

С.С.Бацанов

Структурная химия

Факты и зависимости

Москва 2000

## Глава 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Изложение экспериментального материала в этой главе начинается с газообразных молекул, затем рассматриваются кристаллические соединения, обсуждается изменение их структуры под влиянием внешних условий и заканчивается обзором жидкого (в том числе – растворённого) состояния вещества, которое в известной степени сочетает в себе структурные особенности газов и кристаллов.

Будут рассмотрены системы атомных радиусов для металлической, ионной, ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей, их взаимная зависимость и области применения, в частности для вычисления электроотрицательностей атомов и изучения природы химической связи.

### 2.1 Неорганические молекулы и радикалы

Под молекулой в структурной химии понимается группа атомов, связанных химическими силами, и удалённая в пространстве от своих ближайших соседей. Агрегатное состояние не играет здесь существенной роли – молекулярное строение могут иметь и газообразные и конденсированные вещества. Геометрическая изолированность молекулы обусловлена равенством валентности центрального атома ( $v_M$ ) и суммы валентностей координированных вокруг него лигандов ( $v_L$ ). В случае одновалентных лигандов  $v_M$  просто равна числу лигандов.

Межатомные расстояния в молекулах в настоящее время надёжно определяются электронографическими спектроскопическими методами (см. обзоры [2.1-2.11]). Более ранние работы достаточно подробно представлены в статье Сандерсэна [2.12] и первом издании этой книги. Данные из перечисленных обзоров приведены в таблицах 2-й главы без ссылок, в остальных случаях указаны литературные источники.

В табл.2.1 выписаны длины связей в газообразных молекулах типа  $A_2$ . Половина межатомных расстояний в этих молекулах элементов 1-й и 7-й групп периодической системы соответствует нормальным ковалентным радиусам, в случае элементов 6b-подгруппы – радиусам атомов с двойными связями, а элементов 5b-подгруппы – с тройными связями. В остальных случаях требуется исследование валентного состояния атомов для решения вопроса о кратности их связи в конкретных молекулах. Наконец, половина длин связей в молекулах инертных газов и, с некоторым приближением, в молекулах металлов 2-й группы соответствует ван-дер-ваальсовым радиусам этих элементов.

В табл.2.2 приведены длины связей в газообразных молекулах типа  $MX$ , где X – галоген или водород, в табл.2.3 – в молекулах типа  $MX_n$  и 2.4 – в молекулах  $ME$ , где E – кислород, халькоген, азот или углерод.

Как видно из таблиц, межатомные расстояния в молекулах, состоящих из элементов одинаковых подгрупп периодической системы, проявляют свойство аддитивности. Так, разность длин связей в гидридах и галогенидах Na и Li составляет в среднем  $0.33 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , для K-Na  $0.31 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , Rb-K  $0.115 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , Cs-Rb  $0.12 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , Ag-Cu  $0.21 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , хлоридов и фторидов щелочных металлов  $0.49 \pm 0.04 \text{ \AA}$ , разница длин связей в MS и MO равна  $0.43 \pm 0.05 \text{ \AA}$ . Если сравнивать молекулы с металлами из различных подгрупп, например NaH и CuH, NaF и

CuF, то аддитивность при вариации анионов не соблюдается: различие в длинах связи составляет соответственно 0.494 и 0.181 Å, тогда как для молекул CuCl и CuF, AgCl и AgF разница в межатомных расстояниях очень близка: она соответственно равняется 0.306 и 0.298 Å.

Таблица 2.1 Длины связей (Å) в молекулах типа A<sub>2</sub>

A	d(A-A)	A	d(A-A)	A	d(A-A)
Li	2.673 <sup>a</sup>	C	1.242	O	1.208
Na	3.079	Si	2.246	S	1.889
K	3.924	Sn	2.746 <sup>i</sup>	Se	2.166
Rb	4.170	Pb	2.927 <sup>i</sup>	Te	2.557
Cs	4.648	Ti	1.942 <sup>j</sup>	H	0.7414
Cu	2.220 <sup>b</sup>	Zr	2.241 <sup>k</sup>	F	1.412
Ag	2.530 <sup>c</sup>	N	1.098	Cl	1.988
Au	2.472 <sup>b</sup>	P	1.893	Br	2.281
Be	2.45 <sup>d</sup>	As	2.103	I	2.666
Mg	3.890	Sb	2.342	Fe	2.02
Ca	4.277	Bi	2.660	Ni	2.155 <sup>b</sup>
Sr	4.446 <sup>c</sup>	V	1.766 <sup>l</sup>	Pt	2.208 <sup>l</sup>
Zn	4.19 <sup>f</sup>	Nb	2.078 <sup>m</sup>	He	2.967
Cd	4.07 <sup>f</sup>	Cr	1.679 <sup>n</sup>	Ne	3.087
Hg	3.66 <sup>fg</sup>	Mo	1.938 <sup>n</sup>	Ar	3.759
Al	2.701 <sup>h</sup>			Kr	4.012
				Xe	4.362 <sup>o</sup>

a) [2.13], b) [2.14], c) [2.15], d) [2.16], e) [2.17], f) [2.18], g) [2.19], h) [2.20], i) [2.21], j) [2.22], k) [2.23], l) [2.24], m) [2.25], n) [2.26], o) [2.27]

Таблица 2.2 Длины связей (Å) в гидридах и галогенидах типа AX

A	H	F	Cl	Br	I
H	0.741	0.917	1.275	1.414	1.609
Li	1.594	1.564	2.021	2.170	2.392
Na	1.887	1.926 <sup>a</sup>	2.360	2.504	2.739
K	2.240	2.171 <sup>b</sup>	2.668	2.825	3.050
Rb	2.367	2.269	2.785	2.944	3.170
Cs	2.494	2.345	2.907	3.068	3.315
Cu	1.463 <sup>α</sup>	1.745	2.051	2.173	2.338
Ag	1.618 <sup>α</sup>	1.983	2.281	2.393	2.545
Au	1.524 <sup>α</sup>		2.199		
Be	1.343	1.361	1.797		
Mg	1.730	1.750	2.199		
Ca	2.00	1.952 <sup>a</sup>	2.439		
Sr	2.15	2.074 <sup>a</sup>			

	Ba	Zn	Cd	Hg						
	2.23	1.594	1.762	1.740						
										2.159 <sup>a</sup>
A	H	F	Cl	Br	I					
B	1.232	1.263	1.715							
Al	1.648	1.654	2.130	2.295	2.537					
Ga	1.662 <sup>c</sup>	1.774	2.202	2.352	2.575					
In	1.837 <sup>c</sup>	1.985	2.401	2.543	2.754					
Tl	1.873 <sup>d</sup>	2.084	2.485	2.618	2.814					
Sc		1.790 <sup>e</sup>	2.230 <sup>e</sup>	2.381 <sup>e</sup>	2.608 <sup>f</sup>					
Y			2.385 <sup>g</sup>		2.764 <sup>g</sup>					
C	1.120 <sup>h</sup>	1.272	1.651							
Si	1.520 <sup>h</sup>	1.601								
Ge	1.587 <sup>h</sup>	1.750 <sup>i</sup>								
Sn	1.769 <sup>h</sup>	1.944 <sup>c</sup>								
Pb	1.95 <sup>c</sup>	2.08 <sup>c</sup>								
Ti			2.265 <sup>j</sup>							
Zr			2.366 <sup>k</sup>							
Hf	1.8311									
N	1.038	1.317 <sup>m</sup>	1.611 <sup>m</sup>	1.778 <sup>n</sup>	1.965 <sup>o</sup>					
P	1.433	1.589 <sup>p</sup>			2.47					
As	1.523 <sup>q</sup>	1.740 <sup>p</sup>			2.53					
Sb	1.702 <sup>r</sup>	1.920 <sup>p</sup>								
Bi	1.809 <sup>c</sup>	2.034 <sup>p</sup>	2.472	2.610	2.800					
O	0.970 <sup>s</sup>	1.358								
S	1.341 <sup>s</sup>	1.601								
Se	1.464 <sup>s</sup>	1.742								
Te	1.656 <sup>s</sup>	1.905 <sup>t</sup>	2.321 <sup>t</sup>							
Cr	1.690 <sup>u</sup>	1.788 <sup>v</sup>	2.206 <sup>v</sup>							
Mn	1.72	1.843 <sup>w</sup>								
Re	1.82 <sup>x</sup>	1.843 <sup>y</sup>								
F	0.917	1.412	1.628	1.759	1.910					
Cl	1.275	1.628	1.988	2.136	2.321					
Br	1.414	1.759	2.136	2.281	2.469					
I	1.609	1.910	2.321	2.469	2.666					
Fe	1.787 <sup>a</sup>	1.780 <sup>a</sup>	2.176 <sup>a</sup>							
Co	1.542 <sup>z</sup>									
Ni	1.476 <sup>z</sup>									

a)[2.28], b)[2.29], c)[2.30], d)[2.31], e)[2.32], f)[2.33], g)[2.34], h)[2.35], i)[2.36], j)[2.37], k)[2.38], l)[2.39], m)[2.40], n)[2.41], o)[2.42], p)[2.43], q)[2.44], r)[2.45], s)[2.46], t)[2.47], u)[2.48], v)[2.49], w)[2.50], x)[2.51], y)[2.52], z)[2.53], α)[2.54], β)[2.55], δ)[2.56]

Таблица 2.3 Длины связей (Å) в гидридах и галогенидах типа AX<sub>n</sub>

AX <sub>n</sub>	A	H	F	Cl	Br	I
AX <sub>2</sub>	Cu		1.713 <sup>a</sup>	2.035 <sup>b</sup>	2.22	
	Be		1.373 <sup>c</sup>	1.791 <sup>d</sup>	1.91	2.10
	Mg	1.71 <sup>o</sup>	1.771	2.179 <sup>e</sup>	2.34	2.52
	Ca		2.10	2.446 <sup>f</sup>	2.616	2.830
	Sr		2.20	2.616	2.738 <sup>g</sup>	3.009
	Ba		2.32	2.768	2.99	3.150
	Zn	1.53 <sup>o</sup>	1.742	2.072	2.204	2.401
	Cd	1.67 <sup>o</sup>	1.97	2.253 <sup>h</sup>	2.394	2.55
	Hg	1.64 <sup>o</sup>	2.05	2.252	2.41	2.553
	Ti		1.73	2.30	2.46	2.66
	Zr		1.93			
	Si		1.590	2.083	2.243	
	Ge		1.732 <sup>i</sup>	2.180 <sup>i</sup>	2.329 <sup>i</sup>	2.540 <sup>i</sup>
	Sn		2.06	2.346	2.50	2.706
	Pb		2.041 <sup>j</sup>	2.444 <sup>j</sup>	2.598 <sup>j</sup>	2.807 <sup>j</sup>
	V		1.76	2.172 <sup>k</sup>	2.43	2.62
	Cr		1.795 <sup>a</sup>	2.207 <sup>k</sup>	2.39	2.58
	O	0.958	1.405	1.696 <sup>l</sup>	1.838 <sup>l</sup>	
	S	1.336 <sup>m</sup>	1.587 <sup>m</sup>	2.015 <sup>m</sup>		
	Se	1.460 <sup>m</sup>		2.157 <sup>m</sup>		
Te	1.658 <sup>m</sup>		2.329 <sup>m</sup>			
Mn			1.811 <sup>a</sup>	2.202 <sup>n</sup>	2.344 <sup>n</sup>	2.55
Fe	1.665 <sup>z</sup>		1.769 <sup>a</sup>	2.151 <sup>n</sup>	2.294 <sup>n</sup>	2.51
Co			1.754 <sup>a</sup>	2.113 <sup>n</sup>	2.241 <sup>n</sup>	2.475
Ni			1.729 <sup>a</sup>	2.076 <sup>n</sup>	2.201 <sup>n</sup>	2.44
AX <sub>3</sub>	B	1.187	1.311	1.742	1.893	2.118
	Al	1.56 <sup>x</sup>	1.633	2.052 <sup>o</sup>	2.210 <sup>o</sup>	2.449 <sup>o</sup>
	Ga		1.725	2.092	2.243	2.458
	In			2.273	2.462	2.641
	Sc			1.808 <sup>p</sup>	2.285 <sup>q</sup>	2.44
	Y			2.04	2.47	2.63
	La			2.22	2.560 <sup>t</sup>	2.75
	Ti			1.90	2.203 <sup>u</sup>	2.40
	Zr			1.93	2.30	2.39
	V			1.721 <sup>p</sup>	2.10	
	N	1.012	1.365	1.759		
	P	1.412 <sup>v</sup>	1.563 <sup>w</sup>	2.04	2.216	2.43
	As	1.511 <sup>x</sup>	1.704	2.162	2.329	2.557
Sb	1.700 <sup>y</sup>	1.876 <sup>z</sup>	2.328	2.490	2.710 <sup>a</sup>	

	Bi		1.979 <sup>z</sup>	2.423	2.63	2.791 <sup>a</sup>
	Cr		1.705 <sup>p</sup>			
	Mn		1.739 <sup>g</sup>			
	Fe		1.763 <sup>g</sup>	2.145	2.245	2.50
AX <sub>4</sub>	C	1.085 <sup>s</sup>	1.323	1.767	1.935	2.155
	Si	1.480 <sup>s</sup>	1.553	2.017	2.183	2.43
	Ge	1.527 <sup>s</sup>	1.670 <sup>i</sup>	2.108 <sup>i</sup>	2.264 <sup>i</sup>	2.507 <sup>i</sup>
	Sn	1.711 <sup>s</sup>	1.97	2.275	2.44	2.64
	Pb	1.754 <sup>s</sup>	2.08	2.37	2.58	2.77
	Ti		1.754	2.170	2.339	2.546
	Zr		1.886 <sup>g</sup>	2.319 <sup>g</sup>	2.452 <sup>g</sup>	2.65 <sup>g</sup>
	Hf		1.909	2.320	2.450	2.662
	V			2.138	2.30	
	Nb			2.249 <sup>g</sup>	2.394 <sup>g</sup>	2.604 <sup>g</sup>
	Cr		1.706 <sup>e</sup>	2.130		
	Mo			2.23	2.392	
	W			2.248 <sup>z</sup>	2.40	
Th		2.14	2.58	2.72		
U		2.017 <sup>n</sup>	2.503 <sup>g</sup>	2.681 <sup>t</sup>	2.975 <sup>k</sup>	
AX <sub>5</sub>	P		1.545	2.06		
	As		1.678			
	Sb			2.301		
	V		1.718			
	Nb		1.88	2.265	2.455	
	Ta		1.86	2.285 <sup>l</sup>	2.445	2.66
	Mo			2.267		
	W			2.261 <sup>l</sup>	2.40	
Re			2.248 <sup>l</sup>			
I			1.86			
AX <sub>6</sub>	S		1.565			
	Se		1.69			
	Te		1.815			
	Mo		1.825	2.26		
	W		1.821 <sup>h</sup>	2.281 <sup>z</sup>	2.40	
	Re		1.812 <sup>h</sup>			
	U		2.00	2.460 <sup>y</sup>		
	Ru		1.97			
	Os		1.816 <sup>h</sup>			
	Ir		1.822 <sup>h</sup>			
Pt		1.839 <sup>h</sup>				

a)[2.57], b)[2.58], c)[2.59], d)[2.60], e)[2.61], f)[2.62], g)[2.63], h)[2.64], i)[2.65], j)[2.66], k)[2.67], l)[2.68], m)[2.69], n)[2.70], o)[2.71], p)[2.72], q)[2.73], r)[2.74], s)[2.75], t)[2.76], u)[2.77], v)[2.78], w)[2.79], x)[2.80], y)[2.81], z)[2.82], α)[2.83], β)[2.84], γ)[2.85], δ)[2.86], ε)[2.87], ζ)[2.88], η)[2.89], θ)[2.90], ι)[2.91], κ)[2.92], λ)[2.93], μ)[2.94], ν)[2.95], ξ)[2.96], π)[2.97], σ)[2.98], φ)[2.99]

Таблица 2.4 Длины связей (Å) в молекулах типа AX

A	O	S	Se	Te	N	C
K	2.167 <sup>б</sup>					2.513 <sup>в</sup>
Cu	1.724 <sup>а</sup>	2.051 <sup>а</sup>	2.108 <sup>а</sup>	2.349 <sup>а</sup>		
Be	1.331	1.742				
Mg	1.748	2.142				
Ca	1.822	2.318				
Sr	1.920	2.440				
Ba	1.940	2.507				
B	1.204	1.609			1.274 <sup>б</sup>	
Al	1.618 <sup>с</sup>	2.028 <sup>д</sup>			1.686	
Sc	1.668 <sup>с</sup>	2.139 <sup>с</sup>			1.687 <sup>г</sup>	
Y	1.788 <sup>е</sup>	2.272 <sup>е</sup>			1.804 <sup>г</sup>	
La	1.826				1.172	
C	1.128	1.535	1.676		1.572	
Si	1.510	1.929	2.058			
Ge	1.625	2.012	2.135	2.340		
Sn	1.832	2.209	2.326	2.523		
Pb	1.922	2.287	2.402	2.595		
Ti	1.620 <sup>и</sup>	2.082			1.583 <sup>к</sup>	
Zr	1.728 <sup>и</sup>	2.157 <sup>л</sup>			1.697 <sup>к</sup>	
Hf	1.723	2.156 <sup>м</sup>			1.69 <sup>к</sup>	
V	1.592 <sup>н</sup>				1.567 <sup>и</sup>	
Nb	1.691				1.662 <sup>о</sup>	
Ta	1.687 <sup>п</sup>	2.105 <sup>а</sup>				
N	1.151				1.491	
As	1.624	2.017				
Sb	1.826				2.262 <sup>г</sup>	
Bi	1.934	2.319				
Cr	1.621 <sup>п</sup>				1.563 <sup>с</sup>	
Mo					1.636	1.676 <sup>г</sup>
W					1.667 <sup>у</sup>	
Mn	1.648 <sup>п</sup>	2.066 <sup>в</sup>				
Re	1.640 <sup>в</sup>				1.638 <sup>в</sup>	
Fe	1.619 <sup>х</sup>					1.593 <sup>х</sup>
Co	1.631 <sup>п</sup>					1.561 <sup>в</sup>
Ni	1.627 <sup>у</sup>					1.631 <sup>в</sup>
Ru					1.574 <sup>з</sup>	1.608 <sup>а</sup>

Rh		1.641 <sup>а</sup>	1.680 <sup>е</sup>
Ir	1.772 <sup>б</sup>	1.607 <sup>б</sup>	1.683 <sup>б</sup>
Pt	1.727 <sup>г</sup>	2.042 <sup>г</sup>	1.682 <sup>г</sup>
			1.679 <sup>г</sup>

a) [2.100], b) [2.101], c)[2.102], d) [2.103], e) [2.104], f) [2.105], g)[2.106], h) [2.107], i)[2.108], j) [2.109], k) [2.110], l) [2.111], m) [2.112], n) [2.113], o)[2.114], p) [2.115], q) [2.116], r) [2.117], s)[2.118], t)[2.119], u)[2.120], v) [2.121], w) [2.122], x) [2.28], y) [2.123], z)[2.124], α) [2.125], β) [2.126], γ) [2.127], δ) [2.128], ε) [2.129], φ)[2.130], λ)[2.131]

Постоянные различия в длинах связей аналогичных молекул позволяют приписать атомам в молекулярных структурах постоянные значения радиусов, сумма которых и будет равняться межатомному расстоянию. Данный вывод имеет фундаментальное значение для структурной химии и в дальнейшем будет подробно обсуждён в специальном параграфе.

