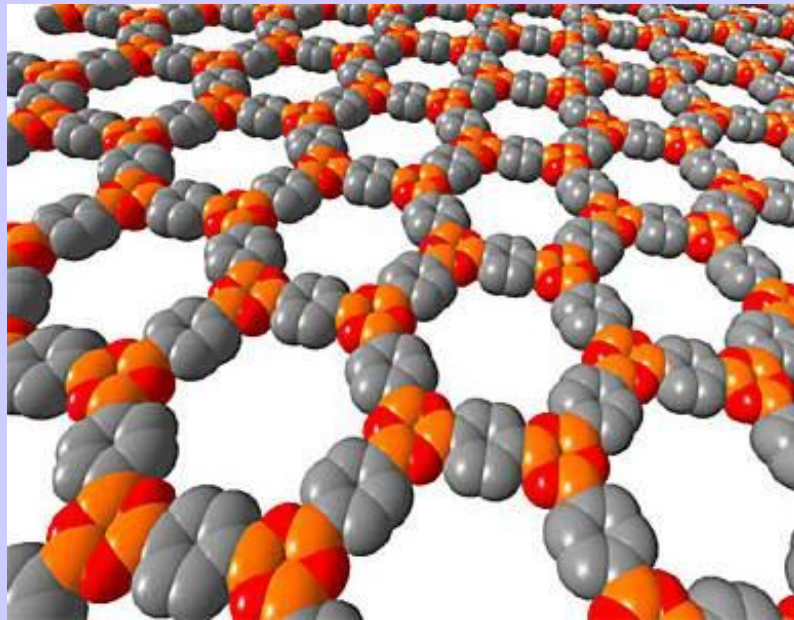


ЛЕКЦИЯ 0-3

КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРНОГО ТИПА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С СУЩЕСТВЕННО КОВАЛЕНТНОЙ ИЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

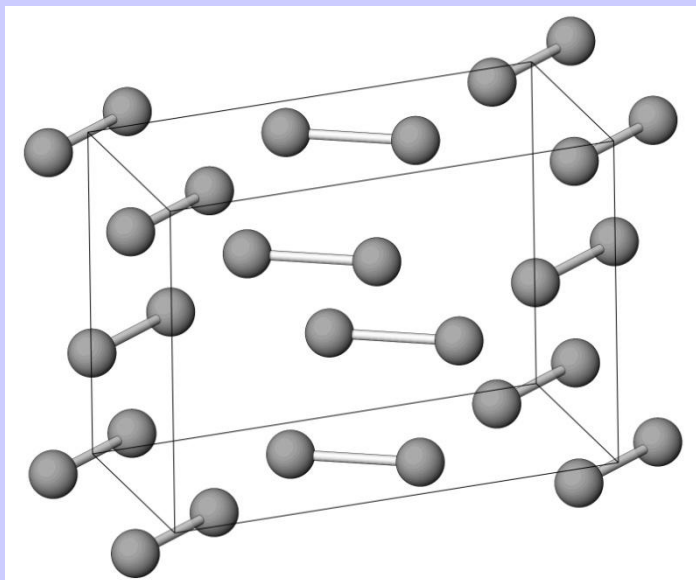




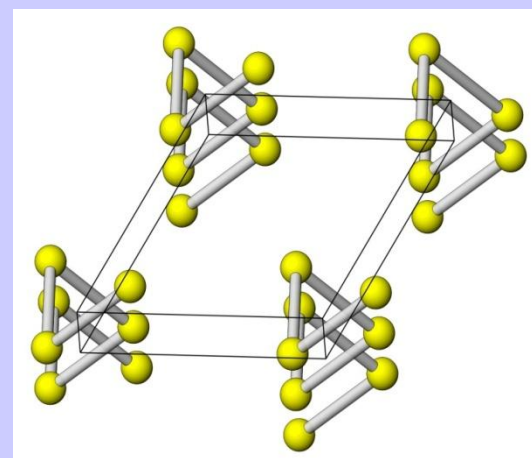
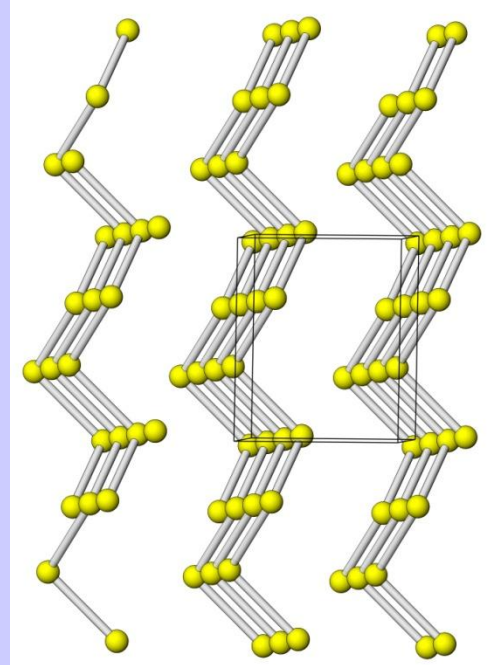
Правило Юм-Розери -
простейший случай
так называемой серии
правил ОКТЕТА
(греч. Окта – 8)



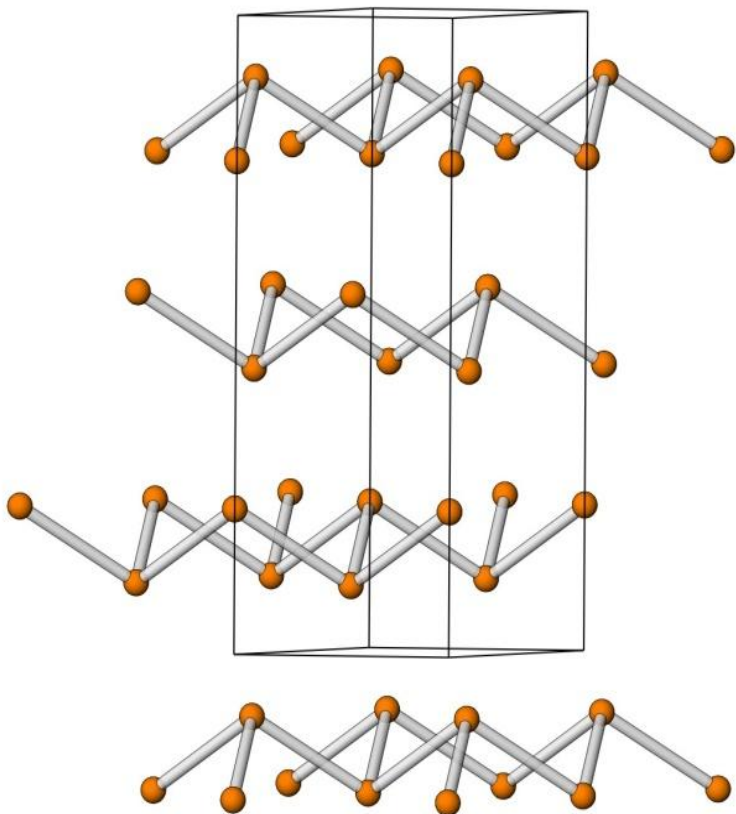
Отметим, что правило Юм-Розери навязывает определенный СТ лишь внутри конкретной группы элементов Периодической Системы, следовательно, число изоструктурных простых веществ в этом случае не может превышать 3-4 (например, As – Sb – Bi, или C(алмаз) - Si - Ge - α -Sn). СТ α -C(графит) вообще представлен одним представителем.



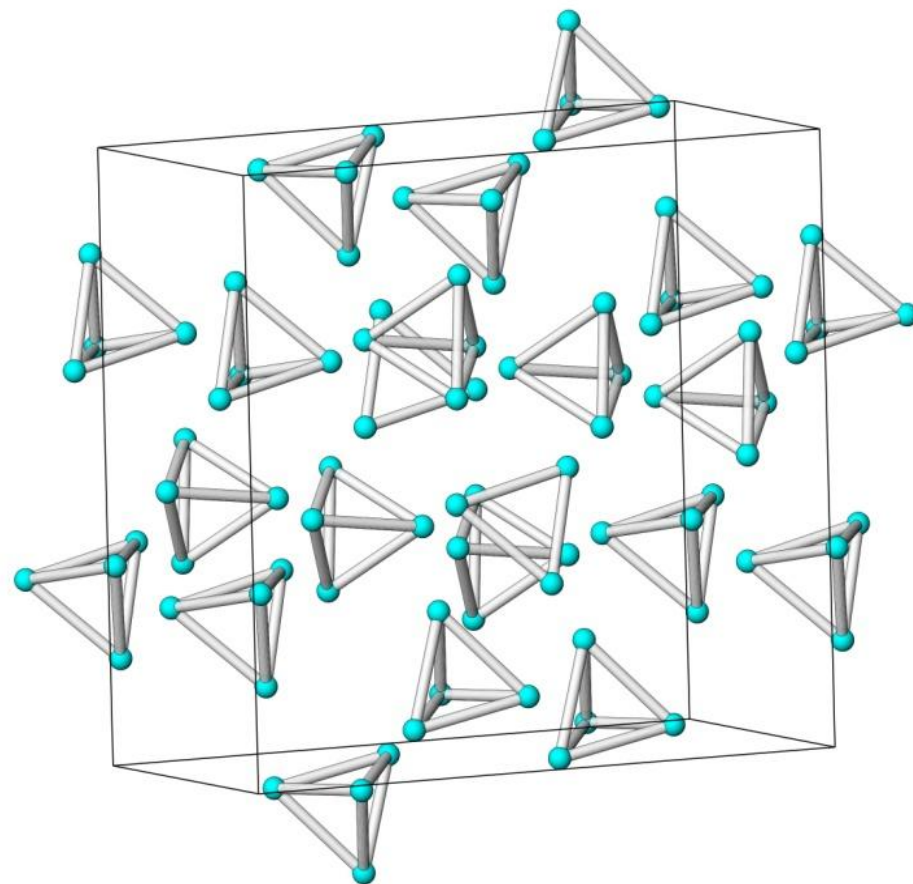
Структура кристаллического
хлора ($N=7$; $KЧ=1$)



