

## СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: СЛУЧАЙНОСТЬ ИЛИ ОСОЗНАННЫЙ ВЫБОР ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ?

Еремин Н.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, [neremin@geol.msu.ru](mailto:neremin@geol.msu.ru)

Понятие структурного типа остается даже в наши дни спорным и неопределенным в кристаллохимии. Этот термин неоднократно обсуждался на заседаниях многих комитетов Международного союза кристаллографов и, в конце концов, многолетняя дискуссия привела к созыву Номенклатурной комиссии Международного Союза кристаллографии [Lima-de-Faria et al., 1990]. Авторы рекомендаций этой комиссии предложили рассмотреть три степени структурного подобия: структуры изоточечные (*isopointal*), изотипные (*isotypic*) и гомеотипные (*homeotypic*). Дальнейшие исследования этого вопроса, например, [Урусов, 2009] показали необходимость дополнительного введения термина «родственности» структурных типов (рис. 1). Таким образом, некоторые степени структурного подобия не требуют полного геометрического равенства, и понятие структурного типа в наши дни не связано с жестким условием сохранения одной и той же пространственной группы симметрии, а оперирует более «мягким» условием близкого кристаллографического и кристаллохимического подобия с сохранением общей структурной

топологии. Этот факт необходимо учитывать при анализе многочисленных статистических обобщений распространенности различных структурных типов.

Так, рассматривая наиболее распространенные типы бинарных соединений с простейшей стехиометрией  $A_X$ , можно, с одной стороны, однозначно установить в ряде случаев принадлежность к определенному типу (например, для наиболее распространенных беспараметрических структур  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) и  $B2$  ( $\text{CsCl}$ )). С другой стороны, для структур, содержащих варьируемые структурные параметры, требуется индивидуальный анализ конкретного соединения на предмет его принадлежности к тому или иному типу. Считается, что третьим по распространенности структурным типом является  $B3$  (кубический  $\text{ZnS}$ ) и его псевдосимметричные производные, а за четвертый ранг по распространенности конкурируют типы  $B8$  ( $\text{NiAs}$ ) и  $B4$  – гексагональный  $\text{ZnS}$ . Возникает вопрос – чем же руководствуется конкретное химическое соединение при выборе того или иного структурного типа для заданного стехиометрического соотношения?