При переходе от полярных молекул к ковалентным связям, например в молекулах M<sub>2</sub>, различие в межатомных расстояниях при вариации металлов будет иным, например Ad в парах Na<sub>2</sub> - Li<sub>2</sub>, K<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub> - Rb<sub>2</sub> и Ag<sub>2</sub> - Cu<sub>2</sub> соответственно равны 0.41, 0.84, 0.25, 0.48 и 0.31Å, т.е. в среднем более чем вдвое превышают различие в длинах связей M-X с теми же металлами. Сопоставление же длин связей в гетероядерных молекулах щелочных металлов с аддитивными значениями, вычисленными из данных для гомоядерных молекул тех же металлов, показывает совпадение в пределах ошибки опыта:

	LiNa	LiK	NaK	NaRb	NaCs	RbCs	Å
d экспер.	2.885	3.322	3.498	3.558	3.850	4.370	Å
d аддит.	2.876	3.298	3.502	3.624	3.863	4.409	Å

тогда как переход к интерметаллическим молекулам, состоящим из атомов а- и b-подгрупп, снова приводит к нарушению аддитивности [2.132]:

	LiCu	LiAg	Å
d экспер.	2.26	2.41	Å
d аддит.	2.44	2.60	Å

Повышение валентности металла всегда приводит к укорачиванию связи с одинаковыми лигандами. Так, d(M-Cl), где M = Ti, Si, Ge, Sn, Pb, V, Cr, в тетрахлоридах в среднем на 0.075 Å короче, чем в дихлоридах. Поскольку повышение валентности атомов снижает прочность связи (см. табл. 1.13), уменьшение межатомных расстояний вызвано не усилением взаимодействия атомов. Причиной сокращения длин связей является рост ковалентности связей при повышении валентности элементов, как об этом можно судить например по соответствующим изменениям их электроотрицательностей (см. табл. 1.30).

Помимо валентных сил, на межатомные расстояния влияет взаимодействие изолированных и связанных пар электронов. Межатомные расстояния в многоатомных гидридах, как правило, короче, чем двуатомных (табл. 2.5). Следовательно, удаление свободных электронов с внешней оболочки атомов уменьшает межэлектронное отталкивание. Однако, конечный результат зависит от знака заряда на поливалентном атоме: если он положительный, то при удалении электрона заряд возрастёт и связь упрочится, если отрицательный, то при ионизации кулоновская компонента, а значит и прочность связи уменьшается

Таблица 2.5 Длины связей (Å) в гидридах – молекулах и радикалах

AH <sub>n</sub>	d(A-H)	AH	d(A-H)	AH <sub>n</sub>	d(A-H)	AH	d(A-H)
OH <sub>2</sub>	0.958	OH	0.970	PH <sub>3</sub>	1.412	PH	1.433
SH <sub>2</sub>	1.336	SH	1.341	AsH <sub>3</sub>	1.511	AsH	1.580
SeH <sub>2</sub>	1.460	SeH	1.464	CH <sub>4</sub>	1.085	CH	1.120
TeH <sub>2</sub>	1.658	TeH	1.656	SiH <sub>4</sub>	1.480	SiH	1.520
BH <sub>3</sub>	1.187	BH	1.232	GeH <sub>4</sub>	1.527	GeH	1.587
NH <sub>3</sub>	1.012	NH	1.038	SnH <sub>4</sub>	1.711	SnH	1.769

Для иллюстрации сказанного в табл.2.6 приведены длины связей в нейтральных и положительно заряженных молекулах по данным [2.1,2.133] и табл.2.2, сгруппированных так, что в левой части выписаны нейтральные радикалы, в которых ЭО поливалентного атома больше, чем у водорода, а в правой – наоборот.

Таблица 2.6 Длины связей (Å) в нейтральных и положительно заряженных двухатомных молекулах и радикалах

AX	d(A-X)	d(A-X <sup>+</sup> )	AX	d(A-X)	d(A-X <sup>+</sup> )
BeH	1.343	1.312	CH	1.120	1.131
MgH	1.730	1.649	NH	1.038	1.045
ZnH	1.594	1.515	OH	0.970	1.029
CdH	1.762	1.667	SH	1.341	1.338
HgH	1.740	1.594	FH	0.917	1.001
BH	1.232	1.215	ClH	1.275	1.315
AlH	1.648	1.602	BrH	1.414	1.448
SiH	1.520	1.492	HH	0.7414	1.052
PH	1.433	1.404	NN	1.098	1.116
FF	1.412	1.322	PP	1.893	1.986
ClCl	1.988	1.892			
OO	1.208	1.116			

Во всех приведенных примерах рассматривались межатомные расстояния в газообразных молекулах. Однако, как уже было сказано, агрегатное состояние в данном случае не имеет существенного значения, как можно видеть из табл.2.7, в которой представлены длины связей в газообразных и конденсированных неорганических молекулах. Вместе с тем, экспериментальные данные показывают тенденцию незначительного удлинения связей в конденсированном веществе вследствие многочастичных взаимодействий.

Были изучены структуры молекул MX<sub>2</sub>, изолированные в матрицах из замороженного азота, аргона или метана [2.134]. Длины связей в ZnCl<sub>2</sub> (в среде твердого азота и аргона) равны соответственно 2.081 и 2.053 Å, в CrCl<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) 2.257 Å, в FeCl<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) 2.207 и 2.156 Å, в NiCl<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) 2.145 и 2.123 Å. Сравнение этих значений с данными для изолированных молекул (табл.2.3) показывает, что длины связей в твердых матрицах в среднем на 0.03 Å больше, чем в газообразном состоянии. Длина связи C-H в метане в структуре его гидрата увеличена ещё больше: 1.23 Å [2.135], против 1.08 Å в изолированной газообразной

молекуле. В случае молекул щелочных металлов, изолированных в Ag-матрице, длины связи несколько короче, чем в газообразных молекулах: K<sub>2</sub> 3.869, Rb<sub>2</sub> 4.091, Cs<sub>2</sub> 4.547 Å [2.136], что может быть обусловлено изменением характера связи при изменении температуры.

Таблица 2.7 Длины связей (Å) в газообразных и конденсированных молекулах

X <sub>2</sub> , AX <sub>n</sub>	d(X-X,A-X) <sub>газ</sub>	d(X-X,A-X) <sub>жид</sub>		d(X-X,A-X) <sub>крист</sub>	
F <sub>2</sub>	1.412	1.36 <sup>a</sup>	1.4 <sup>b</sup>	1.49 <sup>c</sup>	
Cl <sub>2</sub>	1.988	1.95 <sup>a</sup>	2.00 <sup>d</sup>	1.994	
Br <sub>2</sub>	2.281	2.288 <sup>f</sup>	2.29 <sup>a</sup>	2.302 <sup>f</sup>	2.301 <sup>e</sup> 2.314 <sup>f</sup>
I <sub>2</sub>	2.666	2.677 <sup>g</sup>	2.75 <sup>a</sup>	2.701 <sup>g</sup>	2.715 <sup>c</sup>
PBr <sub>3</sub>	2.216		2.24 <sup>h</sup>		
CF <sub>4</sub>	1.323			1.314 <sup>i</sup>	
SiF <sub>4</sub>	1.553			1.521 <sup>j</sup>	
GeF <sub>4</sub>	1.670			1.689 <sup>k</sup>	
CCl <sub>4</sub>	1.767		1.770 <sup>l</sup>	1.773 <sup>m</sup>	
SiCl <sub>4</sub>	2.017		2.014 <sup>l</sup>	2.008 <sup>n</sup>	
CBr <sub>4</sub>	1.935		1.93 <sup>o</sup>	1.913 <sup>m</sup>	
GeBr <sub>4</sub>	2.272		1.275 <sup>p</sup>		
TiBr <sub>4</sub>	2.339			2.288 <sup>q</sup>	
GeI <sub>4</sub>	2.507			2.498 <sup>r</sup>	
AsF <sub>5</sub>	1.678			1.688 <sup>s</sup>	
SF <sub>6</sub>	1.565			1.556 <sup>t</sup>	
TeF <sub>6</sub>	1.815			1.785 <sup>u</sup>	
WF <sub>6</sub>	1.821			1.825 <sup>v</sup>	
OsF <sub>6</sub>	1.816			1.827 <sup>v</sup>	
PtF <sub>6</sub>	1.839			1.850 <sup>v</sup>	
WBr <sub>6</sub>	2.40			2.454 <sup>w</sup>	

a) [2.137], b) [2.138], c) [2.139], d) [2.140], e) [2.141], f) [2.142], g) [2.143], h) [2.144], i) [2.145], j) [2.146], k) [2.147], l) [2.148], m) [2.149], n) [2.150], o) [2.151], p) [2.152], q) [2.153], r) [2.154], s) [2.155], t) [2.156], u) [2.157], v) [2.158], w) [2.159]

Завершая рассмотрение мономерных неорганических молекул, приведём длины связей в ван-дер-ваальсовых (вдв) молекулах [2.160], определённые спектроскопическими методами.

Таблица 2.8 Межатомные расстояния (Å) в молекулах типа A.Rg

A	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Li		5.01	4.86	4.84	4.84
Na		5.14	5.02	4.93	5.01
K			5.15	5.15	5.22
Rb				5.29	
Cs			5.50	5.44	5.47
Ag			4.0		
Mg		4.40	4.49		4.56

Zn			4.18	4.20	
Cd	4.27		4.28	4.36	4.55
Hg	3.91		3.98	4.04	4.20
B			3.61		
Al			3.64	3.81	
In			3.86	3.9	
Tl			4.35	4.34	4.27
Si			4.0		
N			3.78	3.86	
O	3.27	3.30	3.60	3.75	3.90
H		3.15	3.58	3.62	3.82
F	3.03	3.15	3.50	3.65	3.78
Cl	3.49	3.61	3.88	3.95	4.06
Br			3.89		
I			4.11	4.20	
He	2.97	3.03	3.48	3.70	3.99
Ne	3.03	3.09	3.51	3.66	3.88
Ar	3.48	3.51	3.76	3.88	4.07
Kr	3.70	3.66	3.88	4.01	4.19
Xe	3.99	3.88	4.07	4.19	4.36

Изучены структуры и димерных молекул  $(AX_n)_2$ , в которых  $n-1$  атомов X (водорода или галогенов) связаны с одним атомом A, а один X – одновременно с двумя A, образуя своеобразный мостик между ними. Соответственно различают концевые и мостиковые атомы X, причём длины концевых связей A–X близки к расстояниям в мономерных молекулах, а мостиковых ~ на 10 % больше. Причиной удлинения мостиковых связей является уменьшение количества валентных электронов, приходящихся на одну связь.

Структурные данные для димерных молекул (в разных агрегатных состояниях) представлены в табл. 2.9. В случае спаренных молекул щелочных галогенидов все связи являются мостиковыми и в таблице в качестве концевых приведены длины связей в мономерных молекулах, определённые теми же методами.

Вообще говоря, в молекулах типа  $(AX_5)_2$  концевые связи различаются по длине для осевого и экваториального направлений в сочленённых октаэдрах, однако это различие невелико и в пределах  $0.02-0.03$  Å длины связей можно отобразить средними цифрами.

Таблица 2.9 Длины связей M–X (Å) в димерных молекулах  $(MX_n)_2$

$(MX)_2$	$d_{\text{мост.}}$	$d_{\text{конц.}}$	$(MX_3)_2$	$d_{\text{мост.}}$	$d_{\text{конц.}}$	$(MX_5)_2$	$d_{\text{мост.}}$	$d_{\text{конц.}}$
LiF	1.740	1.564	$BH_3^c$	1.339	1.196	$UCl_5$	2.70	2.43
$NaF^a$	2.081	1.926	$AlH_3^d$	1.694	1.498	$UBr_5$	2.88	2.65
$NaCl$	2.584	2.361	$AlF_3^e$	1.72	1.60	$NbCl_5$	2.56	2.27
$NaBr$	2.740	2.502	$AlCl_3^e$	2.254	2.066	$NbBr_5^1$	2.715	2.435
$KF^a$	2.347	2.172	$AlBr_3^e$	2.417	2.223	$NbI_5^m$	2.935	2.670
$KCl$	2.950	2.667	$AlI_3^e$	2.643	2.451	$TaCl_5$	2.56	2.28

KBr	3.202	2.829	$GaH_3^c$	1.710	1.519	$TaI_5^m$	2.932	2.662
$RbF^a$	2.448	2.270	$GaCl_3^e$	2.303	2.100	$BiF_5$	2.11	1.90
$RbCl$	3.008	2.787	$GaBr_3^e$	2.449	2.246	$BiCl_5^n$	2.902	2.562
$RbBr$	3.181	2.945	$GaI_3^f$	2.671	2.477	$MoCl_5$	2.53	2.24
$CsF^a$	2.696	2.345	$InCl_3^g$	2.473	2.263	$WCl_5$	2.52	2.25
$CsCl$	3.017	2.906	$InI_3^g$	2.80	2.614	$SeBr_5^o$	2.87	2.48
$CsBr$	3.356	3.072	$ScCl_3^h$	2.475	2.260	$TeCl_5^o$	2.85	2.44
$BeCl_2^b$	1.968	1.828	$ScI_3^i$	2.741	2.615	$TeBr_5^o$	2.96	2.61
$MgCl_2^t$	2.362	2.188	$SeCl_3^j$	2.745	2.257	$ReCl_5$	2.47	2.24
			$SeBr_3^j$	2.836	2.420	$RuF_5^p$	2.001	1.808
			$ICl_3^s$	2.70	2.39	$RhBr_5^q$	2.601	2.459
			$FeBr_3^k$	2.537	2.294	$OsF_5^r$	2.043	1.831

a) [2.161], b) [2.162], c) [2.163], d) [2.164], e) [2.69], f) [2.165], g) [2.166], h) [2.167], i) [2.168], j) [2.169], k) [2.170], l) [2.171], m) [2.172], n) [2.173], o) [2.174], p) [2.175], q) [2.176], r) [2.177], s) [2.178], t) [2.179]

Диффракционные и спектроскопические методы позволяют определять и конфигурацию молекул, т.е. взаимное расположение атомов в пространстве. Обобщением экспериментальных данных явились принципы, управляющие архитектурой молекулы, установленные такими выдающимися учёными как Полинг, Сиджвик и Гиллеспи.

Полингу принадлежит фундаментальная идея гибридизации орбиталей разного типа, которая приводит к образованию таких конфигураций как гантель (в случае  $sp$  или  $dp$  гибридных орбиталей), треугольник ( $sp^2$ ,  $dp^2$ ,  $sd^2$ ,  $pd^2$ ,  $d^3$ ), тетраэдр ( $sp^3$  или  $sd^3$ ), квадрат ( $dsp^2$ ,  $d^2p^2$ ), тригональная пирамида ( $d^2sp$ ,  $dp^3$ ,  $d^3p$ ), тетрагональная пирамида ( $d^2sp^2$ ,  $d^4s$ ,  $d^4p$ ), октаэдр ( $d^2sp^3$ ), тригональная бипирамида или квадратная пирамида ( $dsp^3$ ) и додекаэдр ( $d^4sp^3$ ). Сиджвик и Пауэлл (1940) объяснили конфигурации молекул с электростатическими позициями, согласно которым расположение связей определяется расположением электронных пар на внешней оболочке атомов. Этот подход в дальнейшем был развит, главным образом, в работах Гиллеспи [2.180, 2.69, 2.181].

Согласно Гиллеспи, электроны с одинаковыми спинами отталкиваются, в результате чего химические связи должны максимально удалиться друг от друга. Известными из стереометрии фигурами максимального взаимного удаления структурных единиц являются гантель, правильный треугольник, тетраэдр, тригональная бипирамида, октаэдр. В этом подходе неподделённую электронную пару (которую Гиллеспи обозначает буквой E) можно рассматривать как лиганд и подходить к ней с точки зрения принципа максимального удаления. В табл. 2.10 приведены примеры, иллюстрирующие приведенные положения. Область пространства, в которой располагается электронная пара, Гиллеспи называет электронным доменом (D). В первом приближении домены можно представить в виде сфер, которые упаковываются плотнейшим образом. Если двух-, трёх-, четырёх- и шести-вершинники могут быть построены из эквивалентных D, то 5-вершинник можно построить только из доменов двух типов. Отсюда сразу вытекает различие в длинах осевых и экваториальных связей в пирамиде. Более того, поскольку D не могут перекрываться и согласно закону Паули их отталкивание

убывает как  $d^{-m}$ , где  $m$  – большое число, понятно, что изолированные электронные пары всегда занимают экваториальное положение в молекулах типа  $AX_4E$ ,  $AX_3E_2$  и  $AX_2E_3$ , т.к. именно в этом положении они больше удалены от соседних лигандов, чем в случае осевого расположения.