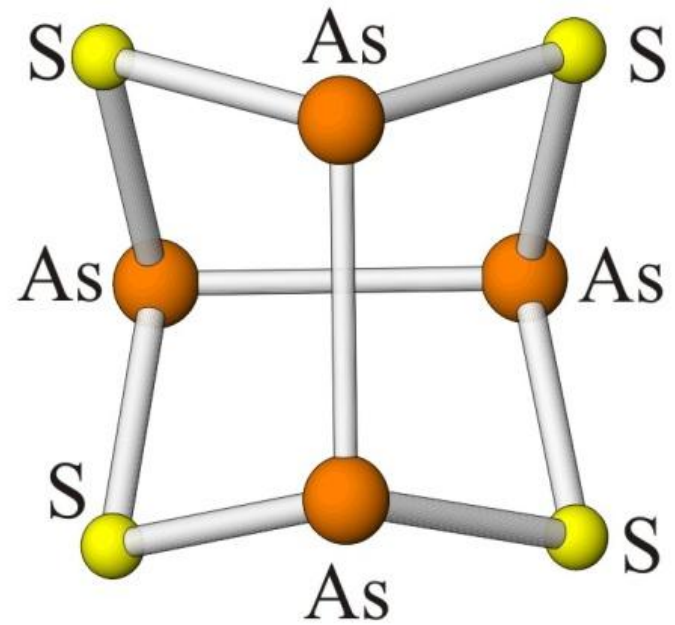
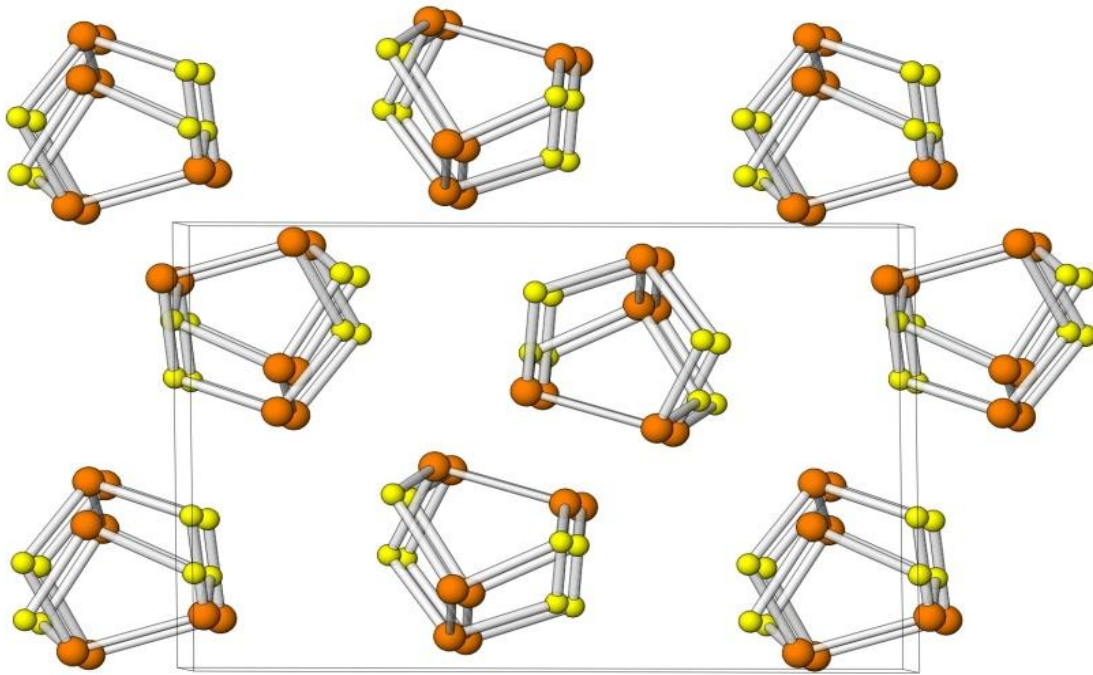
Структура **селена** ($N=6$;
 $KЧ=2$)



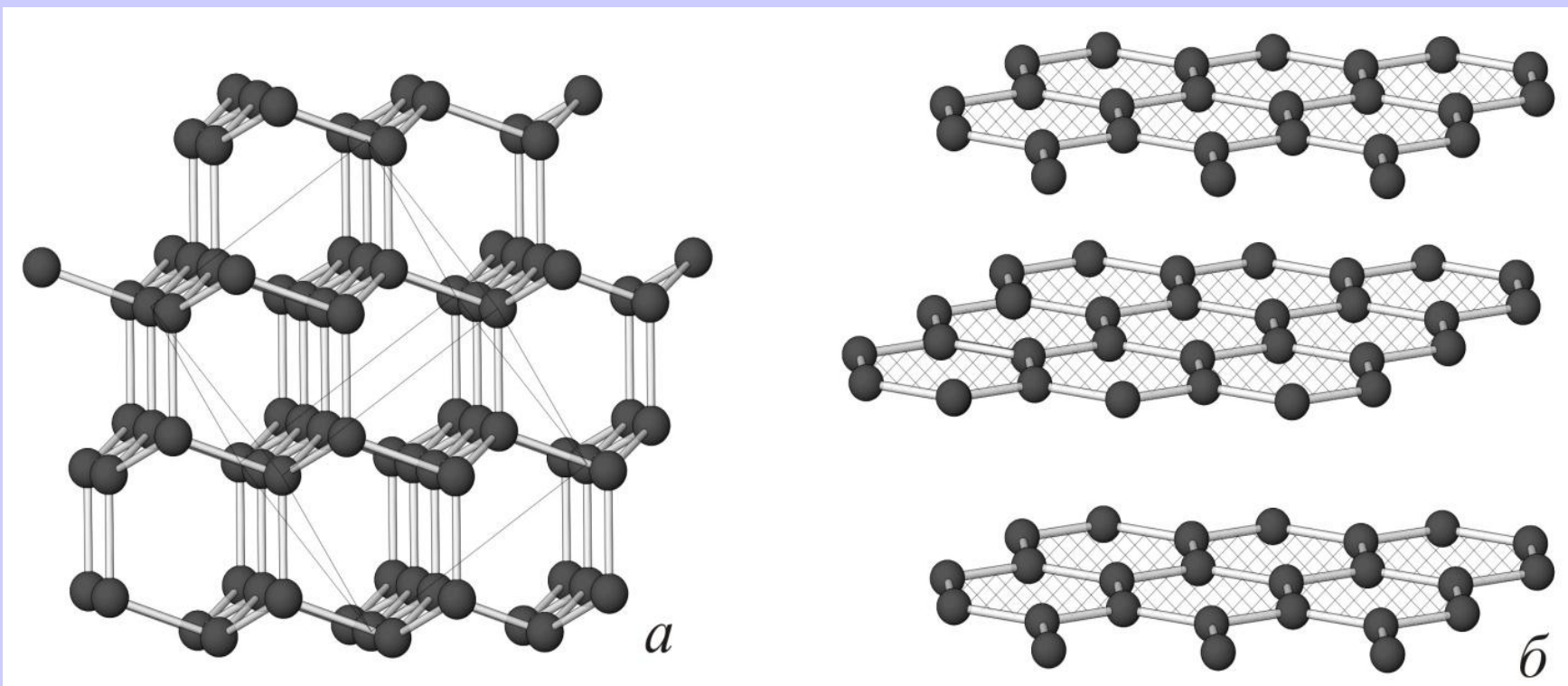
Структура **мышьяка**
($N=5$; $KЧ=3$)



Структура **белого фосфора**
($N=5$; $KЧ=3$)

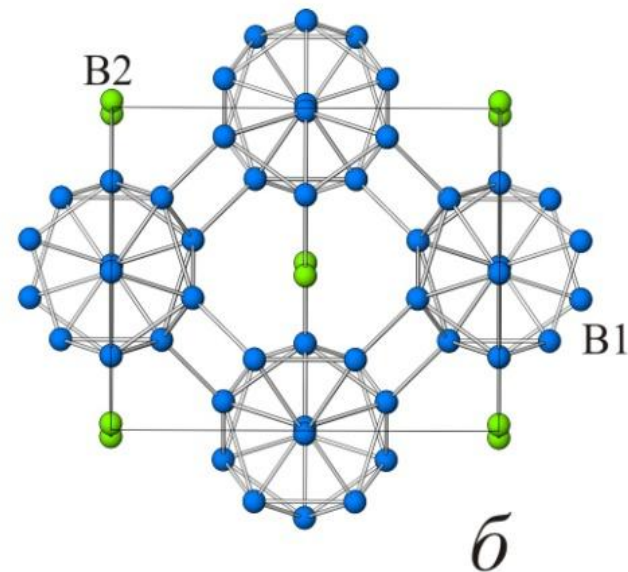
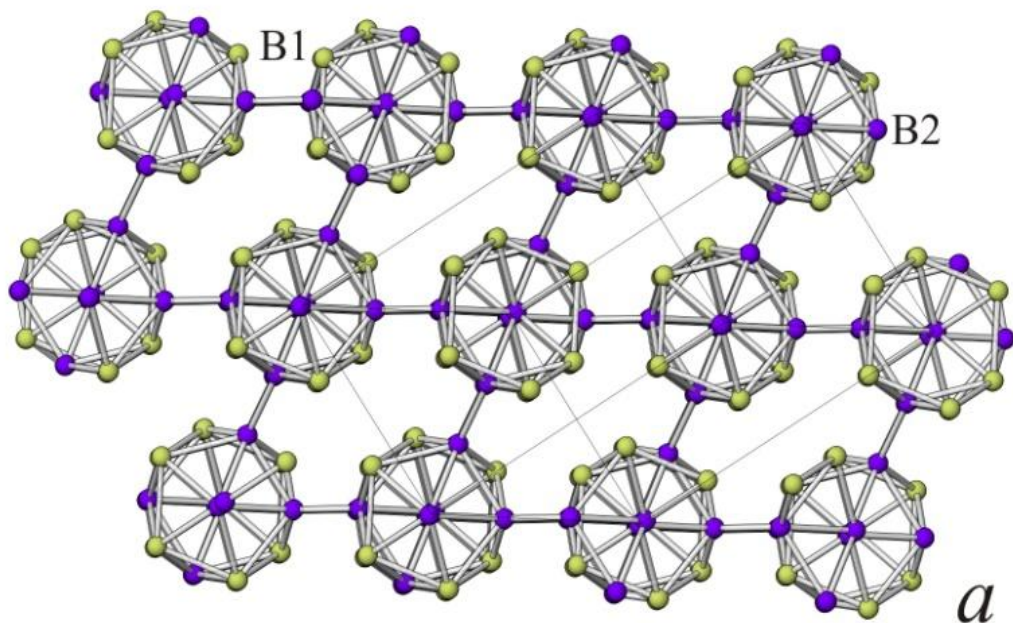


Кристаллическая структура **реальгара AsS** (As_4S_4) (*a*);
молекула As_4S_4 в структуре реальгара (*б*).



Структура **алмаза** (а) **графита** (б), ($N=4$; $KЧ=4$)

Есть еще неметалл в 3 группе В... Итак, 5 соседей? L_5 ?



Кристаллические структуры бора:
а) α -B модификация б) γ -B₂₈ модификация

Если не простое
вещество
а бинарное
соединение?

- *Для ковалентных* – в отличие от ионных кристаллов, в которых сферическое кулоновское поле приводит к делокализации электронных пар и отсутствию четко направленных связей, ведущим фактором становится *направленность* химических связей, которая обуславливает как КЧ, так и геометрическую конфигурацию ближайшего окружения - тип КП.

- *В качестве меры* направленного характера химической связи между атомами можно использовать среднее главное квантовое число \tilde{n} самых наружных занятых электронных оболочек.

- *По мере увеличения $n\tilde{}$* - атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и, следовательно, сами связи постепенно теряют свою направленность.

- *Однако* это свойство зависит не только от $n\tilde{}$, но и от разности электроотрицательностей атомов - партнеров $\Delta\chi$.

- *По мере возрастания $\Delta\chi$* связи становятся все более ионными, т. е. ненаправленными, вне зависимости от величины $n\tilde{}$. Диаграмма $n\tilde{}-\Delta\chi$, характеризующая поля устойчивости в этих координатах определенных структурных типов называется диаграммой *Музера-Пирсона*

- На диаграмме $n\sim-\Delta\chi$ четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюрцит) занимают свои поля.

