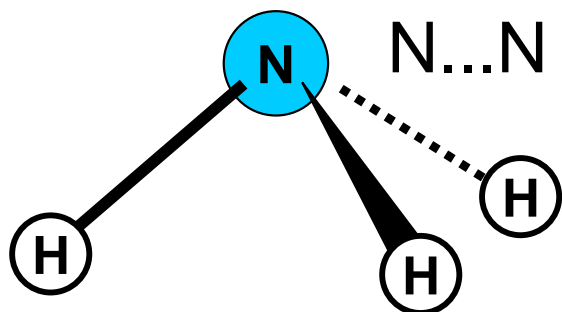


NH_3 : исследовано 5 полиморфов

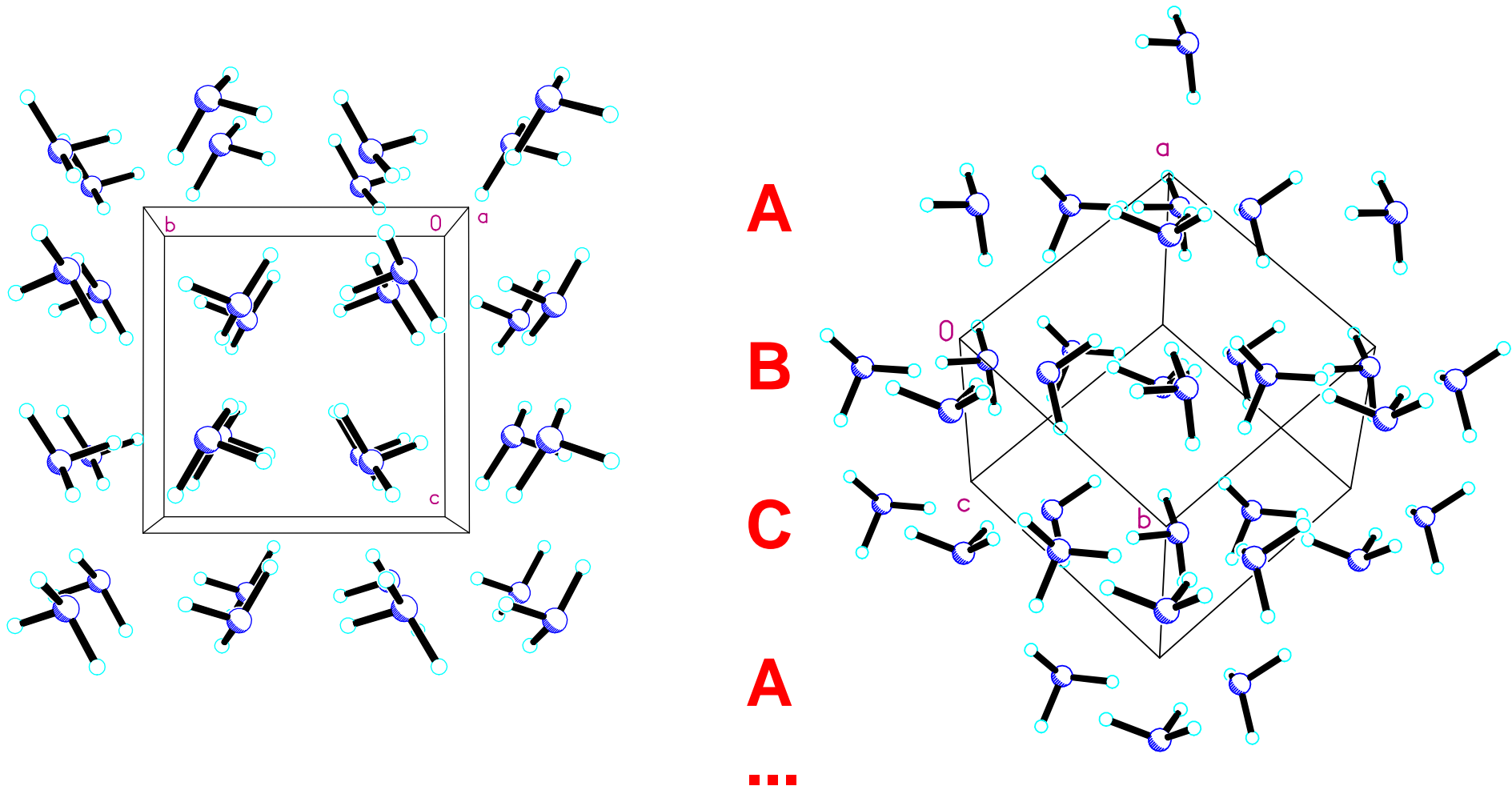
N: тригональная координация; N–H 1.07 Å, H–N–H 107°

Искаженная ГЦК из атомов N, к.ч. 6+6

N...N 3.35 Å × 6 (слабые H-связи), 3.85 Å × 6 (в.д.в.)



