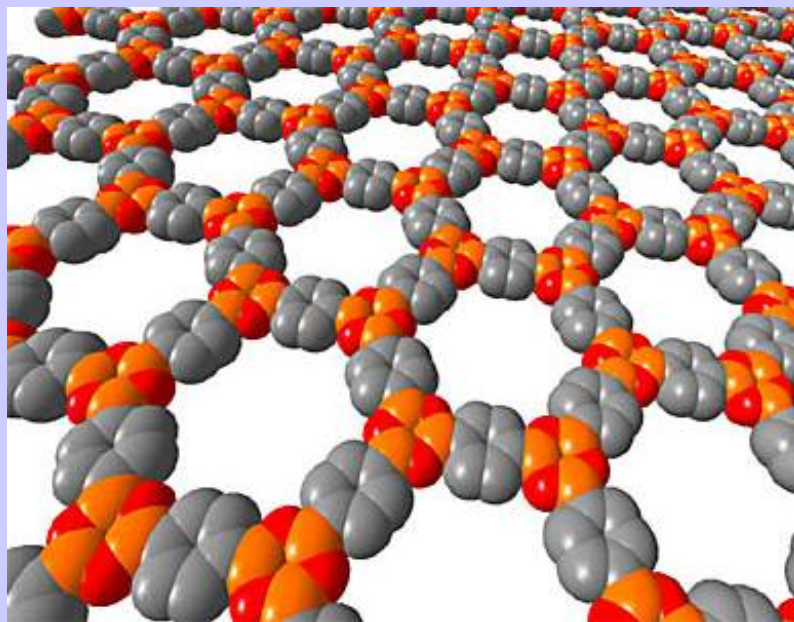


ЛЕКЦИЯ 0-4

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



Разминка. Решим задачу:

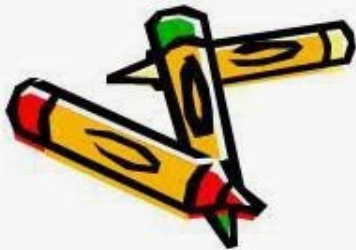
Я слепил снеговика: взял из снега два комка,
из морковки сделал носик, - получилась цифра

Цифра восемь
так вкусна - из
двух бубликов
она!

8

У восьмерки два
кольца - без
начала и конца

К этой цифре ты привык:
Эта цифра - снеговик.
Лишь зима сменяет осень,
Дети лепят цифру 8.
Только к цифре ты, дружок,
Третий не лепи снежок.



*А еще это число электронов на полностью заполненной
благородно-газовой внешней валентной оболочке*

Все атомы стремятся к этому...



*У некоторых
получается даже
в ионных структурах...*

А если не у кого отнять?

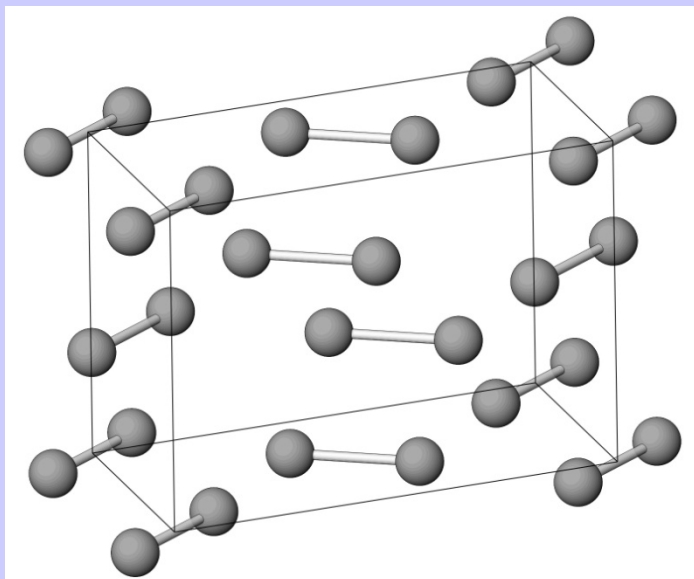




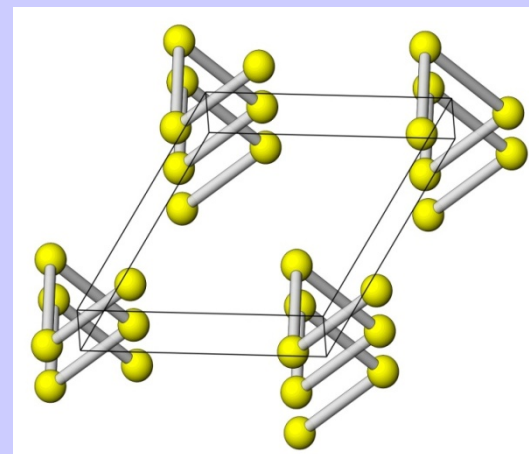
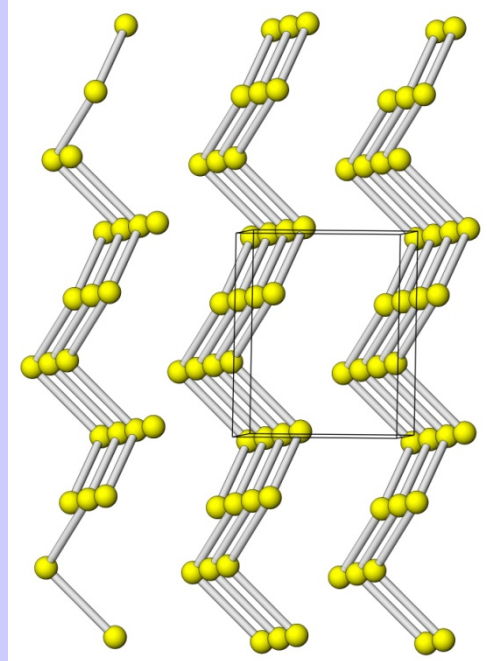
Правило Юм-Розери -
простейший случай
так называемой серии
правил ОКТЕТА
(греч. Окта – 8)



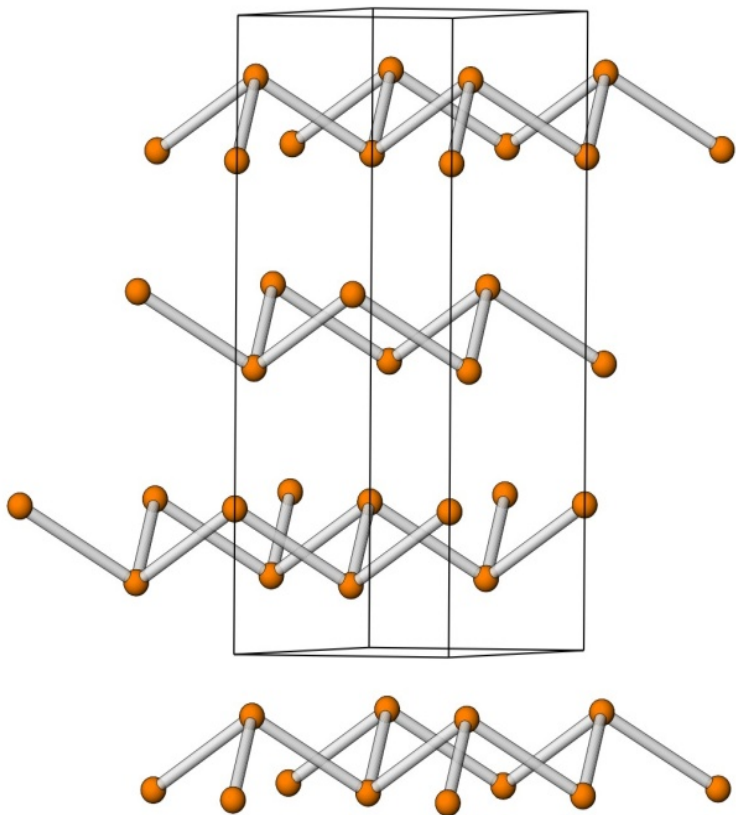
Отметим, что правило Юм-Розери навязывает определенный СТ лишь внутри конкретной группы элементов Периодической Системы, следовательно, число изоструктурных простых веществ в этом случае не может превышать 3-4 (например, **As – Sb – Bi**, или **C(алмаз) - Si - Ge - α -Sn**). СТ **α -C(графит)** вообще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



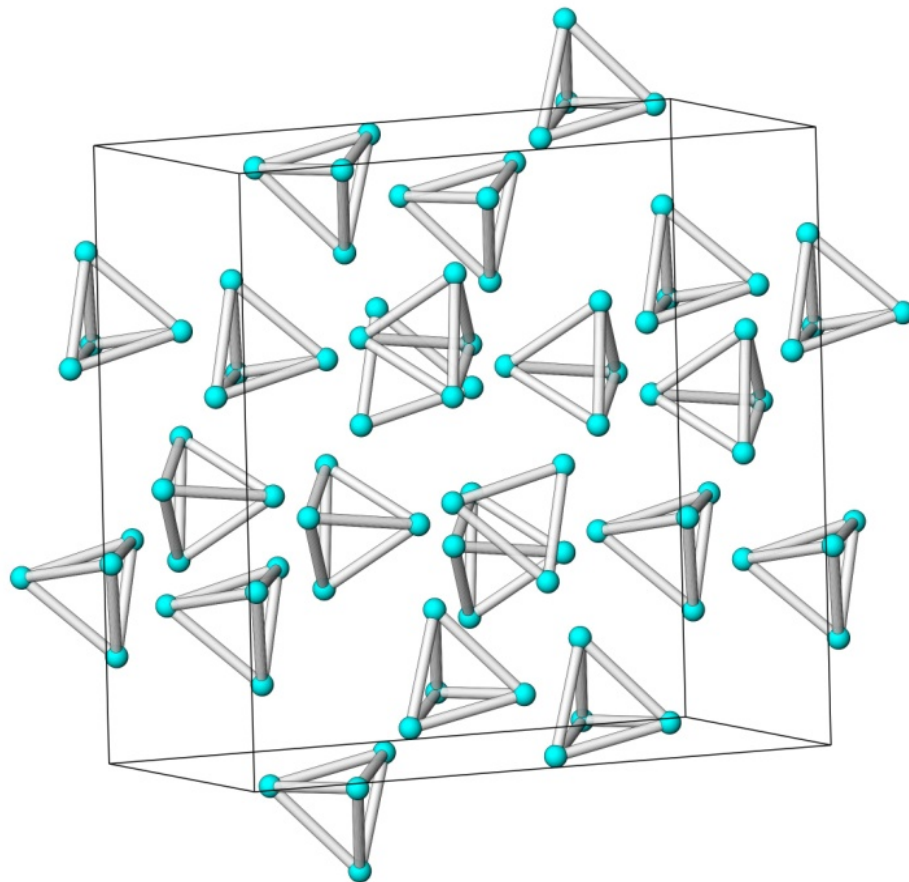
Структура кристаллического
хлора ($N=7$; $KЧ=1$)