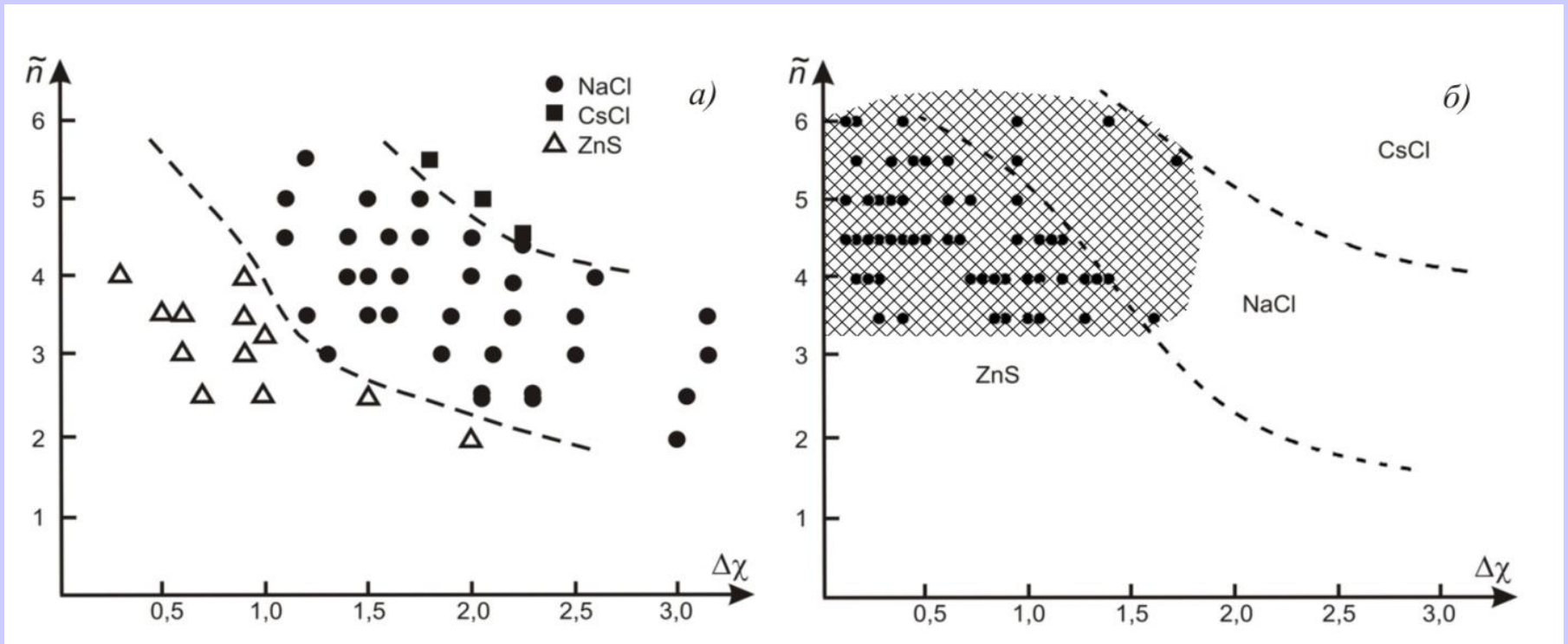
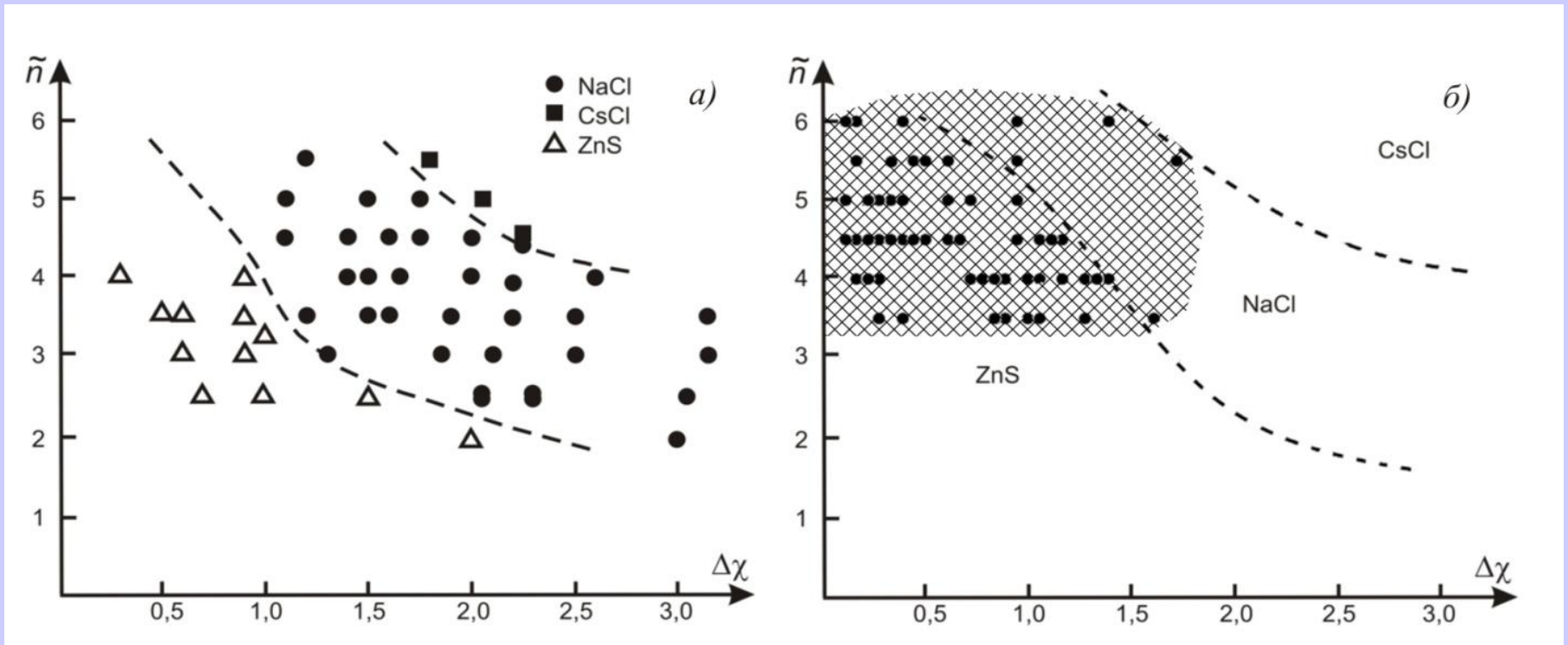
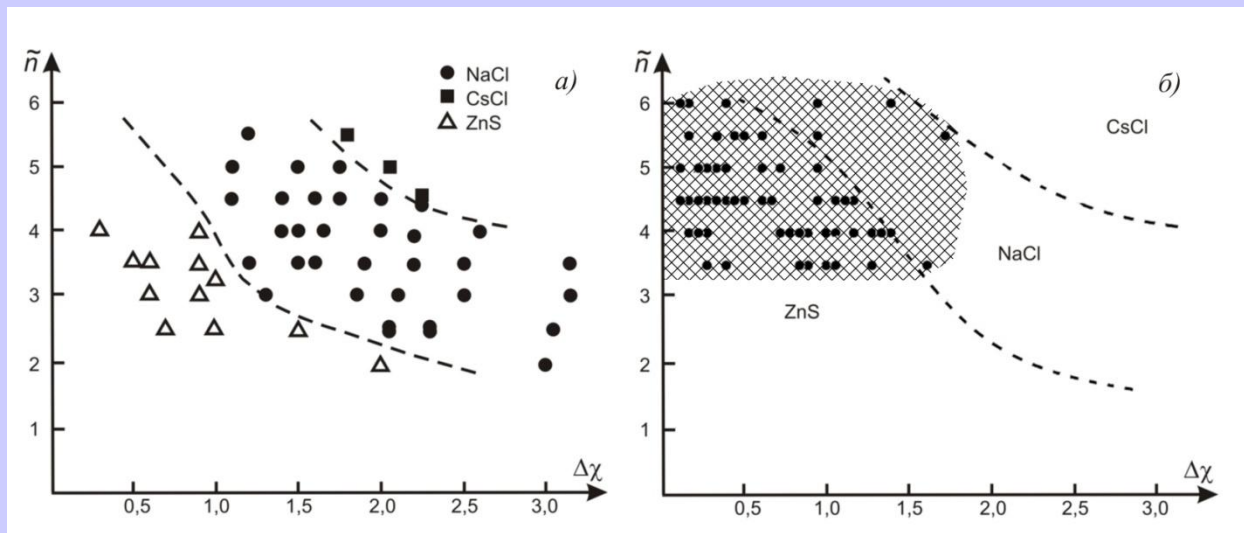


Диаграмма Музера-Пирсона для MX соединений. *a)* поля устойчивости структурных основных типов согласно [Mooser and Pearson, 1959]: тип NaCl (соединения показаны кружками), тип CsCl (квадраты), тетраэдрические структуры типа сфалерита и вюрцита (треугольники)

- На диаграмме $\tilde{n}-\Delta\chi$ четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюртцит) занимают свои поля.



б) Положение на диаграмме соединений структурного типа NiAs (заштрихованная область, данные работы [Еремин и др., 2019]).



Правее и выше (большие \tilde{n} и $\Delta\chi$) находится область стабильности CsCl - структуры с высокими КЧ (8:8) и ионностью связи

Левее и ниже других (малые \tilde{n} и $\Delta\chi$) - область стабильности (сфалерит) с низкими КЧ (4:4) и высокой долей ковалентности связи.

| | | | | |
|------|----|----|--|---|
| NaCl | AX | 32 | Алабандин, Алтаит, Бромаргирит, Бунзенит, Карсбергит, Кароббиит, Хлораргирит, Киноварь, Клаусталит, Колорадоит, Кубоаргарит, Галенит, Грайсит, Галит, Хаулеит, Кейлит, Хамрабаевит, Известь, Манганозит, Монтепонит, Нинингерит, Ниобокарбид, Ольдгамит, Осборнит, Периклаз, Шапбахит, Сильвин, Танталкарбид, Тиманнит, Уакитит, Виллиомит, Вюстит | Alabandite, Altaite, Bromargyrite, Bunsenite, Carlsbergite, Carobbiite, Chlorargyrite, Cinnabar, Clausthalite, Coloradoite, Cuboargyrite, Galena, Griceite, Halite, Hawleyite, Keilite, Khamrabaevite, Lime, Manganosite, Monteponite, Niningerite, Niobocarbide, Oldhamite, Osbornite, Periclase, Schapbachite, Sylvite, Tantalcarbide, Tiemannite, Uakitite, Villiaumite, Wuestite, |
|------|----|----|--|---|