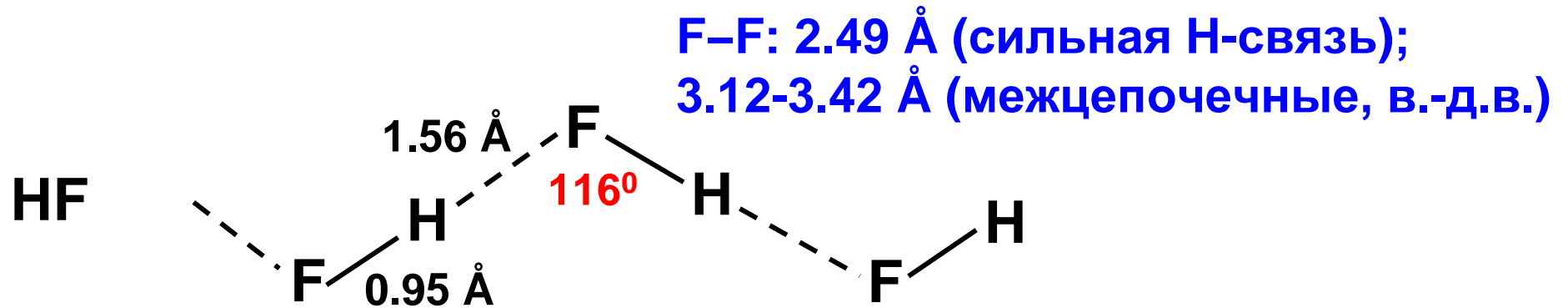
Низкотемпературная кристаллическая модификация NH₃ (160 К): **P2₁3**, Z=4



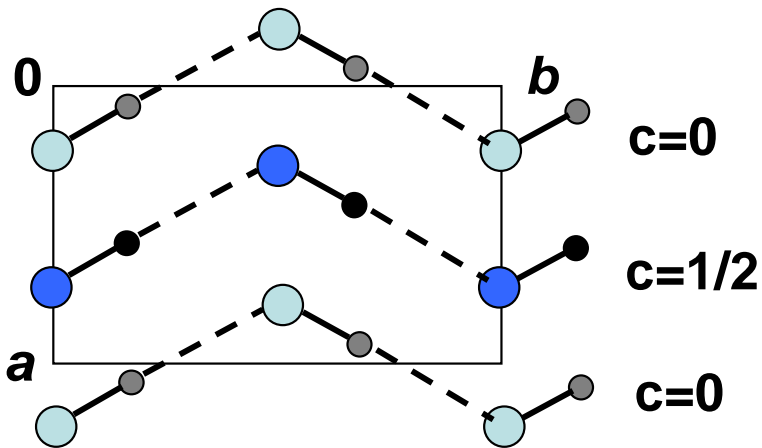
R.Boese, M.Yu.Antipin, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 5794-5799

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 (1 ГПа = 10 кбар)

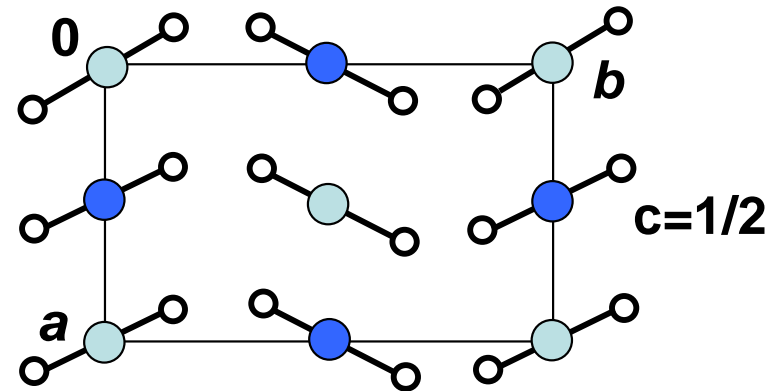
Галогеноводороды HX



HCl (HBr)