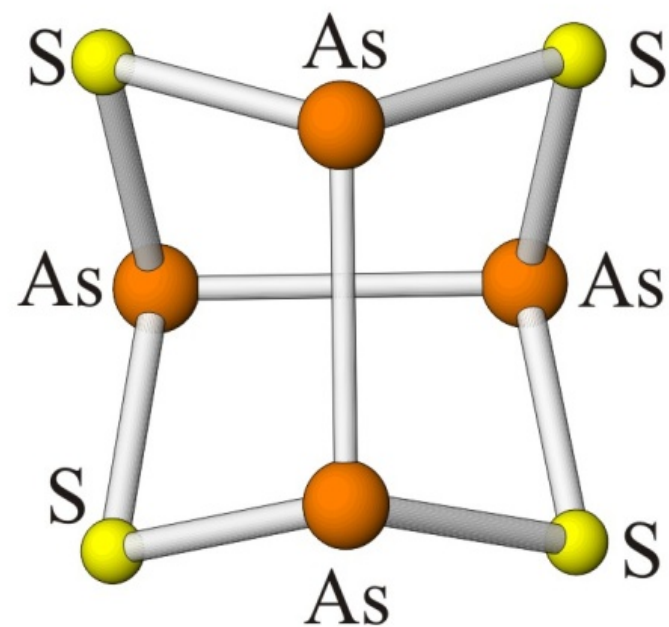
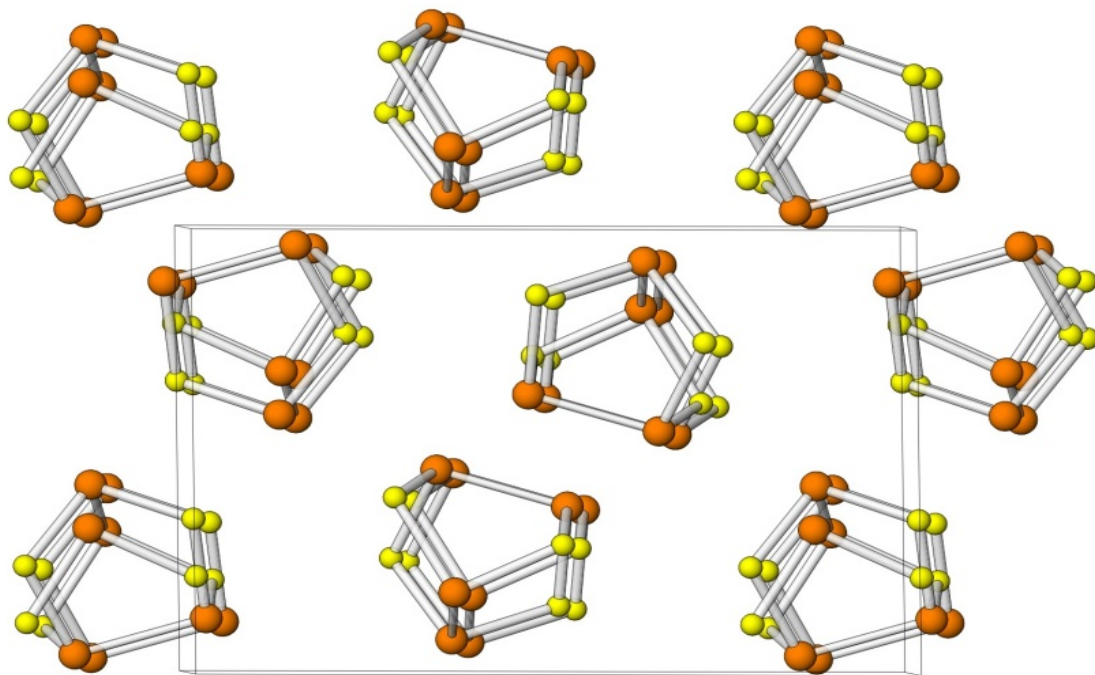
Структура **селена**
($N=6$; $KЧ=2$)



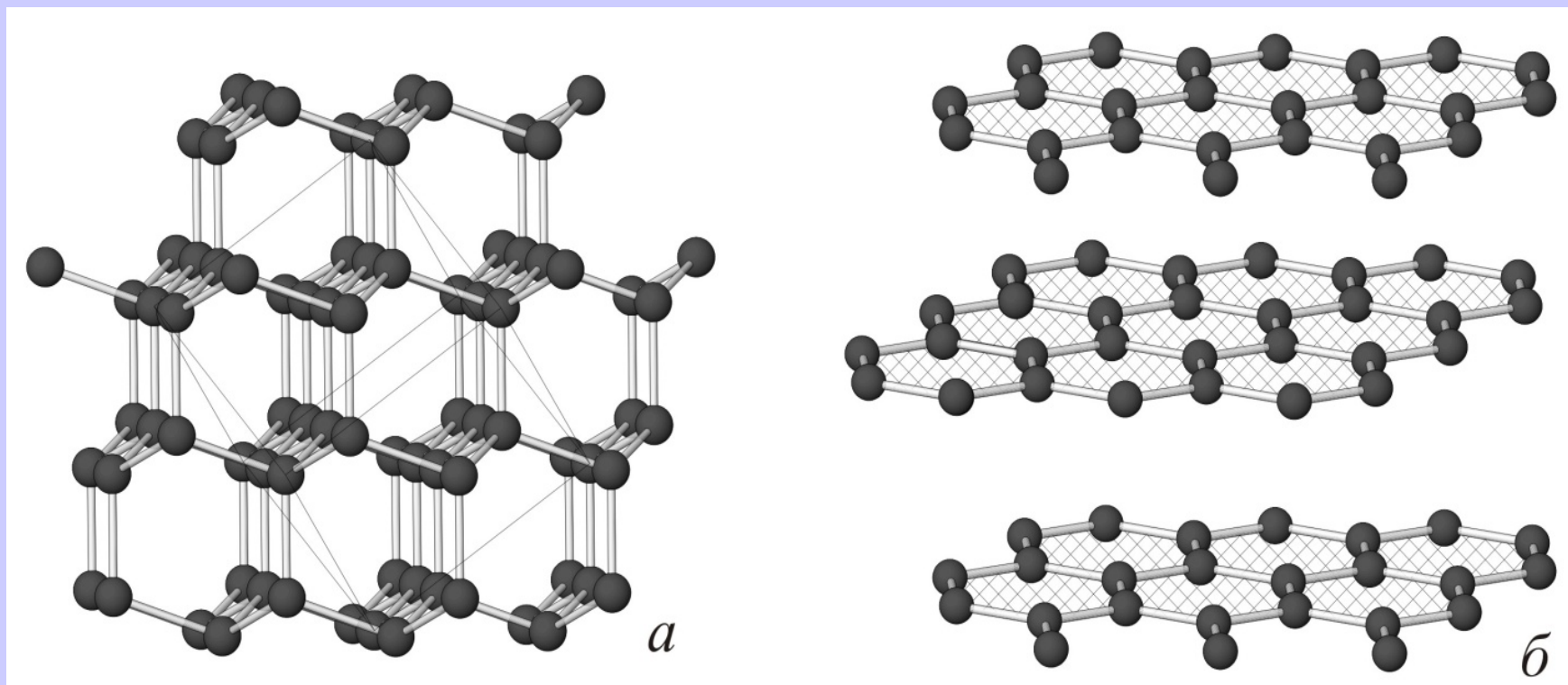
Структура **мышьяка**
($N=5$; $KЧ=3$)



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

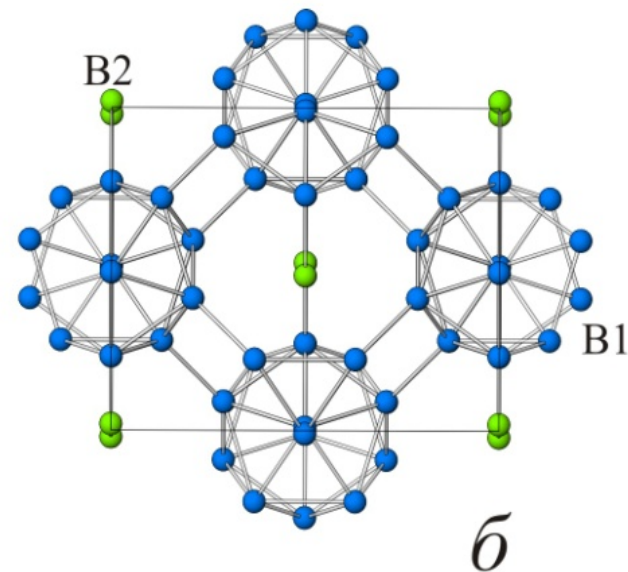
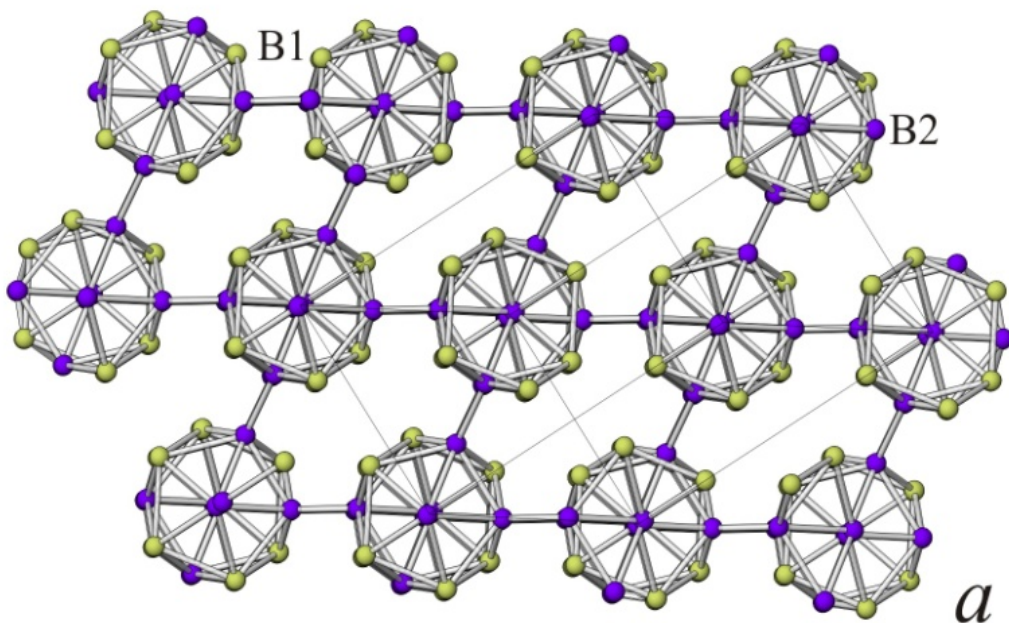


Кристаллическая структура **реальгара AsS** (As_4S_4) (*a*);
молекула As_4S_4 в структуре реальгара (*б*).