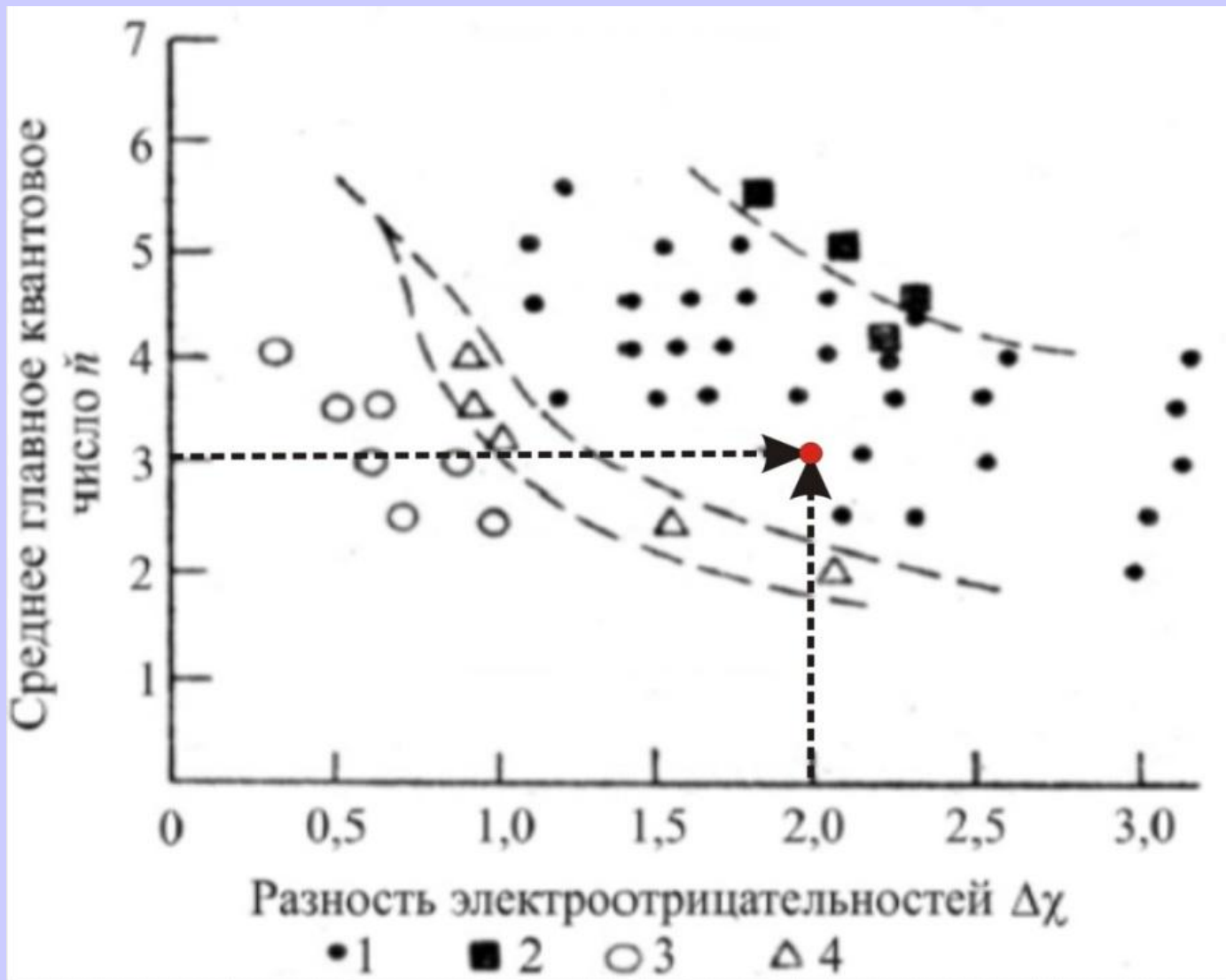
| | | | | |
|--------------------|----|----|---|---|
| Nickeline#Ni As | AX | 20 | Ачавалит, Брейтгауптит, Краунингшилдит, Фребольдит, Джайпурит, Котульскит, Куфарит, Миллерит, Никелин, Нигглиит, Плюмбопалладинит, Пирротин, Седерхолмит, Соболевскит, Соросит, Стистаит, Штумпфлит, Садбериит, Троилит, Юаньджиангит | Achavalite, Breithauptite, Crowningshioldite, Freboldite, Jaipurite, Kotulskite, Kufahrite, Millerite, Nickeline, Niggliite, Plumbopalladinite, Pyrrhotite, Sederholmite, Sobolevskite, Sorosite, Stistaite, Stumpflite, Sudburyite, Troilite, Yuanjiangite |
|--------------------|----|----|---|---|

Практическое задание: Нанести на диаграмму Музера-Пирсона положение кристаллической структуры извести СаО и сделайте вывод о принадлежности этой структуры к определенному структурному типу.

Решение. Для решения задачи понадобится таблица электроотрицательностей химических элементов в безразмерной шкале Полинга.

$$\Delta\chi (\text{Са-О}) \text{ в шкале Полинга} = 3,1 - 1,1 = 2,0$$

$$n \text{ ср. СаО} = 4(n_{\text{Са}}) + 2 (n_{\text{О}}) = 3,0.$$



Построение точки с координатами 2,0 – 3,0 показывает, что она попадает в поле устойчивости структурного типа NaCl .

- *Правило Юма-Розери* для бинарных соединений трансформируется в *правило Х. Гримма и А. Зоммерфельда*
- *Правило Гримма и Зоммерфельда* - существует особая устойчивость структуры типа сфалерита (вюртцита), если сумма номеров группы $N_M + N_X = 8$.

Другими словами, атомы М и Х так расположены в Периодической системе, что атом М на столько клеток предшествует атомам IV группы Si, Ge, Sn, на сколько клеток позади них расположен атом Х

- *Отношение n/m* можно назвать также «*концентрацией валентных электронов*» (VEC).

Это правило легко понять с точки зрения теории направленных валентностей, если допустить sp^3 -гибридизацию валентных оболочек обоих партнеров, что и приводит к тетраэдрической конфигурации окружения. Четыре связи между атомом и его ближайшими соседями оказываются ординарными σ -связями, и на каждый из них размещаются два валентных электрона.

• *Дальнейшим обобщением правила октета* для существенно ковалентных соединений типа M_kX_l , обычно обладающих полупроводниковыми свойствами, является *правило Музера-Пирсона*

$$n_e/l = 8 - b$$

l - число анионов, b - число связей, образуемых между одноименными атомами.

$$n_e/l = 8 - b$$

Дано вещество ZnP_2 .

Что бы вы сказали о нем с точки зрения правила Музера-Пирсона?

В тетрагональной фазе ZnP_2 имеются спиральные цепочки из атомов Р. Следовательно, каждый атом Р связан с двумя другими и $b = 2$ (каждая связь принадлежит данному атому наполовину). Правило выполняется при $n_e = 12$, $l = 2$.

- **Обобщенному правилу Пирсона для сложных соединений** можно придать следующий вид:

$$(n_e + n_{\text{XX}} - n_{\text{MM}}) / l = 8$$

n_e - сумма валентных электронов всех атомов в химической формуле соединения,

n_{XX} - число электронов, участвующих в связях анион - анион,

n_{MM} - число электронов, образующих связи катион - катион или остающихся на неподеленных L -парах.



Например:

1) В галените PbS из четырех валентных электронов Рв два остаются в качестве неподеленной пары.

Значит, $n_e = 6 + 4 = 10$, $n_{XX} = 0$, $n_{MM} = 2$, $l = 1$,
и правило выполняется.

2) Для кристалла In_2Te_3 $n_e = 24$, $n_{XX} = n_{MM} = 0$,
 $l = 3$,

и правило Пирсона также действует.

Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1972)

Его **первое правило** выражается следующим образом

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

m – число атомов в формуле,

b_L – число неподеленных пар.

При $b_L = 0$ $n_e / m = 4$ первое правило Парте переходит в правило Гримма - Зоммерфельда для «нормальных» тетраэдрических структур.



1-ое Правило Парте

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

При $4 < n_e / m \leq 6$ появляются дефектные тетраэдрические структуры.

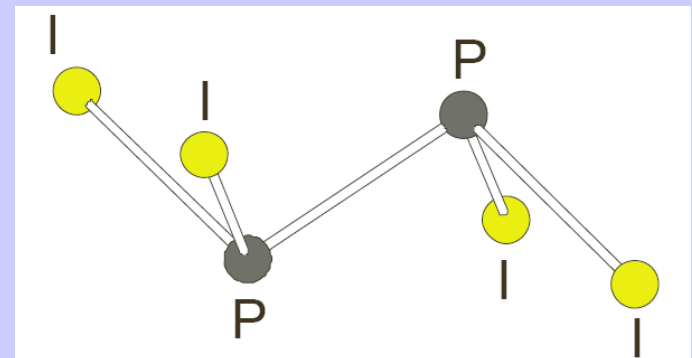
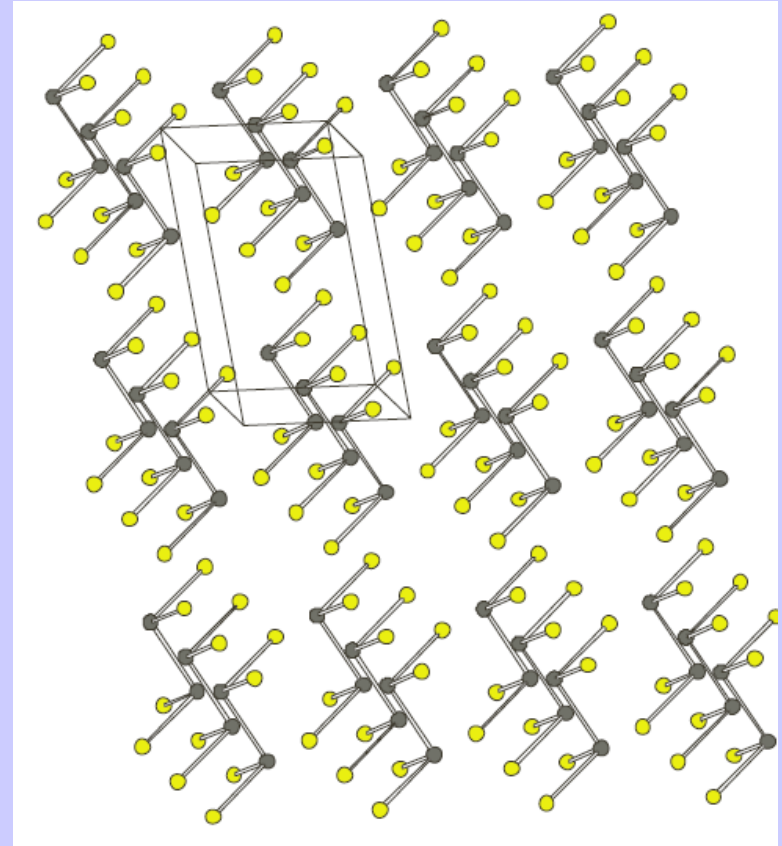
$ZnIn_2S_4$ ($n_e / m = 4,57$) имеет дефектную структуру типа **халькопирита** $CuFeS_2(Cu_2Fe_2S_4)$, в которой остается вакантной одна из четырех тетраэдрических катионных позиций.

1-ое Правило Парте

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

При $n_e / m > 6$, то образуются молекулярные структуры.