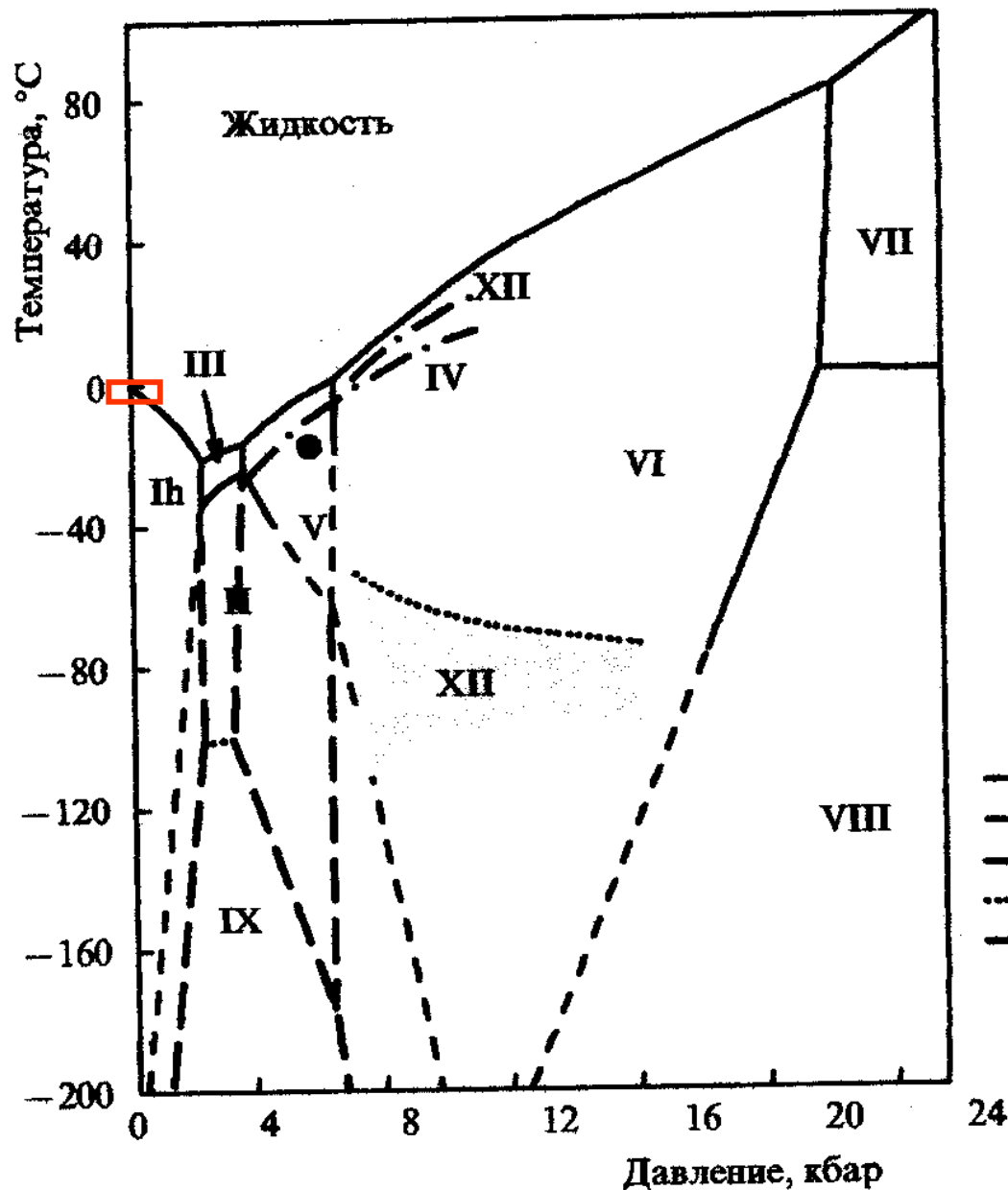
низкотемпературная форма
(~75K) Cl-H 1.28 Å,
Cl..(H)..Cl 3.69 Å, Cl-Cl-Cl 93.5°