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 -В модификация б) γ -В₂₈ 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 *n* самых наружных занятых электронных оболочек.

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

- *Однако* это свойство зависит не только от $n^{\sim}$, 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 $n^{\sim}$. Диаграмма $n^{\sim}-\Delta\chi$, характеризующая поля устойчивости в этих координатах определенных структурных типов называется диаграммой *Музера-Пирсона*

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

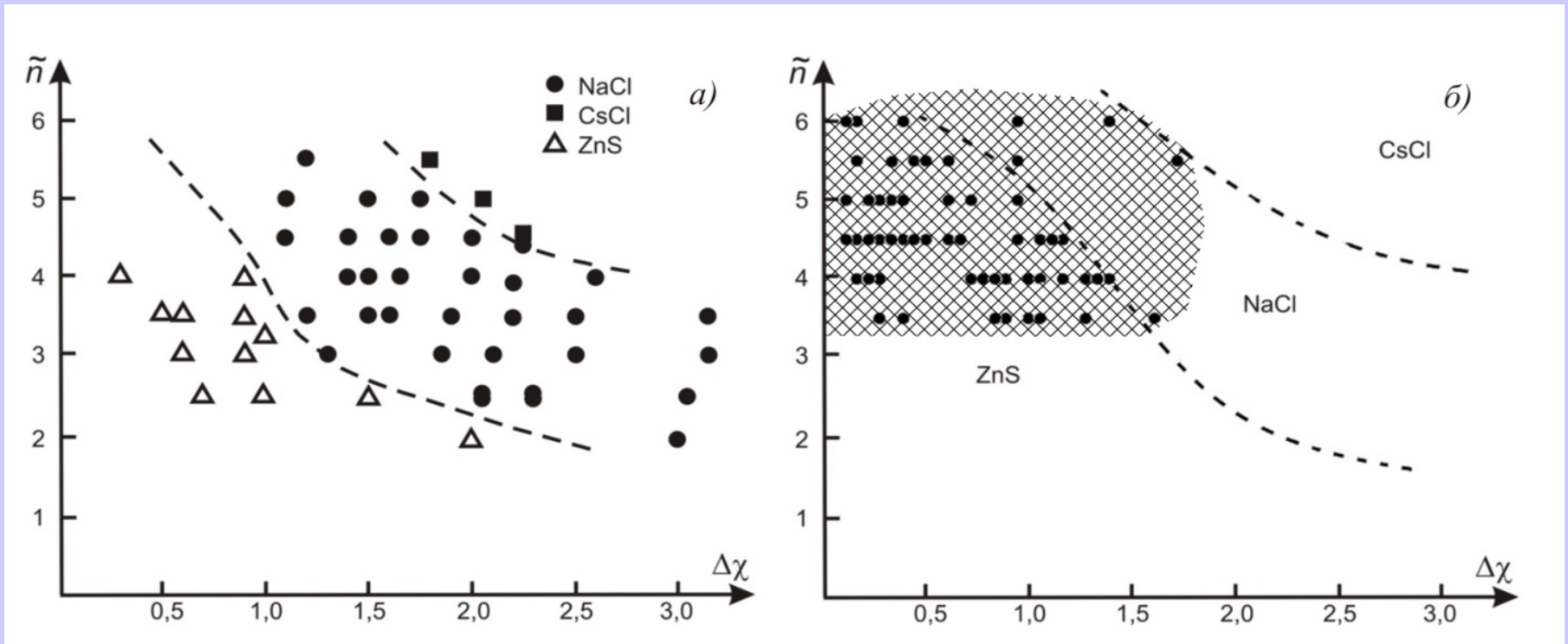
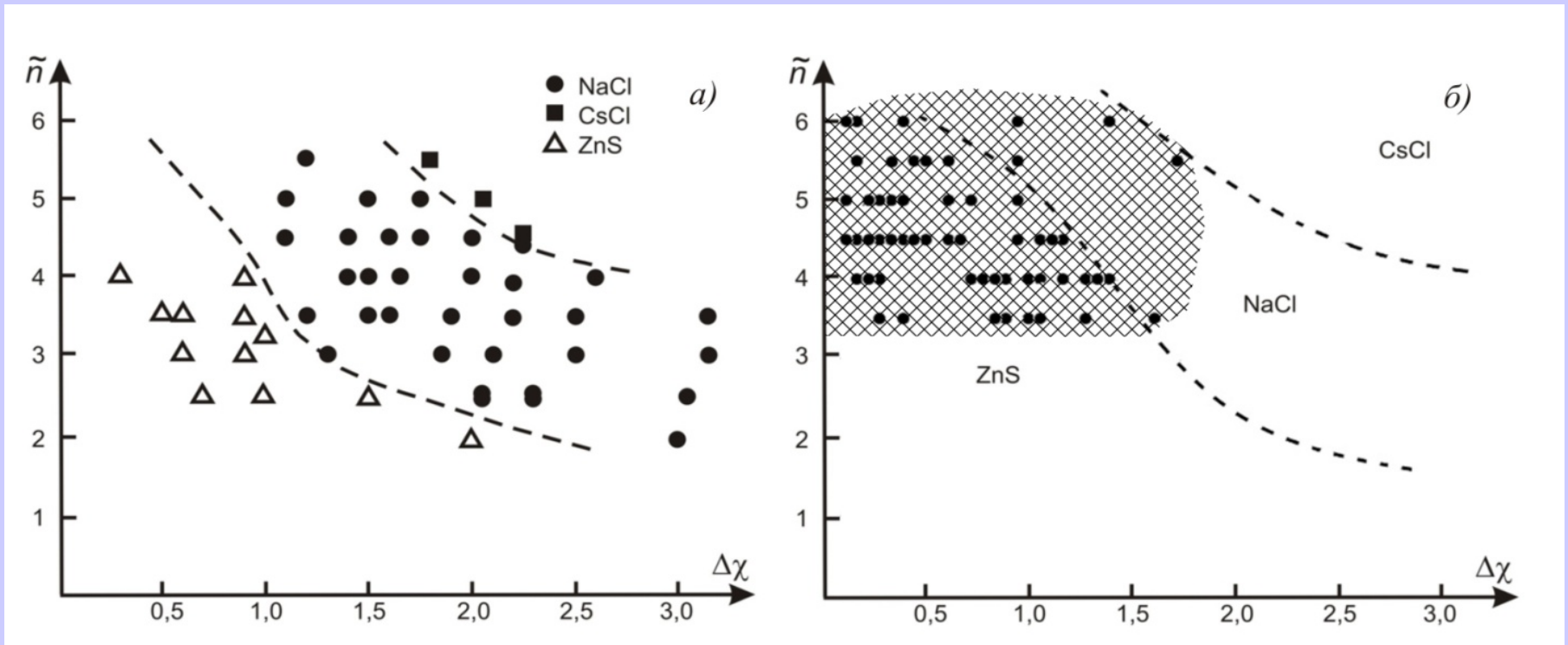
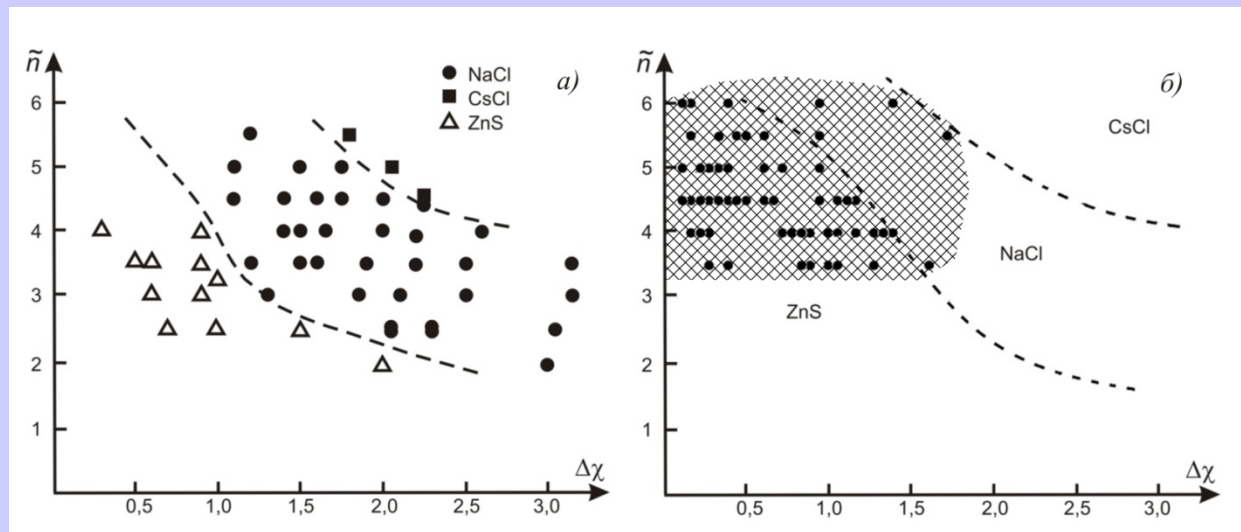


Диаграмма Музера-Пирсона для MX соединений. а) поля устойчивости структурных основных типов согласно [Mooser and Pearson, 1959]: тип NaCl (соединения показаны кружками), тип CsCl (квадраты), тетраэдрические структуры типа сфалерита и вюрцита (треугольники)

- 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, Джайпуриит, Котульскит, Куфарит, Миллерит, Никелин, Нигглиит, Плюмбопалладинит, Пирротин, Седерхолмит, Соболевскит, Соросит, Стистаит, Штумпфлит, Садбериит, Троилит, Юаньджиангит	Achavalite, Breithauptite, Crowningshieldite, Freboldite, Jaipurite, Kotulskite, Kufahrite, Millerite, Nickeline, Niggliite, Plumbopalladinite, Pyrrhotite, Sederholmite, Sobolevskite, Sorosite, Stistaite, Stumpflite, Sudburyite, Troilite, Yuanjiangite
--------------------	----	----	--	---

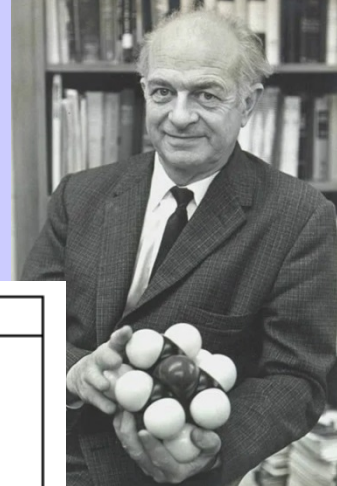
Практическое задание: Нанести на диаграмму Музера-Пирсона положение кристаллической структуры извести СаО и сделайте вывод о принадлежности этой структуры к определенному структурному типу.

