

Строение кристаллических веществ
и материалов

лекция №14

Соли

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

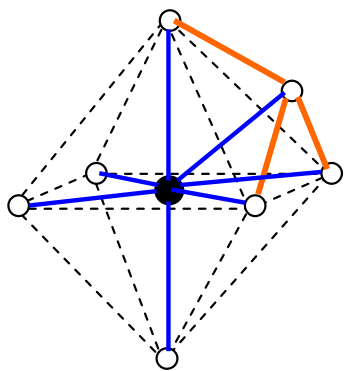
Повышение к.ч., новые координационные полиэдры

Многоцентровая координация катионов М анионами ЭХ_n^{q-}

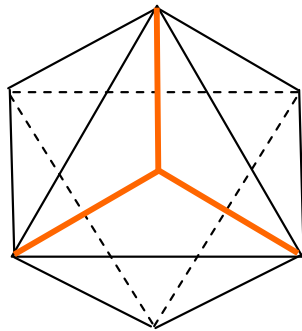
Олигомерные и полимерные анионные фрагменты

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

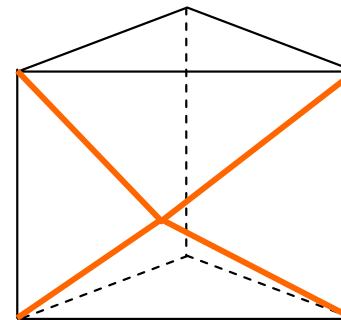
Некоторые типичные полиэдры с к.ч. > 6



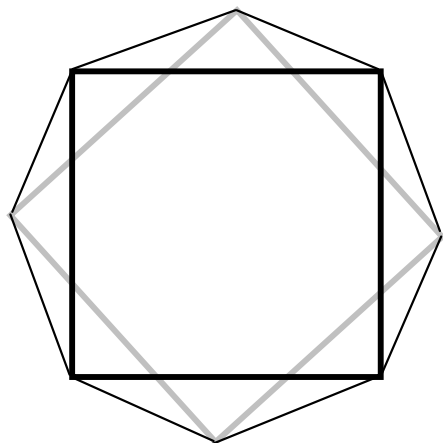
Октаэдр с «шапкой»,
к.ч. 7



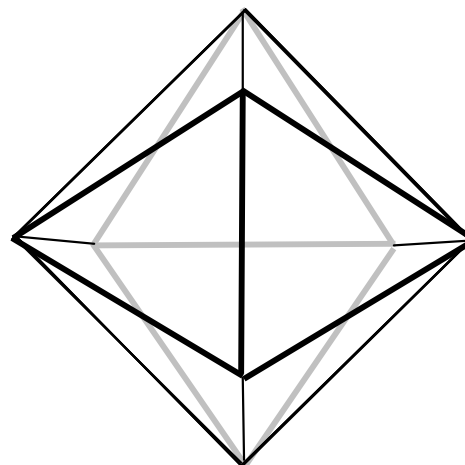
$3m (C_{3v})$



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



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

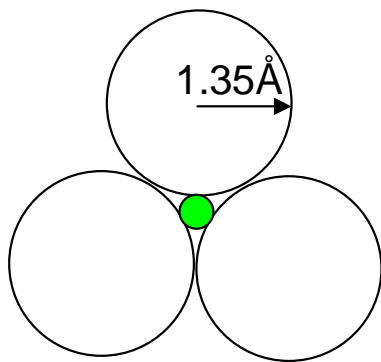


Тригон-додэкаэдр,
к.ч. 8, $\bar{4}2m (D_{2d})$:
деформация куба

Преобладающий координационный
полиэдр для к.ч. 8

Ковалентные и **катионные** радиусы неметаллов, Å

B 0.90 (0.10)	C 0.77 (0.08)	N 0.70 ЭO_3^{x-}	O 0.60 1.35 (O^{2-})
Al 1.43 0.50 моно-, олиго- и полимерные анионы ЭO_4^{x-} тетраэдр	Si 1.34 0.40	P 1.30 0.35	S 1.02 $(\text{S}_2\text{O}_7^{2-}, \text{S}_3\text{O}_{10}^{2-})$ только мономерные анионы
ЭO_6^{x-} октаэдр	Ge 1.39 0.50	As 1.48 0.47	Se 1.30 0.40
Sn 1.58 0.70	Sb 1.61 0.62	Te 1.35 0.56	I 1.30 0.50



$r_{\text{пустоты}}, \text{ \AA}$



0.20 0.30 0.55

нитраты $\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$:

$T_{\text{пл}} = 200 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$

карбонаты $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$

$T_{\text{пл}} = 1300 - 1800 \text{ }^\circ\text{C}$

перхлораты $\text{M}^{\text{I}}\text{ClO}_4$

200 – 600 °C

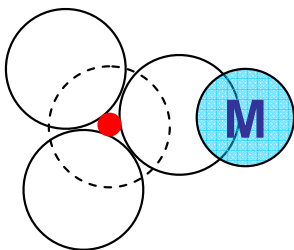
сульфаты $\text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4$ (Li–Cs)

850 – 1100 °C

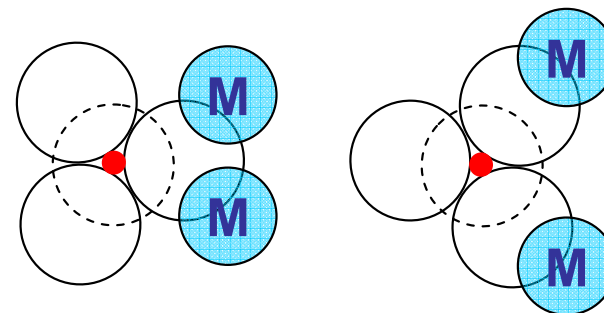
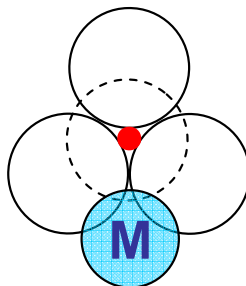
сульфаты $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$ (Mg–Ba)

1100 – 1700 °C

простейшие типы координации атомов металла оксолигандами



монодентатный



бидентатные

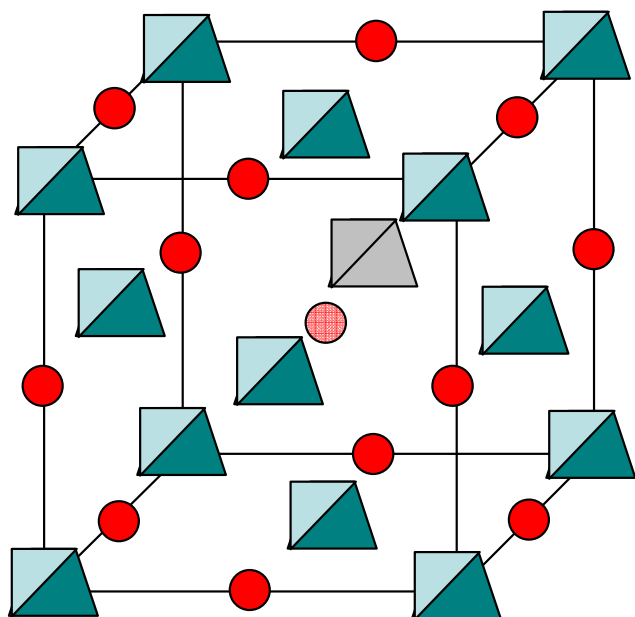
Общие свойства оксо-солей

сила кислот, растворимость солей

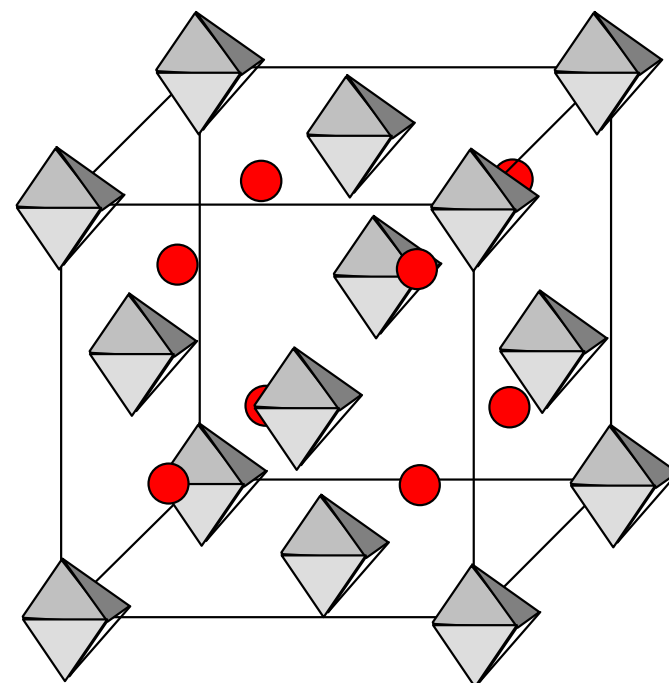


*прочность связей $M-\text{ЭO}_n$, $T_{пл}$, дендратность ЭO_n ,
характеристичность олиго- и полианионов*

Безводные соли: анalogии с простыми структурными типами

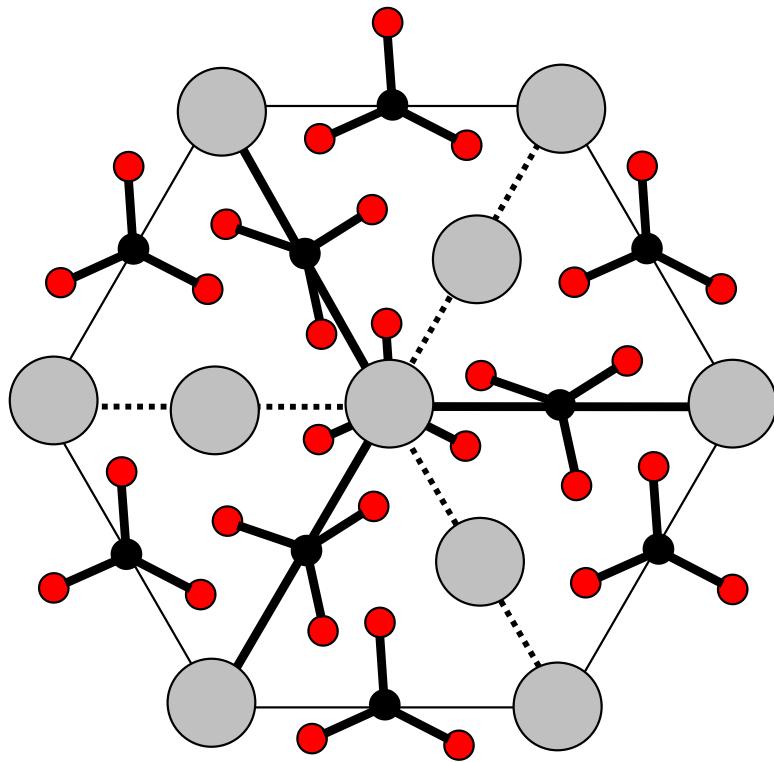


тип KClO_4 (MCIO_4 , NaBF_4):
мотив NaCl



тип K_2PtCl_6 (A_2BX_6):
мотив Li_2O

Последовательность анионных слоев в кальците



CaCO_3 кальцит, R $\bar{3}c$, $Z=4$
ионы по тригонально-
искаженному мотиву NaCl
Ca: к.ч. 6, искаж. октаэдр