T < 100 K: промежуточная форма,
атомы H при X разупорядочены
по двум позициям (стр. тип Cl₂);

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

Низкотемпературная часть фазовой диаграммы воды

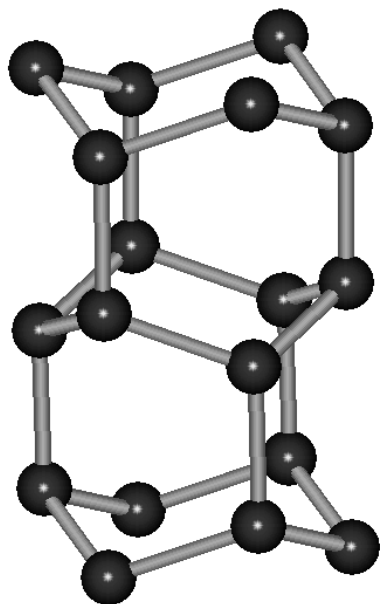


на 2009 г. известно 15 кристаллических водных льдов (обозначены римскими цифрами в порядке открытия) + три аморфные водные фазы высокого давления (стекла, или «аморфные льды»)

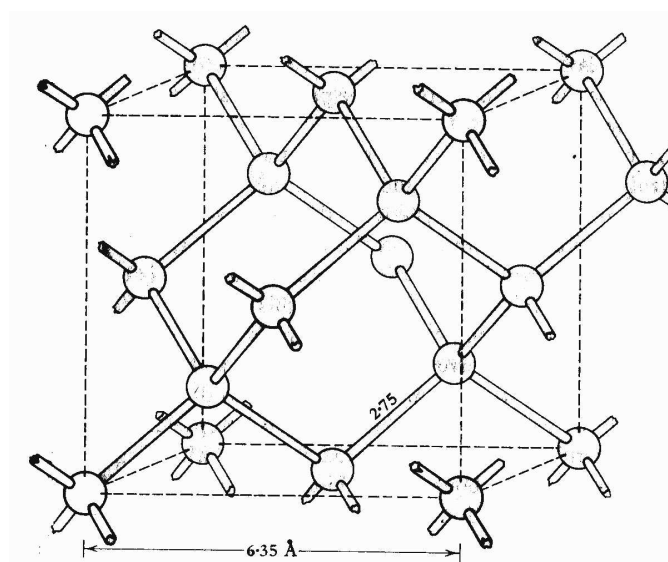
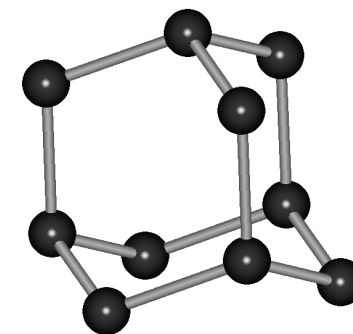
Водные льды при $p = 1$ бар

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 β -тридимита)

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

$\rho = 0.92$ г/см³

Лед XI ($p=1$ бар, $T < 72$ K)