Таблица 2.10 Конфигурация молекул согласно теории Гиллеспи

Число е-пар	Изолир. е-пары	Тип молекул	Форма молекул	Примеры
2	0	$AX_2$	Гантель	$BeCl_2$
3	0	$AX_3$	Треугольник	$BF_3$
	1	$AX_2E$	V-образная	$SnCl_2$
4	0	$AX_4$	Тетраэдр	$CH_4$
	1	$AX_3E$	Тригон. пирамида	$NH_3$
	2	$AX_2E_2$	V-образная	$H_2O$
5	0	$AX_5$	Тригон. бипирамида	$PCl_5$
	1	$AX_4E$	Бисфеноид	$SF_4$
	2	$AX_3E_2$	T-образная	$ClF_3$
	3	$AX_2E_3$	Линейная	$XeF_2$
6	0	$AX_6$	Октаэдр	$SF_6$
	1	$AX_5E$	Квадрат. пирамида	$IF_5$
	2	$AX_4E_2$	Квадрат	$XeF_4$

Несвязывающие электронные пары притягиваются положительным остовом атома и поэтому их домены стремятся окружить ядро и занять максимальную часть пространства внешней оболочки атома. Домен одинарной связи ограничен в объёме, поскольку притягивается двумя ядрами. Если у атома имеются и связанные и изолированные электроны, то взаимодействие их доменов приводит к уменьшению углов в соответствующих молекулах по сравнению с идеальными геометрическими значениями и тем больше, чем больше изолированных электронных пар. По этой причине в ряду  $CH_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow H_2O$ , который согласно теории Гиллеспи соответствует последовательности  $AX_4 \rightarrow AX_3E \rightarrow AX_2E_2$ , происходит уменьшение валентных углов:  $109.5^\circ \rightarrow 107.3^\circ \rightarrow 104.5^\circ$ .

Объём, занимаемый D одинарной связи, зависит от разности электроотрицательностей партнёров связи: чем больше  $\Delta\chi$ , тем сильнее валентные электроны смещаются в сторону лиганда и соответственно меньшее пространство занимает связевый D в валентной оболочке атома, что приводит к уменьшению угла между связями (табл.2.11) [2.181].

Изложенный подход очень прост, легко запоминается и потому полезен для освоения стереохимического материала. Однако строение вещества не является результатом действия только законов электростатики и поэтому теория Гиллеспи не может всё объяснить. В качестве примера её противоречия с опытом обычно приводят конфигурации молекул щелочно-земельных галогенидов: принцип максимального удаления связевых электронов в молекулах  $MX_2$

требует линейного строения, однако по мере роста ионности связи в рядах  $BeX_2 \rightarrow BaX_2$  и  $MI_2 \rightarrow MF_2$  валентный угол  $MXH$  становится  $< 180^\circ$  (табл.2.12).

Таблица 2.11 Валентные углы в молекулах

$AX_3$	$\angle XAX^\circ$	$AX_3$	$\angle XAX^\circ$	$AX_2$	$\angle XAX^\circ$
$NH_3$	107.3	$PI_3$	102.0	$OH_2$	104.5
$PH_3$	93.8	$PBr_3$	101.1	$SH_2$	92.1
$AsH_3$	91.8	$PCl_3$	100.3	$SeH_2$	90.6
$SbH_3$	91.7	$PF_3$	97.8	$TeH_2$	90.3
$NF_3$	102.2	$AsI_3$	100.2	$OF_2$	103.1
$PF_3$	97.8	$AsBr_3$	99.8	$SF_2$	98.2
$AsF_3$	96.1	$AsCl_3$	98.6	$SeF_2$	94
$SbF_3$	87.3	$AsF_3$	96.1		
$NCl_3$	107.1	$SbI_3$	99.1	$OCl_2$	111.2
$PCl_3$	100.3	$SbBr_3$	98.2	$SCl_2$	102.8
$AsCl_3$	98.6	$SbCl_3$	97.2	$SeCl_2$	99.6
$SbCl_3$	97.2	$SbF_3$	87.3	$TeCl_2$	97.0

Данное противоречие можно объяснить, учтя взаимодействие электронного облака предыдущего ( $n-1$ ) - слоя со связевыми электронами. Поскольку по мере увеличения главного квантового числа различие расстояний между  $n-1$  и  $n$ -уровнями уменьшается, а при росте ионности связи  $M-X$  уменьшается и экранирующее действие  $ns, p$ -электронов, очевидно, что периферия электронных орбиталей ( $n-1$ )-уровня будет всё больше проникать во внешнюю сферу атома.

Таблица 2.12 Конфигурации молекул щелочно-земельных дигалогенидов

M	F	Cl	Br	I
Be	линейная	линейная	линейная	линейная
Mg	линейная	линейная	линейная	линейная
Ca	угловая	линейная	линейная	линейная
Sr	угловая	угловая	линейная	линейная
Ba	угловая	угловая	угловая	угловая

Альтернативным объяснением отклонения от линейности молекул  $MX_2$  является допущение гибридизации орбиталей типа  $sd$  атомов M, которая требует всё меньшей энергии промотирования при увеличении главного квантового числа металла [2.182].

В последнее время концепция Гиллеспи распространена и на органические молекулы, содержащие кратные связи. Было показано, что домены кратных связей больше, чем одинарной, и это объясняет, почему лиганды с двойной связью, подобно изолированным электронным парам, всегда занимают экваториальное положение в структурах типа тригональной бипирамиды [2.181].

## 2.2 Органические молекулы

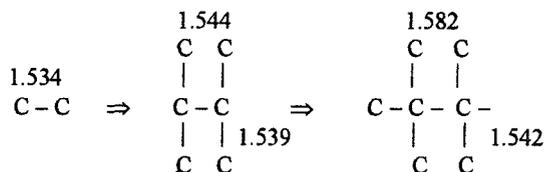
Предмет органической структурной химии столь обширен, что давно уже стал самостоятельным разделом науки и здесь будет рассмотрен с самых общих позиций, где акцент будет сделан на принципы организации молекул и краткое описание результатов исследований основных групп соединений.

Объекты органической химии в структурном отношении и проще и сложнее неорганических соединений. Проще потому, что основа органических соединений – углерод – всегда четырёхвалентен, число лигандов изменяется от 1 до 4. Сложней потому, что атом углерода даёт связи разной кратности, образует цепочечные и кольцевые структуры, которые могут сочетаться самым причудливым образом. Однако главное состоит в том, что углерод способен одновременно образовывать связи с разными элементами – водородом, галогенами, кислородом, халькогенами, азотом, фосфором и т.д. Именно это обстоятельство приводит к возникновению множества органических соединений: если подсчитать число сочетаний из 100 различных элементов или радикалов по 4 (валентность углерода), то получается 3.9 миллиона комбинаций. И это только для одного атома углерода. Удлинение углеродной цепи и связанное с этим явление изомерии ещё больше увеличивает возможности органического синтеза. Для неорганической химии образование соединений со смешанными лигандами гораздо менее характерно. В результате число синтезированных и структурно-изученных органических веществ на порядок превышает число объектов неорганической химии, хотя соотношение численности “строительных кирпичей” прямо противоположное.

Вместе с тем, в состав органических соединений всё чаще стали вводить, помимо классических атомов-органогенов, различные элементы, образующие сложные комплексные соединения. Возникшая на этой основе элементорганическая химия тесно переплелась с неорганической химией координационных соединений, объединяя органическую и неорганическую главы общей химии.

В этом параграфе будет рассмотрено строение классических органических молекул, а в разделе 2.5 – структура элементорганических соединений. Фактические данные по структурам молекул взяты из книги Вилкова и др. [2.183], обзоров Кеннард и сотр. [2.184, 2.185], и оригинальных статей, на которые даются ссылки.

В свободных молекулах углеводородов  $C_nH_{2n+2}$  длина связи  $d(C-C) = 1.533 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , а  $d(C-H)$  монотонно растёт от 1.107 до 1.130  $\text{\AA}$  при увеличении  $n$  от 1 до 16. Разветвление углеродного скелета создаёт в молекуле стерическое напряжение, которое “растягивает” химическую связь:

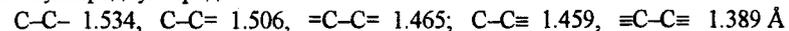


Образование циклов также приводит к некоторому напряжению системы и к удлинению связи  $C-C$ : в циклобутане длина связи 1.548, в циклопентане

1.546, в циклогексане 1.536, в циклооктане и циклодекане 1.545  $\text{\AA}$ . Таким образом, наименьшее напряжение, наибольшая стабильность, у циклогексана.

Повышение кратности связи углерод–углерод резко сказывается на её длине. Так, в ряду газообразных молекул этан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  этилен  $\rightarrow$  ацетилен длина связи уменьшается в последовательности 1.534  $\rightarrow$  1.399  $\rightarrow$  1.337  $\rightarrow$  1.212  $\text{\AA}$ . В кристаллических структурах этана, этилена и ацетилена длины связей углерод–углерод изменяются аналогичным образом: 1.532  $\rightarrow$  1.313  $\rightarrow$  1.178  $\text{\AA}$ , а углерод–водород как 1.096, 1.071, 1.043  $\text{\AA}$  [2.186, 2.187]. Если отложить на графике эти величины против значений кратности связи, то получится плавная кривая, которая по предложению Полинга используется для определения степени кратности связи углерод–углерод в конкретных молекулах.

«Соседство» кратных связей приводит к уменьшению длины одинарных связей углерод–углерод:



Сокращение размера атома со стороны, противоположной кратной связи, вызвано смещением электронной плотности в область  $\pi$ -связи и соответствующим обеднением электронного заряда в направлении  $\sigma$ -связи. Естественно, что по мере удаления атома углерода от кратной связи её влияние на длину  $\sigma$ -связи ослабевает: если у ближайшего к тройной связи атома углерода она равна 1.46, то у следующего атома расстояние становится равным 1.49, а у третьего уже 1.52  $\text{\AA}$ . В случае связей углерод–галоген изменения длин связей были изучены на ещё большем удалении от тройной связи. Обозначив атом углерода в тройной связи через 1, получим для последовательного соединения четырёх атомов углерода следующие значения длин связей  $C-X$  [2.188]:

№ углерода	1	2	3	4
$d(C-F)$	1.274	1.383	1.387	1.390 $\text{\AA}$
$d(C-Cl)$	1.631	1.782	1.786	1.792 $\text{\AA}$
$d(C-Br)$	1.789	1.901	1.946	1.957 $\text{\AA}$
$d(C-I)$	1.987	2.117	2.132	2.139 $\text{\AA}$

Влияние двойной связи меньше, что видно из длин связей галогенов с первым атомом углерода:  $C-F$  1.33,  $C-Cl$  1.72,  $C-Br$  1.88,  $C-I$  2.08  $\text{\AA}$ .

Влияние кратности связи на межатомное расстояние изучено и на других элементах. Соответствующие результаты приведены в табл. 2.13 по данным обзоров [2.189-2.197] или оригинальных статей (см. ссылки.) Как видно, в большинстве случаев при переходе от одинарных к двойным связям расстояние сокращается на  $0.2 \div 0.25 \text{ \AA}$ , от двойных к тройным – на  $0.1 \div 0.15 \text{ \AA}$ , а к четверным – на  $0.05 \text{ \AA}$ .

При одинаковом типе гибридизации и неизменных партнёрах связей их длины зависят от полярности этих связей. Рассмотрим молекулу  $CF_4$ . Атомы фтора, обладающие большей электроотрицательностью, чем углерод, равномерно оттягивают на себя его валентные электроны, что ведёт к образованию полярных связей  $C^{\delta+}-F^{\delta-}$ . Если один из атомов F заменить на водород, то в молекуле  $CNH_3$  три атома фтора не будут испытывать конкуренцию со стороны H в оттягивании электронов от углерода, т.к.  $\chi_H < \chi_C$ . В результате полярность связи  $C-F$

во фтороформе будет больше, чем в  $CF_4$ . Очевидно, что максимальным эффект будет в молекуле  $CH_3F$ . Одновременно с ростом полярности связи C-F происходит и увеличение её длины. Аналогичная картина наблюдается у фторпроизводных бора [2.207], кремния и фосфора (табл.2.14). В молекулах, содержащих связи элементов с остальными галогенами, имеются такие же, но более слабые эффекты.

Таблица 2.13 Длины (Å) кратных гомоядерных связей

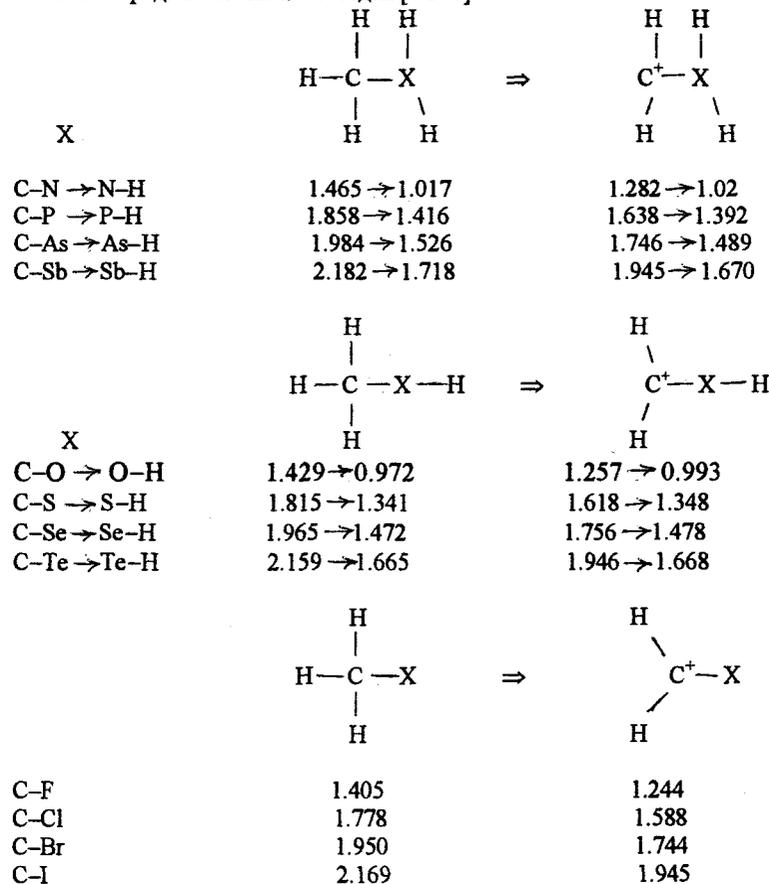
Атом	Кратность связи			
	1	2	3	4
B	1.76	1.52	1.36	
Al	2.64	2.50		
Ga	2.52	2.39 <sup>a</sup>	2.32 <sup>b</sup>	
C	1.54	1.34	1.20	
Si	2.33	2.14	1.97	
Ge	2.44	2.24	2.13	
Sn	2.80	2.62		
N	1.46	1.25	1.10	
P	2.22	2.00	1.86	
As	2.42	2.22	2.10	
Sb	2.86	2.64		
Bi	3.08	2.83 <sup>c</sup>		
Nb	2.84	2.72		
Ta	3.00	2.74		
O	1.47	1.21		
S	2.08	1.88	1.74	
Se	2.34	2.14		
Te	2.74	2.54		
Cr	2.64		2.22	
Mo	2.76		2.24	2.12
W	2.70	2.50 <sup>d</sup>	2.32 <sup>e</sup>	2.22
Cl	1.98	1.78		
Br	2.28	2.08		
I	2.66	2.46		
Re	2.62	2.39	2.26	2.22
Ru	2.56 <sup>f</sup>	2.40		
Os	2.82		2.17	
Pt	2.59	2.20		

a) [2.198], b) [2.199], c) [2.200], d) [2.201], e) [2.202-2.205], f) [2.206]

Таблица 2.14 Длины связей (Å) элемент-фтор в гомологических рядах

$BH_nF_{3-n}$	$d(B-F)$	$CH_nF_{4-n}$	$d(C-F)$	$SiH_nF_{4-n}$	$d(Si-F)$	$PMe_nF_{5-n}$	$d(P-F)$
$BF_3$	1.307	$CF_4$	1.319	$SiF_4$	1.556	$PF_5$	1.577
$BHF_2$	1.311	$CHF_3$	1.333	$SiHF_3$	1.565	$PMeF_4$	1.612
$BH_2F$	1.321	$CH_2F_2$	1.357	$SiH_2F_2$	1.577	$PMe_2F_3$	1.643
		$CH_3F$	1.405	$SiH_3F$	1.593	$PMe_3F_2$	1.685

Изучение геометрического строения молекул типа  $CH_3XH_n$  и  $CH_2^+XH_n$ , где X – элементы 5b-7b подгрупп, позволило определить сферу влияния положительного заряда атома на его соседей [2.207]:



Как можно видеть, удаление связи от положительно заряженного атома углерода заметно снижает эффект, а промежуточные атомы с высокой электроотрицательностью – кислород, азот, халькогены – вообще предотвращают передачу информации по цепи связей.

Анализ влияния полярности на межатомные расстояния в молекулах, содержащих кратные связи, затруднён наличием ряда факторов, действующих в разных направлениях. Так, в молекуле этана на атомах углерода имеются небольшие отрицательные, а на атомах водорода – положительные заряды, т.к.  $\chi_C > \chi_H$ . Замена одного атома водорода на фтор приводит к смене знака заряда на одном из атомов углерода, в результате чего возникает диполь  $C^- - C^+$ , кото-

рый усиливает взаимодействие и соответственно сокращает длину связи C—C : в C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> d(C—C) = 1.532, в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F 1.517 Å. Накопление атомов фтора приводит к прогрессивному укорочению связей атомов углерода, что было показано на примере фторзамещенных этиленов: d(C=C) в CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> равно 1.337, в CH<sub>2</sub>CHF 1.333, в CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> 1.316 Å.