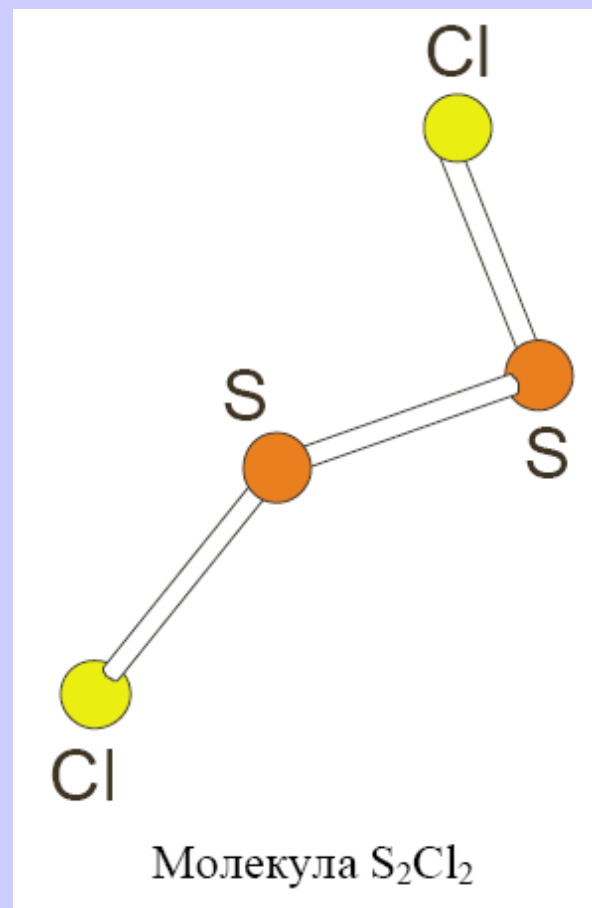
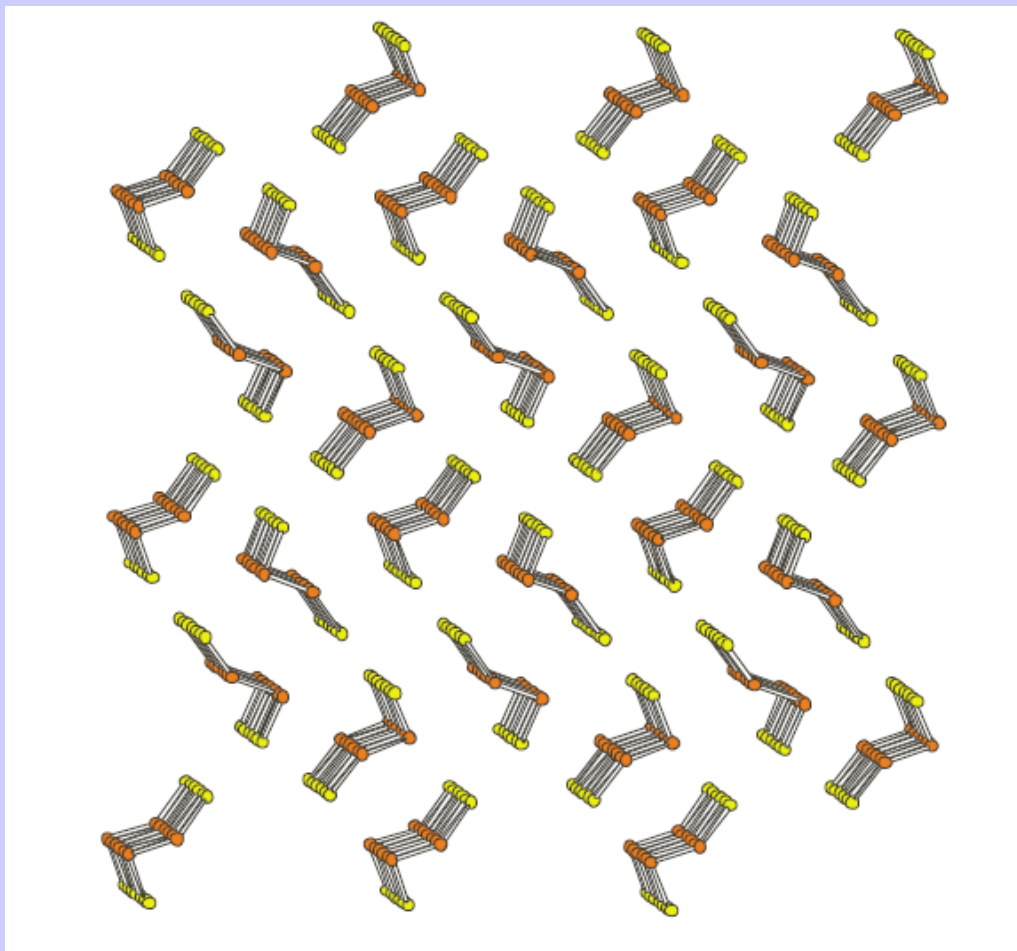
Например, структура PI_2 ($n_e / m = 6,33$) образована молекулами P_2I_4 ,



Молекула P_2I_4

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

структура **SCI** ($n_e / m = 6,5$) состоит из молекул S_2Cl_2 .



- **Второе правило Парте** записывается следующим образом

$$n_e / l = 8 - (k / l) b_{\text{MM}} + b_{\text{XX}}$$

k - число катионов, l - число анионов, b_{MM} и b_{XX} - числа связей катион - катион (и неподеленных электронных пар катионов) и анион - анион.

При $n_e / l = 8$ образуются **нормальные валентные соединения**, взаимодействия анион - анион и катион - катион отсутствуют ($b_{\text{XX}} = b_{\text{MM}} = 0$).

Это условие отвечает, очевидно, возможности для аниона создать устойчивую восьмиэлектронную оболочку, т. е. стать подобным соседнему инертному газу, хотя это, конечно, не означает, что все 8 валентных электронов принадлежат безраздельно аниону.

Отметим, что нормальные валентные соединения могут образовываться как при полной (либо частичной) передаче электронов от электроположительного элемента к более электроотрицательному с образованием ионной связи, так и при относительно равномерном распределении электронов между атомами с образованием ковалентного связывания.

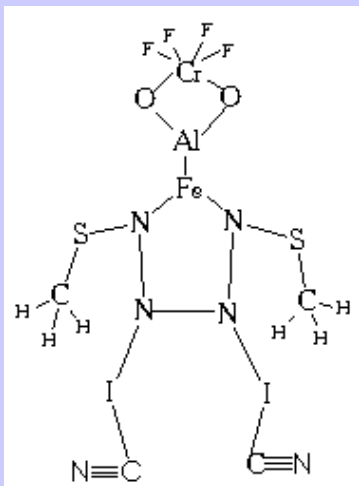
Нормальные валентные соединения



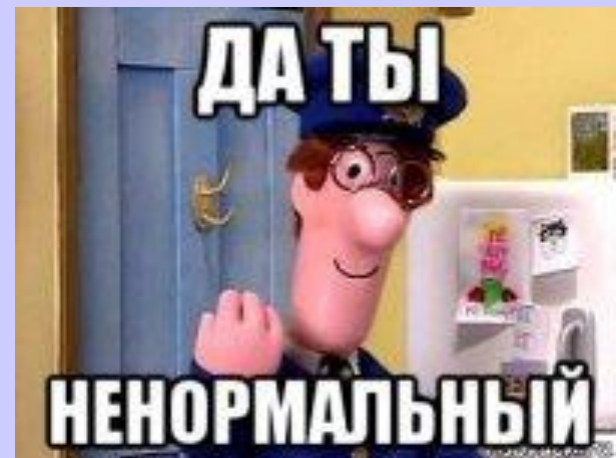
18 возможных составов бинарных нормальных валентных соединений

| | | Анионы X | | | | |
|-----------|---|----------|----------|----------|--------|---|
| | | Группа | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Катионы A | 6 | - | - | - | Ax_6 | |
| | 5 | - | - | A_2X_5 | Ax_5 | |
| | 4 | - | A_3X_4 | Ax_2 | Ax_4 | |
| | 3 | A_4X_3 | Ax | A_2X_3 | Ax_3 | |
| | 2 | A_2X | A_3X_2 | Ax | Ax_2 | |
| | 1 | A_4X | A_3X | A_2X | Ax | |

Заполним таблицу



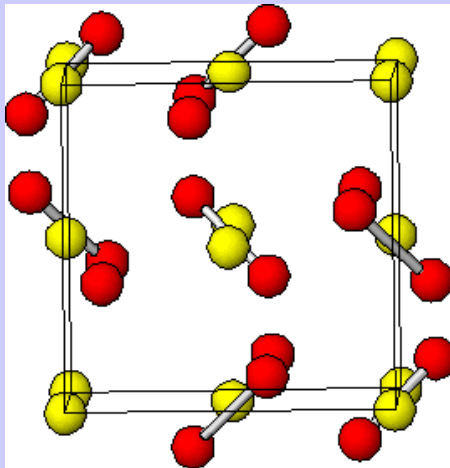
«Ненормальные» валентные соединения



Обобщенные валентные
соединения:
полианионные
И
поликатионные

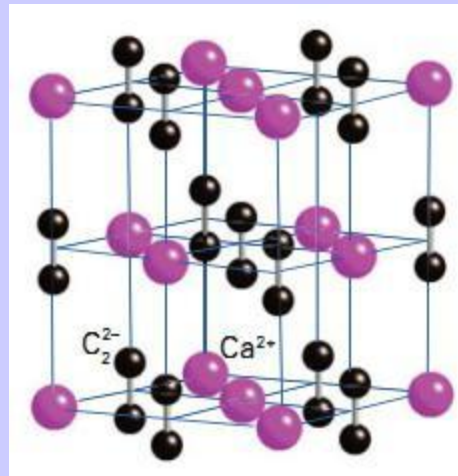
Если $n_{\ell} < 8$, т. е. электронов недостаточно,
то появляется возможность анион -
анионных взаимодействий.

Например, **ауростибит AuSb_2** ($n_{\ell} = 5,5$)
имеет структуру типа пирита с
«молекулярной» гантелью Sb_2 .



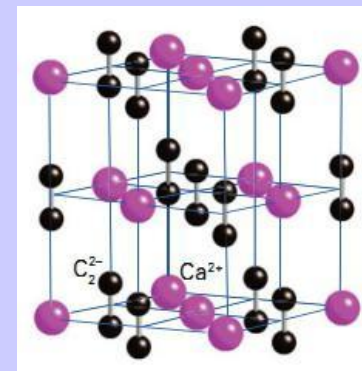
Если $n_e/l < 8$, т. е. электронов недостаточно,
то появляется возможность анион -
анионных взаимодействий.

Структура карбида кальция CaC_2 ($n_e/l = 5$)
содержит молекулярные группы C_2 .



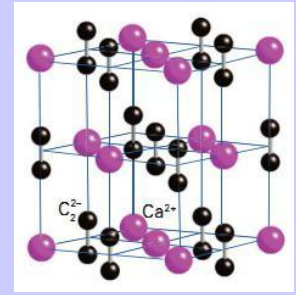
Карбид кальция CaC_2

События произошли в период острых таможенных конфликтов между Норвегией и Англией. До этого на протяжении многих лет Норвегия экспортировала в Англию карбид кальция, применявшийся, в частности, в ацетиленовых фонарях на рыбачьих лодках и судах



Ацетилен C_2H_2 выделяется в процессе гидратации карбида кальция в соответствии с реакцией $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2\text{C}_2$. Пытаясь защитить свою химическую промышленность от иностранной конкуренции, Англия ввела высокие таможенные пошлины на ввозимые в страну органические соединения, к числу которых был отнесён и карбид кальция. Для Норвегии это решение грозило большими убытками, поскольку экспорт карбида кальция к тому времени достиг 30 000 тонн в год.

Карбид кальция CaC_2

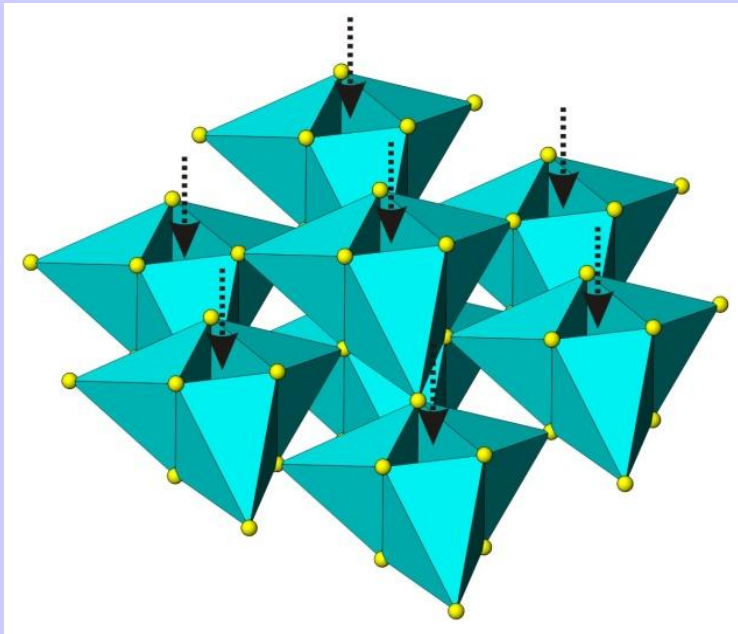


Защитить интересы Норвегии в английском суде было поручено В. М. Гольдшмидту, которому предстояло доказать, что карбид кальция не следует относить к органическим соединениям.