α

β

α

β

α

β

A

B

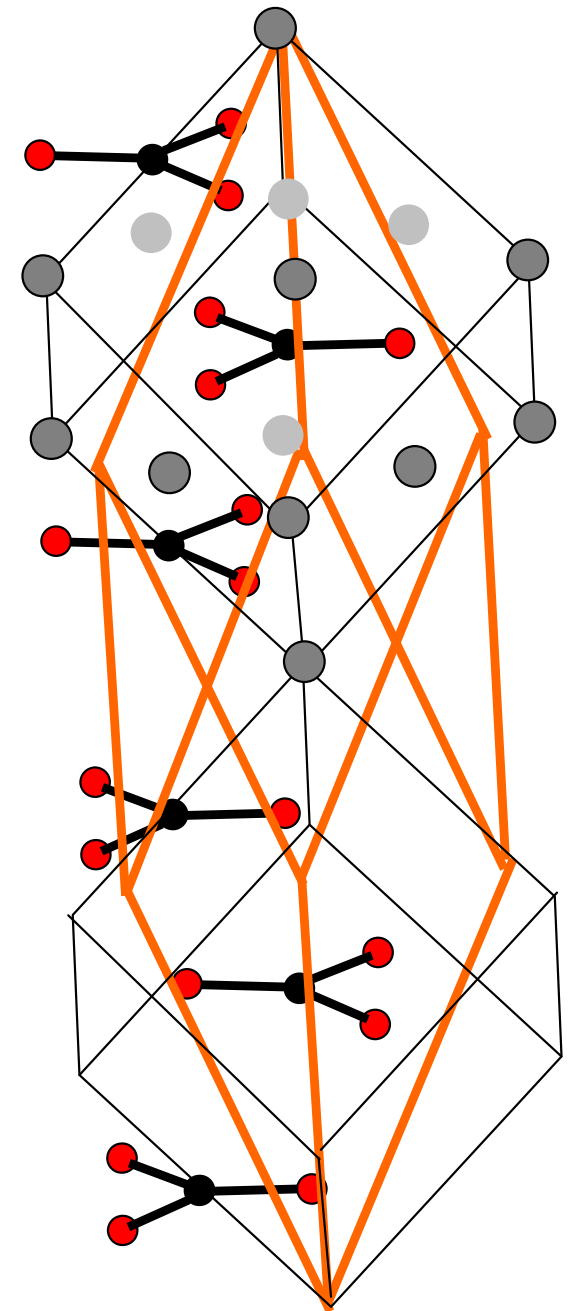
C

A

B

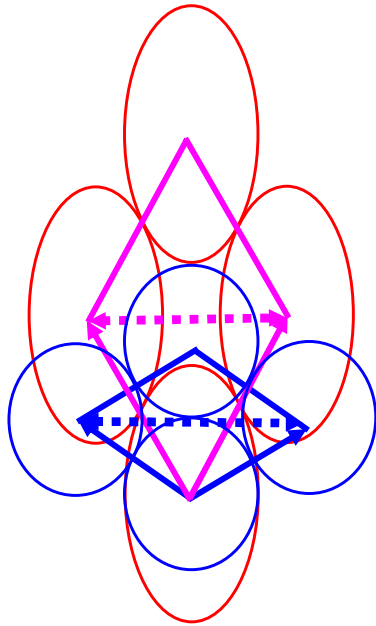
C

A



Сингонии ниже кубической: анизотропия свойств

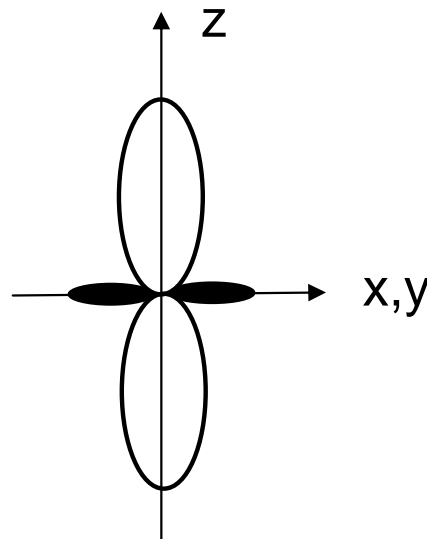
Тепловое расширение



$T_2 > T_1$: 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=4

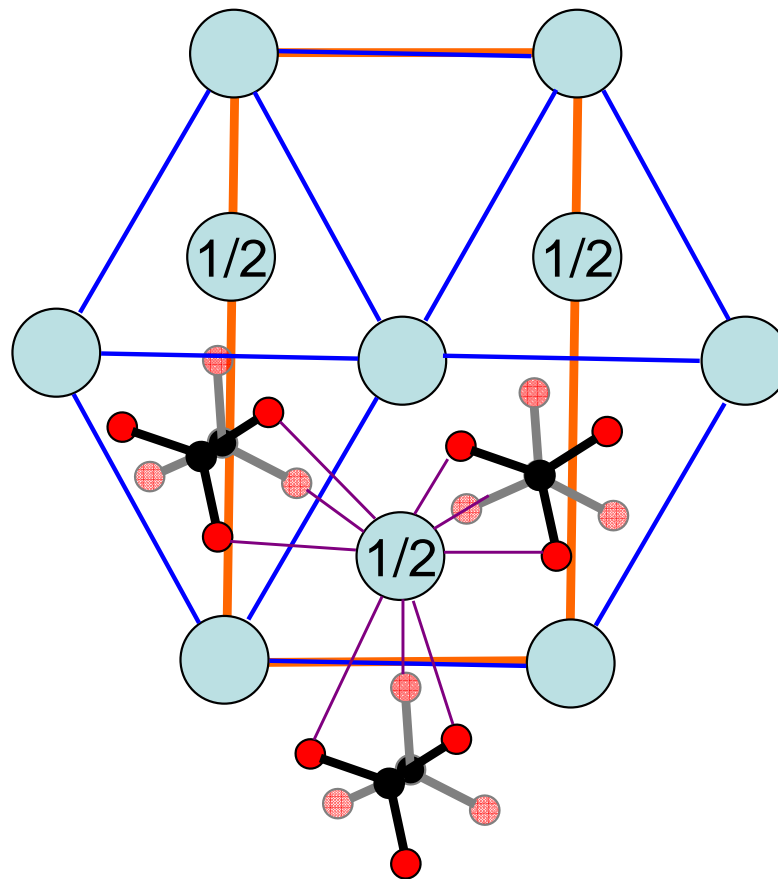
«анти-NaCl» (КПУ Ca²⁺, CO₃²⁻ в октаэдрических пустотах)

Ca: к.ч. 6, искаж. октаэдр

CaCO₃ арагонит, Pnma, Z=4, H_p-фаза

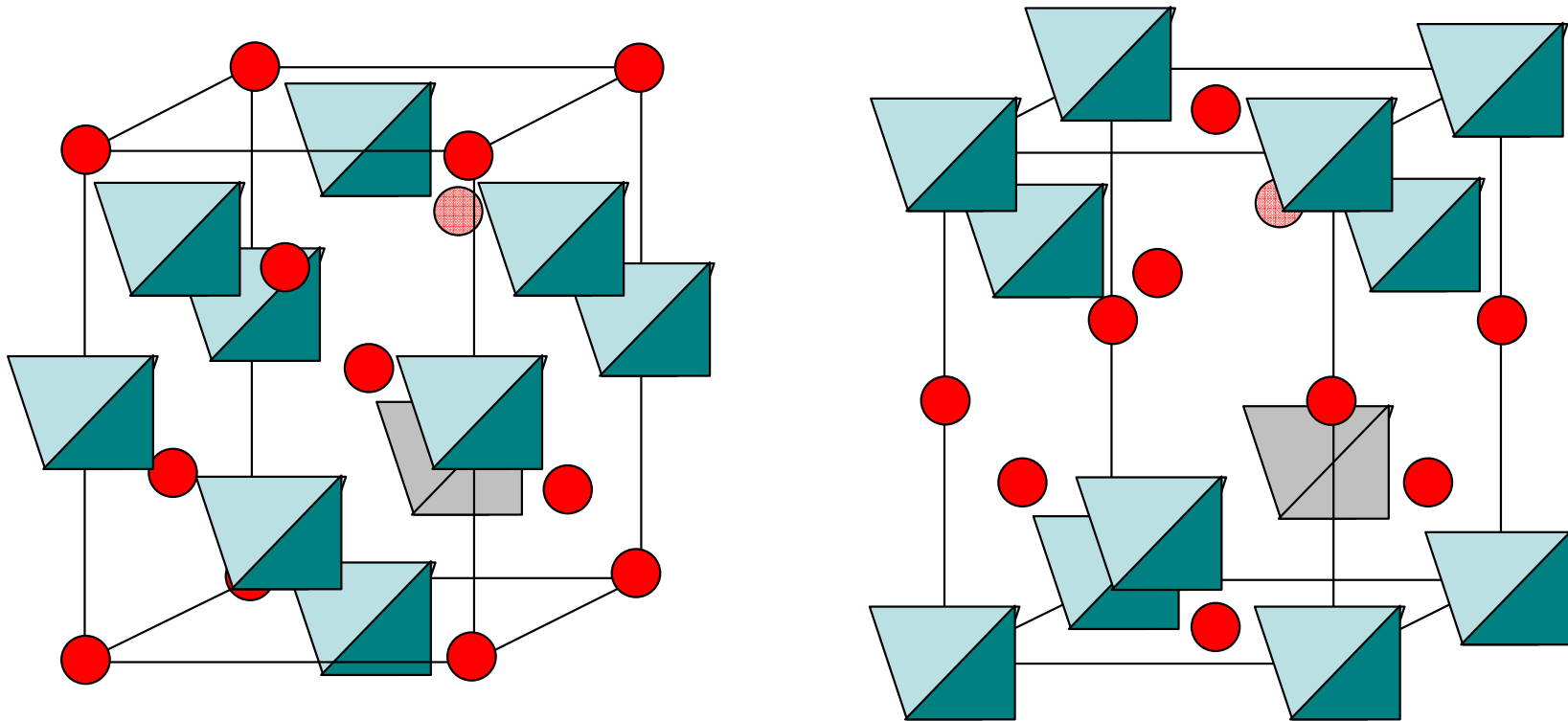
«анти-NiAs» (ГПУ Ca²⁺, CO₃²⁻ в октаэдрических пустотах)

Ca: **к.ч. 9**, тетрагон. антипризма с «шапкой»



Тип шеелита ABO_4 ($CaWO_4$)

два выбора начала координат



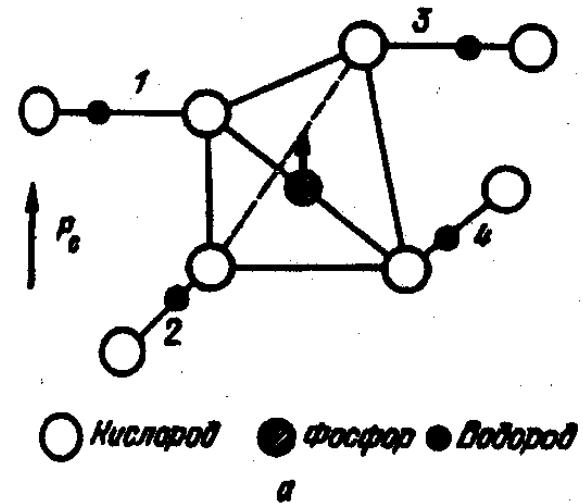
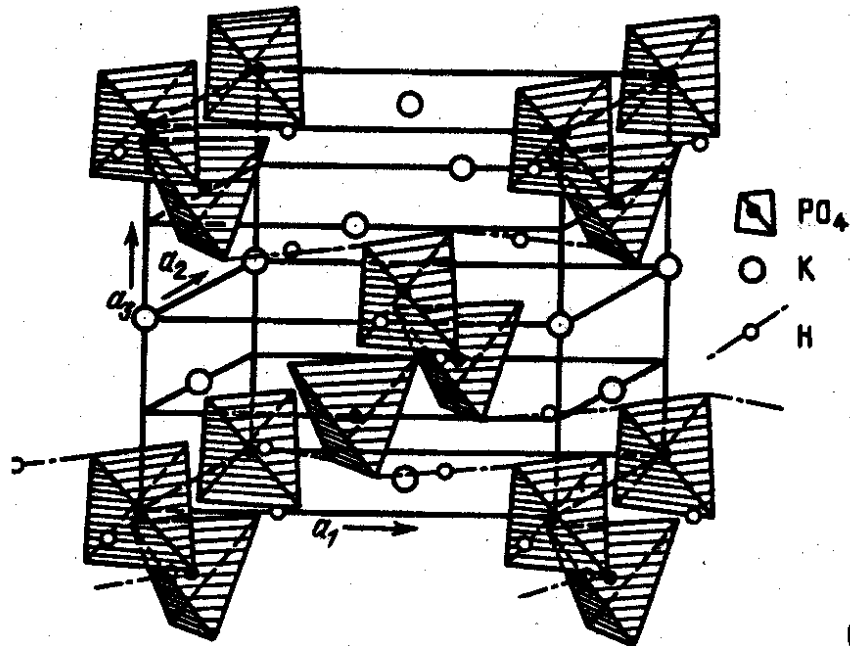
атомы А и центры тетраэдров BO_4 – системы позиций атомов в структуре β -Sn, сдвинутые на $c/2$. **Атом А: к.ч. 8, коорд. полиэдр – додекаэдр с треугольными гранями.** Атом В: к.ч. 4, тетраэдр.
 $CaWO_4$, KIO_4 , $ZrSiO_4$ (циркон), KH_2PO_4