Однако при замене атома водорода на другие галогены зарядовые эффекты вступают в противоречие со стерическими факторами. Так, в ряду молекул F<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>C=CBr<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>C=CI<sub>2</sub> длина связи C=C растёт в последовательности 1.311, 1.355, 1.363, 1.364 Å, т.е. вместе с размером атома галогена. Масштабы изменений длин связей под влиянием различных заместителей уменьшаются при повышении кратности связи из-за роста суммарной прочности.

В табл. 2.15 приведены длины связей элемент–углерод в газообразных молекулах типа ACH<sub>3</sub> и AC≡CH по данным [2.208-2.212].

Таблица 2.15 Длины связей (Å) в газообразных элементоорганических молекулах

Молекула	A	d(A—C)	Молекула	A	d(A—C)	
ACH <sub>3</sub>	H	1.092	A(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B	1.578	
	Li	1.959		Al	1.957	
	Na	2.299		Ga	1.967	
	K	2.634		In	2.161	
	Mg	2.105		Tl	2.206	
	Ca	2.326		N	1.454	
	Sr	2.482		P	1.847	
	Ba	2.564		As	1.968	
	F	1.389		Sb	2.163	
	Cl	1.725		Bi	2.267	
A(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	1.933	A(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	C	1.537	
	I	2.132		Si	1.875	
	Be	1.698		Ge	1.945	
	Mg	2.126		Sn	2.144	
	Zn	1.930		Pb	2.238	
	Cd	2.112		Cr	2.038	
	Hg	2.083		A(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	Ta	2.138
	O	1.416			As	2.01
	S	1.807			Sb	2.162
	Se	1.943			Bi	2.28
AC≡CH	Te	2.142	A(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	W	2.146	
	Mn	2.01		Te	2.193	
	Li	1.888		AC≡CH	F	1.27
	Na	2.221			Cl	1.63
K	2.540	Br	1.80			
			I	1.99		

Огромный фактический материал органической кристаллохимии позволил авторам [2. 192] составить сводку длин одинарных связей различных эле-

ментов (расположенных в алфавитном порядке), входящих в состав органических молекул, которая воспроизведена в табл.2.16 с некоторыми дополнениями, основанными на работах, появившихся после 1987 г., и коррективами. Последние состояли в использовании длин связей A—A в соответствующих структурах простых тел, кроме связей O—O и N—N, которые взяты из молекул типа HO—OH и X<sub>2</sub>N—NX<sub>2</sub>. Наконец, длины связей в галогенидах типа AX<sub>n</sub> взяты из табл.2.3.

Таблица 2.16 Длины связей (Å) в органических и неорганических молекулах

As	B	Br	C	Cl	F	I	N	O	P	S	Se	Si	Te
2.52	2.05	2.33	1.96	2.26	1.71	2.56	1.86	1.82	2.36	2.28	2.38	2.36	2.57
B	1.70	1.89	1.60	1.84	1.31	2.12	1.40	1.37	1.89	1.81	1.96	1.91	2.16
Br	2.28	1.94	2.14	1.76	2.48	1.84	1.58	2.22	2.21	2.36	2.28	2.84	
C	1.54	1.77	1.32	2.16	1.48	1.41	1.86	1.79	1.97	1.86	2.16		
Cl	1.99	1.63	2.32	1.76	1.63	2.04	2.07	2.17	2.07	2.52			
F	1.41	1.91	1.36	1.59	1.56	1.53	1.73	1.59	2.01				
I	2.67	2.03	2.14	2.43	2.36	2.51	2.43	2.93					
N	1.42	1.40	1.73	1.71	1.84	1.75	2.00						
O	1.47	1.57	1.58	1.77	1.63	2.13							
P	2.23	2.13	2.27	2.26	2.44								
S	2.06	2.19	2.14	2.40									
Se	2.37	2.27	2.54										
Si	2.35	2.50											
Te	2.89												

Помимо длин связей и валентных углов, ещё одним структурным параметром органических молекул является их конформация – взаимное расположение фрагментов молекулы в результате вращения атомов вокруг линий их связей. Возможность вращения атомов вокруг C—C связей в шестичленных циклах приводит к возникновению таких неплоских форм как «кресло», «ванна» и «твист».

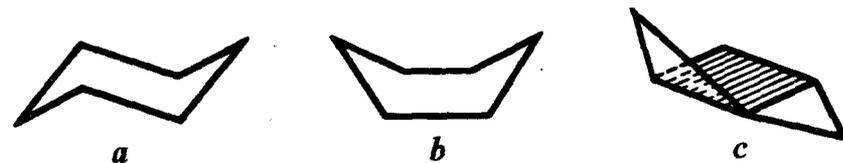


Рис.1 Конформации 6-членных циклов: а) кресло, б) ванна, в) твист

Простейшей органической молекулой, у которой возможны различные конформации, является этан, где вращение вокруг связи C—C приводит к двум формам – заслонённой (связи C—H у обоих атомов углерода расположены так, что их проекции вдоль связи C—C совпадают) и скрещенной (проекция связи C—H у одного атома углерода делит пополам валентный угол H—C—H у второго атома углерода). Последняя форма имеет минимальную потенциальную энергию и потому существует реально.

Для симметричных производных этана типа CH<sub>2</sub>XCH<sub>2</sub>X существует несколько разновидностей скрещенных конформаций: транс (наибольшее удаление

заместителей) и гош (цис-конфигурация с разворотом заместителей на 60°). Электронографические исследования показали, что для X = F наиболее устойчивой является гош-форма, для Cl и Br – транс-форма.

Главная характеристика конформации – величина потенциального барьера, который нужно преодолеть для вращения вокруг определённой связи, т.н. барьер вращения. Эта величина для различных замещённых этана колеблется в пределах 12+75 кДж/моль в зависимости от размера заместителя. Барьеры вращения в пропилене и его аналогах равны примерно 8 кДж/моль, причём здесь энергетически более выгодной является заслонённая конформация. В карбонильных соединениях величина барьера вдвое меньше.

Почти во всех случаях барьеры вращения молекул зависят от длин связей, вокруг которых происходит вращение – с удалением валентно несвязанных атомов уменьшается потенциальный барьер. Так, в ряду C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> он уменьшается в последовательности 18, 8.4, 5.4, 3.3 кДж/моль.

Барьеры вращения вокруг одинарных связей, находящихся по соседству с тройной, близки к нулю, т.е. вращение практически свободно. Наоборот, вращение вокруг кратных связей очень затруднено: барьер для двойной связи в этилене, аллене и аналогичных молекулах равен ~ 170 ± 40 кДж/моль. Именно поэтому производные этих молекул и существуют в виде устойчивых геометрических изомеров.

### 2.3 Бинарные кристаллические неорганические соединения

В этом разделе будут рассмотрены структуры кристаллических соединений типа A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>, в том числе и такие, в состав которых входят металлы или неметаллы разных сортов, что приводит к дополнительным особенностям во взаимном расположении и расстояниях между атомами. Источниками информации, на которые не будут даваться ссылки в тексте и таблицах, являются книги Нараи-Сабо [2.213], Уэллса [2.214], справочник Ландольта-Бернштейна и первое издание настоящей книги, в остальных случаях будут указываться литературные источники. Здесь не будет рассматриваться строение интерметаллических соединений, которому посвящены прекрасные обзоры [2.215]. Ограничения объёма не позволяют уделить внимание строению веществ, обогащённых металлами, которые подробно обсуждены в обзорах Рао [2.216] и Францена [2.217].

В структурах неорганических веществ координационные числа варьируют от 1 до 12. В дальнейшем изложении, говоря о N<sub>c</sub>, мы будем иметь в виду только атомы металлов, т.к. N<sub>c</sub> неметаллов в структуре A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> равны произведению N<sub>c</sub> металла на n/m.

В твёрдых телах с пространственной решёткой произведение числа лигандов на их валентность (v) превышает валентность центрального атома:

$$v_{\text{мет}} < N_c v_{\text{немет}} \quad (2.1)$$

что приводит к появлению следующего слоя связанных атомов и т.д. Следовательно, в случае координационных кристаллов все связи будут мостиковыми и потому длиннее, чем в соответствующих молекулах. Физически удлинение связи обусловлено уменьшением электронной плотности по мере увеличения коорди-

национного числа, точнее – его превышения над валентностью. К этому вопросу мы ещё вернёмся в дальнейшем изложении.

Минимальное координационное число, которое имеют атомы в кристаллических немолькулярных соединениях, равно 2. Такая структура (зигзагообразные цепи атомов) найдена у AuCl (d = 2.36 Å), AuBr (2.42 Å), AuI (2.60 Å), а также HgO (2.03 Å) и HgS (2.37 Å).

Соединений с тетраэдрической координацией атомов гораздо больше; в табл.2.17 представлены длины связей в кристаллах состава MX структурного типа ZnS (вюрцита или сфалерита).

Таблица 2.17 Длины связей (Å) в соединениях структурного типа ZnS

M(I)	F	Cl	Br	I
Li				2.74
NH <sub>4</sub>	2.708			
Cu		2.345	2.464	2.624
Ag				2.812
M(II)	O	S	Se	Te
Be	1.649	2.107	2.225	2.436
Mg		2.41	2.53	2.76
Zn	1.978	2.341	2.454	2.643
Cd		2.528	2.620	2.806
Hg		2.535	2.635	2.797
Mn		2.429	2.524	
M(III)	N	P	As	Sb
B	1.566 <sup>a</sup>	1.965 <sup>a</sup>	2.068 <sup>a</sup>	
Al	1.892	2.358	2.441	2.657
Ga	1.916 <sup>b</sup>	2.360	2.448	2.639
In	2.158	2.532	2.623	2.805
Nb	2.09	2.35		
Fe	1.865 <sup>c</sup>			

a) [2.218], b) [2.219], c) [2.220]

Сравнение таблиц 2.3, 2.4 и 2.17 показывает, что переход от N<sub>c</sub>=1 (молекула) к N<sub>c</sub>=4 (кристалл) в бинарных соединениях сопровождается увеличением длины связи в среднем на 0.3 Å ± 10%, или в 1.16 раза ± 3.6%.

Квадратную координацию имеют моноокиси Cu, Sn, Pd, Pt и Pb. В первых четырёх соединениях атомы металлов находятся в центре квадратов из атомов кислорода; длины связей равны: Cu–O 1.92, Sn–O 2.22, Pd–O 2.01, Pt–O 2.02 Å. В PbO атом свинца приподнят над кислородным квадратом и d(Pb–O) = 2.30 Å. В PdS атом металла окружён 4S по квадрату на расстоянии 2.33 Å [2.221].

В табл.2.18 приведены длины связи в соединениях MX, кристаллизующихся в структурном типе NaCl, где атомы имеют октаэдрическую координацию.

Как видно из этой таблицы, межатомные расстояния в кристаллических соединениях данного о типа подчиняются принципу аддитивности. Так, в случае галогенидов одновалентных металлов разницы длин связей: d(Na–X) – d(Li–X) = 0.28, Δd<sub>K-Na</sub> = 0.34, Δd<sub>Rb-K</sub> = 0.015, Δd<sub>Cs-Rb</sub> = 0.18, Δd<sub>Cs-NH<sub>4</sub></sub> = 0.17, Δd<sub>NH<sub>4</sub>-Ag</sub> = 0.52, Δd<sub>Tl-Ag</sub> = 0.41 Å, причём при близком характере химической связи в

аддитивность соблюдается с большей точностью (например, для галогенидов К, Rb, Cs до 5%). Наоборот, если сравнить гидриды и фториды щелочных металлов, где характер связи существенно различается, разница  $\Delta d = d(M-H) - d(M-F) = 0.15 \text{ \AA} \pm 35\%$ . В случае окислов и халькогенидов аддитивность при замене катионов или анионов соблюдается в пределах 8%.

Таблица 2.18 Длины связей (А) в соединениях структурного типа NaCl

M(I)	H	F	Cl	Br	I
Li	2.042	2.009	2.566	2.747	3.025
Na	2.440	2.307	2.814	2.981	3.231
K	2.850	2.664	3.139	3.293	3.526
Rb	3.018	2.815	3.285	3.434	3.663
Cs	3.188	3.005	3.47	3.615	3.83
NH <sub>4</sub>		2.885	3.300	3.437	3.630
Ag		2.465	2.774	2.887	3.035
Tl		2.88	3.15	3.297	3.47
M(II)	O	S	Se	Te	Po
Mg	2.106	2.596	2.732		
Ca	2.405	2.842	2.962	3.178	3.255
Sr	2.580	3.012	3.116	3.330	3.398 <sup>a</sup>
Ba	2.770	3.193	3.296	3.500	3.560 <sup>a</sup>
Ra		3.29	3.40		
Zn	2.140	2.53 <sup>b</sup>			
Cd	2.348	2.72	2.84	3.051	
Ti	2.088 <sup>c</sup>				
Zr	2.30	2.58			
Sn			3.01	3.16	
Pb		2.968	3.061	3.226	
Mn	2.222	2.610	2.725	3.013	
Fe	2.15				
Co	2.130				
Ni	2.088				
Sc		2.59			
Y		2.74			
La	2.57	2.927	3.03	3.21	
Ce	2.54	2.89	2.99	3.18	
M(II)	O	S	Se	Te	Po
Pr	2.52	2.87	2.97	3.16	
Nd	2.51	2.85	2.954	3.130	
Sm	2.57	2.985	3.100	3.297	
Eu	2.57	2.984	3.092	3.292	
Gd		2.78	2.89	3.07	
Tb		2.76	2.87	3.05	
Dy	2.66	2.75	2.85	3.04	
Ho		2.73	2.84	3.02	
Er	2.54	2.72	2.83	3.01	

Tm		2.71	2.82	3.00	
Yb	2.44	2.84	2.94	3.265	
Th	2.60	2.842 <sup>d</sup>	2.945 <sup>d</sup>		
U	2.47	2.744 <sup>d</sup>	2.878 <sup>d</sup>	3.076 <sup>d</sup>	
Np		2.766 <sup>e</sup>	2.903 <sup>e</sup>	3.101 <sup>d</sup>	
Pu	2.48	2.772 <sup>e</sup>	2.900 <sup>e</sup>	3.089 <sup>d</sup>	
Am		2.80	2.91	3.088 <sup>e</sup>	
Cm		2.79	2.90	3.075	
M(III)	N	P	As	Sb	Bi
Sc	2.25	2.66	2.74	2.93	
Y	2.44	2.83	2.89	3.06	
La	2.65	3.00	3.06	3.24	3.28
Ce	2.60	2.95	3.03	3.20	3.24
Pr	2.58	2.93	3.00	3.18	3.22
Nd	2.57	2.91	2.98	3.15	3.21
Sm	2.52	2.88	2.96	3.13	3.18
Gd	2.50	2.86	2.93	3.11	
Tb	2.47	2.84	2.91	3.09	3.14
Dy	2.45	2.83	2.89	3.08	
Ho	2.44	2.81	2.88	3.06	3.11
Er	2.42	2.80	2.87	3.05	
Tm	2.40	2.79	2.86	3.04	
Yb	2.39	2.78	2.85	2.98	
Al	2.04 <sup>g</sup>				
Ga	2.08 <sup>h</sup>				
In	2.34 <sup>h</sup>		2.88 <sup>i</sup>		
Ti	2.12				
Zr	2.30	2.62			
Hf	2.262				
V	2.072 <sup>d</sup>				
Ta	2.168 <sup>j</sup>				
Cr	2.074 <sup>f</sup>				
W	2.06				
Th	2.583	2.914	2.989	3.159	
U	2.444	2.792	2.888	3.10	
Np		2.804 <sup>e</sup>	2.918 <sup>c</sup>	3.126 <sup>c</sup>	3.185 <sup>e</sup>
Pu	2.45	2.832 <sup>e</sup>	2.928	3.119 <sup>c</sup>	3.179 <sup>e</sup>
Am	2.50	2.855	2.94	3.12	3.163 <sup>e</sup>
Cm	2.51	2.87	2.945	3.12	

a)[2.222], b)[2.223], c)[2.224], d)[2.225], e)[2.226], f)[2.219], g)[2.227], h)[2.228], i)[2.229], j)[2.230]

Сравнение данных таблиц 2.3, 2.4 и 2.18 показывает, что отношение длины связи в кристалле к таковой в молекуле составляет  $1.22 \pm 3\%$ .

Кроме структурного типа NaCl, шестерную координацию (тригональная призма) имеют представители структурных типов NiAs, TiP и MnP.

Таблица 2.19 Длины связей (Å) в структурах NiAs, TiP\* и MnP\*\*

M	S	Se	Te	
Ti	2.49	2.58	2.73	
V	2.42	2.55	2.68	
Cr	2.46	2.60	2.77	
Mn			2.92	
Fe	2.49	2.57	2.61	
Co	2.34	2.48	2.62	
Ni	2.39	2.50	2.65	
Rh			2.70	
Pd			2.78	
M	P	As	Sb	Bi
Ti	2.48*	2.60	2.82	
V				
Cr	2.38**	2.51**	2.74	
Mn	2.36*	2.57	2.78	2.91
Fe	2.31**	2.43**	2.67	
Co	2.30**	2.42**	2.58	
Ni		2.43	2.62	2.70
Rh			2.71**	2.76
Pd			2.73	
Ir			2.70	
Pt			2.75	2.84

Более высокую – кубическую – координацию имеют атомы в структурном типе CsCl, представители которого приведены в табл.2.20. Отношение длин связей при  $N_c=8$  к  $N_c=1$  для веществ, перечисленных в этой таблице, составляет  $1.26 \pm 3.8\%$ .