$Cmc2_1$, $Z=8$, $\rho=0.93$ г/см³

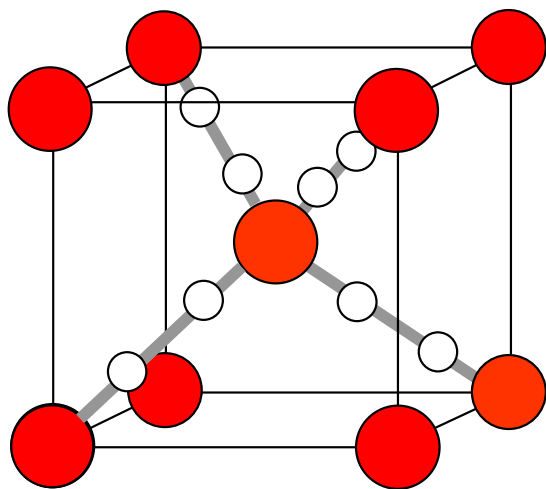
протоноупорядоченный аналог льда Ih

Метастабильный лед Ic

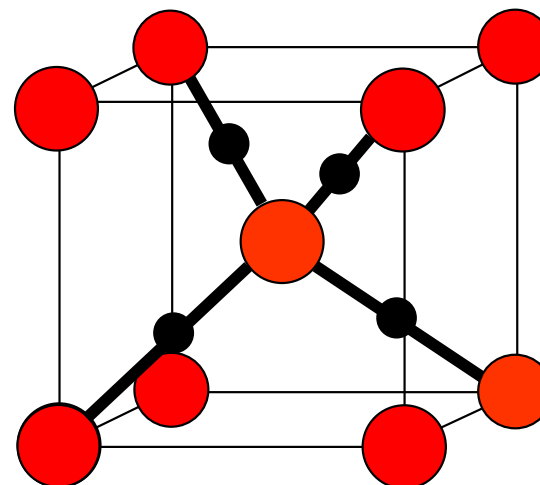
(аналог β -кристобалита)

$a=6.37$ Å, $Fd \bar{3} m$, $Z=8$, $\rho = 0.92$ г/см³

Некоторые льды высокого давления



лед VII: 295 К, $p > 2$ ГПа
 $\rho = 1.79$ г/см³
ОЦК, О...О ~ 2.90 Å, к.ч. 8
протоны разупорядочены,
О–Н 0.98 Å



лед X: $p > 150$ ГПа
структурный тип Cu_2O
симметричная Н-связь

Другие фазы с водородными связями

NH₄F: тип вюрцита, N-H-F 2.71 Å:

H-упорядоченный аналог льда Ih

NH₄X, X = Cl – I: структурный тип CsCl

R(NH₄⁺) ≈ R(K⁺)

MF·HF = M⁺HF₂⁻, F—H—F: F...F 2.50 Å,
сильная симметричная H-связь

HCl·H₂O = H₃O⁺Cl⁻, T_{пл} -15°C;

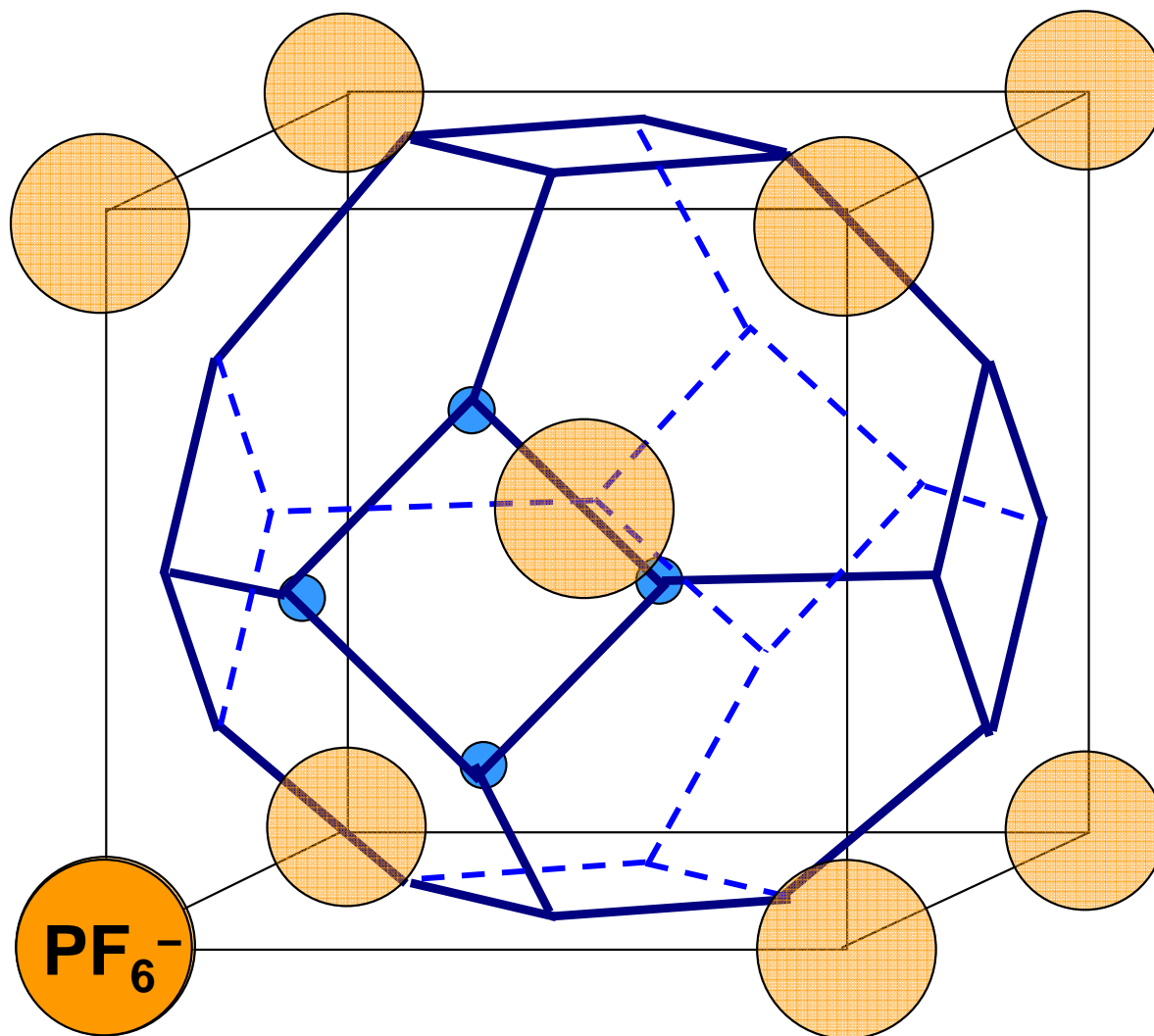
гидроксоний OH₃⁺: триг. пирамида, O—H 1.03 Å