KDP и ADP – материалы для нелинейной оптики



KD_2PO_4 : DKDP

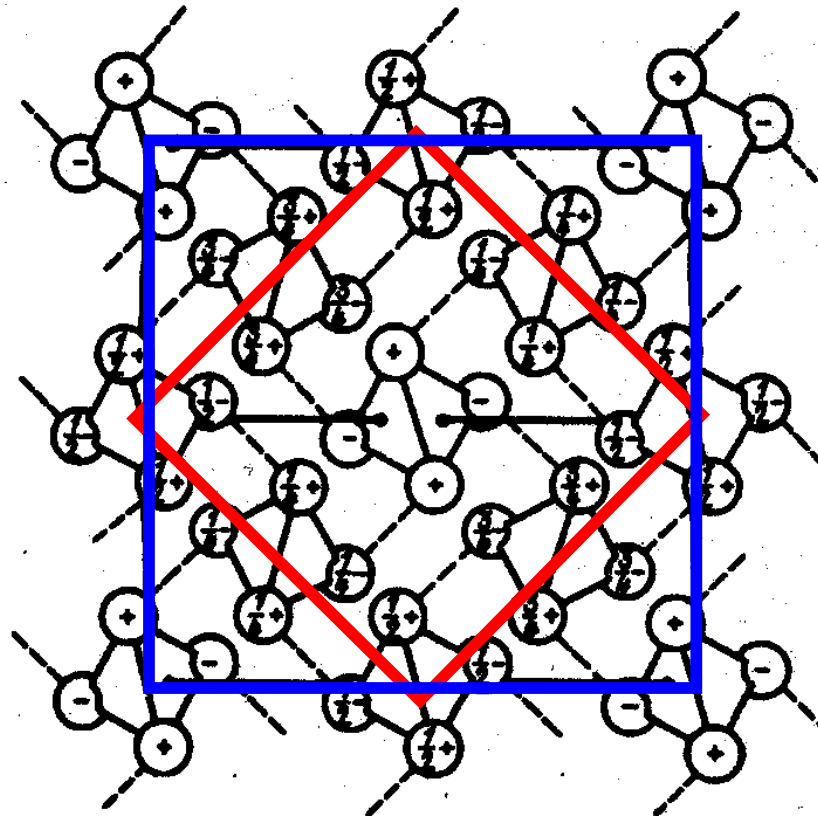
KH_2PO_4 (KDP)



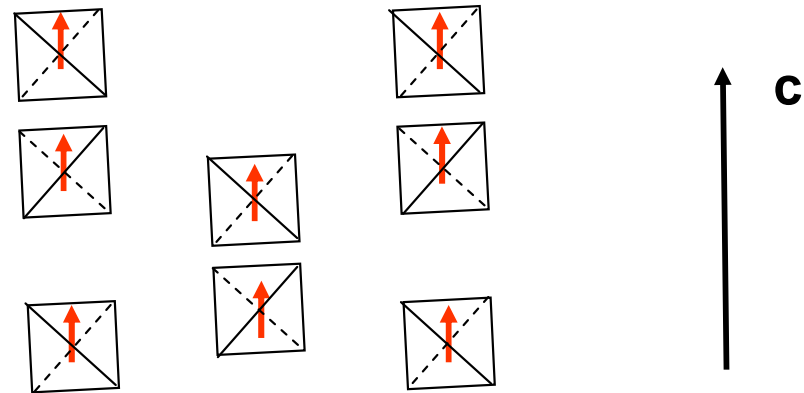
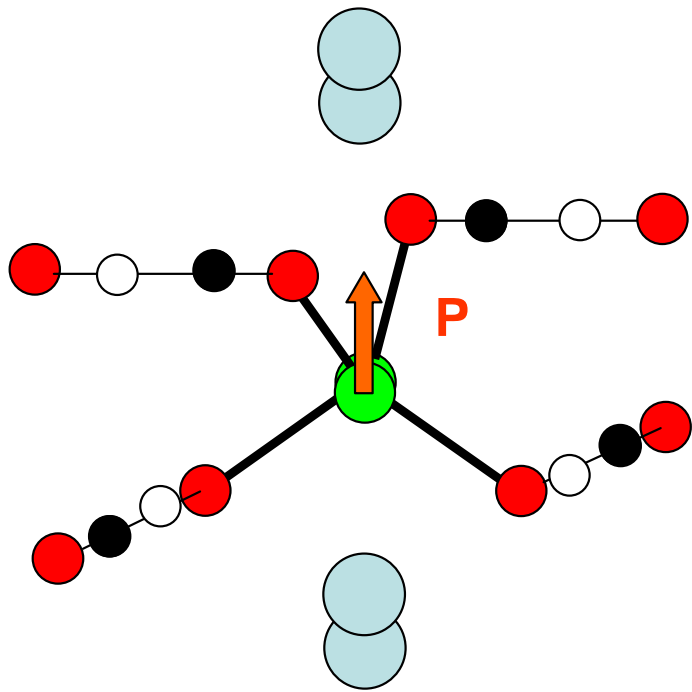
Общий вид структуры кристалла KH_2PO_4

20°C: $I \bar{4}2m$, $Z=4$

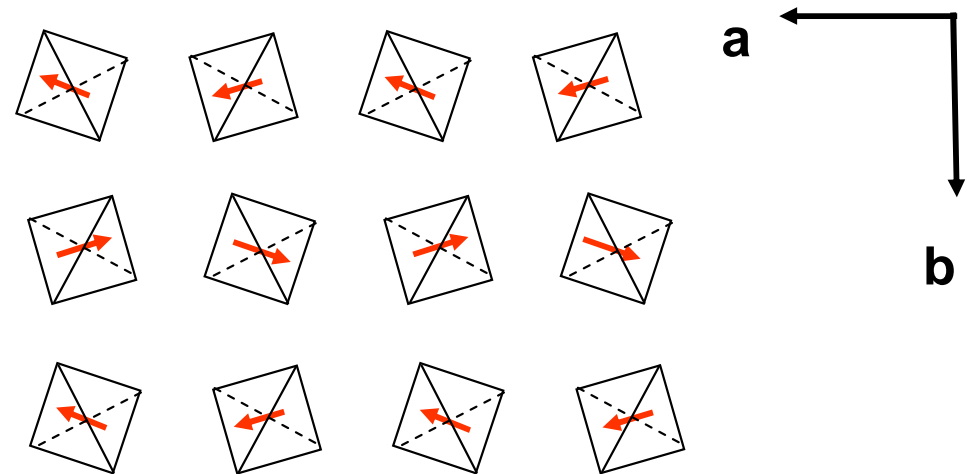
<-151°C: $Fdd2$, $Z=4$



Упорядочение Н-связей в KDP и ADP

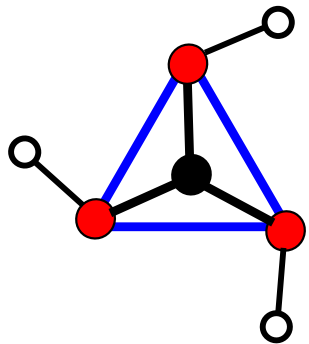


Дигидрофосфат калия KH_2PO_4 (KDP):
Fdd2, сегнетоэлектрик

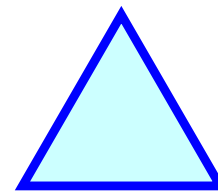
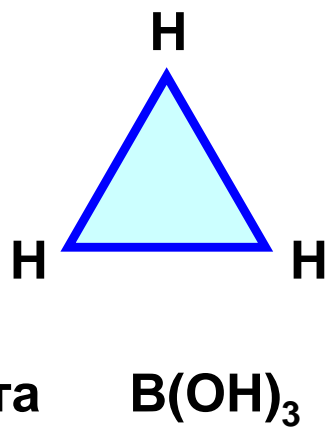


Дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
(ADP): $P2_12_12_1$, антисегнетоэлектрик

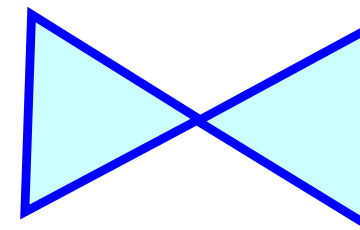
Олигомерные и полимерные бораты



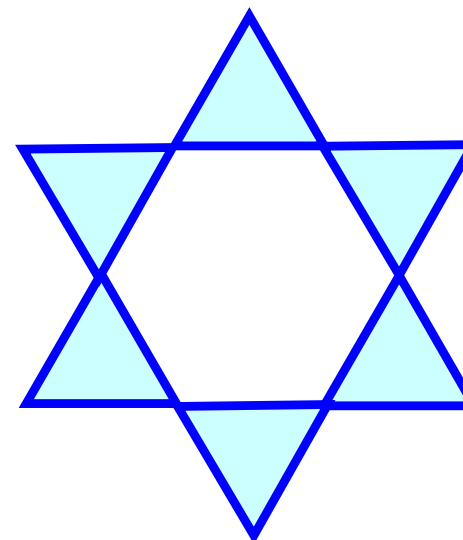
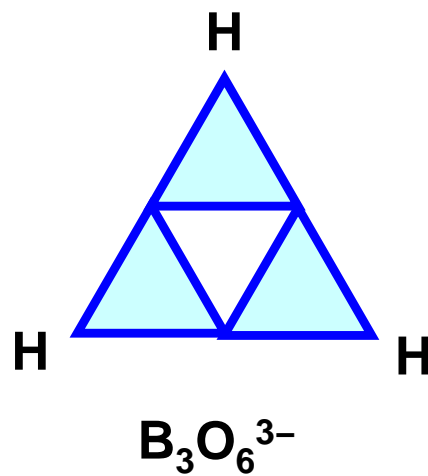
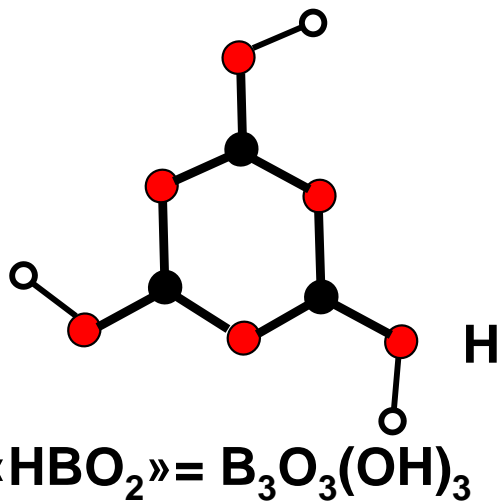
орто-борная кислота



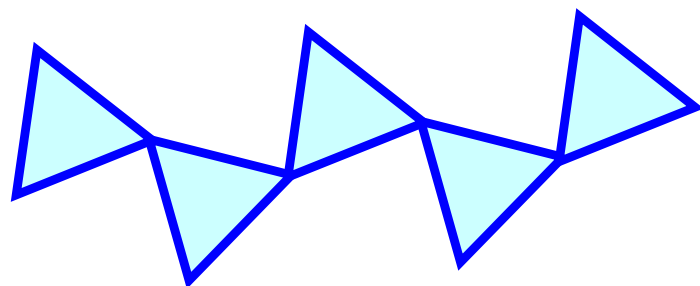
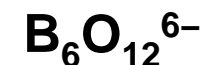
орто-бораты



пиро-бораты

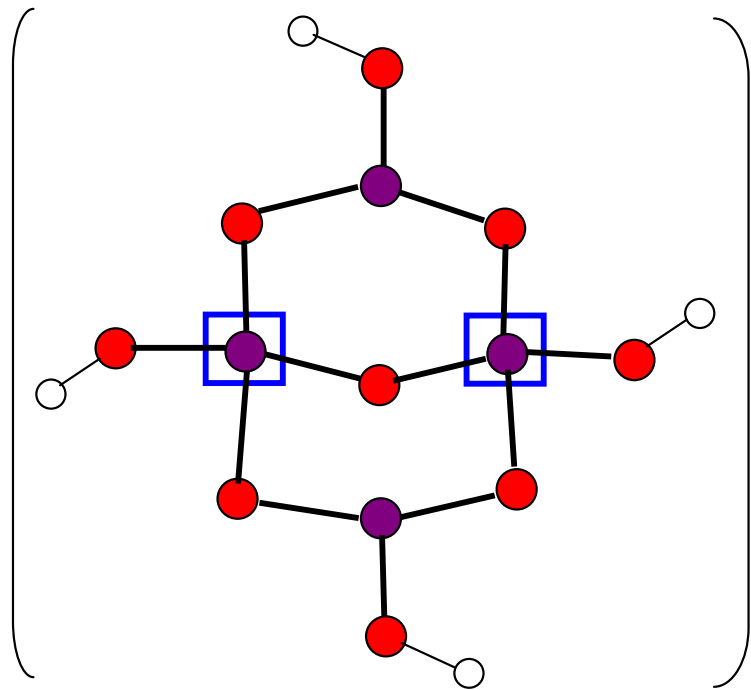


островные
мета-бораты



цепочечные
поли-метабораты

Бура « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ »

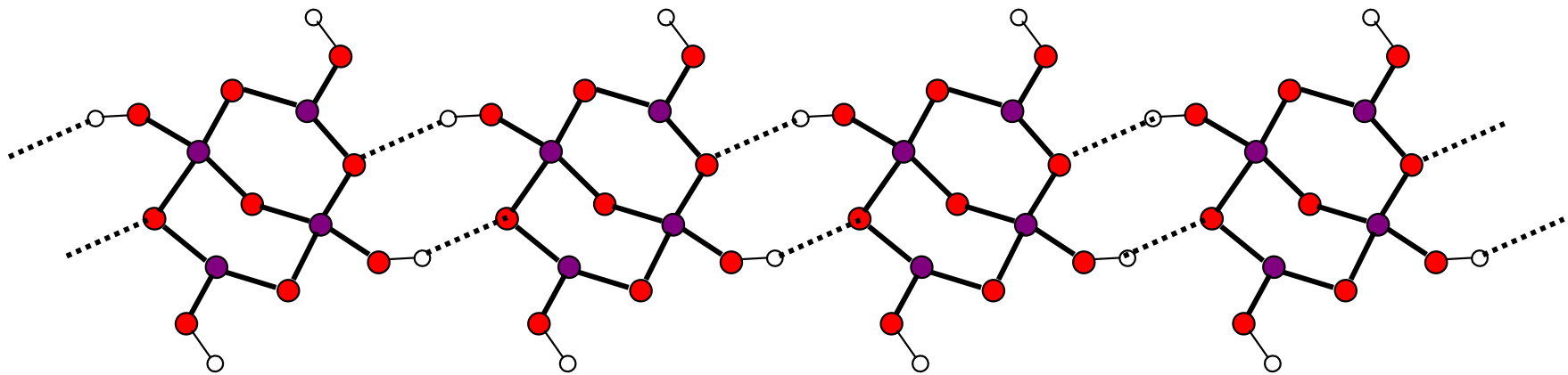
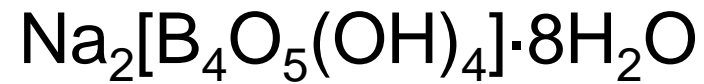
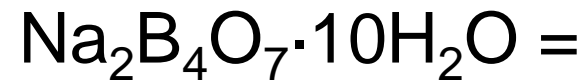


2-

бицикло[3,3,1]-нонановый остов

тетраэдр $\text{BO}_4 =$

повышение заряда аниона на -2



Цепи $\{\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}\}_\infty$ в кристалле

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

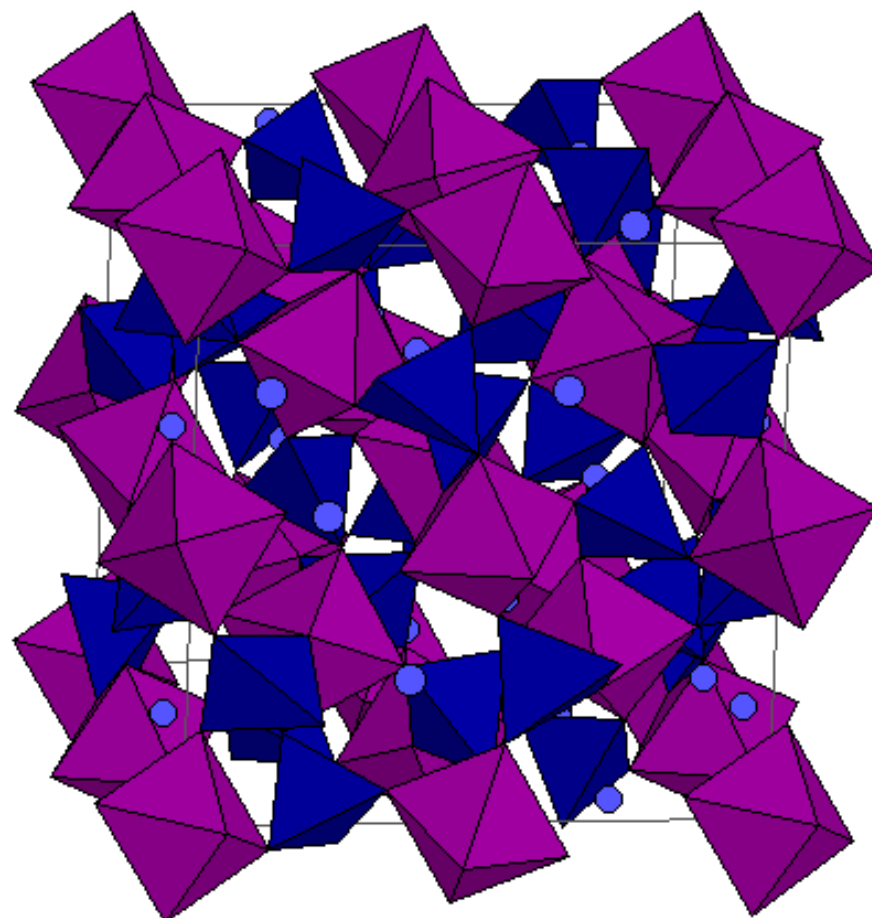
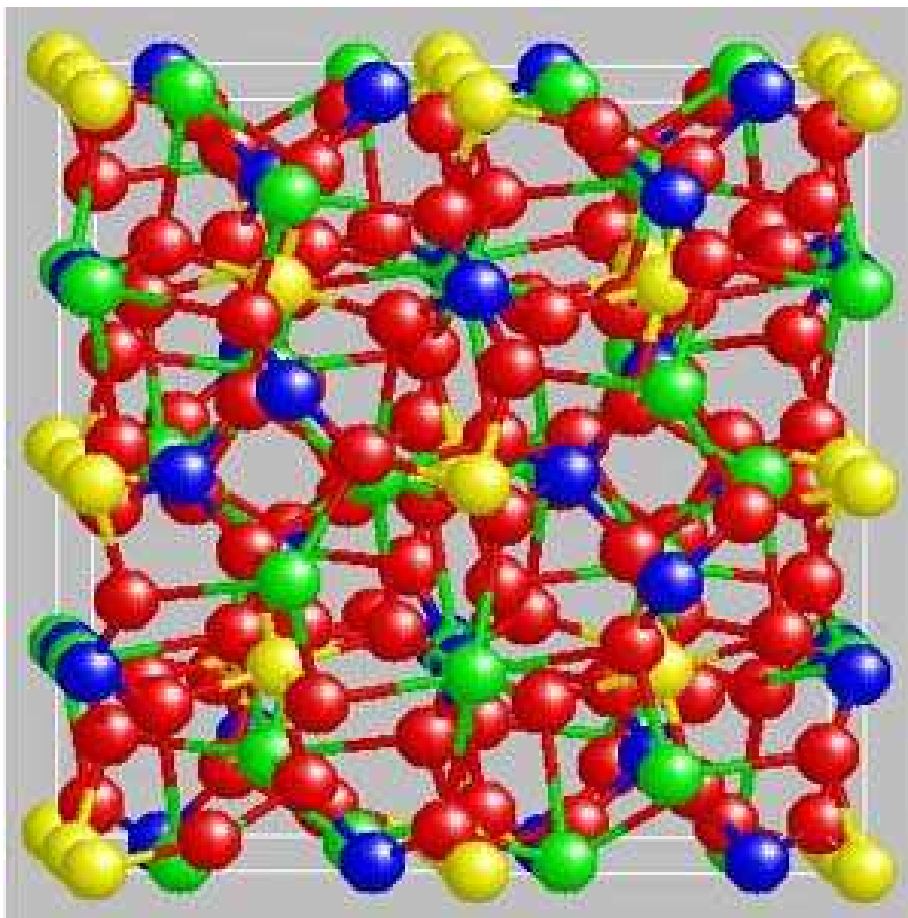
3. Цепочечные

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) | a $\bar{3}d$, a=12.00 Å, Z=8

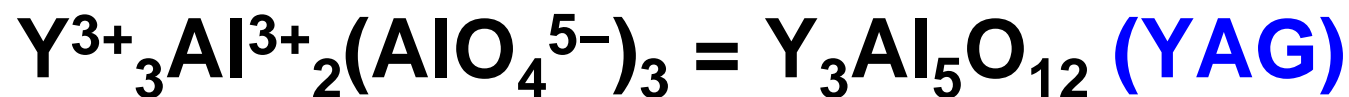
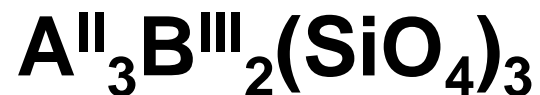
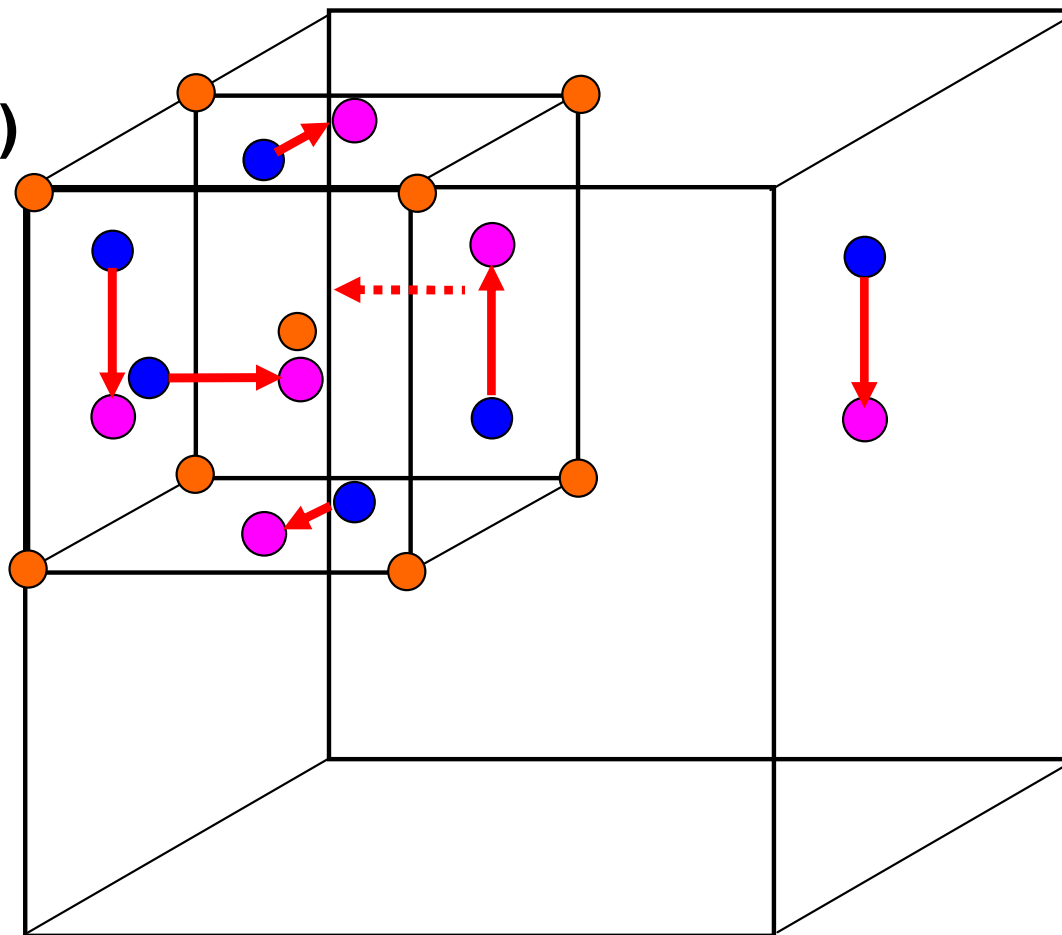
тв. р-р Nd (<1%): **Nd-YAG**, современный лазерный материал

Расположение катионов в гранате

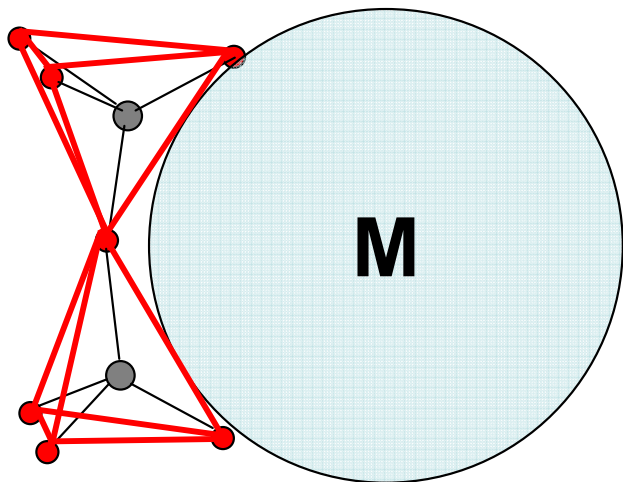
● B^{III} (к.ч.=6, октаэдр из O)