Таблица 2.20 Длины связей (Å) в структурах типа CsCl

M(I)	H	F	Cl	Br	I
Na		2.36 <sup>a</sup>	3.00 <sup>b</sup>		
K	2.96 <sup>c</sup>		3.25 <sup>d</sup>	3.47 <sup>e</sup>	3.74 <sup>e</sup>
Rb	3.16 <sup>c</sup>	2.83	3.41 <sup>e</sup>	3.566 <sup>e</sup>	3.78 <sup>f</sup>
Cs	3.38 <sup>c</sup>	2.94	3.566	3.720	3.956
Ag		2.55 <sup>g</sup>			
Tl			3.327	3.443	3.64
NH <sub>4</sub>			3.350	3.515	3.784
M(II)	O	S	Se	Te	Sb
Ca	2.52 <sup>h</sup>	3.00 <sup>i</sup>	3.13 <sup>i</sup>	3.30 <sup>j</sup>	
Sr	2.65 <sup>k</sup>	3.125 <sup>k</sup>	3.26 <sup>k</sup>	3.475 <sup>k</sup>	
Ba	2.96 <sup>l</sup>	3.37 <sup>l</sup>	3.42 <sup>m</sup>		
Th			3.12 <sup>n</sup>	3.31 <sup>n</sup>	3.33 <sup>n</sup>
U				3.26 <sup>n</sup>	3.23 <sup>n</sup>

a)[2.231], b)[2.232], c)[2.233], d)[2.234], e)[2.235], f)[2.236], g)[2.237], h)[2.238], i)[2.239], j)[2.240], k)[2.241], l)[2.242], m)[2.243], n)[2.244]

Рассмотрим теперь структуры соединений типа  $MX_2$ , которые имеют координационные числа от 2 до 12. Обычно в качестве примеров кристаллов с  $N_c = 2$  приводят галогениды ртути, которые считаются молекулярными веществами. Однако, на самом деле, в структурном типе  $HgCl_2$  расположение атомов похоже на структуру  $PbCl_2$ , но с более короткими расстояниями до двух ближайших атомов, чем до следующих. Поэтому говорить о  $N_c = 2$  в данном случае можно только формально; вопрос о неправильных координационных полиэдрах и эффективных координационных числах будет обсужден позднее.

Двойную координацию атомы металла имеют в структуре куприта, расстояния в которой равны:  $Cu_2O$  1.84,  $Ag_2O$  2.05,  $Ag_2S$  2.12 [2.245],  $Ag_2Se$  2.16,  $Au_2S$  2.17 [2.245] Å.

Тройная координация металла была обнаружена в структуре  $SnF_2$  и двойных фторидах  $Sn(II)$  с калием и аммонием. Средняя длина связи  $Sn-F$  в  $SnF_2$  равна 2.14, в  $KSnF_3$  2.11, в  $NH_4SnF_3$  2.12 Å.

Квадратная координация обнаружена в структурах дигалогенидов палладия и платины, межатомные расстояния  $M-X$  в которых равны:

Pd-Cl	Pd-Br	Pd-I	Pt-Cl	Pt-Br	Pt-I
2.31	2.46	2.60	2.305 [2.246]	2.48	2.597 [2.247] Å

Более многочисленные тетраэдрические структуры кристаллов  $MX_2$  различаются способом сочленения тетраэдров. Если у  $SiO_2$  и  $BeF_2$  имеется трёхмерное (харкасное) сочленение, то у  $SiS_2$  и  $BeCl_2$  тетраэдры связаны в бесконечные (параллельно расположенные) цепи. Однако это различие мало сказывается на длинах связей. Поэтому в табл.2.21 представлены все соединения тетраэдрической структуры  $MX_2$  без указаний способов сочленения тетраэдров.

Таблица 2.21 Длины связей (Å) в тетраэдрических структурах

$MX_2$	$d(M-X)$	$MX_2$	$d(M-X)$	$MX_2$	$d(M-X)$	$MX_2$	$d(M-N)$
$BeH_2$	1.40 <sup>a</sup>	$SiO_2$		$GeO_2$		$Be(NH_2)_2^c$	1.746
$BeF_2$	1.540 <sup>b</sup>	quar	1.607	quar	1.74	$Mg(NH_2)_2^c$	2.084
$BeCl_2$	2.028 <sup>c</sup>	tryd	1.606	crist	1.75	$Zn(NH_2)_2^c$	2.028
$BeBr_2$	2.16	crist	1.604	$GeS_2$		$Mn(NH_2)_2^c$	2.121
$BeI_2$	2.37	coes	1.613	plp	2.19		
$ZnBr_2$	2.415	$SiS_2$		pht	2.217		
		plp	2.14	$GeSe_2^e$			
$ZnI_2$	2.645 <sup>d</sup>	php	2.13	mc	2.356		
$HgI_2$	2.69	$SiSe_2$	2.275	te	2.359		

Примечание: plp – фаза низкого давления, php – фаза высокого давления, pht – высокотемпературная фаза, mc – моноклинная, te – тетрагональная; a)[2.248], b)[2.249], c)[2.250], d)[2.251], e)[2.252]

Как видно из сравнения таблиц 2.3 и 2.21 отношение длин связей в кристаллических и молекулярных галогенидах бериллия, цинка и ртути равняется  $1.11 \pm 2.4\%$ .

Более высокая координация имеется в структуре рутила ( $\text{TiO}_2$ ), где атом металла находится в центре слегка искаженного октаэдра (4 атома кислорода находятся на одном расстоянии, 2O – на несколько отличающемся). Представители этого структурного типа выписаны в табл.2.22. Отношение средних меж-атомных расстояний для  $N_c = 6$  и для  $N_c = 2$  равно  $1.15 \pm 2.4\%$ .

Таблица 2.22 Длины связей (Å) в структуре рутила

$MX_2$	4d(M-X)	2d(M-X)	$MO_2$	4d(M-O)	2d(M-O)
CuF <sub>2</sub>	1.93 <sup>a</sup>	2.27 <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub>	1.757 <sup>c</sup>	1.808 <sup>c</sup>
MgF <sub>2</sub>	1.998 <sup>a</sup>	1.979 <sup>a</sup>	GeO <sub>2</sub>	1.874 <sup>c</sup>	1.906 <sup>c</sup>
CaCl <sub>2</sub>	2.70	2.76	SnO <sub>2</sub>	2.058 <sup>c</sup>	2.047 <sup>c</sup>
CaBr <sub>2</sub>	2.88	2.91	PbO <sub>2</sub>	2.167 <sup>c</sup>	2.154 <sup>c</sup>
ZnF <sub>2</sub>	2.046 <sup>a</sup>	2.012 <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub>	1.949 <sup>c</sup>	1.980 <sup>c</sup>
VF <sub>2</sub>	2.091 <sup>b</sup>	2.075 <sup>b</sup>	VO <sub>2</sub>	1.921 <sup>c</sup>	1.933 <sup>c</sup>
CrF <sub>2</sub>	2.01 <sup>a</sup>	2.43 <sup>a</sup>	NbO <sub>2</sub>	2.079 <sup>c</sup>	2.005 <sup>c</sup>
CrCl <sub>2</sub>	2.39	2.92	TaO <sub>2</sub>	2.030	1.998
CrBr <sub>2</sub>	2.54	3.00	TeO <sub>2</sub>	2.321	2.032
CrI <sub>2</sub>	2.74	3.24	CrO <sub>2</sub>	1.911 <sup>a</sup>	1.891 <sup>a</sup>
MnF <sub>2</sub>	2.122 <sup>b</sup>	2.114 <sup>b</sup>	MoO <sub>2</sub>	1.959	2.062
FeF <sub>2</sub>	2.117 <sup>b</sup>	2.003 <sup>b</sup>	WO <sub>2</sub>	1.951	2.062
CoF <sub>2</sub>	2.058 <sup>b</sup>	2.014 <sup>b</sup>	MnO <sub>2</sub>	1.882 <sup>c</sup>	1.894 <sup>c</sup>
NiF <sub>2</sub>	2.011 <sup>b</sup>	1.997 <sup>b</sup>	RuO <sub>2</sub>	1.985 <sup>c</sup>	1.941 <sup>c</sup>
PdF <sub>2</sub>	2.16	2.17	OsO <sub>2</sub>	2.006 <sup>a</sup>	1.962 <sup>a</sup>
			IrO <sub>2</sub>	1.998 <sup>c</sup>	1.958 <sup>c</sup>
			PtO <sub>2</sub>	2.003 <sup>d</sup>	1.989 <sup>d</sup>

a)[2.253], b)[2.254], c)[2.255], d)[2.256]

Аналогичную координацию имеют атомы металлов в структурах типа галогенидов кадмия, длины связей в которых даны в табл.2.23. В этих структурах атомы галогенов расположены в слегка деформированной плотнейшей упаковке, в половине октаэдрических пустот которой слоями располагаются катионы. Структурный тип  $\text{MoS}_2$  близок к структуре  $\text{CdI}_2$  и поэтому в табл.2.23 приводятся длины связей в дихалькогенидах ряда металлов, кристаллизующихся в данном структурном типе. Отношение ( $N_c = 6$ ) / ( $N_c = 1$ ) равно  $1.16 \pm 1.5\%$ . В структурном типе  $\text{CdI}_2$  кристаллизуется также  $\text{Cs}_2\text{O}$ , однако положения катионов и анионов в решетке здесь обратные и потому эта структура носит название анти- $\text{CdI}_2$ ; расстояние Cs-O равно 2.86 Å.

Шестерную координацию атомы металлов имеют и в структурах пирита и марказита ( $\text{FeS}_2$ ), анионы в которых соединены ковалентными связями в двух-атомные радикалы, имеющие один отрицательный заряд, табл.2.24.

Таблица 2.23 Длины связей (Å) в структурах типа  $\text{CdX}_2$

M	Cl	Br	I	M	S	Se	Te
Mg	2.565 <sup>a</sup>	2.735 <sup>b</sup>	2.94	Cu			2.65 <sup>d</sup>
Ca			3.12	Zn			2.65 <sup>d</sup>
Zn		2.74 <sup>c</sup>		Ti	2.43	2.55	2.712 <sup>d</sup>
Cd	2.652 <sup>a</sup>	2.782 <sup>a</sup>	2.99	Zr	2.56	2.66	2.819 <sup>d</sup>
Zr	2.60		2.97	Hf	2.56	2.66	2.822 <sup>d</sup>
Ge			2.93	V	2.37	2.466	2.67
Pb			3.21	Nb	2.47	2.59	2.82
Mn	2.593 <sup>a</sup>	2.727 <sup>b</sup>	2.94	Ta	2.468	2.59	2.82
Fe	2.536 <sup>a</sup>	2.65	2.88	Mo	2.42	2.527 <sup>e</sup>	2.74
Co	2.508 <sup>a</sup>	2.63	2.83	W	2.405 <sup>f</sup>	2.526 <sup>f</sup>	2.76
Ni	2.474 <sup>a</sup>	2.628 <sup>a</sup>	2.74	Re	2.40 <sup>g</sup>		
				Co		2.344	2.565 <sup>d</sup>
				Ni			2.590 <sup>d</sup>
				Rh			2.64 <sup>d</sup>
				Pd			2.693 <sup>h</sup>
				Ir	2.350 <sup>i</sup>	2.476 <sup>i</sup>	2.650 <sup>d</sup>
				Pt	2.34	2.51	2.676 <sup>d</sup>

a)[2.257], b)[2.258], c)[2.259],  
d)[2.260], e)[2.261], f)[2.262],  
g)[2.263], h)[2.2642], i)[2.265]

Таблица 2.24 Длины связей (Å) в структурах типа  $\text{FeS}_2$

M	S		Se		Te	
	d(M-S)	d(S-S)	d(M-Se)	d(Se-Se)	d(M-Te)	d(Te-Te)
Cu	2.453 <sup>a</sup>	2.030 <sup>a</sup>	2.56	2.33	2.749 <sup>d</sup>	2.746 <sup>d</sup>
Ti	2.426		2.54			
V	2.35		2.495			
Mn	2.593 <sup>a</sup>	2.091 <sup>a</sup>		2.332 <sup>e</sup>	2.907 <sup>d</sup>	2.750 <sup>d</sup>
Fe	2.262 <sup>a</sup>	2.177 <sup>a</sup>	2.38	2.53	2.619 <sup>d</sup>	2.626 <sup>d</sup>
Co	2.325 <sup>a</sup>	2.113 <sup>a</sup>		2.446 <sup>e</sup>	2.60	2.62
Ni	2.399 <sup>a</sup>	2.072 <sup>a</sup>		2.42	2.653 <sup>d</sup>	2.650 <sup>d</sup>
Ru	2.352 <sup>b</sup>	2.171 <sup>b</sup>	2.471 <sup>b</sup>	2.453 <sup>b</sup>	2.648 <sup>d</sup>	2.790 <sup>d</sup>
Rh		2.43		2.50	2.659 <sup>d</sup>	2.969 <sup>d</sup>
Pd	2.30	2.13	2.44	2.36		
Os	2.351 <sup>c</sup>	2.216 <sup>c</sup>	2.48	2.43	2.647 <sup>d</sup>	2.830 <sup>d</sup>
Ir			2.48	2.57	2.653 <sup>d</sup>	2.883 <sup>d</sup>
M	P		As		Sb	
	d(M-P)	d(P-P)	d(M-As)	d(As-As)	d(M-Sb)	d(Sb-Sb)
Au					2.76	2.86
Cr					2.72	2.88
Mn					2.718 <sup>f</sup>	2.842 <sup>f</sup>
Fe	2.24	2.27	2.38	2.49	2.59	2.89
Ni			2.38	2.45	2.56	2.88
Pd			2.495 <sup>g</sup>	2.420 <sup>g</sup>	2.676 <sup>g</sup>	2.838 <sup>g</sup>
Pt	2.39	2.18	2.49	2.41	2.671 <sup>g</sup>	2.782 <sup>g</sup>

a)[2.266], b)[2.267], c)[2.268], d)[2.263], e)[2.269], f)[2.270], g)[2.271]

Заметим, что длины связей S-S и P-P показывают определённую тенденцию к увеличению по мере сокращения расстояний M-S или M-P. Причина заключается в смещении валентного электронного облака из X-X к связям M-X. Однако, по мере роста металличности в ряду S → Se → Te или P → As → Sb направленный механизм смещения валентных электронов перестает работать.

Следующее координационное число 7 имеет структурный тип  $SrI_2$ , в котором атом металла находится в центре полиэдра, состоящего из квадрата и треугольника. Средняя длина связи Sr-I равна 3.35 Å. Аналогичные структуры имеют  $EuI_2$  и  $YbCl_2$ , средние расстояния M-X в которых соответственно равны 3.34 и 2.84 Å.

Очень важное значение имеет многочисленное семейство структурного типа  $CaF_2$ , в котором атом металла окружён 8 атомами фтора по углам куба. Представители этой структуры выписаны в табл.2.25. В последней колонке данной таблицы приведены окислы и халькогениды щелочных металлов, имеющие структуры анти-флюорита, т.к. роль фтора в них играют металлы, а на месте металлов находятся атомы неметалла. Отношение  $d(N_c=8) / d(N_c=2)$  в среднем равно  $1.18 \pm 3\%$ .

Таблица 2.25 Длины связей (Å) в структурах типа флюорита

$MX_2$	$d(M-X)$	$MO_2$	$d(M-O)$	$M_2X$	$d(M-X)$
AgF <sub>2</sub>	2.11	CeO <sub>2</sub>	2.34	Li <sub>2</sub> O	2.00
CaF <sub>2</sub>	2.365	PrO <sub>2</sub>	2.32	Li <sub>2</sub> S	2.47
SrF <sub>2</sub>	2.511	TbO <sub>2</sub>	2.26	Li <sub>2</sub> Se	2.60
SrCl <sub>2</sub>	3.021	ThO <sub>2</sub>	2.424	Li <sub>2</sub> Te	2.82
SrBr <sub>2</sub> *	3.17	PaO <sub>2</sub>	2.38	Na <sub>2</sub> O	2.408
BaF <sub>2</sub>	2.683	UO <sub>2</sub>	2.368	Na <sub>2</sub> S	2.83
BaCl <sub>2</sub>	3.17	NpO <sub>2</sub>	2.35	Na <sub>2</sub> Se	2.95
RaF <sub>2</sub>	2.757	PuO <sub>2</sub>	2.33	Na <sub>2</sub> Te	3.17
CdF <sub>2</sub>	2.333	AmO <sub>2</sub>	2.33	K <sub>2</sub> O	2.792
HgF <sub>2</sub>	2.398	CmO <sub>2</sub>	2.32	K <sub>2</sub> S	3.20
SmF <sub>2</sub>	2.542	ZrO <sub>2</sub>	2.276	K <sub>2</sub> Se	3.32
EuF <sub>2</sub>	2.530	HfO <sub>2</sub>	2.22	K <sub>2</sub> Te	3.53
YbF <sub>2</sub>	2.424	SnO <sub>2</sub>	2.132	Rb <sub>2</sub> O	2.925
PbF <sub>2</sub>	2.570	PbO <sub>2</sub>	2.316	Rb <sub>2</sub> S	3.35
MnF <sub>2</sub>	2.25	RuO <sub>2</sub>	2.106 <sup>a</sup>	Be <sub>2</sub> C	1.880 <sup>b</sup>
CoF <sub>2</sub>	2.13	PdO <sub>2</sub>	2.43		
NiF <sub>2</sub>	2.10				
PdF <sub>2</sub>	2.30				

\*) Деформированная структура CaF<sub>2</sub>, a) [2.272], b) [2.273]

Восьмерную координацию атомы урана имеют в структурах  $US_2$  и  $USe_2$ , где расстояния металл-халькоген соответственно равны 2.84 и 2.957 Å [2.274].

Структурный тип соединений  $MX_2$  с координационным числом 9 носит имя своего родоначальника  $PbFCl$ . В структуре  $PbFCl$  атом Pb окружён 4 атома-

имя своего родоначальника  $PbFCl$ . В структуре  $PbFCl$  атом Pb окружён 4 атомами F на расстоянии 2.52 Å, 4Cl на расстоянии 3.07 Å и одним атомом Cl на расстоянии 3.21 Å. В этой структуре кристаллизуются галогениды бария, средние длины связей в которых равны 3.24 для  $BaCl_2$ , 3.38 для  $BaBr_2$  и 3.67 Å для  $BaI_2$ , а также  $PbF_2$ ,  $PbCl_2$  и  $SnCl_2$  со средними расстояниями соответственно 2.65, 3.14 и 3.24 Å. Такую же структуру имеет  $\beta-US_2$ , где  $d(U-S) = 2.68$  Å.