HCl·2H₂O = H₅O₂⁺Cl⁻, T_{пл} -18°C;

катион H₂O—H—OH₂⁺: симм. H-связь, O...O 2.47 Å

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

каркас из усеченных октаэдров (см. лекции №№ 11 и 12)



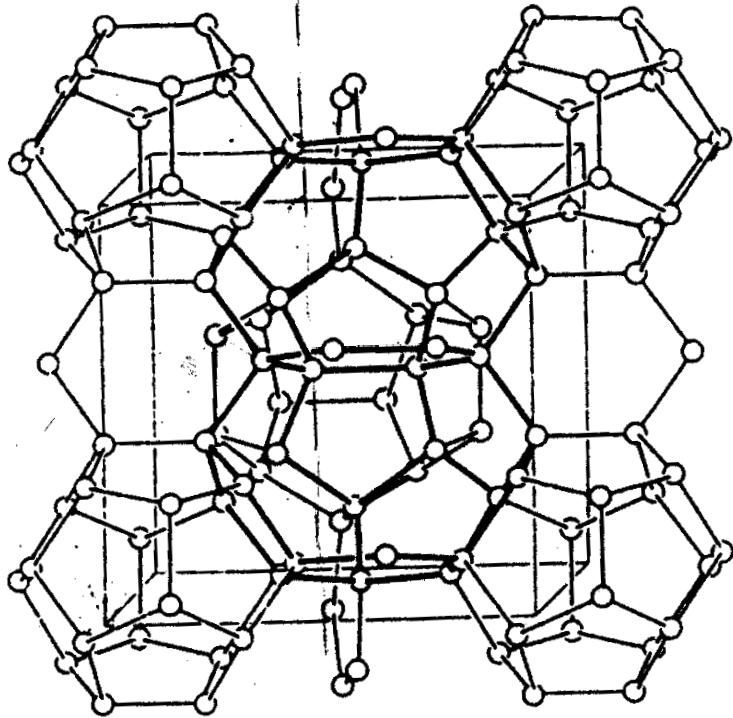
«анти-структура»:
 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+[\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^-$
 NMe_4^+ -катионы в пустотах
анионного каркаса