● Si^{IV} (к.ч.=4, тетраэдр)

● A^{II} (к.ч.=8, тригон-
додекаэдр)

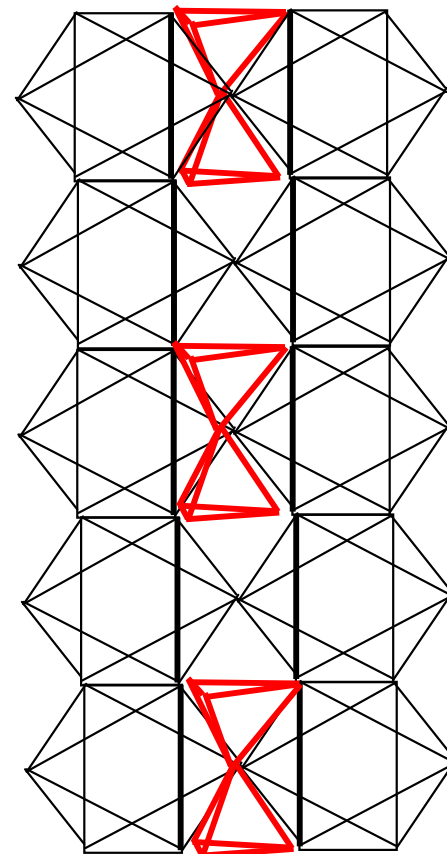


Дисиликаты: анион $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

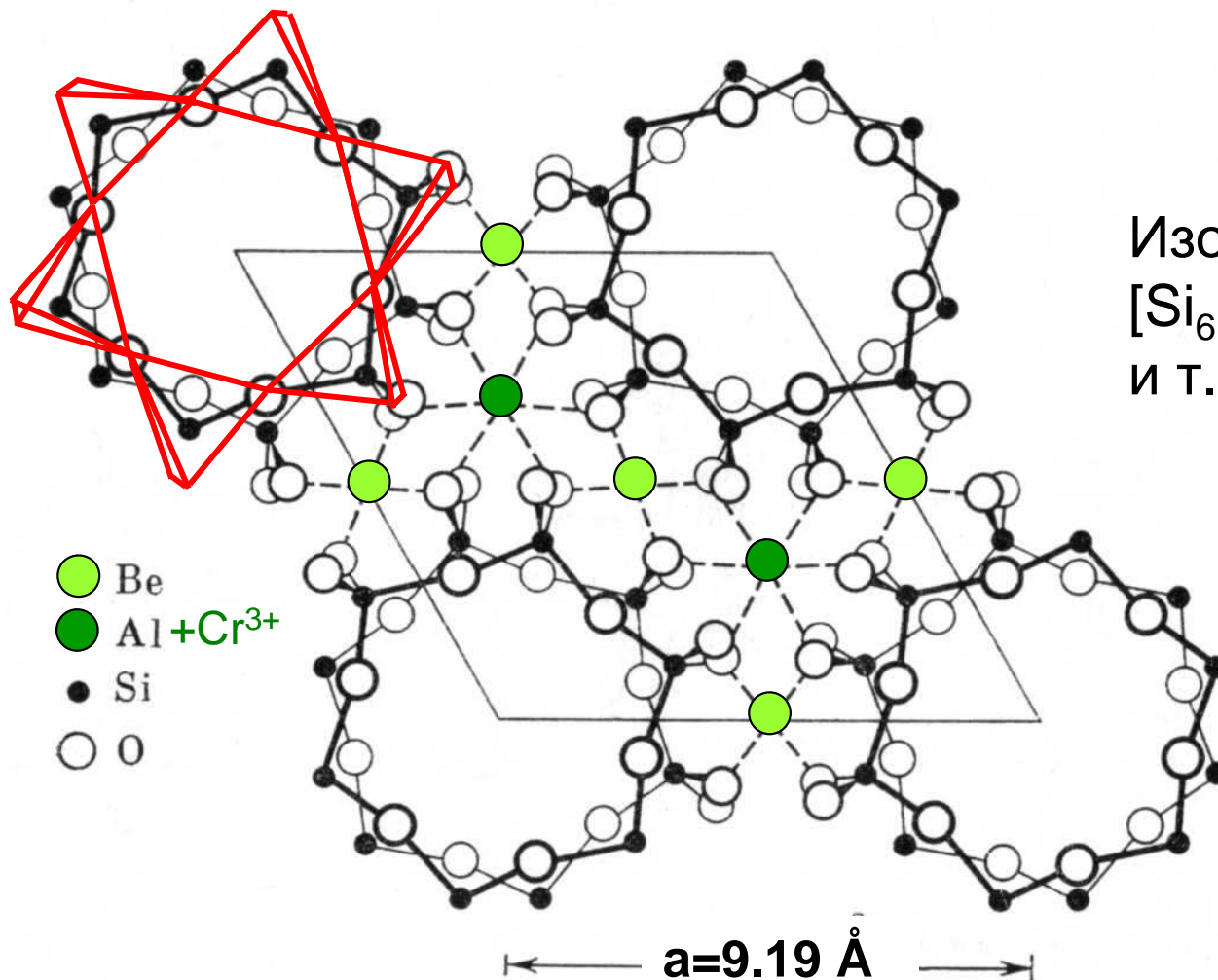


$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ тортвейтит

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



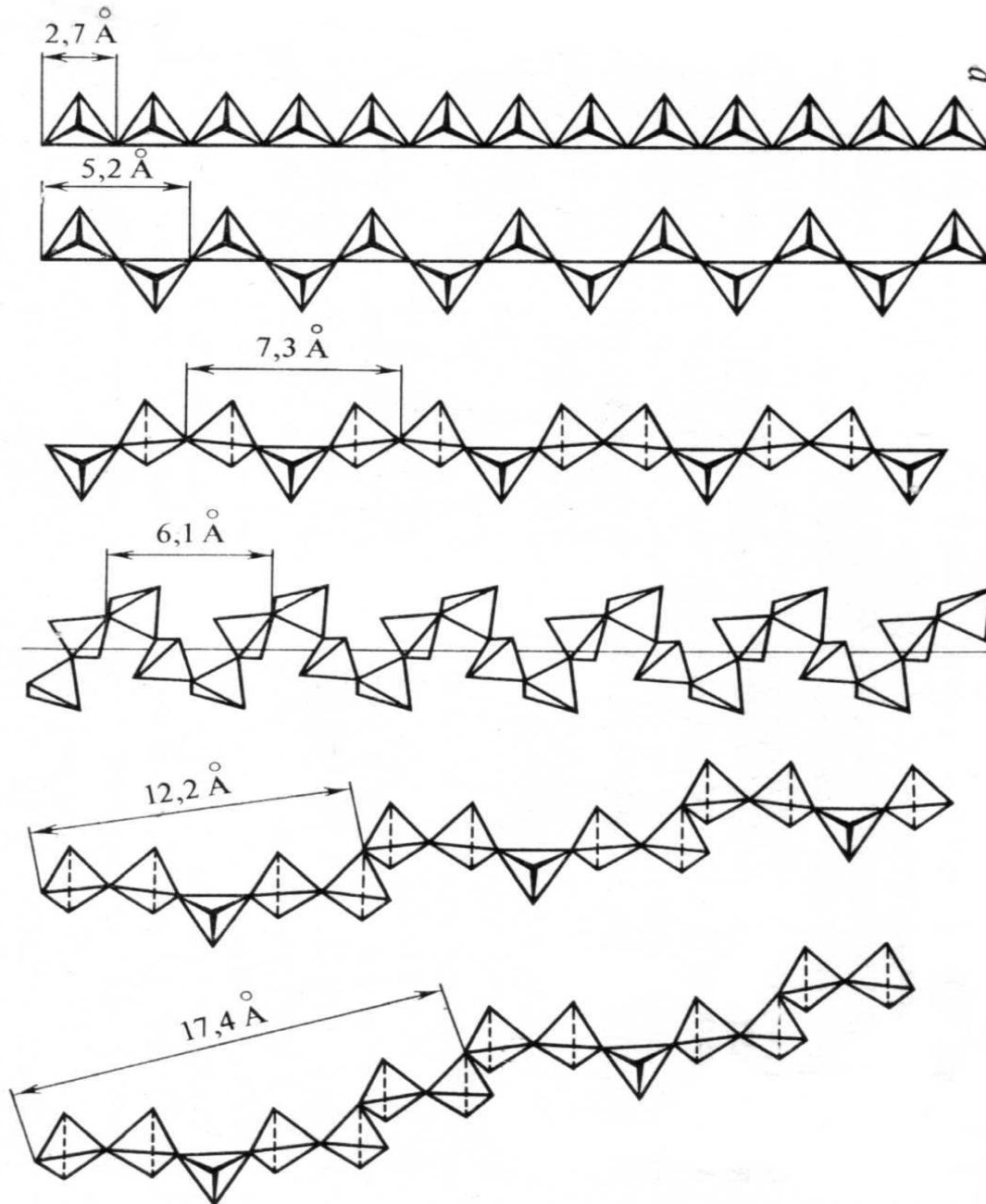
Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$



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

Цепочечные мотивы $(\text{SiO}_3^{3-})_\infty$ и $(\text{GeO}_3^{3-})_\infty$



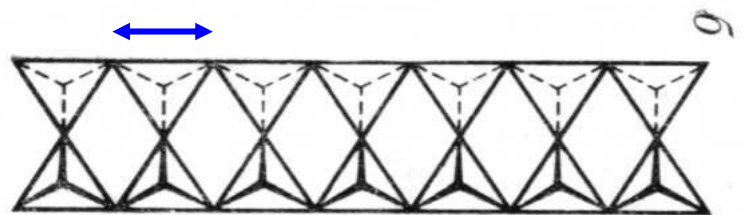
метагерманатный $[\text{GeO}_3]_\infty$

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

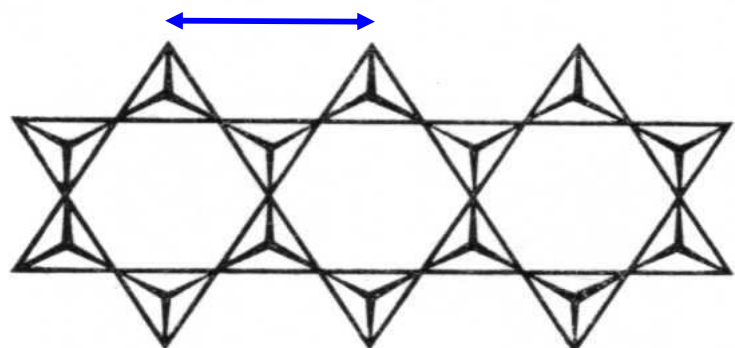
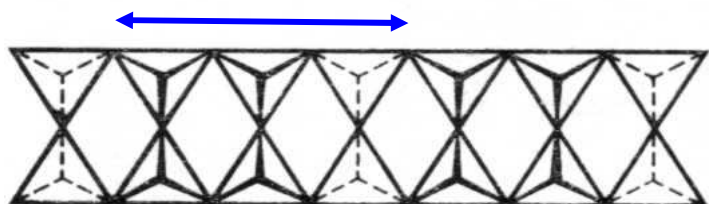
волластонитовый $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$

и т.д.