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

$$\Delta\chi (\text{Са-О}) \text{ в шкале Полинга} = 3,44 - 1,0 = 2,44$$

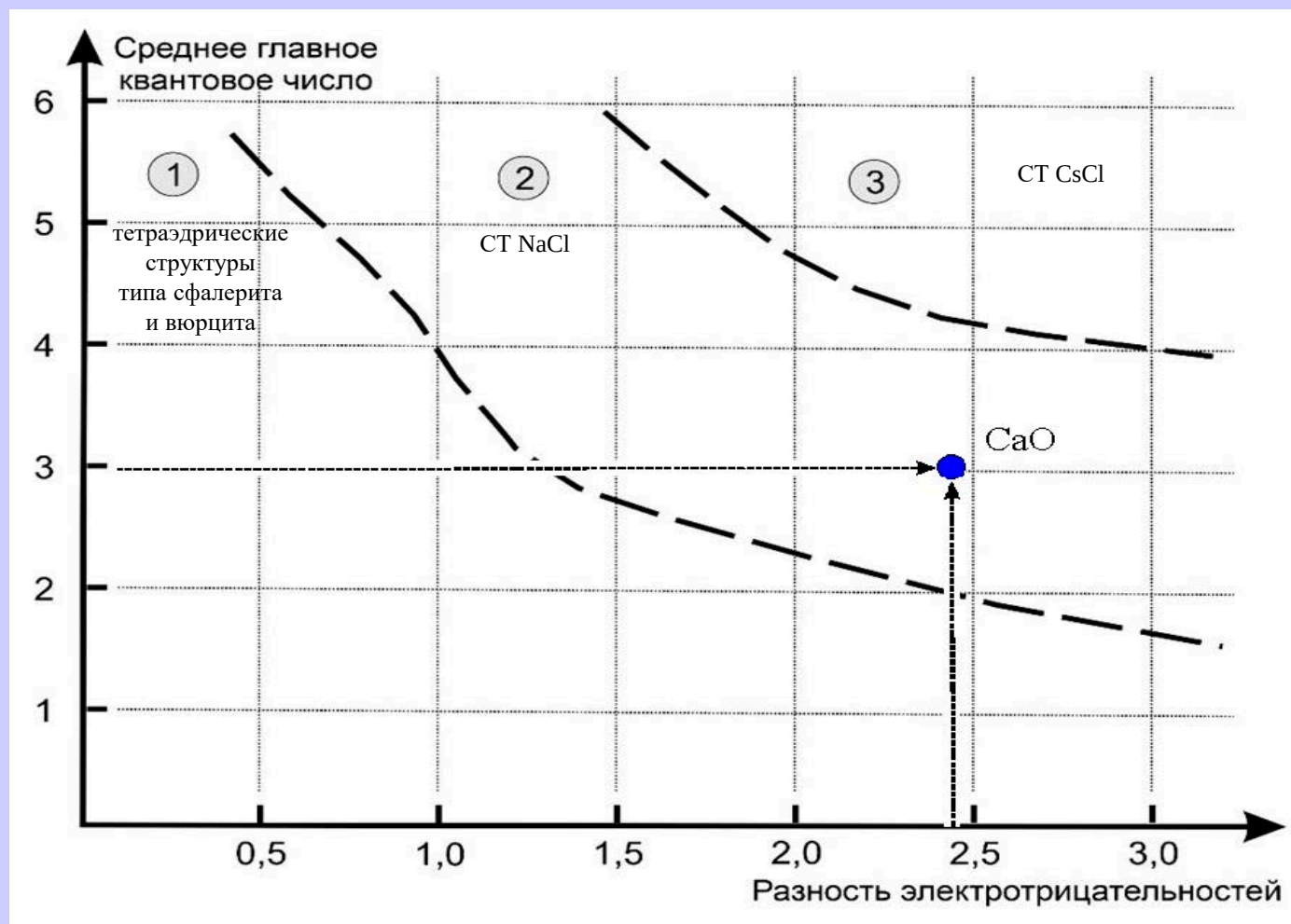
$$n \text{ ср. СаО} = 4(n_{\text{Са}}) + 2 (n_{\text{О}}) = 3,0.$$

Таблица электроотрицательностей химических элементов в безразмерной шкале Л.Полинга.



<i>n</i>	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 2,20						(H)	He		
2	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne		
3	Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar		
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91
	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr		
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,40	Nb 1,60	Mo 2,16	Tc 1,90	Ru 2,20	Rh 2,28	Pd 2,20
	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe 2,60		
6	Cs 0,79	Ba 0,89	La* 1,10	Hf 1,30	Ta 1,50	W 2,36	Re 1,90	Os 2,20	Ir 2,20	Pt 2,28
	Au 2,54	Hg 2,0	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20	Rn		
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,10							

6*	Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,1	Pm 1,1	Sm 1,2	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tm 1,3	Yb 1,1	Lu 1,3
7**	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,4	Np 1,4	Pu 1,3	Am 1,1	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,3



Построение точки с координатами 2,44 – 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_e/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:

$$(n_e + n_{\text{ХХ}} - n_{\text{ММ}})/l = 8$$

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

$n_{\text{ХХ}}$ - число электронов, участвующих в связях анион - анион,

$n_{\text{ММ}}$ - число электронов, образующих связи катион - катион или остающихся на неподеленных L -парах.



Например:

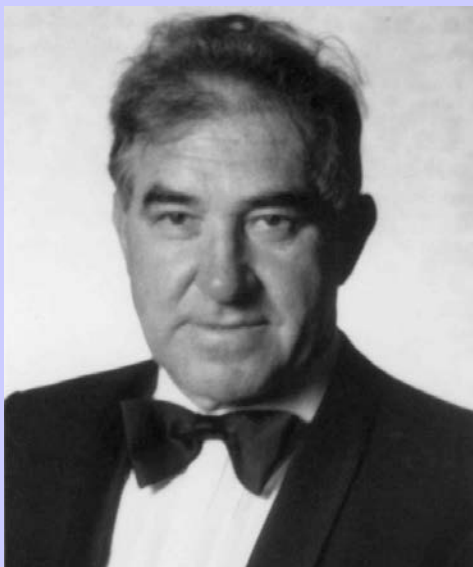
1) В **галените PbS** из четырех валентных электронов Рb два остаются в качестве неподеленной пары.

Значит, $n_e = 6 + 4 = 10$, $n_{\text{ХХ}} = 0$, $n_{\text{ММ}} = 2$, $l = 1$,
и правило выполняется.

2) Для кристалла In_2Te_3 $n_e = 24$, $n_{\text{ХХ}} = n_{\text{ММ}} = 0$,
 $l = 3$,

и правило Пирсона также действует.

Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1928-2006)



- Эрвин Парте, почетный профессор Женевского университета и почетный профессор структурной химии Венского университета.
- В последний месяц Второй мировой войны весь класс Парте был призван защищать Вену от наступающей Советской Армии. В отличие от некоторых своих одноклассников, он пережил конфликт...
- Парте был очень активным и ценным членом Рабочей группы МСК по номенклатуре фазовых переходов.
- Парте работал в подкомитете по номенклатуре типов неорганических структур Комиссии IUCr по кристаллографической номенклатуре.



Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1928-2006)



- В честь Парте был назван минерал *партеит* – сложный алюмосиликат Ca: $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, относящийся к группе цеолитов.

Структура моноклинная, пространственная группа $C2/c$.
 $a = 21.5550\text{\AA} \mid b = 8.7610\text{\AA} \mid c = 9.3040\text{\AA} \mid \beta = 91.55^\circ$

Партеит (PARTHEITE), [1]

Атомные позиции

$\pm$ n/p	x/a	y/b	z/c	B(j)	Заселенность
1	0.0673	0.1832	0.2896	0.0000	Si
2	0.2398	0.0077	0.4621	0.0000	Si
3	0.1161	0.0844	0.6006	0.0000	Al
4	0.1999	0.3162	0.2858	0.0000	Al
5	0.3559	0.1991	0.0444	0.0000	Ca
6	0.0695	0.0181	0.2162	0.0000	O
7	0.0725	0.1719	0.4626	0.0000	O
8	0.1222	0.2883	0.2295	0.0000	O
9	0.1722	0.0363	0.0250	0.0000	O
10	0.2081	0.4669	0.4096	0.0000	O
11	0.2345	0.1550	0.3605	0.0000	O
12	0.2340	0.3599	0.1221	0.0000	O
13	0.0000	0.2632	0.2500	0.0000	O
14	0.3523	0.2673	0.2918	0.0000	OH
15	0.0712	0.5050	0.0159	0.0000	H ₂ O
16	0.4541	0.3070	0.0800	0.0000	H ₂ O

IMA1978-026

Sarp H, Deferne J, Bizouard H, Liebach B W (1979) La parthéite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, un nouveau silicate naturel d'aluminium et de calcium, Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 59, 5-13

Parthéite was discovered by H. Sarp in rodingitic dykes from an ophiolitic zone in the Taurus Mountains, Southwest Turkey (Sarp et al., 1979). The mineral was originally described as a hydrated silicate of composition $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $Z=8$. In this paper we report its crystal structure and revised chemical composition. It will be shown that *parthéite* has a zeolite-like structure which contains both water *and* hydroxyl groups. As a consequence its oxygen tetrahedra framework is interrupted, and its correct formula is $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $Z=4$. A preliminary report on its structure has been given previously (Engel and Yvon, 1983).

Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1928-2006)

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.