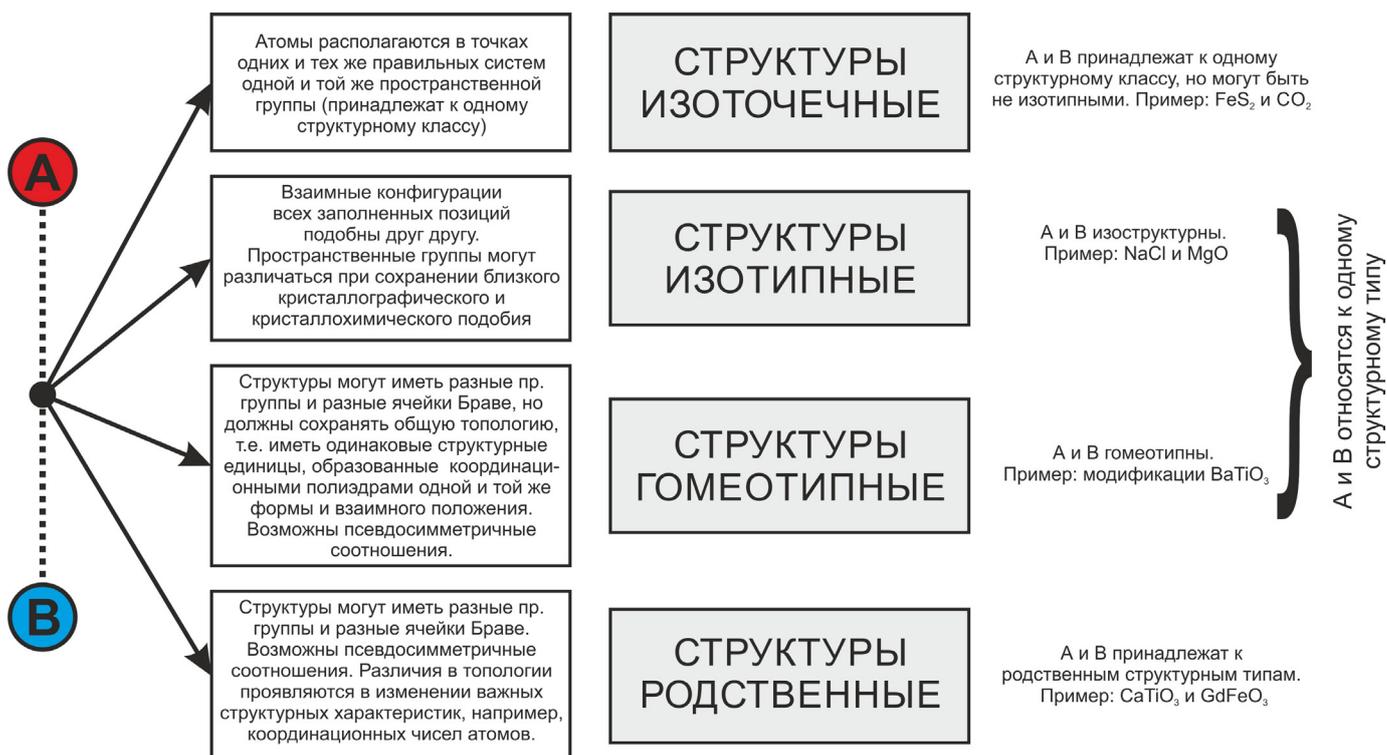


Рис. 1. Различные степени подобия между структурами «А» и «В», согласно [Lima-de-Faria et al., 1990] и [Урусов, 2009]

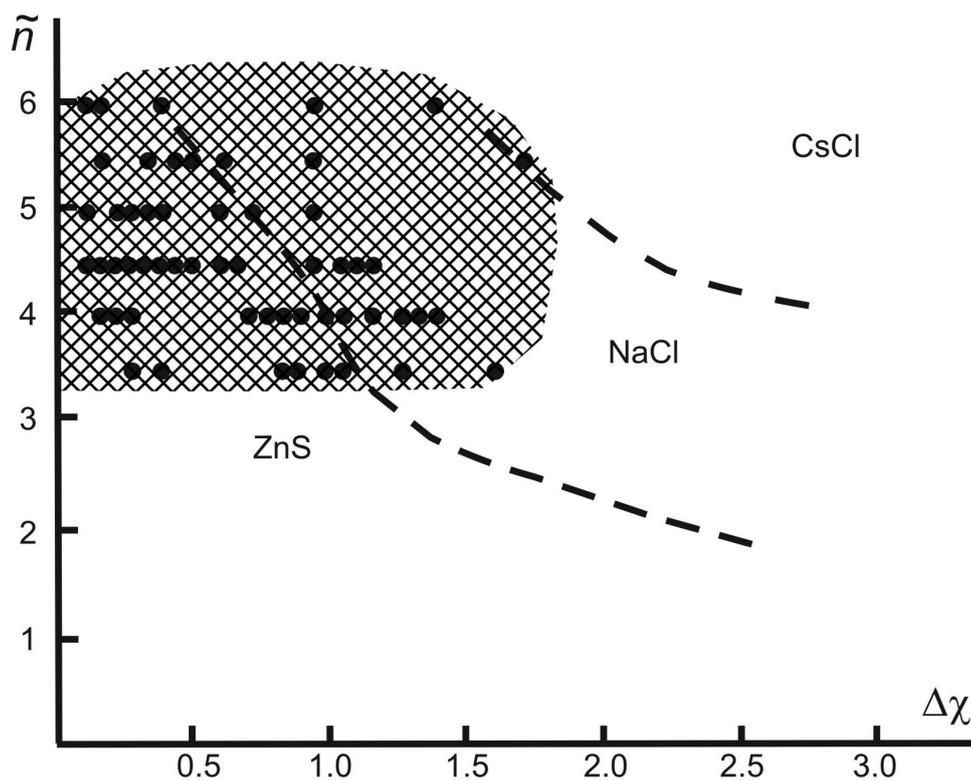


Рис. 2. Диаграмма Музера–Пирсона для соединений MX согласно [Mooser and Pearson, 1959; Еремин и др., 2020]. Заштрихованной областью на диаграмме выделено положение соединений структурного типа NiAs

Можно вспомнить, что после открытия Гротом явления морфотропии кристаллохимия обогатилась огромным числом правил и законов, определяющими условия стабильного существования кристаллической структуры в том или ином структурном типе и способными предсказать характер изменения кристаллической структуры при заданном изменении химического состава. Так, в 1928 г. Полинг вывел пять правил, которым должны подчиняться стабильные структуры кристаллов с преимущественно ионным характером химического связывания, главными отличительными чертами которого являются ненаправленность в пространстве и ненасыщаемость. Большинство этих правил (первое, третье и четвертое) имеют непосредственное отношение к электростатической природе взаимодействия разноименных и одноименных зарядов в кристаллической решетке. Второе правило отражает стремление устойчивой кристаллической структуры к балансу валентных усилий в локальной области кристаллического пространства, а пятое правило отражает общую тенденцию к упрощению кристаллических построений.