В структуре  $PbFCl$  кристаллизуется много соединений типа  $MX_2$  (см [2.275-2.277]). Особенности их строения будут рассмотрены позднее, а пока перейдём к последнему структурному типу состава  $MX_2$ , а именно к структуре  $AlB_2$ , в которой атом металла связан с 12 атомами бора, находясь между двумя шестиугольниками  $B_6$ . Эта структура или близкая к ней имеется у диборидов металлов  $2a+8a$ -подгрупп. Межатомные расстояния в представителях структурного типа  $AlB_2$  приведены в табл.2.26 по данным [2.278].

Таблица 2.26 Межатомные расстояния (Å) в структурах типа  $AlB_2$

M	$d(M-B)$	$d(B-B)$	$d(M-M)$
Sc	2.53	1.816	3.517
Ti	2.38	1.748	3.228
V	2.30	1.727	3.050
Cr	2.30	1.714	3.066
Mn	2.31	1.736	3.037

Кристаллические галогениды типа  $MX_3$  имеют как структуры, состоящие из димерных молекул  $M_2X_6$  с  $N_c = 4$ , рассмотренные выше, так и координационные структуры типа  $ScF_3$  и  $FeF_3$  (табл. 2.27) или  $FeCl_3$  и  $AlCl_3$  (табл.2.28), в которых атомы металлов располагаются в центре октаэдров из атомов галогенов. Отношение  $d(N_c=6) / d(N_c=3)$  в них в среднем равно  $1.10 \pm 1.3\%$ .

Таблица 2.27 Длины связей (Å) в структурах типов  $ScF_3$  или  $FeF_3$

$MF_3$	$d(M-F)$	$MF_3$	$d(M-F)$	$MF_3$	$d(M-F)$
ScF <sub>3</sub>	2.01	VF <sub>3</sub>	1.935 <sup>a</sup>	FeF <sub>3</sub>	1.925 <sup>a</sup>
AlF <sub>3</sub>	1.80 <sup>b</sup>	NbF <sub>3</sub>	1.95	CoF <sub>3</sub>	1.89
GaF <sub>3</sub>	1.88 <sup>b</sup>	TaF <sub>3</sub>	1.95	RuF <sub>3</sub>	1.982
InF <sub>3</sub>	2.053	CrF <sub>3</sub>	1.90	RhF <sub>3</sub>	1.98
TiF <sub>3</sub>	1.97	MnF <sub>3</sub>	1.93	PdF <sub>3</sub>	2.04
ZrF <sub>3</sub>	1.98			IrF <sub>3</sub>	2.01

a)[2.279], b)[2.280]

Таблица 2.28 Длины связей (Å) в структурах типов  $FeCl_3$  или  $AlCl_3$

$MCl_3$	$d(M-Cl)$	$MX_3$	$d(M-X)$	$MX_3$	$d(M-X)$
ScCl <sub>3</sub>	2.52 <sup>a</sup>	RuCl <sub>3</sub>	2.34	ZrBr <sub>3</sub>	2.676
YCl <sub>3</sub>	2.633	RhCl <sub>3</sub>	2.31	CrBr <sub>3</sub>	2.57
AlCl <sub>3</sub>	2.31	GdBr <sub>3</sub>	2.868	MoBr <sub>3</sub>	2.57
TiCl <sub>3</sub>	2.47	TbBr <sub>3</sub>	2.855	RuBr <sub>3</sub>	2.49
ZrCl <sub>3</sub>	2.54	DyBr <sub>3</sub>	2.836	RhBr <sub>3</sub>	2.44

VCl <sub>3</sub>	2.45	HoBr <sub>3</sub>	2.825	IrBr <sub>3</sub>	2.49
CrCl <sub>3</sub>	2.38	ErBr <sub>3</sub>	2.816	TiI <sub>3</sub>	2.76
MoCl <sub>3</sub>	2.47	TmBr <sub>3</sub>	2.805	ZrI <sub>3</sub>	2.910
ReCl <sub>3</sub>	2.46	YbBr <sub>3</sub>	2.798	BiI <sub>3</sub>	3.09
FeCl <sub>3</sub>	2.37	LuBr <sub>3</sub>	2.792	ReI <sub>3</sub>	2.74
		TiBr <sub>3</sub>	2.582 <sup>b</sup>		

a)[2.281], b)[2.153]

Галогениды (кроме фторидов) лантанидов и актинидов кристаллизуются в структурных типах U<sub>l3</sub> и UCl<sub>3</sub>. В первом из них галогены расположены по углам несколько деформированной тригональной призмы и ещё два атома – напротив двух граней призмы; в табл.2.29 приведены длины связей в соединениях структурного типа U<sub>l3</sub>. В структуре UCl<sub>3</sub> атом металла находится в центре тригональной призмы и ещё три атома расположены на несколько больших расстояниях над гранями призмы; длины связи в представителях этого структурного типа выписаны в табл.2.30.

Таблица 2.29 Расстояния M–X (Å) в структурах типа U<sub>l3</sub>

MX <sub>3</sub>	В призме		Над гранью	d(M–X) <sub>av</sub>
	2d(M–X)	4d(M–X)	2d(M–X)	
TbCl <sub>3</sub>	2.70	2.79	2.95	2.81
U <sub>l3</sub>	3.165	3.244	3.456	3.28
CmBr <sub>3</sub>	2.865	2.983	3.137	2.99
CfCl <sub>3</sub>	2.690	2.806	2.940	2.81

Таблица 2.30 Расстояния M–X (Å) в структурах типа UCl<sub>3</sub>

MX <sub>3</sub>	6d(M–X)	3d(M–X)	d(M–X) <sub>с.ред</sub>
LaCl <sub>3</sub>	2.950	2.953	2.952
LaBr <sub>3</sub>	3.095 <sup>a</sup>	3.156 <sup>a</sup>	3.115
NdCl <sub>3</sub>	2.886	2.923	2.898
EuCl <sub>3</sub>	2.835	2.919	2.863
GdCl <sub>3</sub>	2.822	2.918	2.854
UCl <sub>3</sub>	2.931	2.938	2.933
UBr <sub>3</sub>	3.062	3.145	3.090
PuCl <sub>3</sub>	2.886	2.919	2.897
AmCl <sub>3</sub>	2.874	2.915	2.888
CmCl <sub>3</sub>	2.859	2.914	2.877
CfCl <sub>3</sub>	2.815	2.924	2.851

a) [2.282]

Фториды редкоземельных металлов имеют структуры двух типов – YF<sub>3</sub> и LaF<sub>3</sub>. Первая структура представляет собой постройку из тригональных призм, в центре которых находится атом металла; при этом шесть углов призмы и три атома фтора из ближайшего окружения составляют 9-вершинный координационный полиэдр. В этом же структурном типе кристаллизуются TlF<sub>3</sub> и BiF<sub>3</sub>, одна-

ко здесь девятый атом фтора находится на значительно большем расстоянии и поэтому N<sub>c</sub> = 8. В табл.2.31 приведены усреднённые для указанных координационных чисел межатомные расстояния M–F в YF<sub>3</sub> и его аналогах.

Таблица 2.31 Усреднённые расстояния M–X (Å) в структурах типа YF<sub>3</sub>

MF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>	SmF <sub>3</sub>	HoF <sub>3</sub>	YbF <sub>3</sub>	TlF <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>
N <sub>c</sub>	9	9	9	9	8	8
d(M–F)	2.32	2.39	2.32	2.30	2.28	2.38

Координационный полиэдр в структуре LaF<sub>3</sub> является суперпозицией тригональной призмы и тригональной бипирамиды. Ближайшим окружением La являются 5F, а шесть других атомов фтора располагаются на несколько большем расстоянии, причём особенно далеко отстоят 2F, так что координационное число в структуре тисонита обычно считают равным 9. В табл.2.32 приводятся расстояния металл–фтор и их повторяемость в координационных полиэдрах LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub> и UF<sub>3</sub>.

Таблица 2.32 Расстояния M–X (Å) в структурах типа LaF<sub>3</sub>

MF <sub>3</sub>	Число связей					
	2	1	2	2	2	2
LaF <sub>3</sub>	2.421	2.436	2.467	2.482	2.638	2.999
CeF <sub>3</sub>	2.400	2.419	2.445	2.460	2.621	2.974
UF <sub>3</sub>	2.44	2.41	2.47	2.48	2.63	3.01

Тригалогениды элементов 5b-подгруппы в твёрдом состоянии имеют своеобразные структуры, в которых можно выделить три наиболее близко расположенных лиганда, образующих молекулу AX<sub>3</sub>, и ещё 3-6 более далёких атомов, достраивающих молекулу до координационного полиэдра с N<sub>c</sub> = 6, 8 или 9 [2.283]. Сравнение конденсированных и газообразных молекул этого типа показывает, что различие длин связей не превышает ошибку опыта. Отсюда следует, что дополнительные слои атомов на расстоянии ≥ 1 Å уже не влияют на геометрические свойства молекул.

Галогениды четырёхвалентных элементов кристаллизуются в разных структурных типах: соединения элементов 4 b-подгруппы, а также титана (кроме фторидов титана, олова и свинца) имеют молекулярные структуры. Тетрагалогениды других металлов кристаллизуются в структурном типе ZrCl<sub>4</sub>. В этой структуре октаэдры хлора соединены вершинами с двумя соседними октаэдрами, образуя бесконечные зигзагообразные цепи. Два концевых атома хлора расположены в цис-положении, против них находятся две самые длинные мостиковые связи, третья пара мостиковых связей имеет промежуточную длину. Такая система связей, когда против самых коротких располагаются самые длинные, вообще характерна для кристаллических структур, как будет показано в дальнейшем. В табл.2.33 приведены экспериментальные данные по структурам типа

ZrCl<sub>4</sub> или аналогичным ему, где также имеются сочленённые разным способом октаэдры.

Тетрагалогениды актинидов, кроме фторидов, кристаллизуются в структурном типе UCl<sub>4</sub>, где атом U окружён 4Cl по углам сплюсненного тетраэдра и ещё 4Cl (от окружающих тетраэдров) находятся на несколько большем расстоянии. В табл. 2.34 приведены расстояния металл-галоген в этих структурах.

Тетрафториды актинидов построены по типу ZrF<sub>4</sub>, в котором атом металла окружён 8F по углам тетрагональной антипризмы. В структуре UF<sub>4</sub> имеется два сорта атомов U: один из них окружён 8F на расстояниях от 2.25 до 2.35 Å (средняя длина 2.29 Å), другой – на расстояниях от 2.23 до 2.32 Å (средняя длина 2.27 Å); таким образом, усреднённая длина связи U-F в структуре UF<sub>4</sub> равна 2.28 Å. В структурах HfF<sub>4</sub> и ThF<sub>4</sub>, построенных по этому типу, усреднённые расстояния M-F равны соответственно 2.094 и 2.325 Å [2.284]. Отношение  $d(N_c=8)/d(N_c=4)$  равно в среднем  $1.10 \pm 0.6\%$ .

Таблица 2.33 Длины связей (Å) в структурах типа SnF<sub>4</sub>

MX <sub>4</sub>	2d(M-X)	2d(M-X)	2d(M-X)	d(M-X) <sub>av</sub>
TiF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	1.716	1.932	1.970	1.87
ZrCl <sub>4</sub>	2.307	2.498	2.655	2.49
ZrBr <sub>4</sub>	2.461	2.649	2.806	2.64
α-ZrI <sub>4</sub> <sup>b</sup>	2.696	2.876	3.026	2.866
β-ZrI <sub>4</sub> <sup>b</sup>	2.694	2.871	3.026	2.864
γ-ZrI <sub>4</sub> <sup>b</sup>	2.693	2.874	3.027	2.865
HfCl <sub>4</sub>	2.295	2.482	2.635	2.47
HfI <sub>4</sub> <sup>b</sup>	2.677	2.852	3.002	2.84
SnF <sub>4</sub> <sup>c</sup>	1.874	2.025	2.025	1.97
PbF <sub>4</sub> <sup>c</sup>	1.944	2.124	2.124	2.06
VF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	1.696	1.918	1.923	1.85
NbF <sub>4</sub> <sup>d</sup>	1.856	2.042	2.042	1.98
NbCl <sub>4</sub>	2.291	2.425	2.523	2.41
NbI <sub>4</sub>	2.676	2.755	2.905	2.78
CrF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	1.677	1.870	1.983	1.84
TeCl <sub>4</sub>	3x2.311		3x2.929	2.62
TeI <sub>4</sub>	2.769	3.108	3.232	3.04
MnF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	1.700	1.850	1.946	1.83
TcCl <sub>4</sub>	2.242	2.383	2.492	2.37
ReCl <sub>4</sub>	2.260	2.361 2.414	2.424 2.442	2.36
RuF <sub>4</sub> <sup>e</sup>	1.85	1.98	2.01	1.94
PdF <sub>4</sub> <sup>f</sup>	1.91	1.94	2.00	1.95
OsCl <sub>4</sub>	2.261	2.378	2.378	2.34
PI <sub>4</sub>	2.652	2.654	2.716	2.67

a)[2.285], b)[2.286], c)[2.287], d)[2.288], e)[2.175], f)[2.237]

Таблица 2.34 Длины связей (Å) в структурах типа UCl<sub>4</sub>

MX <sub>4</sub>	4d(M-X)	4d(M-X)	d(M-X) <sub>av</sub>
α-ThCl <sub>4</sub>	2.85	2.89	2.87
β-ThCl <sub>4</sub>	2.72	2.90	2.81
α-ThBr <sub>4</sub>	2.909	3.020	2.964
β-ThBr <sub>4</sub>	2.85	3.12	2.98
PaCl <sub>4</sub>	2.64	2.95	2.80
PaBr <sub>4</sub>	2.77	3.07	2.92
UCl <sub>4</sub>	2.638	2.869	2.754
NpCl <sub>4</sub>	2.60	2.93	2.76

В структурах всех изученных пентагалогенидов металлов (кроме β-UF<sub>5</sub>) атомы металлов находятся в центре октаэдров, сочленённых двумя вершинами. Однако способ соединения может быть разным: в структуре UCl<sub>5</sub> два октаэдра соединены в молекулу U<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>, в NbF<sub>5</sub> – четыре октаэдра в молекулу Nb<sub>4</sub>F<sub>20</sub>, в VF<sub>5</sub> – октаэдры связаны в бесконечные цепи. Поскольку димерные молекулы были описаны ранее (табл.2.9), в табл.2.35 приводятся данные только по тетрамерным пентафторидам и VF<sub>5</sub>.

Максимальная координация (N<sub>c</sub>=8) у пентагалогенидов найдена в структуре β-UF<sub>5</sub>, где 2d<sub>конц</sub> = 1.96 и 6d<sub>мост</sub> = 2.27 Å.

Гексагалогениды во всех изученных случаях имеют молекулярные структуры, рассмотренные выше.

Гептафториды йода и рения также имеют молекулярные структуры – пентагональные дипирамиды, средняя длина экваториальных связей в которых равна 1.849 и 1.851 Å, а аксиальных – 1.795 и 1.823 Å соответственно [2.289, 2.290].

Таблица 2.35 Длины связей (Å) в структурах пентафторидов

MF <sub>5</sub>	4d(M-F)	2d(M-F)	d(M-F) <sub>av</sub>
VF <sub>5</sub>	1.69	1.96	1.78
NbF <sub>5</sub>	1.77	2.06	1.87
TaF <sub>5</sub>	1.77	2.06	1.87
MoF <sub>5</sub>	1.78	2.06	1.87
RuF <sub>5</sub>	1.90	2.08	1.96
OsF <sub>5</sub>	1.84	2.03	1.90

Максимальная координация (N<sub>c</sub>=8) у пентагалогенидов найдена в структуре β-UF<sub>5</sub>, где 2d<sub>конц</sub> = 1.96 и 6d<sub>мост</sub> = 2.27 Å.

Гексагалогениды во всех изученных случаях имеют молекулярные структуры, рассмотренные выше.

Гептафториды йода и рения также имеют молекулярные структуры – пентагональные дипирамиды, средняя длина экваториальных связей в которых равна 1.849 и 1.851 Å, а аксиальных – 1.795 и 1.823 Å соответственно [2.289, 2.290].

Окислы и халькогениды типа M<sub>n</sub>X<sub>m</sub> изучены значительно меньше из-за

трудностей с получением соответствующих монокристаллов. Наиболее подробно здесь исследованы окислы трёхвалентных металлов, которые кристаллизуются главным образом в структурных типах  $Al_2O_3$  и  $Mn_2O_3$ . В первом из них металл находится в центре октаэдра из атомов кислорода, во втором – в центре куба, две вершины которого не заняты. Таким образом,  $N_c(M)$  в обоих случаях равно 6. Расстояния M–O в этих структурах даны в табл. 2.36.

Таблица 2.36 Расстояния металл–кислород (Å) в структурах типа  $Al_2O_3$  и  $Mn_2O_3$

$M_2O_3^a$	d(M–O)	$M_2O_3^b$	d(M–O)	$M_2O_3^b$	d(M–O)
Al	1.911 <sup>c</sup>	Sc	2.09	Er	2.25
Cr	1.995	Y	2.27	Tm	2.25
Ga	2.00	Sm	2.32	Yb	2.22
V	2.01	Eu	2.32	Lu	2.22
Fe	2.03	Gd	2.30	In	2.16
Rh	2.03	Tb	2.29	Tl	2.27 <sup>d</sup>
Ti	2.045	Dy	2.27	Mn	2.01
In	2.19	Ho	2.26		

a) Структурный тип  $Al_2O_3$ , b) Структурный тип  $Mn_2O_3$ , c)[2.291], d)[2.292]

Окислы лёгких редкоземельных металлов имеют структуры типа  $La_2O_3$ , в которых атом металла находится в центре деформированного октаэдра и ещё один близко расположенный атом кислорода – над одной из граней октаэдра. Усреднённые расстояния M–O в  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  и  $Ac_2O_3$  соответственно равны 2.55, 2.505 [2.293], 2.523 [2.294], 2.50 и 2.61 Å.