$t_{\text{разл}} = 68^\circ\text{C}$,

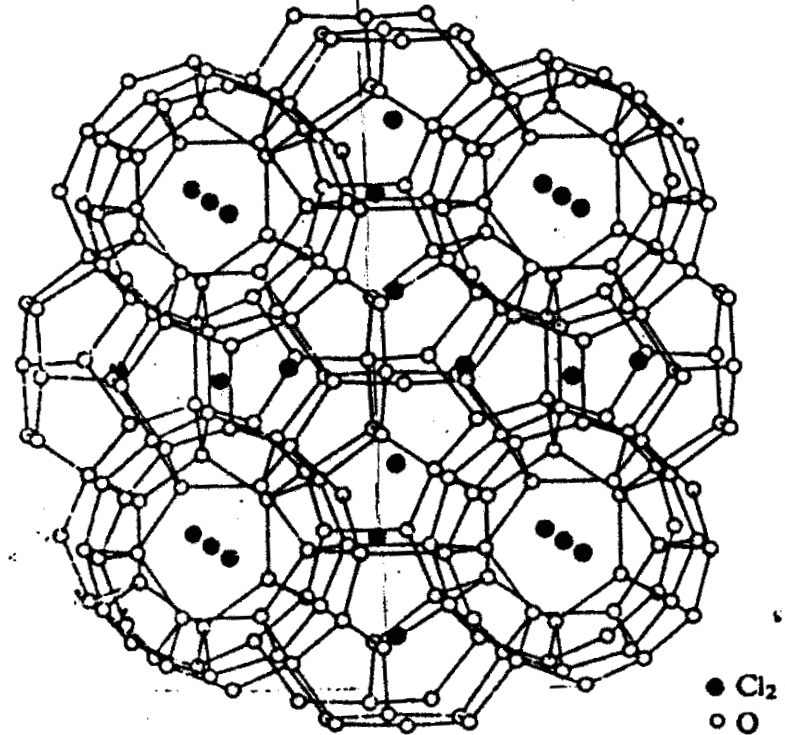
В отличие от гидроксида
аммония $\text{NH}_4\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

– **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 тетрадекаэдрических ($5^{12}6^2$) пустот на ячейку