Причинами, осложняющими простое применение электростатических правил Полинга являются зависимость радиусов ионов от многих факторов (например, спинового состояния и валентности), несферичность самих ионов, наличие постоянных

диполей и склонность анионов к поляризуемости. Правила Полинга, основанные на размерных и зарядовых характеристиках, также перестают корректно работать при повышении степени ковалентности или металличности химической связи. Особняком стоит лишь второе правило, которое с успехом применяется при анализе кристаллов с различными типами химического связывания.

Для ковалентных и существенно-ковалентных кристаллов условия устойчивости структурных типов определяет другая группа кристаллохимических правил. Ведущим фактором выбора структурного типа для таких кристаллов становится степень ковалентности химической связи, определяющая как координационные числа, так и тип координационного полиэдра.

В качестве меры ковалентности химической связи можно использовать, например, среднее главное квантовое число  $\tilde{n}$  наружных электронных оболочек и разность электроотрицательностей атомов-партнеров  $\Delta\chi$ . В 1959 году Музер и Пирсон выделили области стабильности многих СТ для двойных соединений именно в этих координатах [Mooser and Pearson, 1959]. На такой сортировочной диаграмме для AX соединений важнейшие структурные типы занимают свои четко различимые поля стабильности. Правее и выше (большие  $\tilde{n}$  и  $\Delta\chi$ ) находится область стабильности CsCl - структур с относительно боль-

шими КЧ (8:8) и большой ионностью связи, левее и ниже других (малые  $\bar{n}$  и  $\Delta\chi$ ) - области стабильности тетраэдрических структур с малыми КЧ (4:4) и высокой долей ковалентности связи. Широко известный структурный тип NaCl (КЧ=6:6) занимает промежуточное положение.

Заметим, что на оригинальной диаграмме работы [Mooser and Pearson, 1959] не приведен сектор стабильности СТ NiAs, который, на первый взгляд, должен располагаться в области малых  $\Delta\chi$  и относительно больших  $\bar{n}$ . Более того, отмечено, что многие переходные металлы в разнообразных соединениях типа AX склонны кристаллизоваться именно в этом СТ, что определяется не только вышеперечисленными факторами, но и итак называемой концентрацией валентных электронов, определяемое, согласно [Parthé, 1973], отношением числа валентных электронов к общему числу атомов в формуле. При «избытке» валентных электронов возможно образование катион-катионных связей, что предписывает полиэдрам соединяться гранями для эффективного обеспечения металл-металл взаимодействия. Как видно из рис. 2, поле устойчивости структурного типа B8 на диаграмме Музера–Пирсона хотя и тяготеет к большим значениям  $\bar{n}$  и малым величинам  $\Delta\chi$ , тем не менее, пересекается как с полем «тетраэдрических» структур типа сфалерита–вюрцита, так и с полем

«октаэдрических» структур типа NaCl и даже CsCl. Такое поведение обеспечивается разнообразием возможных поликатионных взаимодействий среди его конкретных структурных представителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Артамонова А.А., Гостищева Н.Д. и др. О кристаллохимической «гибкости» структурного типа NiAs // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 190-196.
2. Урусов В.С. Структурный тип и родственные ему понятия кристаллохимии // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 795-804.
3. Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F. et al. Nomenclature of inorganic structure types. Report of the International Union of crystallography commission on crystallographic nomenclature subcommittee on the nomenclature of inorganic structure types // Acta Cryst. A. 1990. V. 46. P. 1-11.
4. Mooser E., Pearson W.B. On the crystal chemistry of normal valence compounds // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 1015.
5. Parthé E. Valence-electron concentration rules and diagrams for diamagnetic, non-metallic ionic-covalent compounds with tetrahedrally coordinated anions // Acta Cryst. B. 1973. V. 29. P. 2808-2813.