Сульфиды состава  $M_2X_3$  характеризуются большим разнообразием структурных типов, часто имеют сильно искажённые координационные полиэдры и потому тут нельзя говорить о каком-то формальном координационном числе. Уточнению этого понятия мы посвятим следующий параграф, а пока рассмотрим халькогениды трёхвалентных металлов, кристаллизующиеся в структурном типе  $ZnS$ , одна треть позиций в металлической подрешётке которого вакантны. Расстояния металл–халькоген в данной структуре равны:  $Al_2S_3$  2.233 [2.295],  $\alpha$ - $Ga_2S_3$  2.244,  $\beta$ - $Ga_2S_3$  2.258,  $Ga_2Se_3$  2.351,  $Ga_2Te_3$  2.549 и  $\alpha$ - $In_2S_3$  2.326 Å. Близкую структуру имеет  $Al_2Te_3$  [2.296], среднее расстояние Al–Te в котором равно 2.628 Å.

В структурном типе  $Th_3P_4$  кристаллизуются полуторные халькогениды лантанидов и актинидов (здесь имеются вакансии в подрешётке неметалла), представленные в табл. 2.37. Атом металла окружён в этой структуре 8 атомами халькогенов по углам куба.

Таблица 2.37 Расстояния металл–халькоген (Å) в структурах типа  $Th_3P_4$

$M_2X_3$	S	Se	Te
La	3.014	3.120	
Ce	2.978	3.093	
Pr	2.967	3.075	
Nd	2.942	3.052	

Sm	2.954	3.026
Eu	2.947	
Gd		3.003
Ac	3.096	
U		3.237
Pu	2.912	

Для халькогенидов элементов 5b-подгруппы характерны структуры, в которых имеются 3 коротких связи и 3–4 более удалённых. Например, в  $As_2S_3$  три связи длиной 2.24 Å, одно расстояние 3.49 и два – по 3.59 Å; в  $As_2Se_3$  три связи по 2.427 Å и расстояния 3.373, 3.513, 3.725, 4.143 Å [2.297]; в структуре  $As_2Te_3$  три расстояния по 2.708 и 4 – по 3.660 Å [2.298]; в структуре  $Sb_2Se_3$  имеется два сорта атомов сурьмы, каждый из которых образует три коротких связи (2.674 и 2.732 Å) и по три или четыре длинных (3.226 и 3.245 Å) соответственно [2.299]; в  $Bi_2Te_3$  также есть три коротких (3.066 Å) и три более длинных (3.258 Å) связи [2.300].

В заключение данного раздела изложим основные закономерности изменения межатомных расстояний в структурах бинарных соединений. Экспериментальные данные показывают, что в пределах каждого структурного типа длины связей подчиняются правилу аддитивности. Увеличение координации атомов приводит к росту расстояний, причём оно оказывается практически одинаковым при изменениях  $N_c$ :  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 4$ ,  $3 \rightarrow 6$ ,  $4 \rightarrow 8$  и т.д. Это позволяет описать зависимость длин связей от координации атомов следующими усреднёнными цифрами:

$$N_c \rightarrow N'_c : 1 \rightarrow 2 \quad 1 \rightarrow 3 \quad 1 \rightarrow 4 \quad 1 \rightarrow 6 \quad 1 \rightarrow 8$$

$$d(N_c) / d(N'_c) : 1.10 \quad 1.15 \quad 1.17 \quad 1.22 \quad 1.26$$

Увеличение валентности атомов заметно уменьшает длину связи. Так, для окислов и фторидов повышение валентности металлов от 2 до 3 при том же  $N_c$  сокращает связь в среднем на 9.3%, а повышение от 3 до 4 – на 5.4%. Поэтому при аддитивных расчётах необходимо учитывать не только координационные числа, но и валентные состояния атомов.

Как и в случае молекул, на длину связи в кристаллических структурах при одинаковых координационных числах и валентностях элементов влияют также другие атомы, входящие в состав формульной единицы вещества. В табл. 2.38 приведены межатомные расстояния в структурах кристаллических соединений со смешанными лигандами, причём во всех сопоставляемых веществах структурный тип одинаков. Как можно видеть, по мере вариации одного из лигандов в составе вещества длина связи металла с неизменным лигандом возрастает вместе с увеличением ковалентности варьируемой связи.

Полезным источником информации о взаимном влиянии атомов могут служить твёрдые растворы замещения. В таких системах легко проследить влияние лигандов другого сорта на длины одинаковых связей. Рассмотрим для примера систему KBr–KI, дающую непрерывный ряд твёрдых растворов. Начнём с KBr, в который будем вводить йодистый калий. Очевидно, что по мере увеличения концентрации KI и соответственно – числа атомов йода в окружении калия

Таблица 2.38 Межатомные расстояния (Å) в соединениях со смешанными лигандами

$M_kX_lY_m$	d(M-X)	$M_kX_lY_m$	d(M-X)	$M_kX_lY_m$	d(M-X)
$Cu_2(OH)_3Cl$	1.93	NdFO	2.37	BiOF	2.28
$Cu_2(OH)_3Br$	1.97	NdFS	2.50	BiOCl	2.31
$Cu_2(OH)_3I$	2.02	NdFSe	2.57	BiOBr	2.32
CaHCl	2.17	NdFTe	2.70	BiOI	2.33
CaHBr	2.22	ThAsS	2.46	PbClCl	2.98
CaHI	2.49	ThAsSe	2.50	PbClBr	3.00
$Ca_2IN$	3.280 <sup>a</sup>	ThAsTe	2.61	PbClI	3.03
$Ca_2IP$	3.389 <sup>a</sup>	ThOS	2.416 <sup>b</sup>	VOCl	2.00
$Ca_2IAs$	3.408 <sup>a</sup>	ThOTe	2.434 <sup>c</sup>	VOBr	2.02
CaMgSi	3.39	Th <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Sb	2.39	NbPS	2.58
CaMgGe	3.42	Th <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Bi	2.41	NbPSe	2.63
CaMgSn	3.56	UOS	2.34	POF <sub>3</sub>	1.436
BaFCl	2.649	UOSe	2.36	PO <sub>2</sub> F	1.464
BaFBr	2.665	UOTe	2.39	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup>	1.500
BaFI	2.694	USbS	2.42	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.533
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	3.62	USbSe	2.53	SbF <sub>5</sub>	1.89
BaMg <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	3.67	USbTe	2.65	SbF <sub>4</sub> Cl	1.95
BaMg <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	3.86	ZrSiO	2.77	SbF <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	2.02
BaMg <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub>	3.88	ZrSiS	2.82	SbFCl <sub>4</sub>	2.12
Cd <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	2.36	ZrSiSe	2.83	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.386 <sup>e</sup>
Cd <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	2.37	ZrSiTe	2.87	SO <sub>2</sub> FCl	1.408 <sup>e</sup>
Cd <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> I	2.38	SbIS	3.11 <sup>d</sup>	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.418 <sup>e</sup>
Hg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.84	SbISe	3.14 <sup>d</sup>	Cr <sub>2</sub> S <sub>2</sub> S	2.40
Hg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2.87	SbITe	3.22 <sup>d</sup>	Cr <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se	2.48
Hg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	2.90			Cr <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Te	2.69
Hg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	2.99			FeOF	2.00
				FeOCl	2.03

a)[2.301], b)[2.302], c)[2.303], d)[2.304], e)[2.305]

конкуренция бром у в оттягивании электронов от калия будет уменьшаться, а ионность связи К-Br и её длина (параметр ячейки) будут расти. В системе KBr-KCl по мере замещения атомов брома на хлор будут происходить противоположные процессы: при появлении в октаэдре KX<sub>6</sub> атомов хлора конкуренция бром у в оттягивании электронов от калия возрастёт, а ионность и длина связи К-Br, по сравнению с чистым KBr, будет уменьшаться. Таким образом, в твёрдых растворах длина одинаковых связей увеличивается по мере роста ковалентности связей того же металла с другими атомами.

Аналогичные изменения длин связей происходят и в структуре одного вещества, если в ней одинаковые связи находятся в транс-положении к разным атомам.

Таблица 2.39 Длины связей (Å) в координатах типа X-M-Y

Состав	X-M-Y	d(M-Y)	Состав	X-M-Y	d(M-Y)
TiNEt <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	NEt <sub>2</sub> -Ti-Cl	2.71	WSCl <sub>4</sub>	S-W-Cl	3.05
	Cl-Ti-Cl	2.48		Cl-W-Cl	2.37
VOF <sub>3</sub>	O-V-F	2.34	WSBr <sub>4</sub>	S-W-Br	3.03
	F-V-F	1.76		Br-W-Br	2.54
SbCl <sub>4</sub> F	Cl-Sb-Cl	2.32	ReOF <sub>4</sub>	O-Re-F	2.32
	F-Sb-Cl	2.25		F-Re-F	2.00
MoOF <sub>4</sub>	O-Mo-F	2.27	FeOCl	Cl-Fe-O	2.10
	F-Mo-F	1.93		O-Fe-O	1.96

Закономерное увеличение длины связи, находящейся в транс-положении к более короткой связи, наблюдается и в однородных бинарных соединениях, как можно видеть из координат X<sub>1</sub>-M-X<sub>2</sub> в кристаллических структурах ряда оксидов и галогенидов.

Таблица 2.40 Длины связей (Å) в координатах типа X<sub>1</sub>-M-X<sub>2</sub>

$M_nO_m$	$O_1-M-O_2$		$MX_n$	$X_1-M-X_2$	
	d(M-O <sub>1</sub> )	d(M-O <sub>2</sub> )		d(M-X <sub>1</sub> )	d(M-X <sub>2</sub> )
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.577	2.791	TiF	2.251	3.905
	1.779	2.017		2.521	3.069
	1.878	1.878		2.665	2.665
CrO <sub>3</sub>	1.60	3.10	SnCl <sub>2</sub>	2.66	3.22
	1.76	1.76		2.78	3.30
MoO <sub>3</sub>	1.671	2.332	TeCl <sub>4</sub>	3.06	3.86
	1.734	2.251		2.238	2.493
	1.948	1.948		2.246	2.490
WO <sub>3</sub>	1.72	2.16	VF <sub>5</sub>	2.377	2.388
	1.79	2.13		1.65	2.00
WO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.89	1.91	NbI <sub>4</sub>	1.68	1.93
	1.63	2.34		2.69	2.90
	1.70	2.22		2.76	2.76

a)[2.306], b)[2.307]

Как видно,  $\Delta d = d(M-X_2) - d(M-X_1)$  тем больше, чем меньше расстояние M-X<sub>1</sub>. Причина заключается в том, что для образования короткой связи (большей кратности или ковалентности) необходим перенос электронной плотности от связи, находящейся в транс-положении с соответствующим увеличением её длины. С этой закономерностью мы ещё встретимся в дальнейшем, а пока остановимся на случае водородных связей типа O-H...O, где водород играет роль центрального атома в координате.

Вообще говоря, исторически понятие водородной связи возникло в кристаллохимии из-за трудности фиксации лёгкого атома в присутствии тяжёлых элементов, поэтому о наличии какого-то дополнительного взаимодействия в

системе X–H...Y судили по сокращению межмолекулярного контакта сравнительно с суммой вдв радиусов X и Y. Это стягивающее действие приписывалось атому водорода, отсюда и название – водородная связь.

Хотя качественная корреляция между сокращением межмолекулярного расстояния и силой водородных связей имеется, в действительности в том же направлении действуют и другие кристаллохимические факторы – координационное число, валентность, полярность связи – и если сравнить, скажем, гидроксиды и фториды одинаковых элементов, то разница  $\Delta d = d(M-OH) - d(M-F)$  оказывается практически постоянной [2.308]. Поэтому более корректным является сопоставление экспериментальных расстояний X–H и H...Y, определение которых в значительной мере стало возможным вследствие применения нейтроннографического метода. В табл.2.41 проведено такие данные для связей типа O–H...O, из которого видно, что по мере усиления водородных связей расстояния O–H и H...O сближаются и в пределе становятся равными (диметилглиоксимат никеля).

Таблица 2.41 Межатомные расстояния (А) в системе O–H...O

Соединение	d(O–H)	d(H...O)	Соединение	d(O–H)	d(H...O)
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.936	2.397	H <sub>2</sub> O	1.01	1.75
Ni(OH) <sub>2</sub>	0.943	2.183	B(OH) <sub>3</sub>	1.02	1.70
Be(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.956	2.007	KHCO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	1.023	1.587
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.960	1.917	KD <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	1.03	1.49
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.97	1.84	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	1.06	1.46
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	0.975	1.800	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.08	1.41
HIO <sub>3</sub>	0.99	1.78	NiDMG <sub>2</sub>	1.22	1.22

a)[2.309], b)[2.310], c)[2.311]

Вообще говоря, к настоящему времени изучены тысячи соединений, в которых существуют водородные связи, и хотя в различных структурах на межатомные расстояния влияют разные факторы, общая тенденция, показанная в этой таблице, сохраняется. Среднестатистические расстояния O–H и H...A, где A = O, N, F и Cl, в водородных связях в кристаллогидратах различного типа по данным [2.212], представлены ниже:

	O	N	F	Cl
O–H	0.965	0.945	0.967	0.954 Å
H...A	1.857	2.235	1.716	2.254 Å
∠H–O–H	107.0	103.9	108.1	106.3 °

Помимо классических водородных связей, были изучены такие системы как M–H...O и C–H...O, где M = Cr, Mo, Fe, Ni, Os и Pt [2.313].

Рассмотренные закономерности в изменениях межатомных расстояний не исчерпывают содержание кристаллохимии бинарных неорганических соединений. Весьма интересным и важным её разделом является взаимосвязь и генезис кристаллических структур. Простейшие геометрические преобразования позволяют переходить от одного структурного типа к другому, что имеет не только теоретическое, но и – как будет показано ниже – практическое значение. Так, тип CsCl превращается в CaF<sub>2</sub>, если центры кубов будут заняты через один, или в ZnS, если через один будут заняты атомами углы куба. Вытягивание оси 4-го

порядка в октаэдре или удаление двух аксиальных атомов превращает его в квадрат, а разворот на 180° грани октаэдра по отношению к такой же грани, но расположенной по другую сторону квадрата ниже или выше данной, превращает октаэдр в тригональную призму (Рис.2). Более сложные геометрические преобразования описаны в статьях [2.314-2.316].

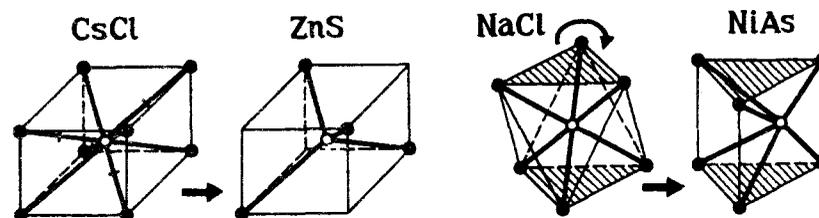


Рис.2 Превращение координационных полиэдров

Ещё один важный аспект – это строение металлических подрешёток в неорганических соединениях. В [2.317] (а также в 1-ом издании книги) показано, что в большинстве структур кристаллических веществ атомы металлов располагаются так же как и в индивидуальном состоянии (с теми же  $N_c$  и близкими межатомными расстояниями). Если учесть, что свободные электроны заполняют межатомные пустоты в структуре металла, то образование кристалла MX сводится просто к присоединению атома X к электрону, т.е. теплота образования соединения должна быть близка к средству к электрону атома X. В зависимости от соотношения размеров галогенов и межатомных пустот в решётке металла нужно или затратить работу на расширение решётки или наоборот энергия выделится при вхождении галогена. Ограничившись случаем щелочных галогенидов и полагая, что энергия связи M–M будет изменяться обратно пропорционально её длине, можно подсчитать изменение  $EA$  галогена(без фтора, где имеется электронная дестабилизация) при внедрении его в структуру металла, сопровождаемом раздвижкой или сближением атомов металла. Ниже приведены эти величины ( $EA^*$ ) для щелочных галогенидов и необходимые для расчётов значения теплот образования  $\Delta H_f$ , расстояния M–M в металлах и соединениях. Результаты вычислений теплот образования как величин  $EA$  атомов галогенов, внедрённых в металлическую решётку, совпадают с опытом в пределах 3%. Близость расстояний M–M в чистых металлах и в ряде бинарных веществ, двойных окислов и силикатов отмечена в [2.318-2.325].

Таблица 2.42 Выделение энергии при внедрении галогенов в решётку металла

M	Cl			Br			I		
	d(MM)	$\Delta H_f$	$EA^*$	d(MM)	$\Delta H_f$	$EA^*$	d(MM)	$\Delta H_f$	$EA^*$
Li <sup>a</sup>	3.634	409	405	3.890	351	345	4.243	270	282
Na <sup>b</sup>	3.988	411	423	4.226	361	367	4.577	288	307
K <sup>c</sup>	4.450	436	434	4.664	394	379	4.996	328	320
Rb <sup>d</sup>	4.653	435	435	4.846	395	381	5.192	334	322
Cs <sup>e</sup>	4.905	443	437	5.110	406	383	5.414	347	325

a) Li:  $d(\text{MM}) = 3.039$ ,  $\Delta H_f = 159$ ; b) Na:  $d(\text{MM}) = 3.716$ ,  $\Delta H_f = 108$ , c) K:  $d(\text{MM}) = 4.628$ ,  $\Delta H_f = 89$ ; d) Rb:  $d(\text{MM}) = 4.945$ ,  $\Delta H_f = 81$ ; e) Cs:  $d(\text{MM}) = 5.265$  Å,  $\Delta H_f = 76.5$  кДж/моль.

#### 2.4 Эффективные координационные числа и связевые валентности атомов

Рассмотренный выше материал показывает, что искажения координационных полиэдров в кристаллических соединениях встречаются довольно часто, более того – по мере повышения точности структурного анализа они становятся скорее правилом. Поэтому изучение причин деформации полиэдров и их количественное описание стало важной задачей теоретической кристаллохимии.

Некоторые из факторов, действующих в этом направлении, имеют электронную природу. Так, появление у атома металла изолированной электронной пары ( $\text{Tl}^I$ ,  $\text{Sn}^{II}$ ,  $\text{Sb}^{III}$ ) ведёт согласно теории Гиллеспи к неэквивалентности межатомных расстояний в координационной сфере центрального атома. Наличие незаполненной электронной оболочки также приводит к неэквивалентному взаимодействию d-электронов с р-орбиталями по x-, y- и z-направлениям (эффект Яна-Теллера). Однако во многих случаях этими механизмами нельзя объяснить деформацию координационного полиэдра. Повидимому существуют более общие причины существования такого распространённого в мире кристаллов явления.