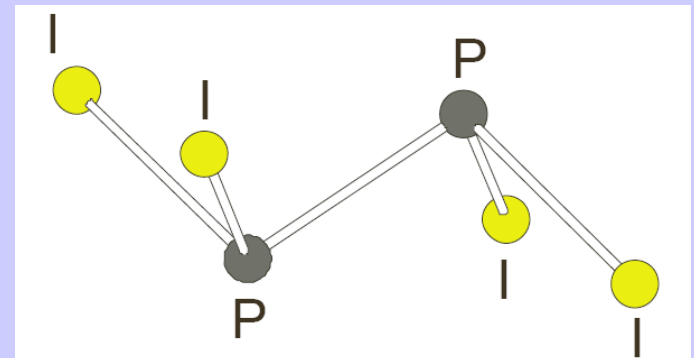
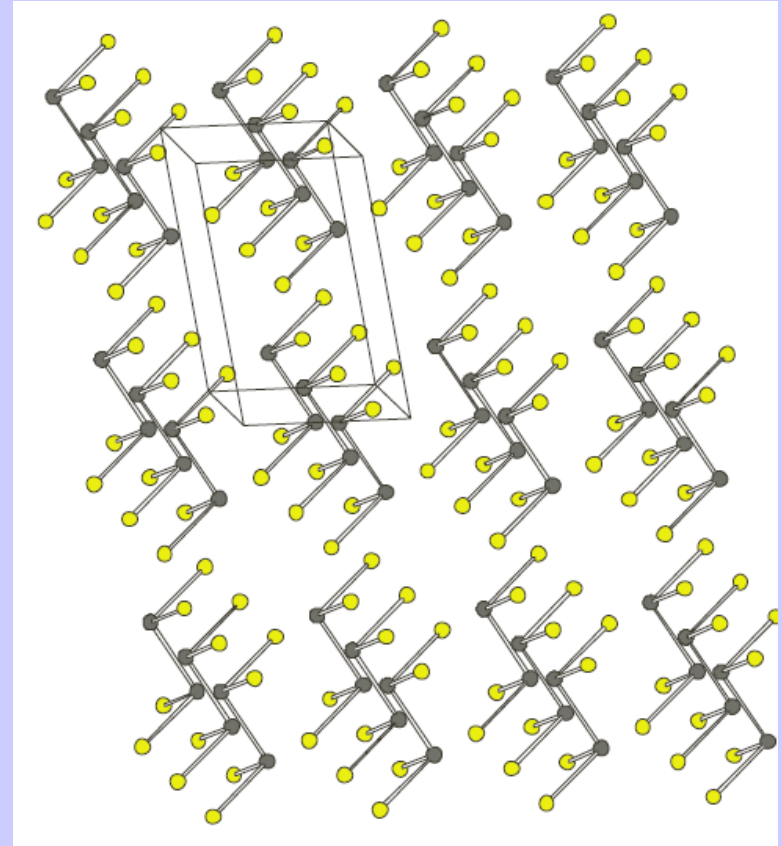
$ZnIn_2S_4$ ($n_e/m = 4,57$) имеет дефектную структуру типа **халькопирита** $CuFeS_2(Cu_2Fe_2S_4)$, в которой остается вакантной одна из четырех тетраэдрических катионных позиций.

1-ое Правило Парте

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

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

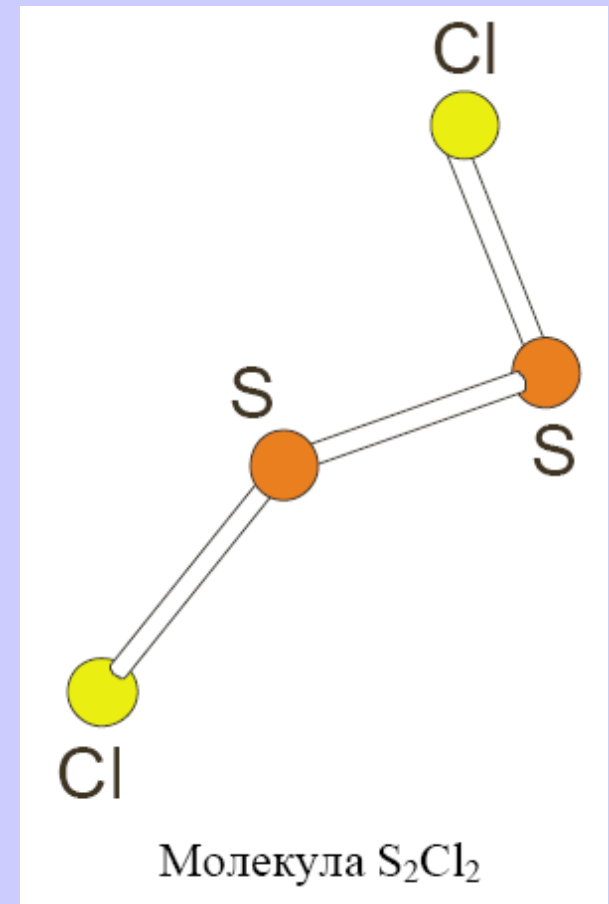
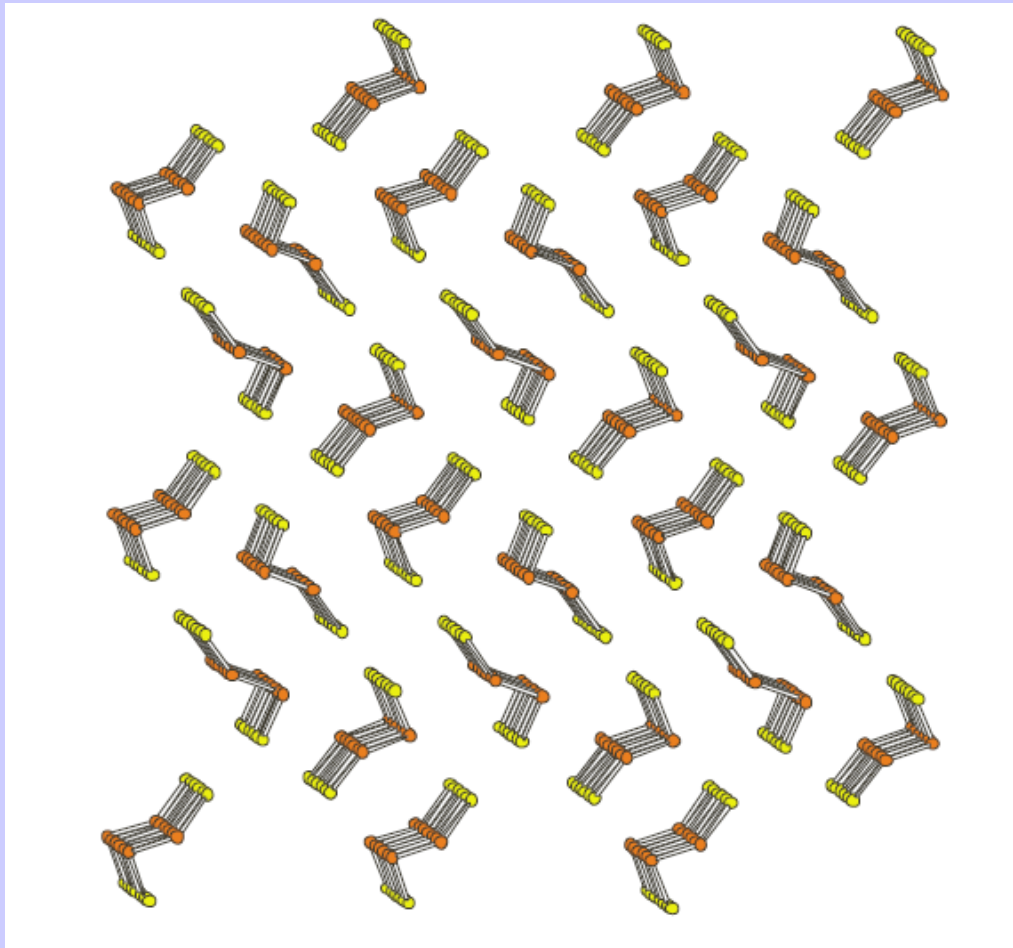
Например, структура **PI₂** ($n_e / m = 6,33$) образована молекулами P₂I₄,



Молекула P₂I₄

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

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



- **Второе правило Парте** записывается следующим образом

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

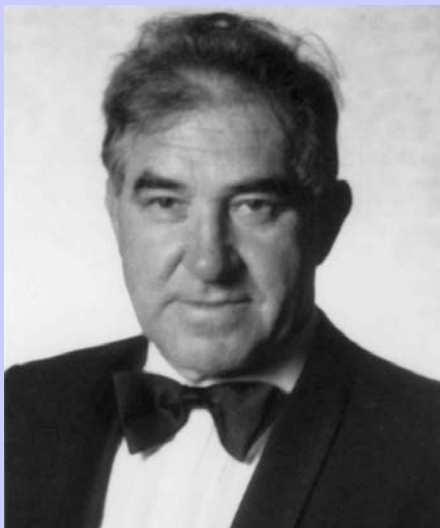
k - число катионов, l - число анионов, b_{MM} и b_{XX} - числа связей катион - катион (и неподеленных электронных пар катионов) и анион - анион.

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.

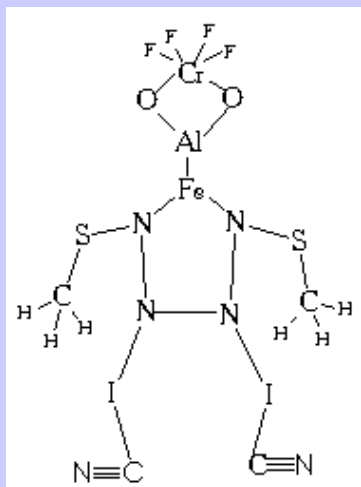
Нормальные валентные соединения



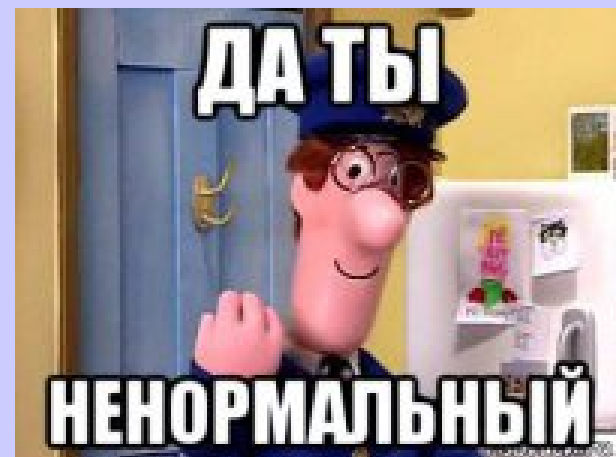
18 возможных составов бинарных нормальных валентных соединений

	Анионы X				
Катионы A	Группа	4	5	6	7
	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



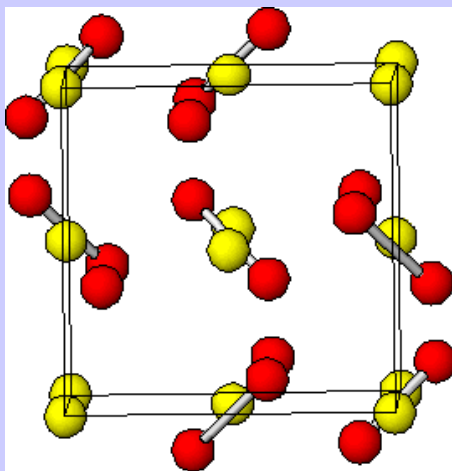
«Ненормальные» валентные соединения



Обобщенные валентные
соединения:
полианионные
И
поликатионные

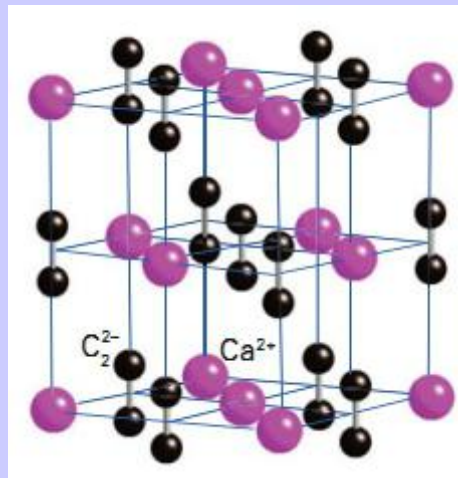
Если $n_e/l < 8$, т. е. электронов недостаточно,
то появляется возможность анион -
анионных взаимодействий.