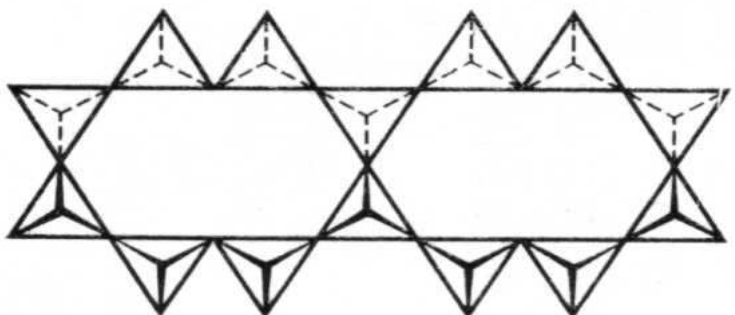
Ленточные мотивы в силикатах



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

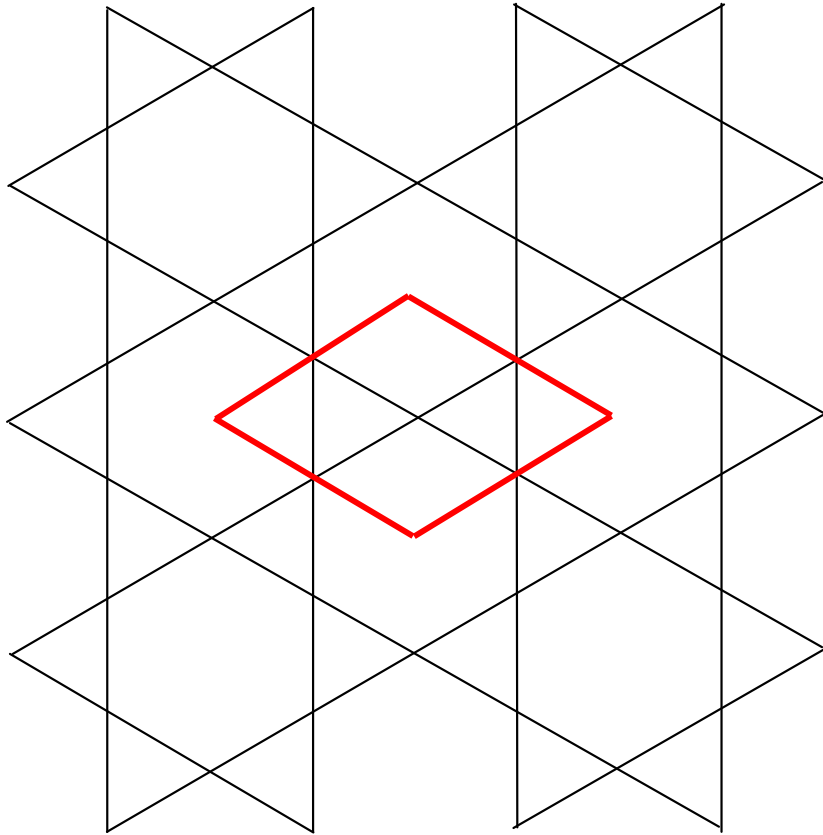
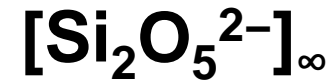


амфиболовый $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$

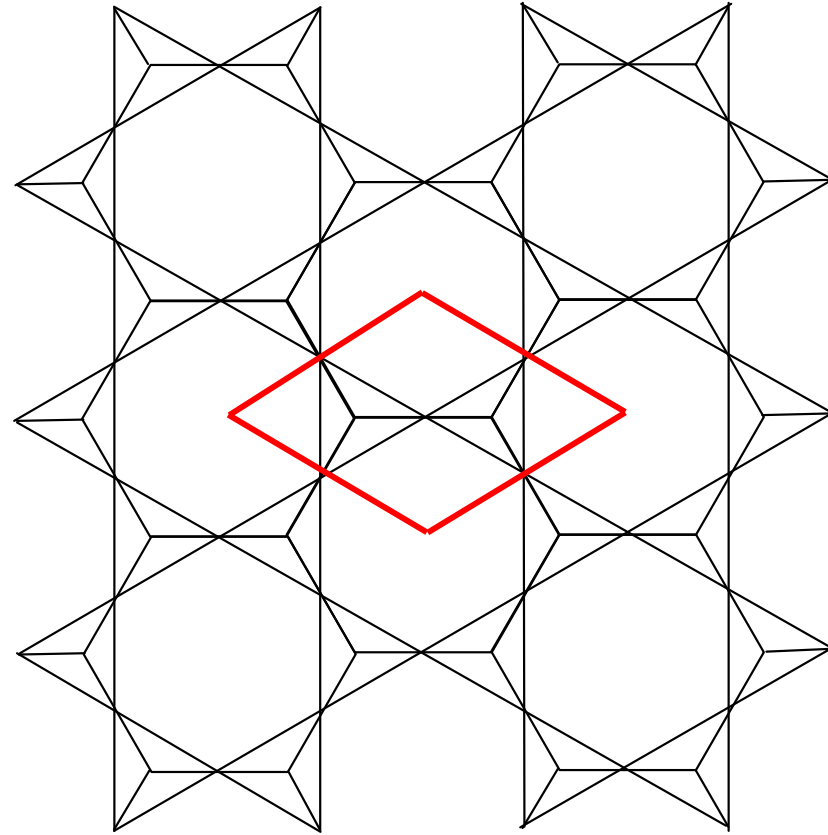


ксонотлитовый $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$

Гексагональные слои в силикатах

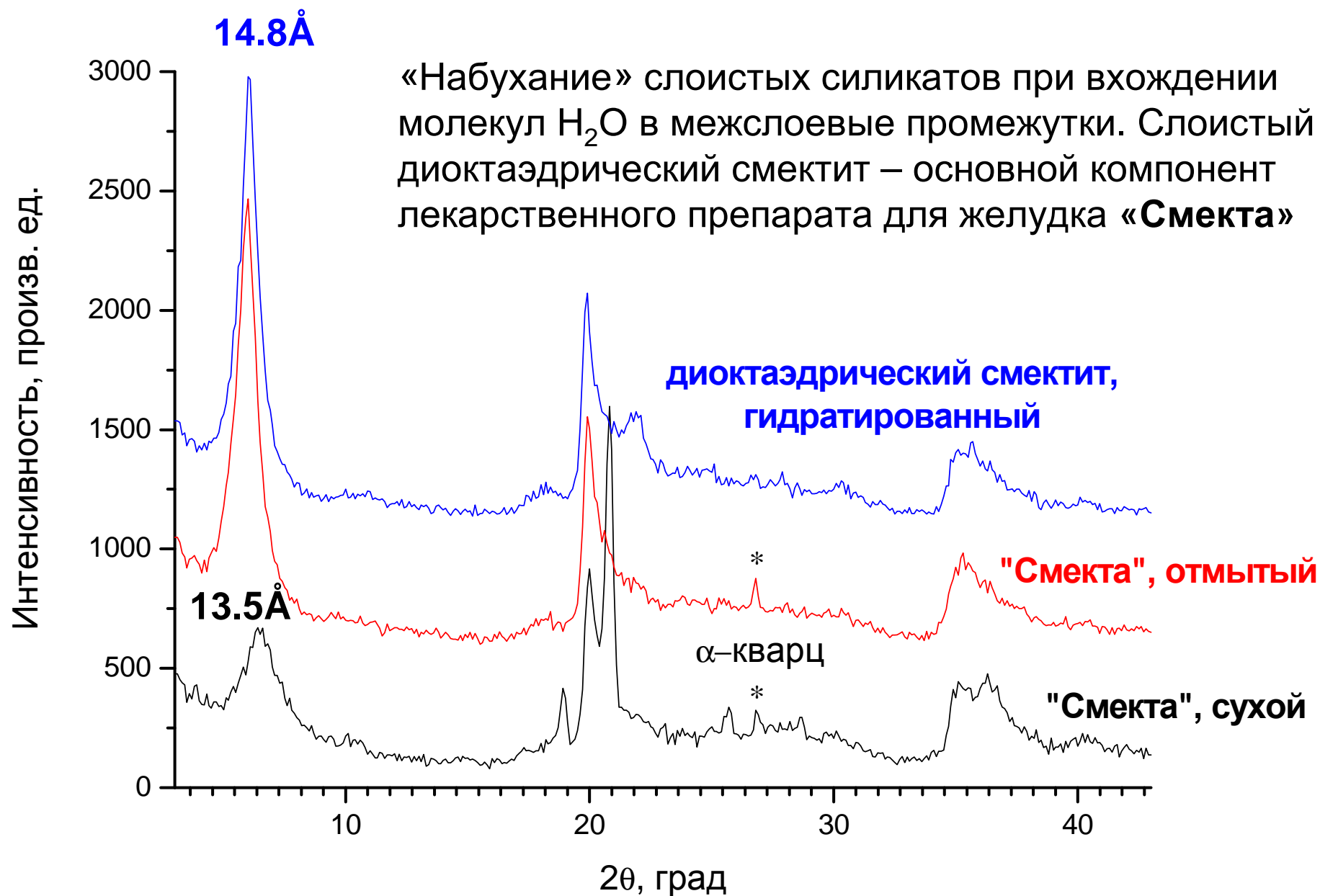


плоская сетка кагоме
(3/4 позиций
плотнейшей сетки)

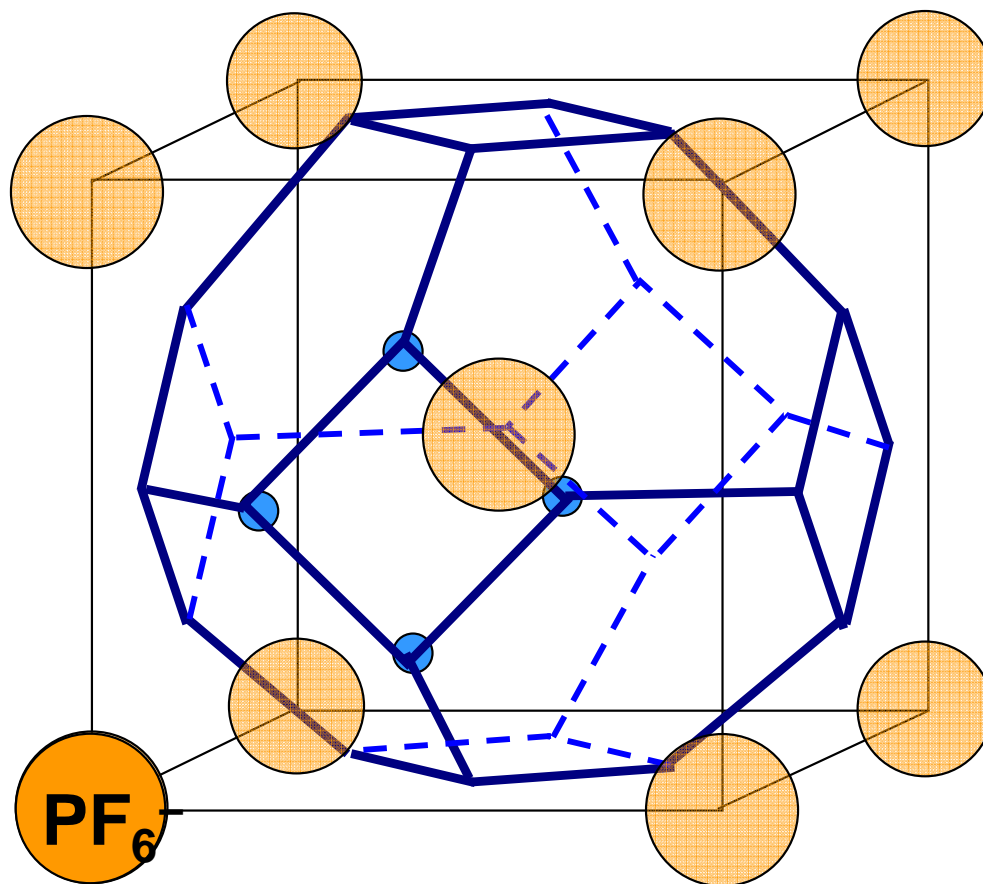


$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ тальк,
 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ **каолинит**,
 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ мусковит
+ замещение: другие **слюды**