Во время морского путешествия он по радиотелеграфу попросил провести рентгеноструктурное исследование этого соединения как в своей лаборатории в Осло, так и в лаборатории В. Г. Брегга в Лондоне. В результате в начале судебного заседания В. М. Гольдшмидт располагал точными сведениями о кристаллической структуре CaC_2

Таким образом, явная родственность структуры CaC_2 широко представленному именно среди неорганических соединений структурному типу NaCl , подкреплённая демонстрацией в суде модели кристаллической структуры, позволила Гольдшмидту выиграть это судебное дело в пользу Норвегии.

- Когда $n_{\ell}l > 8$, возникает общий «избыток» электронов для завершения по донорно - акцепторному механизму анионной оболочки и возможно образование катион - катионных связей.
- Миллерит NiS $n_{\ell}l = 16$ (если считать валентной всю незаконченную d -подоболочку никеля).



- КЧ никеля 5, а КП - полуоктаэдр. Такие полуоктаэдры объединяются по три своими квадратными основаниями в бесконечные «пустые внутри» каналы тригонального сечения. Атомы Ni «выглядывают» из оснований полуоктаэдров и осуществляют взаимодействие Ni-Ni.

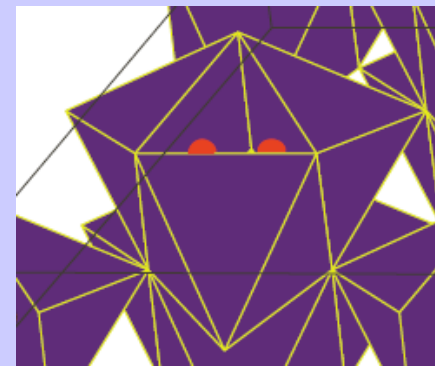
- Этот пример показывает, что в существенно ковалентных соединениях переходных металлов с незаполненными d -оболочками электронная конфигурация металла (катиона) должна служить не менее важным критерием выбора устойчивой взаимной координации атомов, чем условие завершения электронной оболочки аниона.
- На это обстоятельство обратил внимание Н.В.Белов, который предложил так называемые «числовые законы» строения сульфидов и сульфосолей
- Согласно ним, наиболее устойчивыми являются 18-электронные «криптоновые» и «ксеноновые» оболочки катионов, которые формируются по донорно-акцепторному механизму.

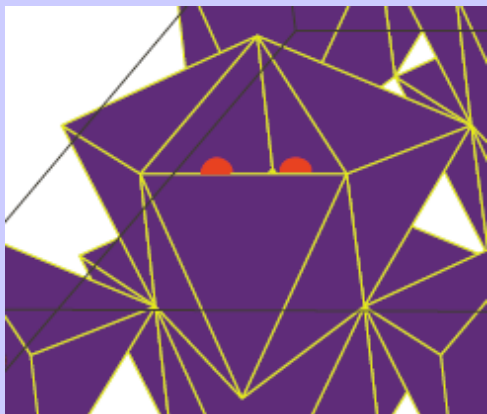
Так, в миллерите образование Ni-Ni связей обязано стремлению атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. КЧ Ni и S равны 5.

Мысленно завершим оболочку аниона до S^{2-} , для чего потребуется временно «занять» два валентных электрона у каждого Ni.

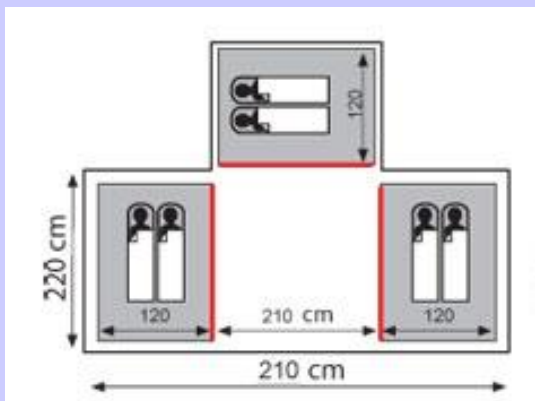
Во внешней оболочке последнего остается 8 электронов, и необходимо еще 10 для устойчивой 18-электронной конфигурации. Однако S^{2-} , окруженный пятью Ni^{2+} , способен дать только четыре донорные электронные пары.

Это вынуждает Ni образовать кластеры Ni_3 ,
чтобы восполнить недостаток электронов для завершения своих оболочек.

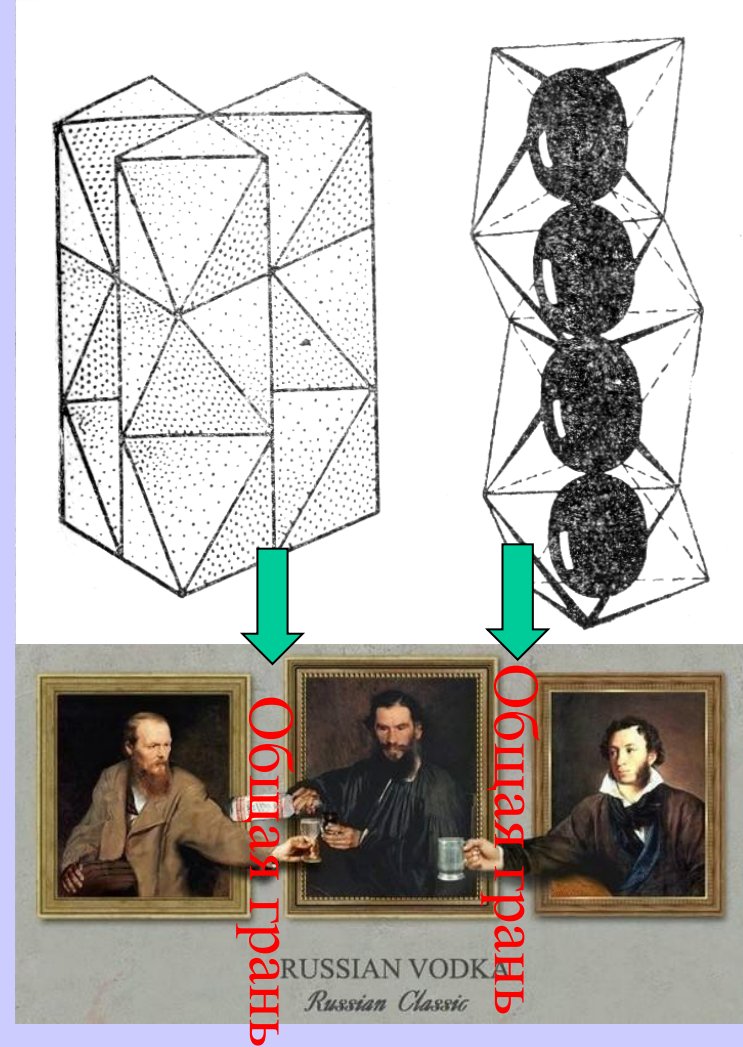




Кластеры Ni_3
втроем веселее!



• Типична кластеризация атомов Fe в **пирротине** $Fe_{1-x}S_x$, кубаните $CuFe_2S_3$. Fe в пирротине получает недостающие ему для построения 18-электронной оболочки электроны путем обобществления граней соседних FeS_6 -октаэдров, которые образуют цепочечные кластеры (опять на троих!).



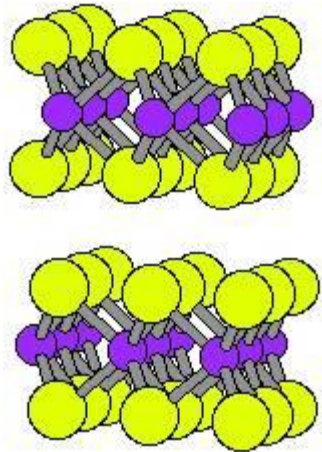
• Другое «число» Белова - **13**. Оно отвечает относительной устойчивости (по правилу Гунда) наполовину занятой d^5 -оболочки, характерной для переходных элементов из середины соответствующих групп - Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Re^{2+} .

Своеобразны соотношения между структурным типом пирита FeS_2 и слоистыми структурами типа молибденита MoS_2 и CdI_2 для существенно ковалентных халькогенидов.

Гольдшмидт заметил еще в 1931 г., что соединение MX_2 кристаллизуется в слоистой структуре, если металлический радиус атома М относительно велик, а если он меньше $1,35 \text{ \AA}$, то стабильной становится структура пирита. Он считал, что большие металлические атомы легче отдают сере электроны для завершения ее электронной оболочки, а малые - с трудом, что заставляет атомы серы объединяться в молекулярную гантель S_2 .

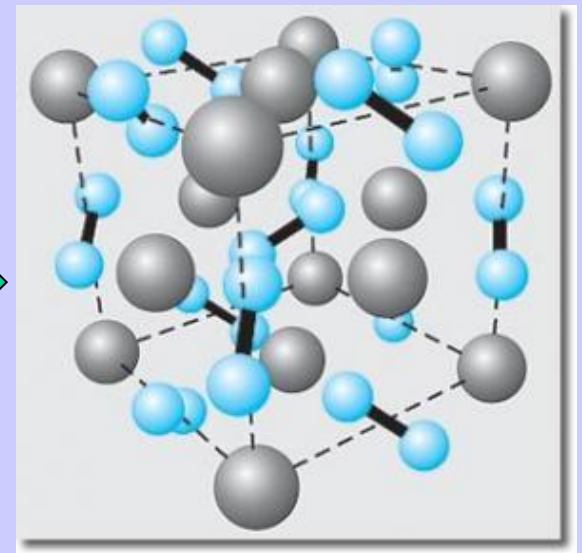
Своеобразны соотношения между структурным типом **пирита** и слоистыми структурами типа **молибденита** и **CdI₂** для существенно ковалентных халькогенидов.

$R_M > 1,35 \text{ \AA}$

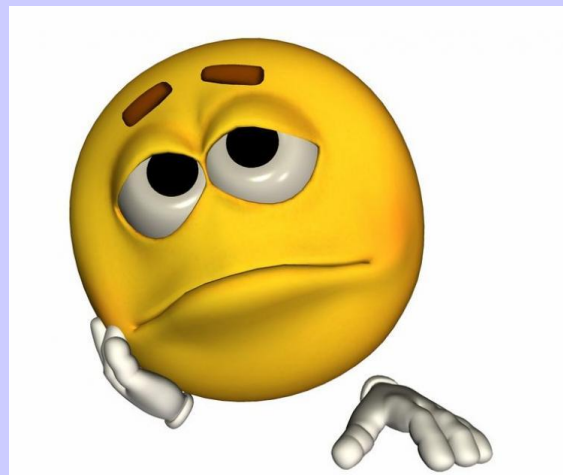


MoS₂

$R_M < 1,35 \text{ \AA}$



FeS₂



СТ

ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Критерии выбора

- Для простых веществ ПУ характерны для большинства металлов, структуры которых не подчиняются ковалентному правилу октета Юм-Розери.
- Простые вещества с металлической ненаправленной связью, тяготеющие к образованию ПУ, образуют значительно более наполненные СТ. Так, ранг кубической ПУ (СТ Cu) равен 10, причем как для минералов (14) так и для неорганических соединений (2980 записей, естественно, с учетом интерметаллидов).
- Для гексагональной ПУ (СТ Mg) ранг по минералам равен 14 (12 самородных элементов). По неорганическим соединениям ранг понижается до 31 (847 записей ICSD 2023). Другие ПУ (4-х и 9-слойные) представлены значительно скромнее.