Например, **ауростибит AuSb_2** ($n_e/l = 5,5$)
имеет структуру типа пирита с
«молекулярной» гантелью Sb_2 .



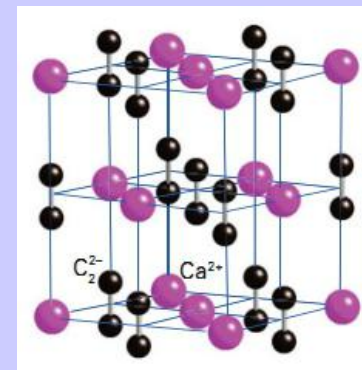
Если $n_e/l < 8$, т. е. электронов недостаточно,
то появляется возможность анион -
анионных взаимодействий.

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



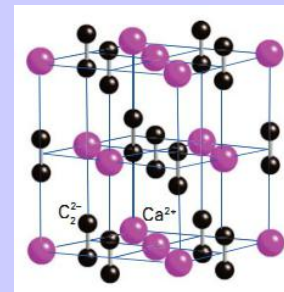
Карбид кальция CaC_2

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

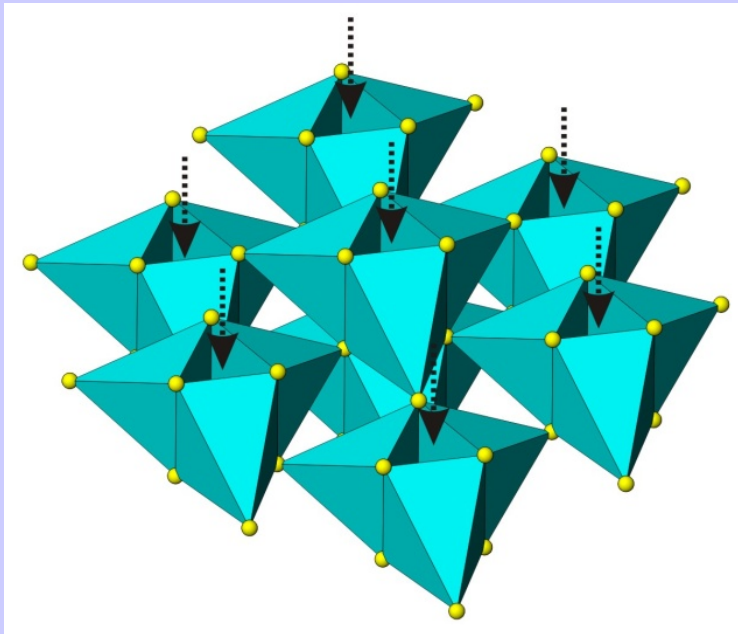


Защитить интересы Норвегии в английском суде было поручено В. М. Гольдшмидту, которому предстояло доказать, что карбид кальция не следует относить к органическим соединениям.

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 $n_e/l > 8$, возникает общий «избыток» электронов для завершения по донорно - акцепторному механизму анионной оболочки и возможно образование катион - катионных связей.
- Миллерит NiS $n_e/l = 16$ (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.

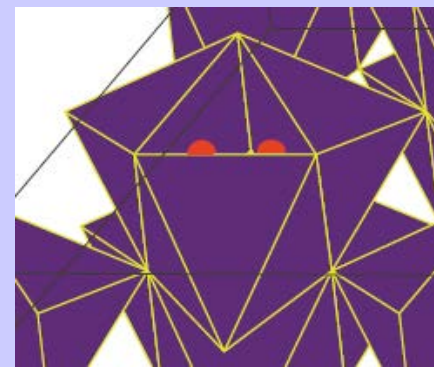
- Этот пример показывает, что в существенно ковалентных соединениях переходных металлов с незаполненными d -оболочками электронная конфигурация металла (катиона) должна служить не менее важным критерием выбора устойчивой взаимной координации атомов, чем условие завершения электронной оболочки аниона.
- 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.

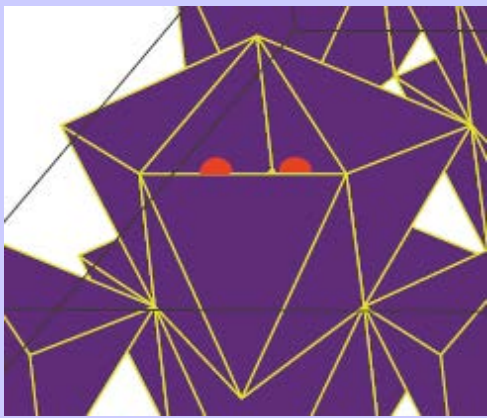
Так, в миллерите образование Ni-Ni связей обязано стремлению атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. КЧ Ni и S равны 5.

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

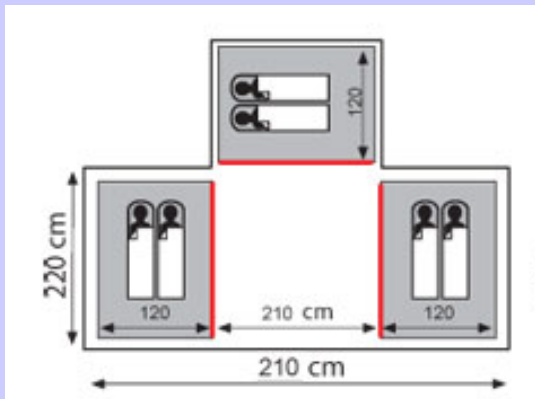
Во внешней оболочке последнего остается 8 электронов, и необходимо еще 10 для устойчивой 18-электронной конфигурации. Однако S^{2-} , окруженный пятью Ni^{2+} , способен дать только четыре донорные электронные пары.

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

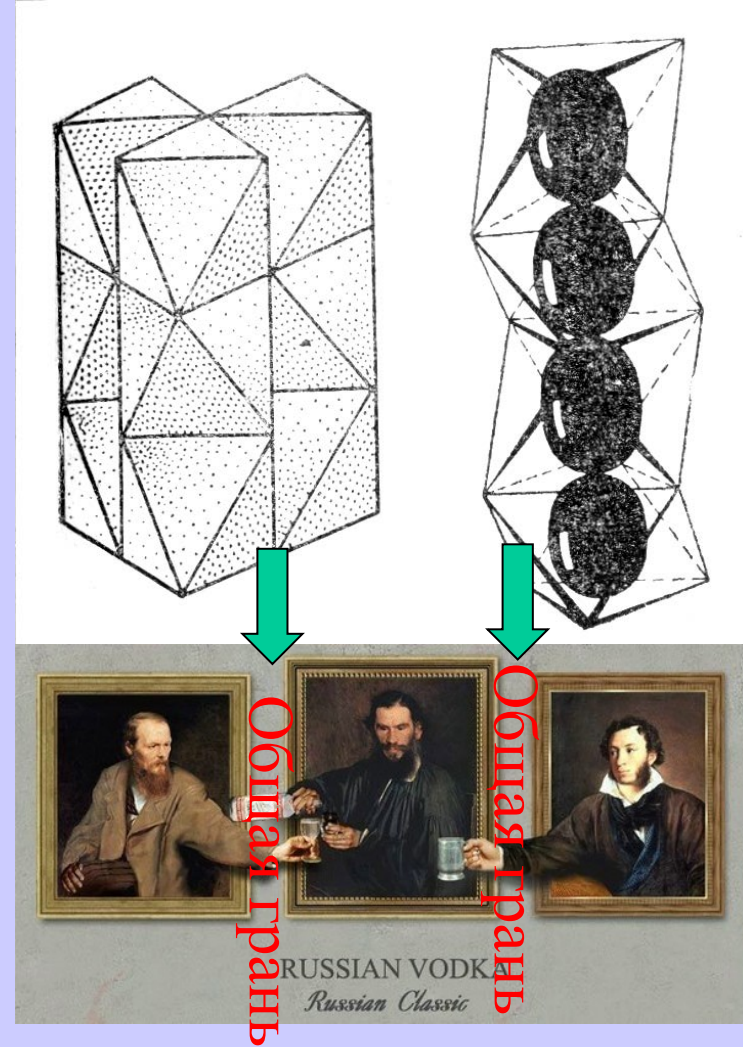




Кластеры Ni_3
втроем веселее!



- Типична кластеризация атомов Fe в **пирротине** $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$, 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!**).



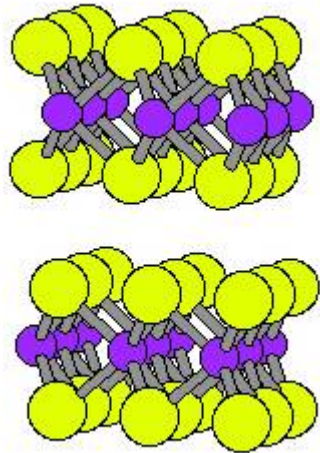
- Другое «число» Белова - **13**. Оно отвечает относительной устойчивости (по правилу Гунда) наполовину занятой d^5 -оболочки, характерной для переходных элементов из середины соответствующих групп - Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Re^{2+} .

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.