Дифрактограмма производных монтмориллонита

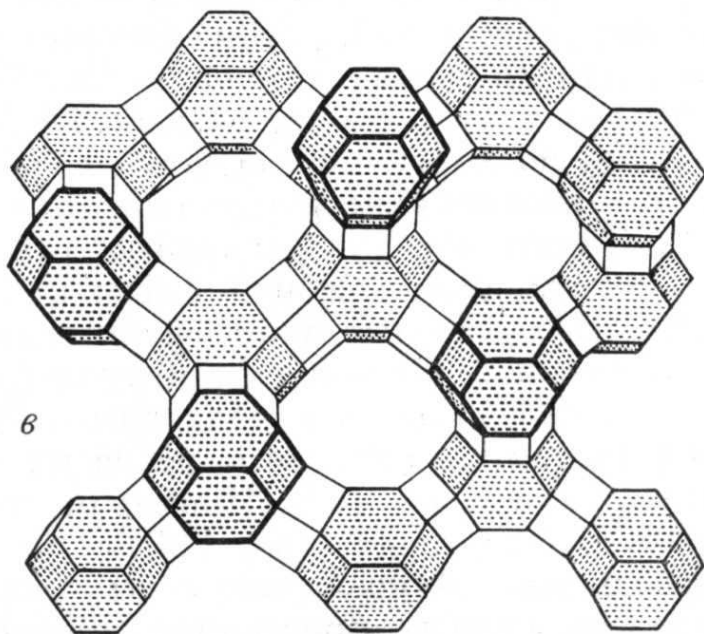
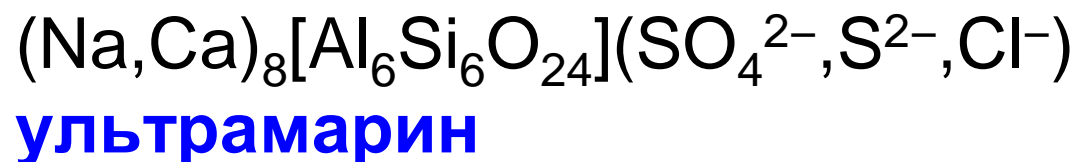
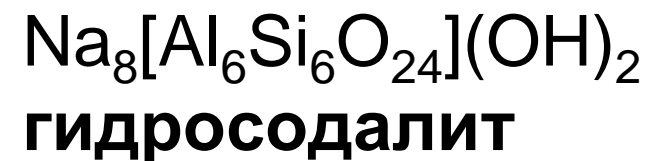
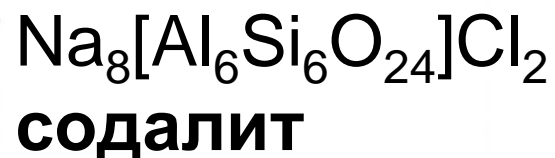
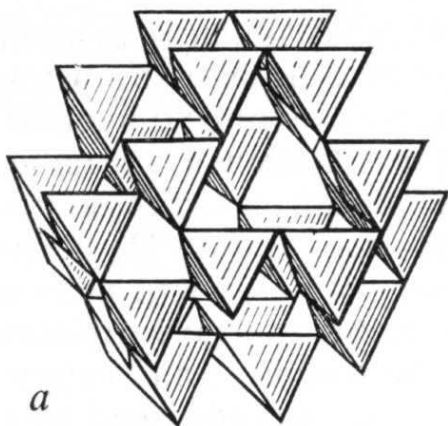


Гидратная «клетка» в структурах $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NMe}_4^+\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (см. лекцию №13)



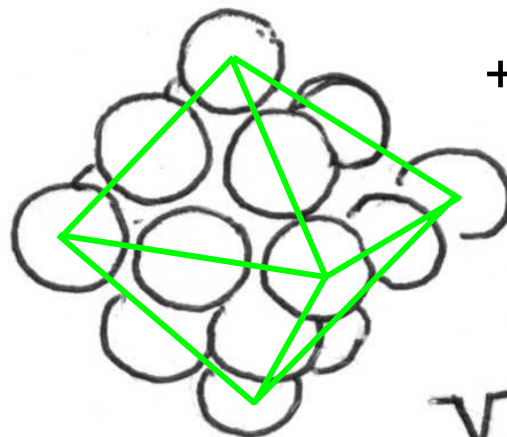
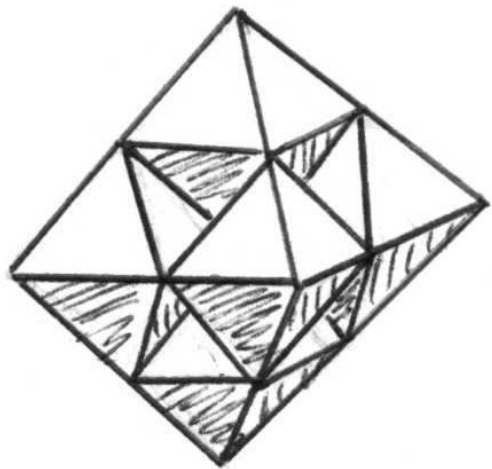
Аналогичная клетка из 24 тетраэдров ЭO_4 с общими вершинами – элемент каркаса $\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}^{12-}$ в структурах цеолитов («**содалитовый фонарь**»). Каркасные модификации SiO_2 (силикагель): **клатрасилы**. Замещение Si на Al: отрицательный заряд каркаса; **каркасные алюмосиликаты** (цеолиты), в т.ч. синтетические

3D-каркасы из тетраэдров (Si,Al)O₄ в цеолитах

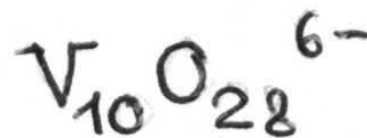
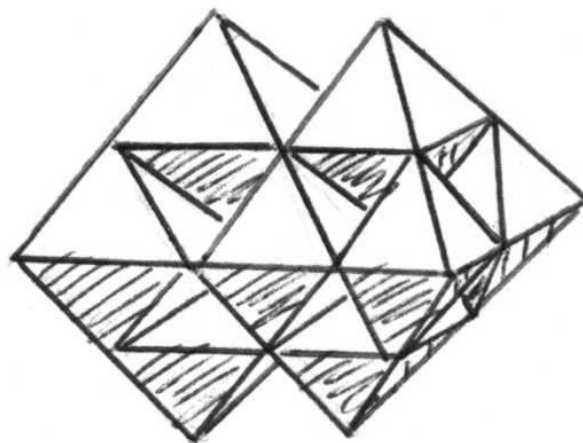
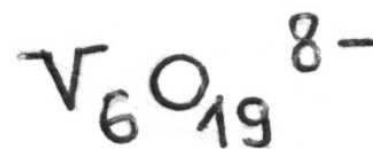


**Фожазит (цеолит,
молекулярное сито)**

Изополианионы: фрагменты ГЦК $(O^{2-})_N$ с катионами M^{n+} в пустотах



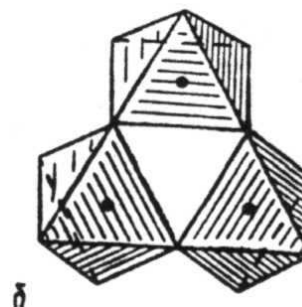
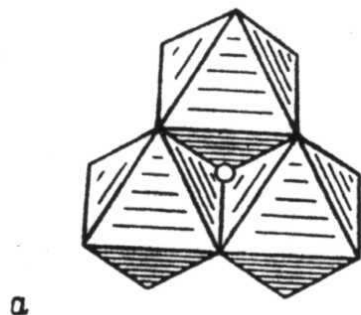
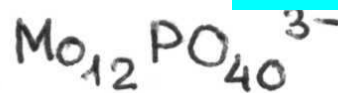
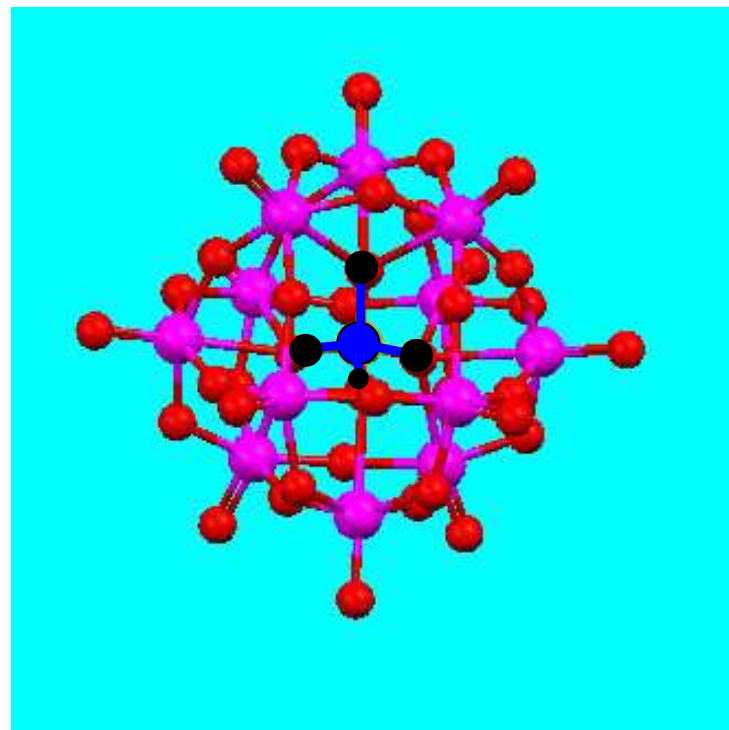
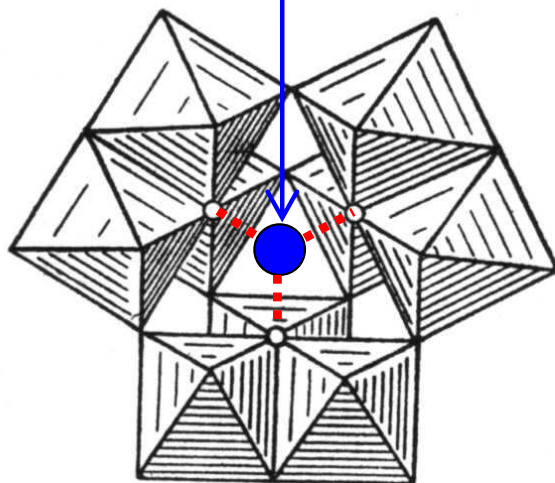
октаэдр: O_{18}
+ 1 атом O внутри



ИЗОПОЛИВАНДАТЫ

Гетерополианионы $[M_{12}\text{Э}^{(n+)}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ ($\text{Э} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}, \dots$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$): структура Кеггина

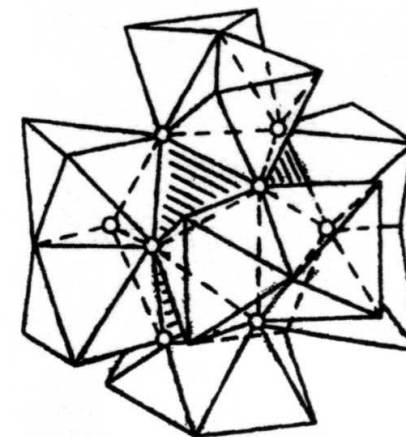
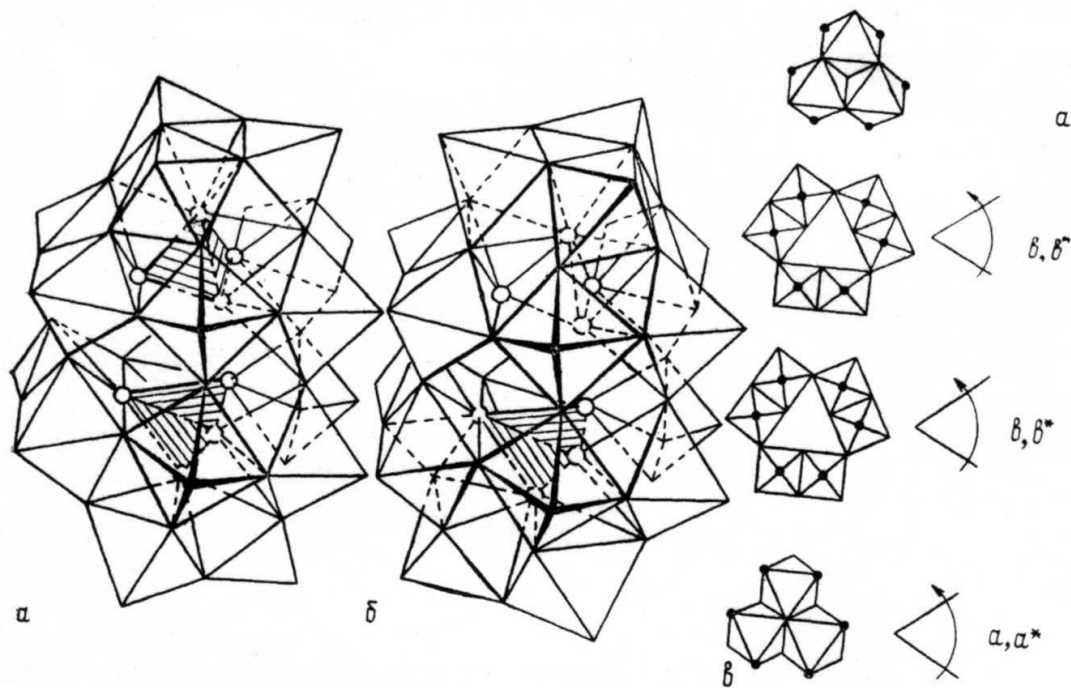
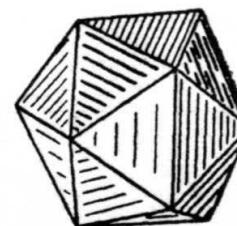
гетероатом Э



Более сложные гетерополианионы

2.1.4. ГПА восемнадцатого ряда,
 $\text{Э} : \text{M} = 2_{(4)} : 18$ — анионы $[\text{Э}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$