Таблица рангов среди минералов данные из базы ISCD2023

| Ранг по минералам | Ранг по неорганическим соединениям, PSD 2023 | Обозначение ISCD 2023 | Кол-во минералов ISCD 2023 | Название минералов в соответствии с базой данных минкрис http://mincryst.iem.ac.ru/ru/s/ | Название минералов ISCD 2023 (англ.) |
|-------------------|--|-----------------------|----------------------------|---|--|
| 10 | 10 | fcc(ccp)#Cu#γ-Mn | 14 | Алюминий, Атокит, Церий, Медь, Евгенит, Золото, Иридий, Свинец, Никель, Палладий, Платина, Родий, Серебро, Рустенбургит | Aluminium, Atokite, Copper, Cerium Eugenite, Gold, Iridium, Lead, Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium, Rustenburgite, Silver |
| 14 | 31 | hcp#Mg | 12 | Алларгентум, Кадмий, Гарутиит, Гексаферрум, Осмий, Рутениридосмин, Рутений, Шахнерит, Серебро, Титан, Вейшанит, Цинк | Allargentum, Cadmium, Garutiite, Hexaferrum, Osmium, Rutheniridosmine, Ruthenium, Schachnerite, Silver, Titanium, Weishanite, Zinc |

Реализацией того или иного СТ для такого обширного класса соединений как интерметаллиды, к которым относятся соединения двух или нескольких металлических атомов между собой, управляет отдельный ряд правил, основанных как на геометрических, так и на электронных характеристиках элементов.

При соединении металлов разных химических элементов могут образовываться как неупорядоченные твердые растворы, так и соединения, обладающие собственной кристаллической структурой, отличной от родительских структур крайних членов *изоморфных рядов.*

Такие *промежуточные фазы* существуют в определенных интервалах концентраций – от достаточно широких в одних системах, до весьма узких в других (вплоть до строго определенной концентрации, соответствующей стехиометрическому соотношению между компонентами).

Среди промежуточных фаз можно отметить

фазы Юм–Розери
(электронные фазы)

фазы Лавеса

и другие.

К *электронным фазам Юм–Розери* относится большое число бинарных интерметаллических соединений, образованных двумя металлами с близкими размерами из следующих групп:

- 1) *одновалентный или переходный металл* (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh, Zn, Cd, Hg),
- 2) *металл или полупроводник* (Be, Mg, Cd, Al, Sn, Si, Ge, As, Sb, Bi) – с другой.

Эти соединения, характеризуются определенным VEC отношением:

$3/2=21/14$ (β , μ и ζ -фазы),

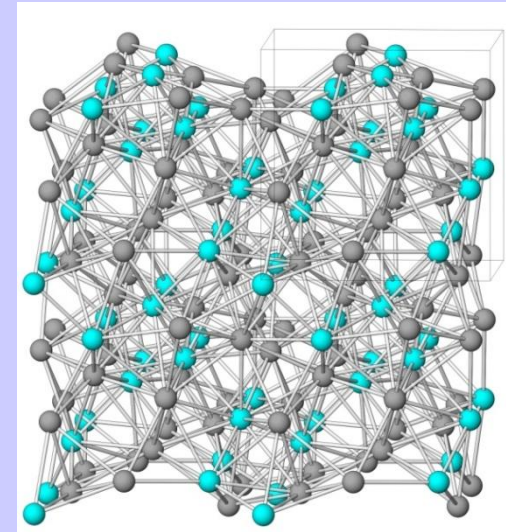
$21/13$ (γ -фазы),

$7/4=21/12$ (ε -фазы),

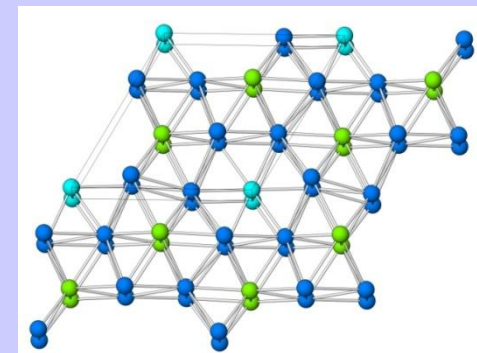
что, как правило, и определяет кристаллизацию в том или ином СТ. В фазах Юм–Розери расположение атомов по позициям чаще всего неупорядоченное.

β -фазы кристаллизуются в ОЦК структуре

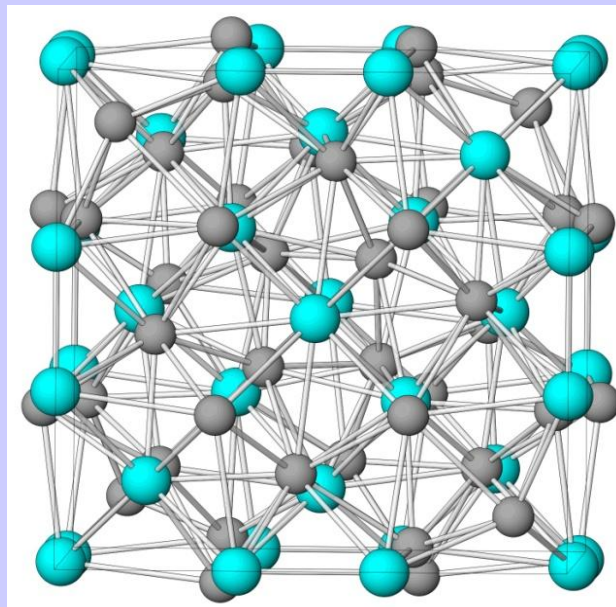
μ -фазы кристаллизуются в СТ β -Mn (кубическая сингония, пр. гр. $P4_132$). В этом СТ существуют две атомные позиции с кратностью 8 и 12, выделенные на рис. разным цветом (всего 20 атомов на ячейку). Каждая позиция имеет 12 ближайших соседей в диапазоне расстояний (в случае структуры β -Mn) от 2.36 до 2.69Å.



ζ -фазы кристаллизуются в гексагональных плотных структурах, относящихся к различным пространственным группам. В качестве примера на рис. приведена структура AgZn (атомы занимают 3 неэквивалентные позиции с кратностями 1, 2 и 6).



В СТ γ -латуни Cu_5Zn_8 (кубическая сингония, группа $I\bar{4}3m$ присутствуют две неэквивалентные позиции для атомов Cu с кратностями 8 и 12 и две неэквивалентные позиции для атомов Zn с кратностями 8 и 24 (рис.). Таким образом, элементарная ячейка содержит 52 атомные позиции которые в γ -фазах Юм-Розери занимают атомы разного типа. КЧ позиции Cu1 = 12 (9Zn+3Cu), КЧ Cu2 = 13 (10Zn+3Cu), КЧ Zn1 = 12 (6Cu+6Zn), КЧ Zn2 = 11 (6Cu+5Zn). Межатомные расстояния первой координационной сферы в структуре Cu_5Zn_8 лежат в интервале 2.53 – 2.85 Å.



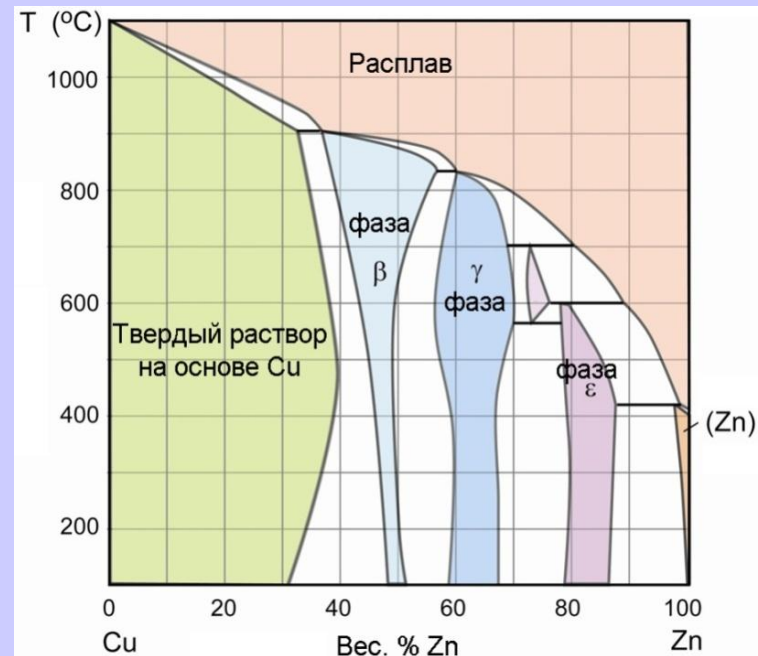
Структура ε -фаз отличается гексагональной симметрией, эти фазы часто кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, характерной для ГПУ.

| Соединение | Число валентных электронов | Число атомов в формуле | VEC | Фаза (СТ) |
|--------------------|----------------------------|------------------------|-----|---------------|
| CuBe | 1+2=3 | 2 | 3/2 | |
| CuZn | 1+2=3 | 2 | 3/2 | β -фаза |
| Cu ₃ Al | 3+3=6 | 4 | 3/2 | (ОЦК) |
| Cu ₃ Ga | 3+3=6 | 4 | 3/2 | |
| Cu ₃ In | 3+3=6 | 4 | 3/2 | |
| Cu ₅ Si | 5+4=9 | 6 | 3/2 | |
| Cu ₅ Sn | 5+4=9 | 6 | 3/2 | |
| AgMg | 1+2=3 | 2 | 3/2 | |
| AgZn | 1+2=3 | 2 | 3/2 | |
| AgCd | 1+2=3 | 2 | 3/2 | |
| Ag ₃ Al | 3+3=6 | 4 | 3/2 | |
| Ag ₃ In | 3+3=6 | 4 | 3/2 | |
| AuMg | 1+2=3 | 2 | 3/2 | |
| AuZn | 1+2=3 | 2 | 3/2 | |
| AuCd | 1+2=3 | 2 | 3/2 | |
| FeAl | 0+3=3 | 2 | 3/2 | |
| CoAl | 0+3=3 | 2 | 3/2 | |
| NiAl | 0+3=3 | 2 | 3/2 | |
| NiIn | 0+3=3 | 2 | 3/2 | |
| PdIn | 0+3=3 | 2 | 3/2 | |

| Соединение | Число валентных электронов | Число атомов в формуле | VEC | Фаза (СТ) |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------|-------|--|
| Cu_5Zn_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | γ-фаза (γ-латунь Cu_5Zn_8) |
| Cu_5Cd_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Cu_5Hg_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Cu_9Al_4 | $9+12=21$ | 13 | 21/13 | |
| Cu_9Ga_4 | $9+12=21$ | 13 | 21/13 | |
| Cu_9In_4 | $9+12=21$ | 13 | 21/13 | |
| $\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$ | $31+32=63$ | 39 | 21/13 | |
| Ag_5Sn_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Ag_5Zn_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Ag_5Cd_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Ag_5Hg_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Ag_9In_4 | $9+12=21$ | 13 | 21/13 | |
| Au_5Zn_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Au_5Cd_8 | $5+16=21$ | 13 | 21/13 | |
| Au_9In_4 | $9+12=21$ | 13 | 21/13 | |
| $\text{Mn}_5\text{Zn}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Pt}_5\text{Be}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$ | $0+42=42$ | 26 | 21/13 | |
| $\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$ | $31+32=63$ | 39 | 21/13 | |

В конкретной бинарной системе могут проявляться все три фазы с различной электронной концентрацией. Например, в системе Cu–Zn соединение CuZn ($\text{VEC}=3/2=21/14$) имеет ОЦК-структуру, соединение Cu_5Zn_8 ($\text{VEC}=21/13$) имеет структуру γ -латуни (I -решетка Браве), и, наконец, соединение CuZn_3 ($\text{VEC}=7/4=21/12$) имеет гексагональную P -решетку Браве.