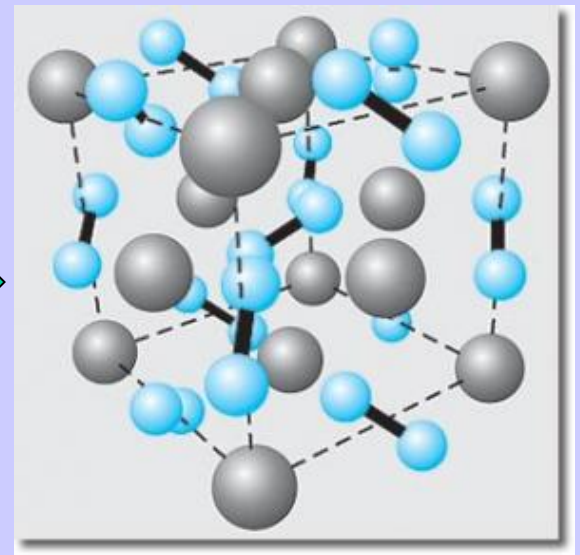
$R_M > 1,35 \text{ \AA}$



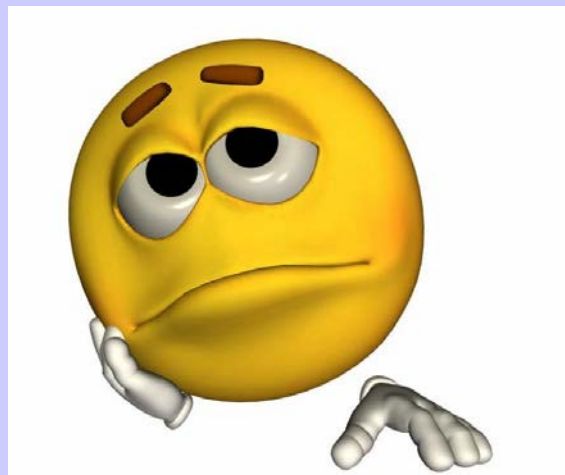
MoS₂



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



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	Название минералов ISCD 2023 (англ.)
				http://mincryst.iem.ac.ru/ru/s/	
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),

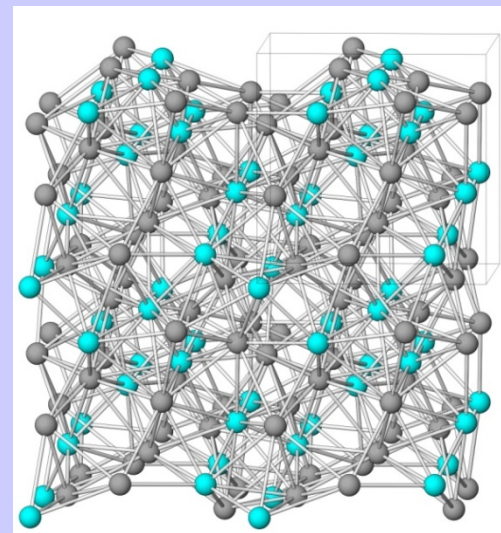
$21/13$ (γ -фазы),

$7/4=21/12$ (ε -фазы),

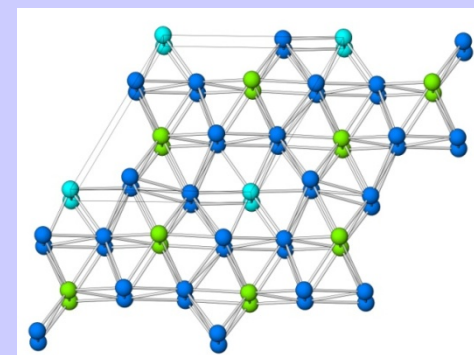
что, как правило, и определяет кристаллизацию в том или ином СТ. В фазах Юм–Розери расположение атомов по позициям чаще всего неупорядоченное.

β -фазы кристаллизуются в ОЦК структуре

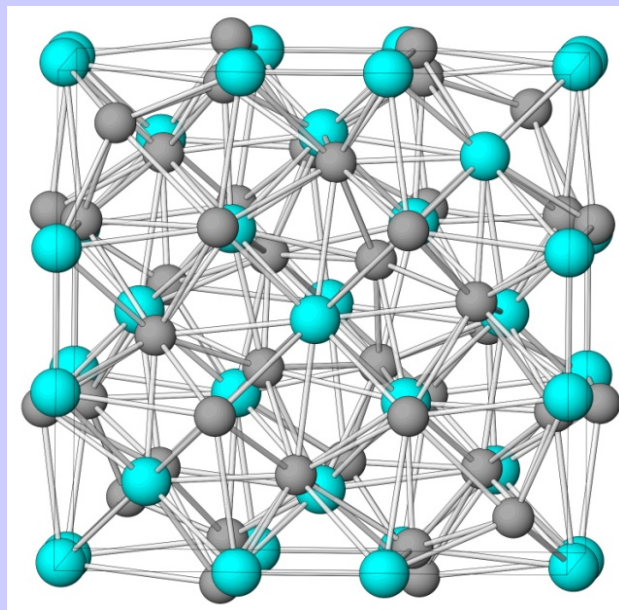
μ -фазы кристаллизуются в СТ β -Mn (кубическая сингония, пр. гр. $P4_132$). В этом СТ существуют две атомные позиции с кратностью 8 и 12, выделенные на рис. разным цветом (всего 20 атомов на ячейку). Каждая позиция имеет 12 ближайших соседей в диапазоне расстояний (в случае структуры β -Mn) от 2.36 до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



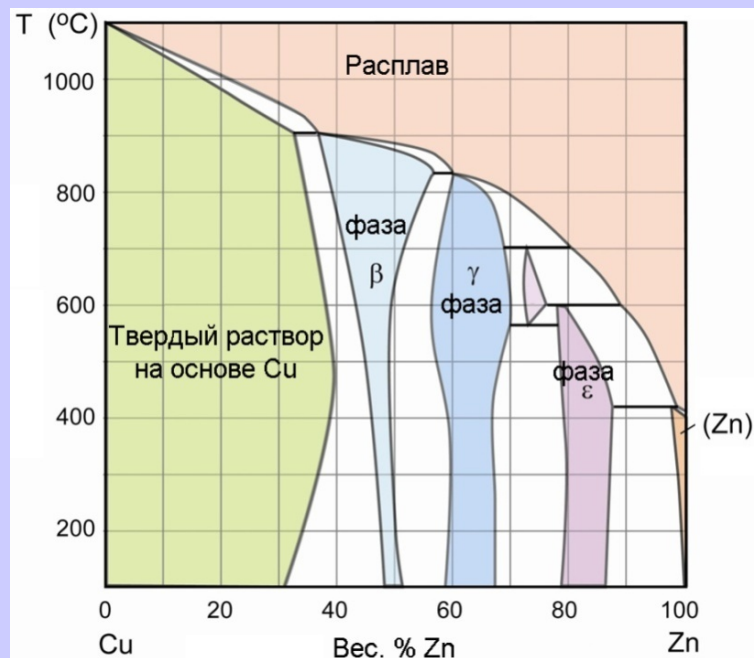
Структура ε -фаз отличается гексагональной симметрией, эти фазы часто кристаллизуются в пр. гр. $P6_3/mmc$, характерной для ГПУ.

Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формуле	VEC	Фаза (СТ)
CuBe	1+2=3	2	3/2	β -фаза (ОЦК)
CuZn	1+2=3	2	3/2	
Cu ₃ Al	3+3=6	4	3/2	
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

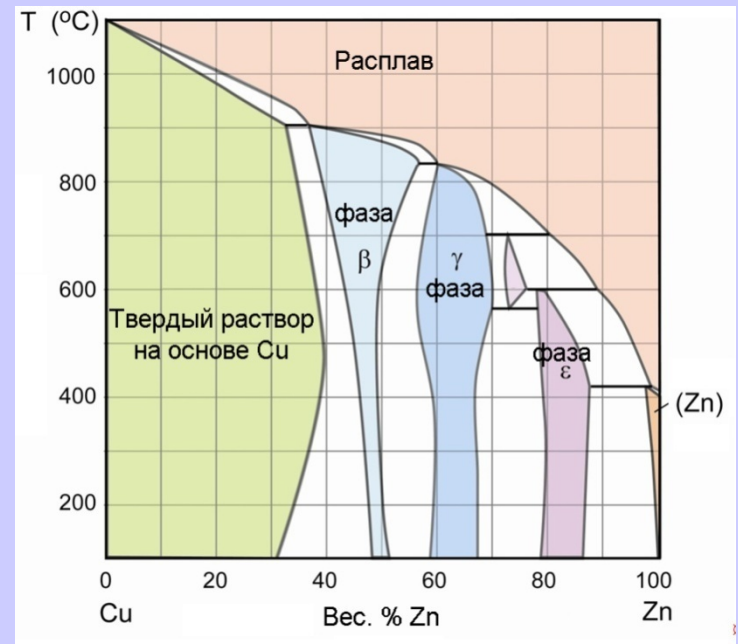


Во-вторых, в ряде случаев при приблизительно одинаковой электронной концентрации при различных температурах встречаются различные структуры.

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-х 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.

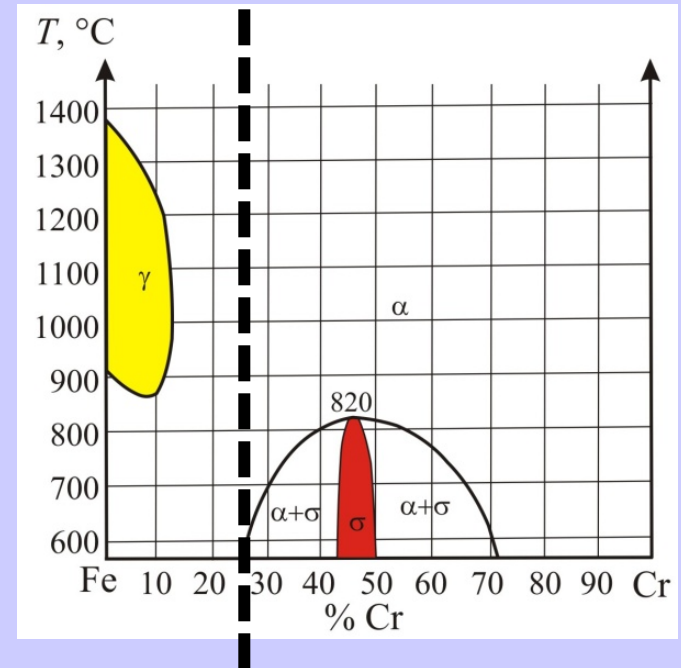
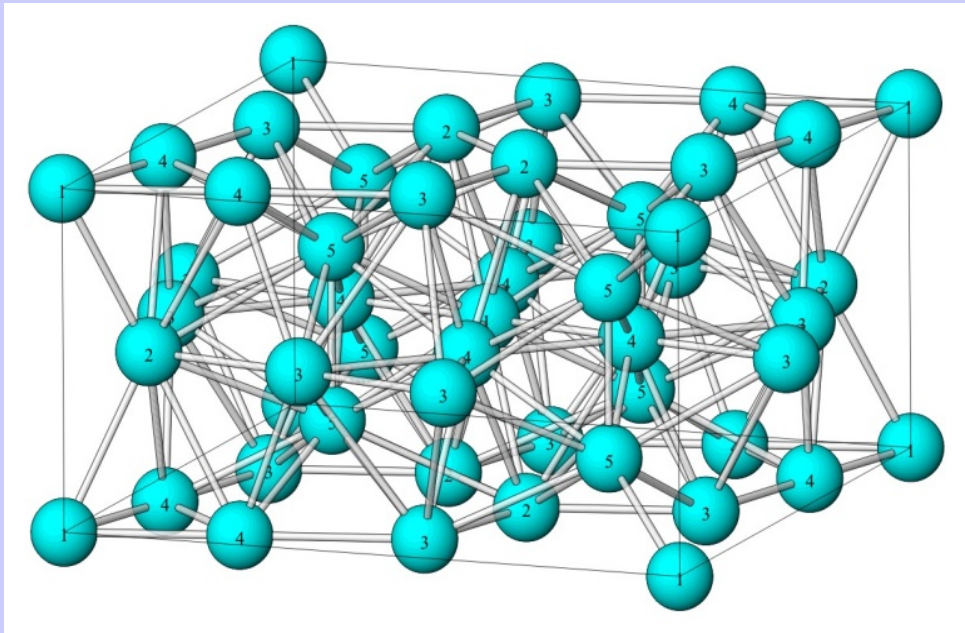
Как было отмечено *Юм-Розери*, стремление таких элементов, например, никеля, образовать заполненную группу из 18 электронов так велико, что в сплавах его электроны переходят на третий квантовый уровень (со сменой электронной конфигурации 2-8-16-2 на 2-8-18-0).