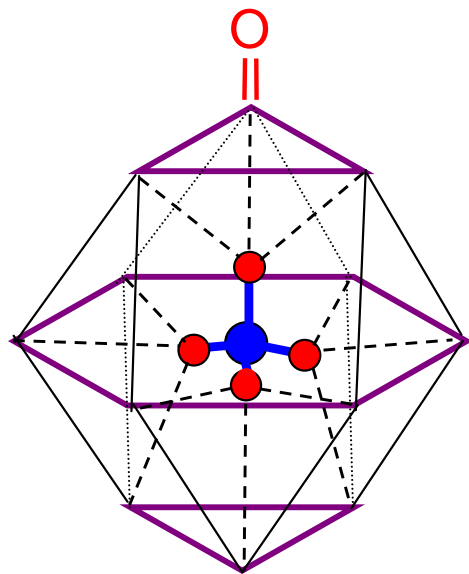
Расположим два аниона $[\text{ЭM}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{n-}$ типа А друг над другом, опрокинув нижний основанием вверх. Повернем нижний анион на 60° вокруг вертикальной оси так, чтобы молекулы воды одного аниона располагались над (под) концевыми атомами кислорода другого. Если теперь убрать все шесть молекул воды и сомкнуть анионы через шесть атомов кислорода (бывших «концевых»), то получится анион из 18 октаэдров, замкнутых вокруг двух гетероатомов с тетраэдрическим окружением каждого (рис. 12, а). Состав аниона $[\text{Э}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$



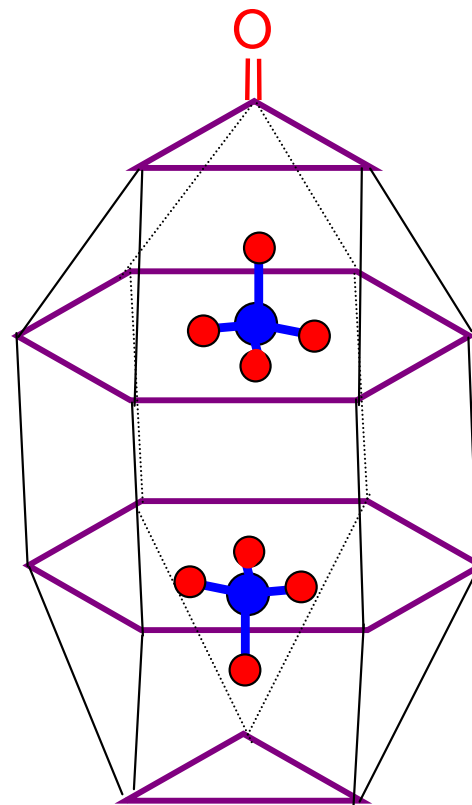
$[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$: структура Даусона

Гетерополианионы как орто-анионы ЭO_4^{x-} в электронейтральной «оболочке»: $p\text{ЭO}_4^{x-}@(\text{MO}_3)_n$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$)

Атомы металла (выделены слои) в вершинах полиэдрической оболочки;
концевые O при вершинах (показан один атом), мостики M–O–M по ребрам;
«гость» ЭO_4^{x-} связан каждым атомом O с тремя атомами M оболочки

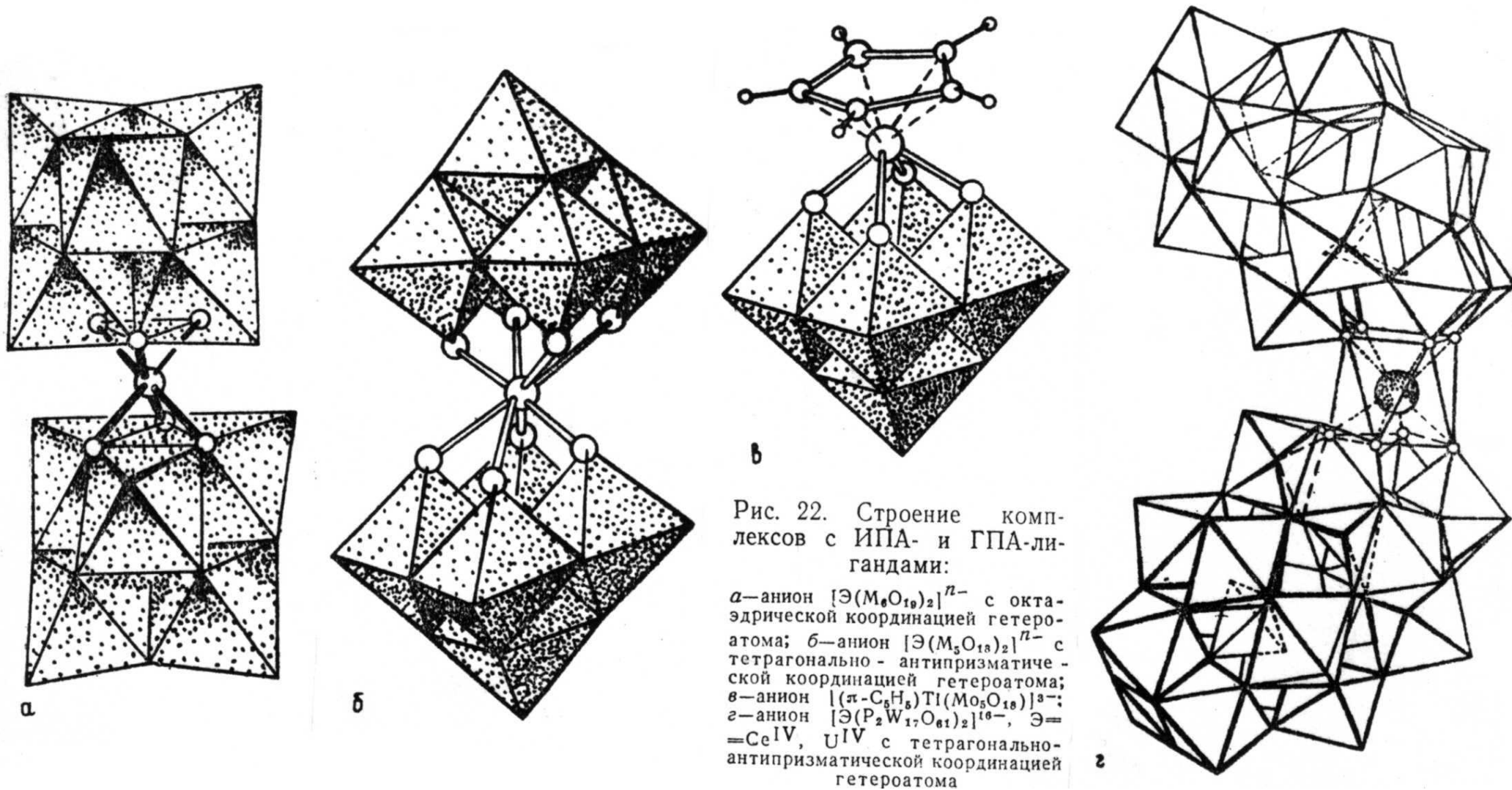


Структура Кеггина «3:6:3».
треугольники антипараллельны,
 O_h -оболочка (кубооктаэдр), состав
 $\text{ЭO}_4^{x-}@(\text{MO}_3)_{12} = [\text{M}_{12}\text{ЭO}_{40}]^{x-}$

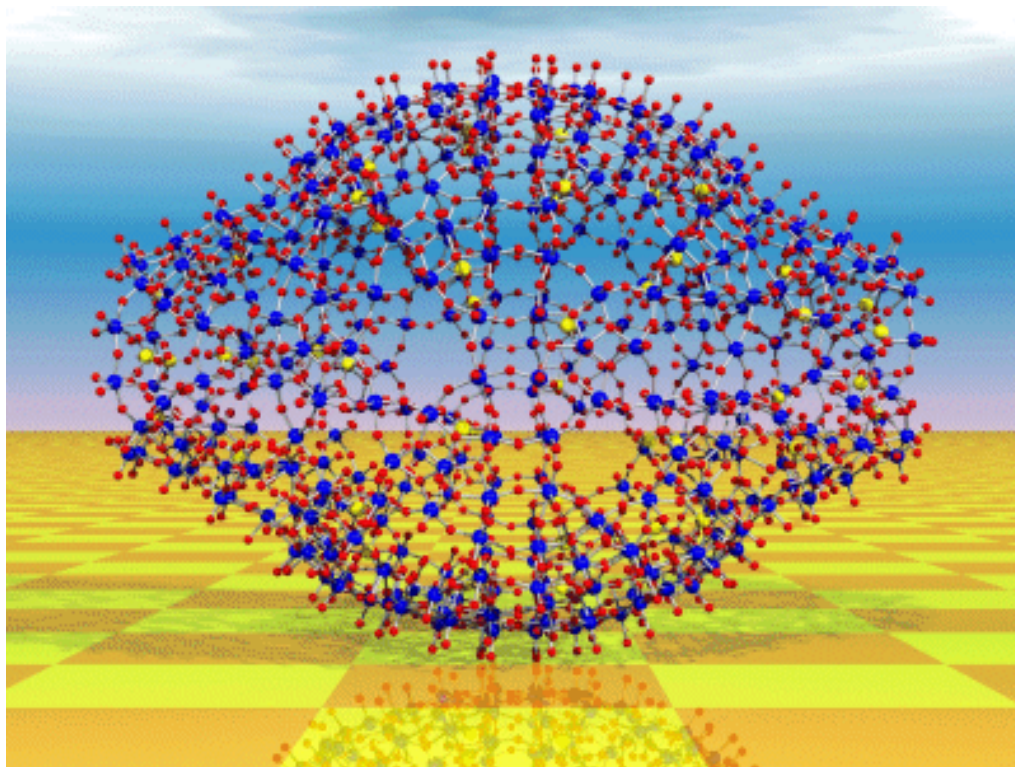


Структура Даусона «3:6:6:3».
треугольники параллельны,
 D_{3h} -оболочка, состав
 $2\text{ЭO}_4^{x-}@(\text{MO}_3)_{18} = [\text{M}_{18}\text{Э}_2\text{O}_{62}]^{2x-}$

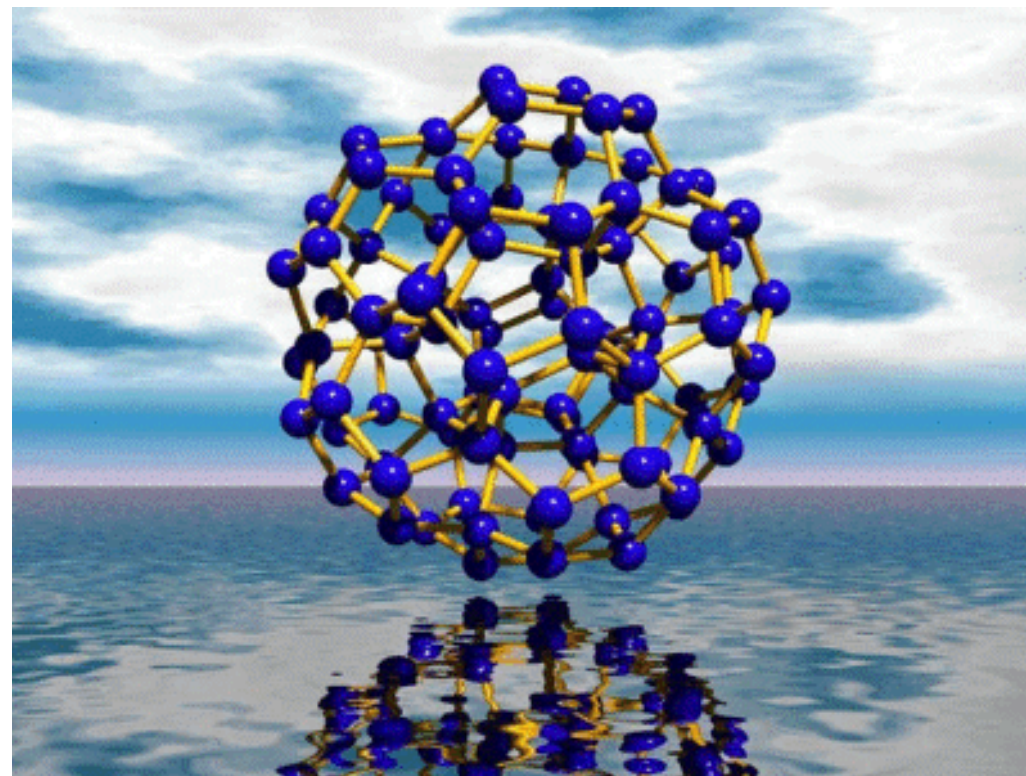
Изополи- и гетерополианионы как лиганды в сложных островных структурах



Полиоксомолибдатная наночастица



368 Mo, 1880 неводородных атомов, «длина» ~6 нм



более 100 молекул H₂O в полости, в центре – клатрат H₂O@(H₂O)₂₀

A.Muller *et al.* "Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo₃₆₈ Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking", *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1162-1167 (2002)