T - x диаграмма системы Cu-Zn

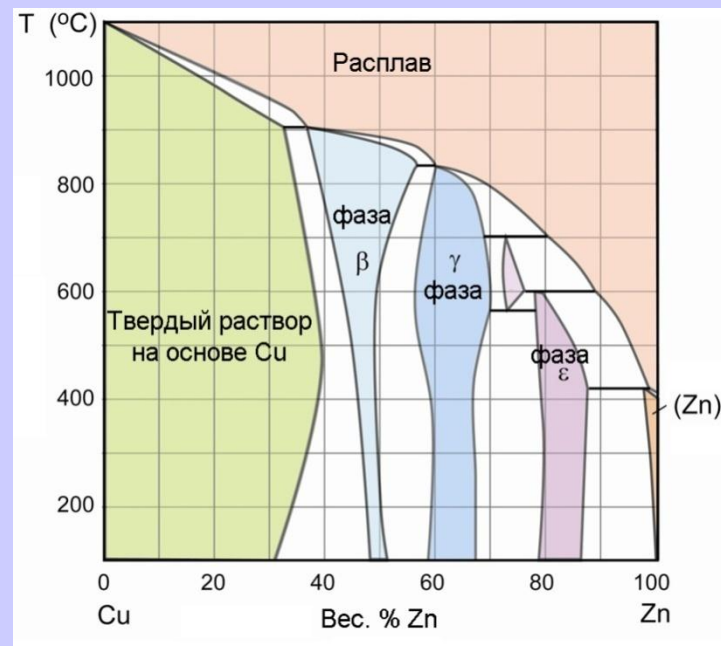


Во-вторых, в ряде случаев при приблизительно одинаковой электронной концентрации при различных температурах встречаются различные структуры.

Например, Ag_3Al , отмеченный в таблице как μ -фаза, является таковой лишь при низких температурах. При повышении температуры структура трансформируется до гексагональной ζ -фазы и далее до ОЦК β -фазы.

В-третьих, необходимо отметить, что многие фазы представляют собой твердые растворы, в которых соотношения компонентов (и, следовательно, значения VEC) могут меняться в определенных, иногда достаточно широких пределах. Как видно из рисунка, при различных температурах в системе Cu-Zn β -, γ - и ε -фазы устойчивы в достаточно широком диапазоне составов. Поэтому «реперные» параметры электронных концентраций, равные 21/14, 21/13 и 21/12 могут соблюдаться лишь приблизительно.

T-*x* диаграмма системы Cu-Zn



В-четвертых, как видно из таблицы, некоторым d -элементам (Fe, Co, Ni, Mn и др.) назначается нулевая валентность, когда они не отдают своих электронов в обобществленное электронное облако. Этот факт неоднократно обосновывался и экспериментально и теоретически и связан с легкостью, с которой у них образуется стабильная 18-электронная оболочка.

Как было отмечено *Юм-Розери*, стремление таких элементов, например, никеля, образовать заполненную группу из 18 электронов так велико, что в сплавах его электроны переходят на третий квантовый уровень (со сменой электронной конфигурации 2-8-16-2 на 2-8-18-0).

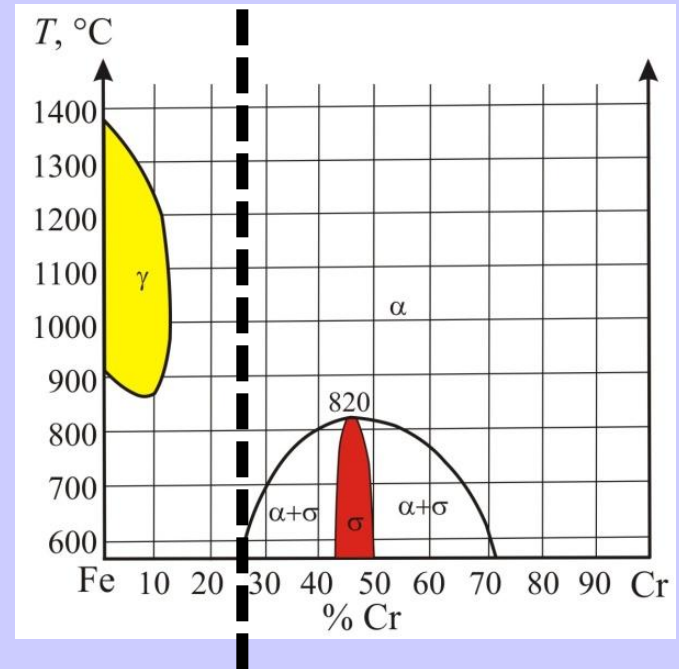
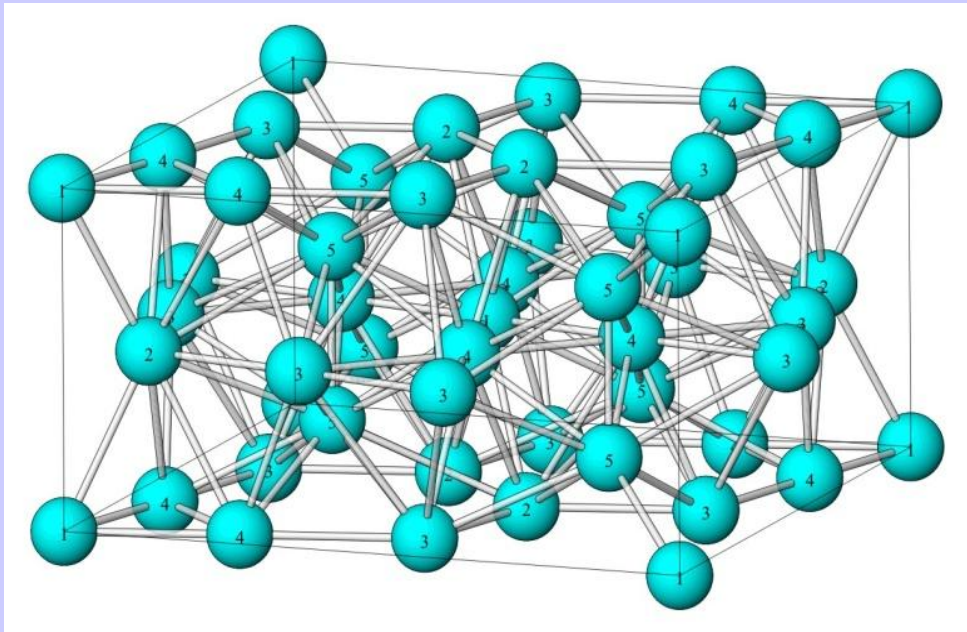
Так что если атом Ni и отдает свои электроны, то он и получает их в равном количестве от других атомов, не изменяя общее число своих электронов. В этой связи нулевая валентность таких элементов в таблице *является вполне обоснованной*.

В системах, содержащих в значительном количестве переходные металлы, особенно хром, ванадий, вольфрам и др., часто образуются промежуточные металлические фазы, называемые **σ -фазами**.

Эти фазы являются нежелательными, например, в сложных сталях, содержащих железо и хром, поскольку ухудшают механические характеристики материала, делая его более хрупким.

БРОНЯ КРЕПКА И
ТАНКИ НАШИ БЫСТРЫ





Выяснилось, что для образования таких фаз отношение атомных радиусов компонентов должно находиться в пределах 1,0–1,1, а $VEC = 6,5–7$ на атом ($d+s$).

σ-фазы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (группа $R4_2/mnm$). Элементарная ячейка содержит 5 неэквивалентных атомных позиций (всего 30 атомов)

К фазам Лавеса


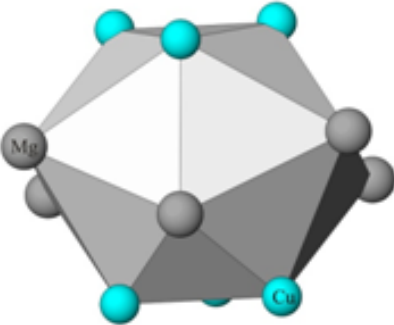
относят семейство плотноупакованных интерметаллических фаз, состав которых можно описать формулой AB_2 . Эти фазы образуются при значительном различии атомных радиусов атомов А и В, при этом атомы могут относиться как к простым, так и к переходным металлам.

Отношение r_A/r_B в структурах этих фаз находится в интервале от 1,08 до 1,67 (а идеальное соотношение, при котором объем атомов различается ровно в 2 раза равно 1,225).

Помимо геометрического фактора для образования фаз Лавеса важен и электронный – оптимальные VEC значение для образования структуры типа MgCu_2 равно 1,83 (на атом), для MgNi_2 – 1,93, а для MgZn_2 – 2,32.

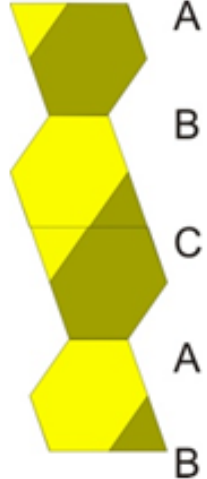


Расположение атомов в этих плотных и компактных структурах чаще всего упорядоченное и характеризуется высокими координационными числами от 12 до 16. Большинство фаз Лавеса относятся к трем СТ: MgCu_2 , MgZn_2 и MgNi_2

Характеристика СТ фаз Лавеса

| <u>СТ</u> | <u>MgCu₂</u> | <u>MgZn₂</u> | <u>MgNi₂</u> |
|-------------------|--|---------------------------|---------------------------|
| Пр.гр. | <i>Fd$\bar{3}m$</i> | <i>P6₃/mmc</i> | <i>P6₃/mmc</i> |
| Координация Mg |  <p>КЧ Mg=16; КМ – [Mg₄M2₁₂]</p> | | |
| Координация M2 |  <p>КЧ M2=12; КМ – [Mg₆M2₆]</p> | | |

Характеристика СТ фаз Лавеса

| <u>СТ</u> | <u>MgCu₂</u> | <u>MgZn₂</u> | <u>MgNi₂</u> |
|-----------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Пр.гр. | <i>Fd$\bar{3}m$</i> | <i>P6₃/mmc</i> | <i>P6₃/mmc</i> |

| | | | |
|---|--|--|--|
| <p>Схема чередования <u>лавесовских</u> полиэдров</p> |  <p>A B C A B</p> |  <p>A B A B A</p> |  <p>A B A C A</p> |
|---|--|--|--|

| Тип MgCu ₂ | | Тип MgZn ₂ | | Тип MgNi ₂ |
|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------------|
| AgBe ₂ | LaMg ₂ | BaMg ₂ | MoBe ₂ | ReBe ₂ |
| BiAu ₂ | NaAu ₂ | CaAg ₂ | NbFe ₂ | Zr _{1-x} Fe _{2+x} |
| CaAl ₂ | NbCr ₂ | CaCd ₂ | SrMg ₂ | Nb _{1-x} Co _{2+x} |
| CeAl ₂ | PbAu ₂ | CaMg ₂ | TaCo ₂ | Ta _{1-x} Co _{2+x} |
| CeCo ₂ | PrNi ₂ | CuLi ₂ | TiCr ₂ | HfCr ₂ |
| CeFe ₂ | TaCr ₂ | CrBe ₂ | TiFe ₂ | HfMo ₂ |
| HfCo ₂ | TiCr ₂ | FeBe ₂ | UNi ₂ | HfMn ₂ |
| HfV ₂ | TiCo ₂ | HfFe ₂ | WBe ₂ | Ti _{1-x} Co _{2+x} |
| KBi ₂ | UAl ₂ | KNa ₂ | ZrMn ₂ | W _{1-x} Be _{2+x} |
| LaAl ₂ | ZrW ₂ | MnBe ₂ | ZrV ₂ | Mg(Zn,Cu) ₂ |

Фазы Цинтля – рассмотрим в Структурной Гомологии