В 1961 г. Баур [2.326] в рамках электростатической модели показал, что в структурах типа рутила минимум энергии кристаллической решётки достигается при неодинаковой длине связей, а именно 4 связи в октаэдре должны быть длиннее 2 других. Хотя этому правилу соответствуют только фториды, существенно, что искажение координационного полиэдра вызывается действием сферически симметричных сил. Геометрически это соответствует большей плотности упаковки шаров разного размера (маленькие располагаются в пустотах между крупными), чем изометричных шаров.

Встаёт вопрос, как определять координационное число, если лиганды располагаются на разных расстояниях? Впервые такой вопрос был поставлен в работе Франка и Каспера [2.327], которые использовали для определения эффективного координационного числа ( $N_c^*$ ) число плоскостей на атомном полиэдре Вороного. Этот подход предполагает, что все атомы имеют одинаковый объём, все плоскости в полиэдре равноценны, т.е. нет различий в характере связей, образованных разными лигандами. Лучше всего этим критериям отвечают металлические структуры (см. [2.328]). Применение этого метода к неорганическим бинарным и комплексным соединениям [2.329, 2.330] требует либо аналогичных допущений (в случае полярных веществ или гетеродесмических структур несправедливых), либо принятия определённых допущений о размерах атомов.

Первая кристаллохимическая методика определения эффективного координационного числа в бинарных соединениях принадлежит Витингу [2.331]. Он принял вклад ближайшего атома в  $N_c^*$  равным 1, на удвоенном расстоянии вклад принимался равным нулю (см. также [2.332]), а в промежуточных случаях проводилась линейная интерполяция. Несколько лет спустя Хоппе [2.333] предложил дугой вариант: из центра полиэдра проводятся линии, соединяющие выбранный атом со всеми его соседями, а в точках контакта центрального атома и

лигандов (определённого по ионным радиусам) проводятся секущие плоскости. Поделив площади всех плоскостей на ближайшую (самую большую) плоскость, находят вклады всех лигандов в эффективное координационное число. Позднее Мельхорн и Хоппе [2.334] предложили вычислять  $N_c^*$  путём сравнения реального межатомного расстояния в координационном полиэдре ( $d_{\text{опыт}}$ ) с суммой эффективных ионных радиусов ( $d_{\text{теор}}$ ) в соответствии с формулой:

$$N_c^* = \sum_i n_i \exp[1 - (d_{\text{опыт}}/d_{\text{теор}})^6] \quad (2.2)$$

где  $n_i$  – число лигандов с одинаковой длиной связи. Обзор результатов, полученных по этой методике дан в статье [2.335].

В работе Брауна и Ву [2.336] эффективное координационное число атома вычислялось по значениям связевых валентностей ( $V_b$ ):

$$N_c^* = Z / V_{b \text{ max}} \quad (2.3)$$

где  $Z$  – формальная валентность и  $V_{b \text{ max}}$  – максимальное значение связевой валентности (эти характеристики будут рассмотрены позднее).

В 1977 г. Бацанов [2.337] и Бруннер [2.338], а позднее Бек [2.339] предложили учитывать вклад атомов в эффективное координационное число пропорционально  $d^{-1}$ . В нашей работе  $N_c^*$  вычислялось также и с использованием интегралов перекрывания ( $S$ ) связей центрального атома с ближайшими и всеми последующими лигандами:

$$N_c^* = \sum_i \left( \frac{S_i}{1+S_i} \cdot \frac{S_0}{1+S_0} \right) \quad (2.4)$$

где  $S_0$  – интеграл перекрывания для ближайшего и  $S_i$  – для всех остальных лигандов. Хотя значения “ионного” и “ковалентного”  $N_c^*$  оказались довольно близкими, реальные величины эффективных координационных чисел наверняка находятся внутри этих пределов.

Интересно отметить, что в случае галогенидов и окислов ряда металлов удаление лигандов от центрального атома сопровождается ростом интегралов перекрывания для связей типа s-p и p-p при одновременном уменьшении энергии ионного взаимодействия. Таким образом, удаляясь от центрального атома лиганды располагаются на таких расстояниях, где суммарная энергия кулоновского и ковалентного взаимодействия остаётся постоянной. Другими словами, переменные длины связей в координационном полиэдре соответствуют серии минимумов на потенциальной поверхности данного соединения.

В 1978 г. Картер [2.340] предложил вычислять  $N_c^*$  по общей формуле:

$$\frac{1}{N_c^*} = \sum_1^N (A_i / A_i) \quad (2.5)$$

где  $A_i$  – сила связи, энергия, силовая константа, интеграл перекрывания, а  $A_i = \Sigma A_i$ . Если все  $A_i$  – одинаковы, то  $N_c^* = N_c$ , если нет, то  $N_c^* < N_c$ .

Однако трудности экспериментального определения или теоретического учёта перечисленных параметров химической связи, а также степени гибридизации и валентного состояния атомов стимулировали разработку процедур чисто

геометрической оценки  $N_c^*$ . Так, в работе [2.341] было предложено определять вклад лигандов в формирование координационного числа пропорционально квадрату расстояния от центрального атома:

$$N_c^* = \sum_i (d_a/d_i)^2 \quad (2.6)$$

где  $d_a$  – сумма атомных радиусов,  $d_i$  – реальное межатомное расстояние.

Приведём оценки эффективных координационных чисел по уравнению (2.6) для таких кристаллических соединений, которые не попали в таблицы предыдущего параграфа.

Структуры галогенидов «одновалентной» ртути содержат 2 коротких и 4 длинных связей Hg–X внутри координационного полиэдра: Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 2.133 и 2.715 Å ( $N_c^* = 4.1$ ), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2.43 и 3.21 Å ( $N_c^* = 4.5$ ), Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 2.71 и 3.32 Å ( $N_c^* = 4.5$ )

Структура TlF содержит два сорта атомов металла со следующим набором длин и повторяемости (в скобках) связей:

Tl(I) 2.539, 2.623, 2.792 (2), 3.254, 3.496 Å;  $N_c^* = 4.4$

Tl(II) 2.251, 2.521, 2.665 (2), 3.069, 3.905 Å;  $N_c^* = 4.8$

Структура Tl имеет формальное  $N_c = 7$ , а эффективное – 6.0 со следующим набором длин связей в координационном полиэдре: 3.34, 3.50 (4) и 3.87 (2) Å.

Дигалогениды меди имеют координационные полиэдры в виде искажённых октаэдров:

CuF<sub>2</sub> 1.910 (2), 1.929 (2), 2.305 (2) Å;  $N_c^* = 5.3$

CuCl<sub>2</sub> 2.30 (4), 2.95 (2) Å;  $N_c^* = 5.4$

CuBr<sub>2</sub> 2.40 (4), 3.18 (2) Å;  $N_c^* = 5.8$

Дигалогениды олова и свинца имеют сильно искажённые полиэдры:

$\alpha$ -SnF<sub>2</sub> I 2.057, 2.102, 2.156, 2.671, 2.834, 3.221 Å;  $N_c^* = 4.2$

II 2.048, 2.197, 2.276, 2.386, 2.494, 3.309 Å;  $N_c^* = 4.3$

$\beta$ -SnF<sub>2</sub> 1.89, 2.26, 2.40, 2.41, 2.49 Å;  $N_c^* = 3.9$

$\gamma$ -SnF<sub>2</sub> 2.13 (2), 2.32 (2) Å;  $N_c^* = 3.2$

SnCl<sub>2</sub> 2.66, 2.78, 3.06, 3.22, 3.30, 3.86 Å;  $N_c^* = 3.8$

SnBr<sub>2</sub> 2.81, 2.90 (2), 3.11 (2), 3.41 (2) Å;  $N_c^* = 5.0$

SnI<sub>2</sub> I 3.000, 3.198 (2), 3.251 (2), 3.718 (2) Å;  $N_c^* = 5.2$

II 3.147 (2), 3.174 (4) Å;  $N_c^* = 4.9$

PbF<sub>2</sub> 2.41 (2), 2.45, 2.53, 2.64, 2.69 (2), 3.03 (2) Å;  $N_c^* = 7.2$

PbCl<sub>2</sub> 2.86, 2.90 (2), 3.06, 3.08 (3), 3.64 (2) Å;  $N_c^* = 7.3$

PbBr<sub>2</sub> 2.967(2), 2.995, 3.223(2), 3.259, 3.353, 3.846(2)Å;  $N_c^* = 7.4$

Характерной структурой с неправильным координационным полиэдром обладает CuO [2.342], где искажённый октаэдр формируется из следующего набора длин связей: 1.886, 1.956, 1.958, 2.041, 2.774 и 2.801 Å;  $N_c^* = 4.9$ .

Интересный пример искажённых полиэдров представляет структура циннабара, которая является переходной между структурными типами ZnS и NaCl, причём короткие связи в ней соответствуют межатомным расстояниям для первой структуры, а длинные – для второй:

HgO 2.033 (2), 2.79 (2), 2.90 (2) Å;  $N_c^* = 4.3$

HgS 2.359 (2), 3.10 (2), 3.30 (2) Å;  $N_c^* = 4.7$

Эффективные координационные числа в структурах других галогенидов, окислов и халькогенидов представлены в таблице.

Таблица 2.43 Эффективные координационные числа

Состав	M	F	Cl	Br	I
MX <sub>2</sub>	Ca	8.0	6.1	6.0	6.0
	Sr	8.0	8.0	7.8	7.2
	Ba	8.0	8.6	8.7	8.6
	Sn	3.9	3.8	5.0	5.0
	Pb	7.2	7.3	7.4	
	Cr	5.2	5.4	5.5	5.7
MX <sub>3</sub>	Au	4.7	4.2	4.2	
	Al	6.0	5.7	4.3	
	Tl	8.1			
	La	10.5	9.0	8.9	
	U	10.0	8.8	8.8	8.1
	N		3.5		
	P		4.3	4.4	4.1
	As	4.7	4.9	4.9	4.5
	Sb	5.5	5.6	5.5	5.2
	Bi	5.8	6.3		6.0
MX <sub>4</sub>	Zr	8.0	6.4	6.3	6.4
	Hf	8.0	6.4		6.5
	Nb	6.2	6.2		6.3
	Te	4.9	5.2		5.2
	Th	8.0	7.8	7.9	
MX <sub>5</sub>	U	5.8	6.5	5.2	
	Nb	7.0	6.5		6.4
	Mo	6.9	6.7		
Состав	M	O	S	Se	Te
M <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Al	5.6	4.0		
	Ga	5.4	4.0		4.0
	Fe	5.8			
	As			3.7	
			4.4	5.2	

Понятие эффективного координационного числа оказывается полезным для интерпретации физико-химических свойств веществ, зависящих от статистически усреднённого  $N_c$  атомов в их структуре. Так, Уэмпл [2.343] по спектроскопическим данным установил, что в структуре As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $N_c^* = 3.4 \pm 0.2$ , тогда как расчёт по уравнению (2.6) даёт 3.7. Оптические значения  $N_c^*$  для Se и Te соответственно равны 2.8 и 3.0, тогда как расчётные величины 2.8 и 3.1. Очевидно, что именно такие эффективные координационные числа характеризуют структуру жидкого состояния, о чём пойдёт речь в дальнейшем.

Для решения структурных вопросов в простейших случаях с успехом пользуются классическим понятием координационного числа и его зависимостью от размеров атомов. Исторически очень важную роль сыграли знаменитые правила Полинга, регулирующие строение ионных неорганических соединений:

1. В координационном полиэдре расстояние катион-анион определяется суммой радиусов ионов, а координационное число – их отношением.

2. В устойчивой структуре валентность каждого аниона ( $Z_a$ ) равна или близка сумме связей валентностей («сил связи») окружающих его катионов ( $V_c$ ), где  $V_c = Z_c / N_c$  и следовательно  $Z_a = \sum V_c$ .

3. Наличие общих рёбер и особенно граней у соседних полиэдров уменьшает устойчивость кристаллической структуры из-за роста сил отталкивания. Наиболее сильно этот эффект проявляется у многовалентных катионов с низкими координационными числами.

Эти правила Полинг вывел, исходя из плотнейшей упаковки изотропных противоположно заряженных ионов. Очевидно, что максимальная устойчивость кристалла будет в том случае, когда в его структуре соприкасаются только ионы противоположного знака. Увеличение радиуса аниона (при постоянном радиусе катиона) может привести к касанию анионов друг с другом, что должно понизить устойчивость структуры из-за их взаимного отталкивания и изменить координацию ионов.

Предельное значение отношения  $r_c / r_a$  легко вычисляется из геометрии. Если три аниона окружают катион в виде правильного треугольника, то нижнее значение этого отношения равно  $(2 / \sqrt{2}) - 1 = 0.155$ , для тетраэдрического расположения анионов критическим будет значение  $(\sqrt{6} / 2) - 1 = 0.225$ , для октаэдрического  $\sqrt{2} - 1 = 0.414$ , для куба  $\sqrt{3} - 1 = 0.732$  и, наконец, для 12-вершинника это отношение равно 1. Согласно Брауну [2.344] промежуточные значения отношений радиусов дают дробные значения координационных чисел.

Поскольку межатомные расстояния зависят от координационных чисел, естественно, что были сделаны попытки установить корреляции между  $d$  и  $V$ . Первое уравнение такой зависимости (описывающее одинарные, двойные и тройные связи углерода, стр.5) предложил Полинг [2.345]:

$$d = d_0 - A \log V \quad (2.7)$$

где  $d_0$  – длина связи с единичной валентностью (нормальная ковалентная связь),  $A$  – константа, равная для ковалентных связей 0.71 (а для металлических структур, где порядок связи  $< 1$ ,  $A = 0.6$ ). Аналогичные уравнения для полярных связей, были предложены Захариазеном [2.346], Бауром [2.347], Зигелем [2.348], Брауном и Олтерматтом [2.349]. Уравнение последних авторов имеет вид

$$d = d_0 - b \ln V \quad (2.8)$$

где  $b = 0.37$ ; интересно, что данное соотношение может быть выведено из функции Морзе, описывающей взаимоотношения энергии и длины химической связи [2.350]. Соотношение (2.8) было распространено О' Киффи и Бризом [2.351, 2.352] на кристаллические соединения, причём параметр  $d_0$  они представили аддитивным образом:

$$d_0 = d_i + d_j - d_i d_j (\sqrt{c_i} - \sqrt{c_j})^2 / (c_i d_i + c_j d_j) \quad (2.9)$$

где  $d_i$  и  $d_j$  имеют смысл атомных радиусов, а  $c_i$  и  $c_j$  в большинстве случаев близки к 0.

Ефремов [2.353] развил дальше этот подход – он представил в аддитивной форме все три параметра уравнения (2.7):

$$d_0 = d_i + d_j, \quad A = A_i A_j, \quad V = V_i + V_j \quad (2.10)$$

Относительная форма изменений межатомных расстояний в зависимости от связей валентностей была предложена в работе Доннея и Оллмена [2.354]:

$$V = V_0 (d_0 / d)^N \quad (2.11)$$

где  $V_0$  и  $d_0$  – стандартные значения связевой валентности и длины связи металл-кислород (фтор),  $N$  – эмпирическая константа. Для уменьшения количества констант Браун и Шэннон [2.355] приняли  $V_0 = 1$  (связевая валентность атома в нормальной молекуле) и получили:

$$V = (d_i / d)^n \quad (2.12)$$

где имеется только два эмпирических параметра ( $d_i$  и  $n$ ), которые оказались постоянными для большой группы катионов (табл.2.44). Авторы установили также зависимость между связевой валентностью и степенью ковалентности связи ( $c$ ):

$$c = gV^m$$

где  $g$  и  $m$  – эмпирические константы. Это уравнение позволяет вычислять по длинам связи степень её ковалентности.

Таблица 2.44 Параметры уравнения (2.12)

Период	Катионы	$\Sigma_c$	$d_i, \text{Å}$	$n$
I	H <sup>+</sup>	0	0.86	2.170
II	Li <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , B <sup>3+</sup> , C <sup>4+</sup>	2	1.378	4.065
III	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Si <sup>4+</sup> , P <sup>5+</sup> , S <sup>6+</sup>	10	1.622	4.290
IV	K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Cr <sup>6+</sup>	18	1.799	4.483
IV	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	23	1.760	5.117
IV	Zn <sup>2+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ge <sup>4+</sup> , As <sup>5+</sup>	28	1.746	6.050

Использование уравнений (2.11) и (2.12) помогает расшифровке структур, а в известных структурах – определять валентности атомов. Поскольку зависимость  $V = f(d)$  одинаковы для связей Al–O и Si–O (табл.2.44), появляется возможность оценить замещение Si на Al в силикатах:  $V = 3$  соответствует Al,  $V = 4$  Si, при  $V = 3.5$  идёт 50% замещение Si на Al [2.356].

Благодаря нелинейной зависимости  $V$  от  $d$ , в искажённых координационных полиэдрах средняя длина связи возрастает по мере увеличения деформации полиэдра. Поскольку приложение высокого давления уменьшает длину связи, соответственно возрастает симметричность координационного полиэдра. Так, в фазе нормального давления CuTeO<sub>3</sub> межатомные расстояния Cu–O и Te–O варьируют в пределах 1.9 ÷ 3.2 Å, а в фазе высокого давления – в пределах 1.9 ÷ 2.6 Å.

Возвращаясь к зависимости  $V = f(d)$ , отметим возможность нахождения распределения валентностей по связям. В работе [2.357] были вычислены валентности молекул и комплексных ионов и показано, что во всех случаях они  $> 0$ . Это объясняет, почему молекулы обладают некоторым (и иногда довольно большим) сродством к электрону и, следовательно, химической активностью, например для образования двойных соединений.

Параметры уравнения (2.12) для различных связей определялись в [2.358-2.361].  
Подробное изложение интерпретации длин связей в кристаллах данным методом дано в обзоре О'Киффи [2.362]. Развитие данного направления см. в [2.363,2.364].