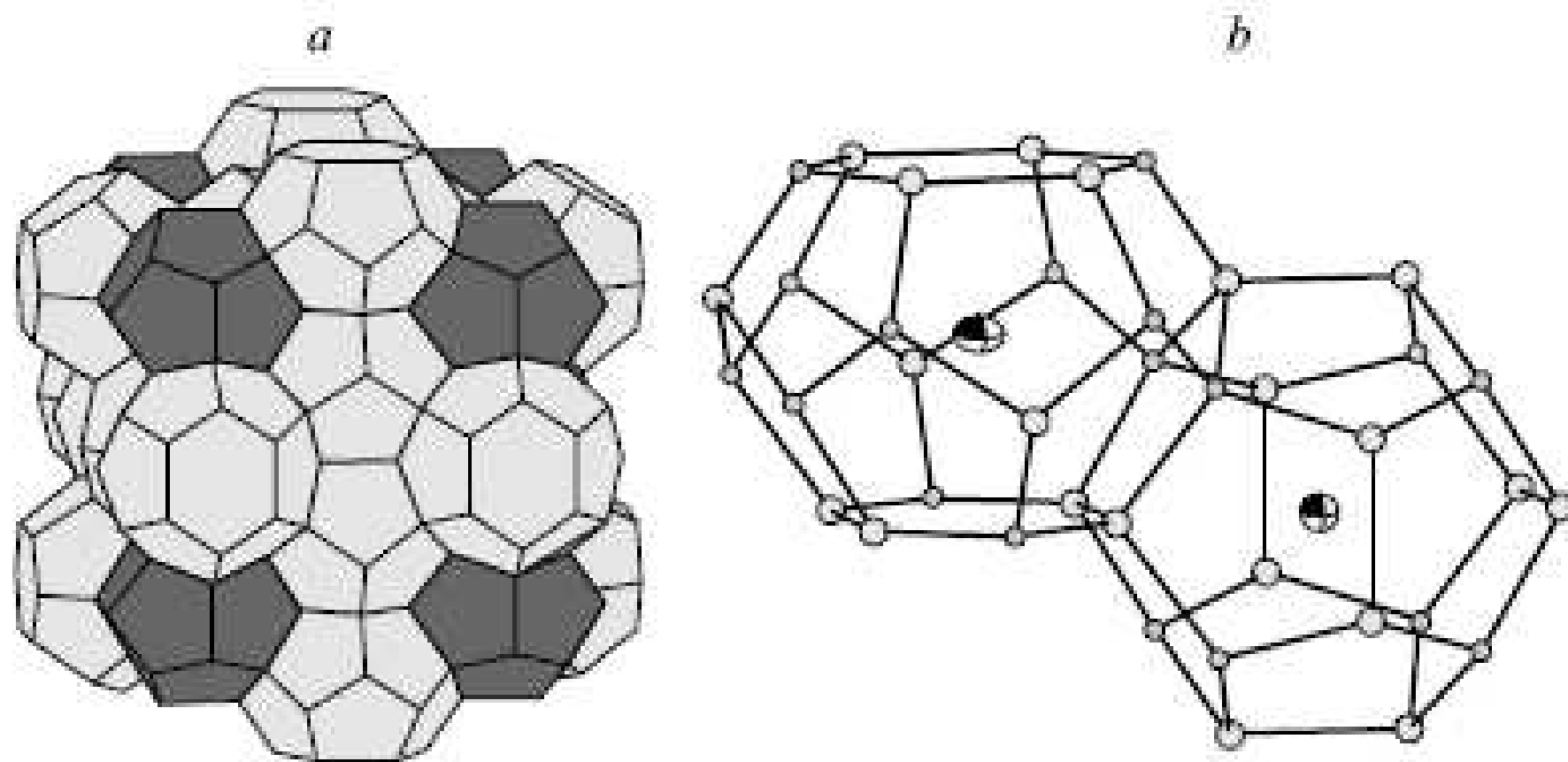
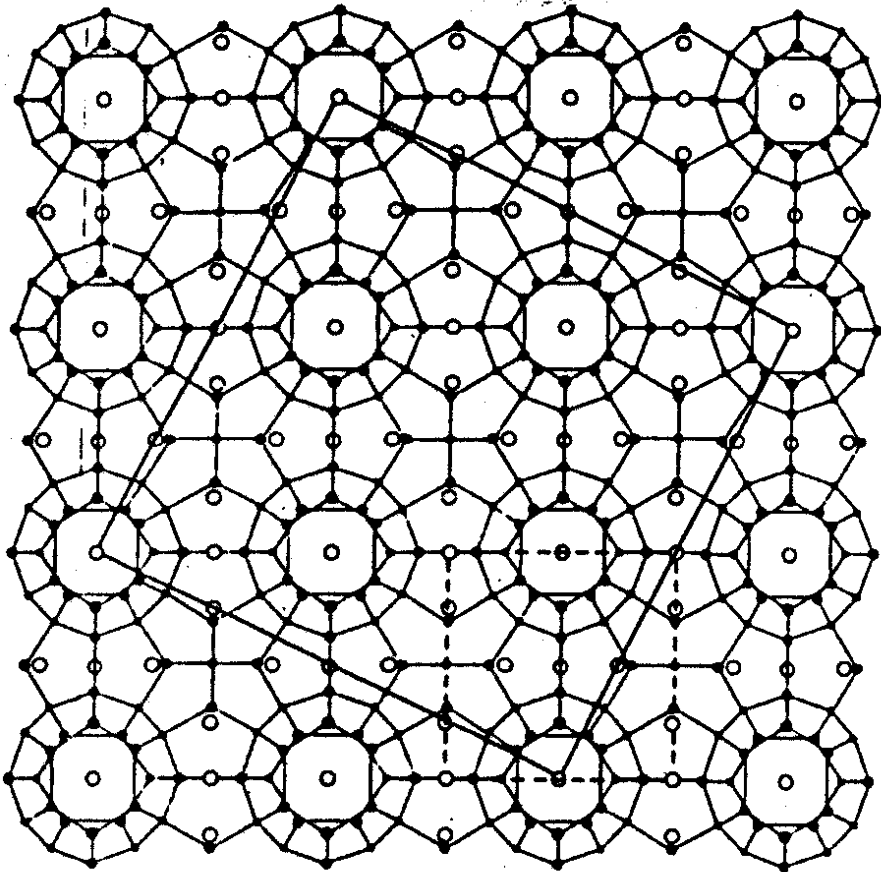


Рис. 11. Кристаллическая структура клатрата-I.

a — полиэдрическое представление, *b* — соединенные по общей пятиугольной грани 20- и 24-вершинники с расположенными внутри гостевыми атомами.

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

ковалентные связи E–E: **фазы Цинтля**;
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

Также есть
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