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.





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

σ -фазы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (группа $P4_2/mnm$). Элементарная ячейка содержит 5 неэквивалентных атомных позиций (всего 30 атомов)

К *фазам Лавеса*

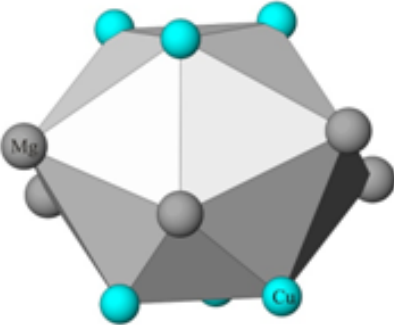
относят семейство плотноупакованных интерметаллических фаз, состав которых можно описать формулой AB_2 . Эти фазы образуются при значительном различии атомных радиусов атомов А и В, при этом атомы могут относиться как к простым, так и к переходным металлам.

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.

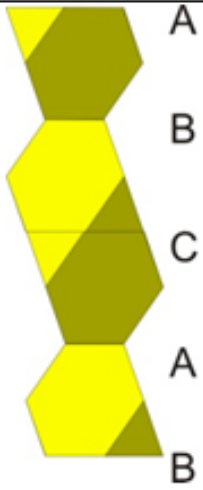
Расположение атомов в этих плотных и компактных структурах чаще всего упорядоченное и характеризуется высокими координационными числами от 12 до 16. Большинство фаз Лавеса относятся к трем СТ: MgCu_2 , MgZn_2 и MgNi_2

Характеристика СТ фаз Лавеса

СТ <u>MgCu₂</u>	<u>MgCu₂</u>	<u>MgZn₂</u>	<u>MgNi₂</u>
Пр.гр.	$Fd\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Координация Mg	 КЧ Mg=16; КМ – [Mg₄M2₁₂]		
Координация M2	 КЧ M2=12; КМ – [Mg₆M2₆]		

Характеристика СТ фаз Лавеса

СТ <u> </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>

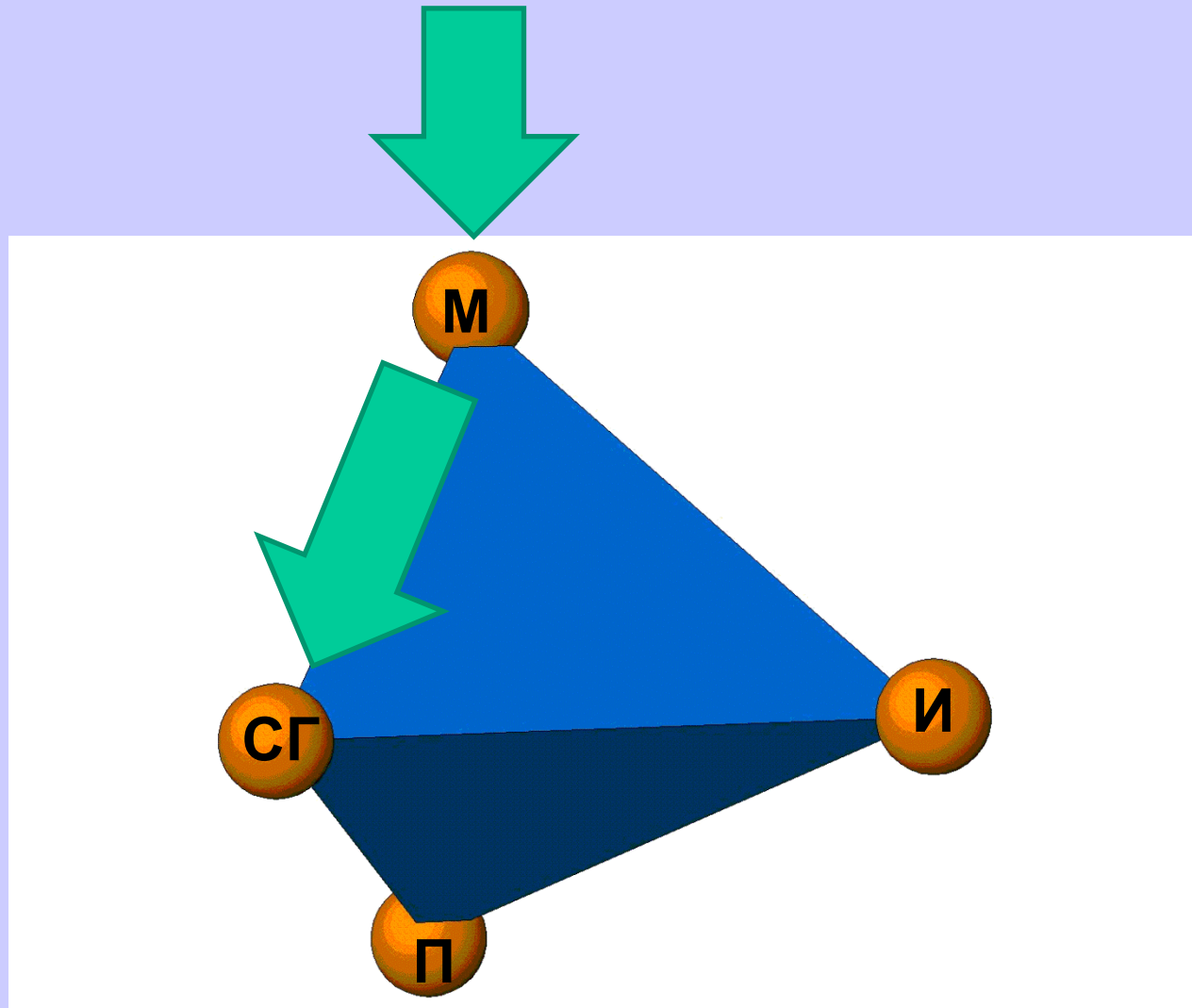
Схема чередования <u>лавесовских</u> полиэдров		A
		B
		C
		A
		B

		A
		B
		A
		B
		A

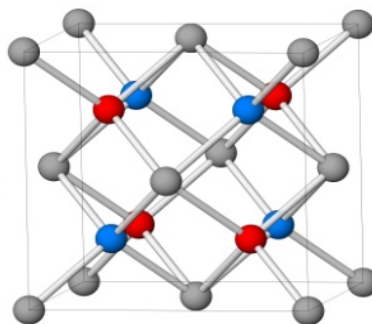
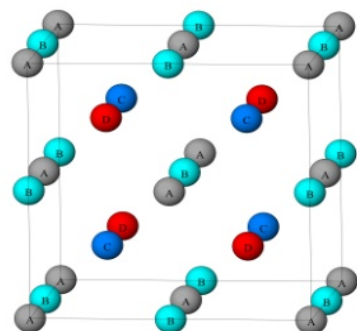
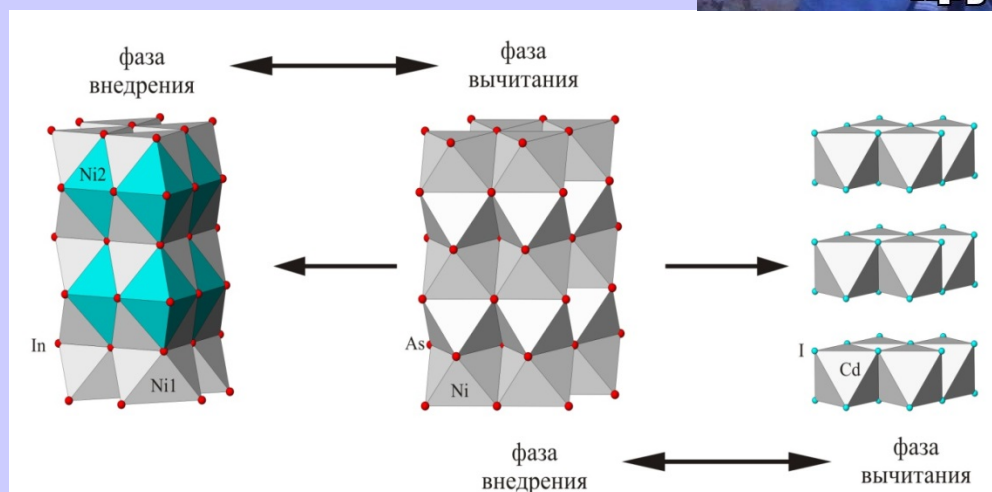
		A
		B
		A
		C
		A

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	$\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}$
CaAl_2	NbCr_2	CaCd_2	SrMg_2	$\text{Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$
CeAl_2	PbAu_2	CaMg_2	TaCo_2	$\text{Ta}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$
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	$\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$
KBi_2	UAl_2	KNa_2	ZrMn_2	$\text{W}_{1-x}\text{Be}_{2+x}$
LaAl_2	ZrW_2	MnBe_2	ZrV_2	$\text{Mg}(\text{Zn},\text{Cu})_2$

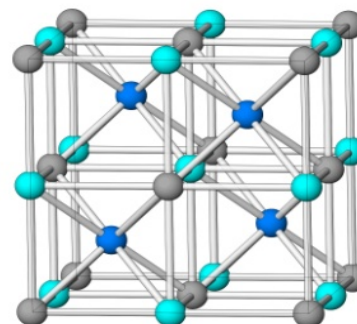
Фазы Цинтля – рассмотрим в Структурной Гомологии



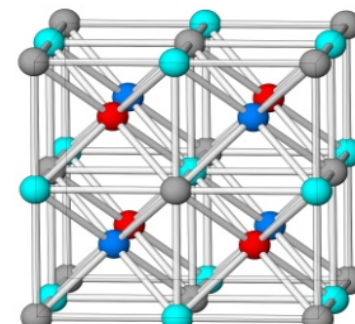
Структурная Гомология – это круто!



3/4
A, C, D



3/4
A, B, C



4/4
A, B, C, D