

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ



Лекции по кристаллохимии

Структурные мотивы. Гомодесмические
и гетеродесмические структуры

к.х.н., доц. Д. А. Королев

Структурные мотивы

Структурный мотив определяется взаимным расположением структурных единиц и их конфигурацией в кристалле.

Выделяют шесть основных структурных мотивов:

- Координационный;
- Островной;
- Цепочечный;
- Кольцевой;
- Слоистый
- Каркасный

В зависимости от характера химической связи между отдельными атомами (ионами) и атомными группировками принято разделять все структуры на *гомодесмические* и *гетеродесмические*.

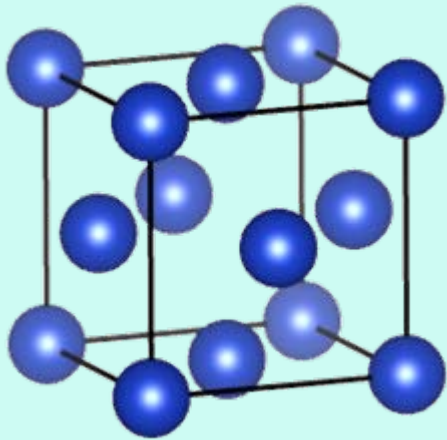
Гомодесмическими являются такие структуры, в которых химическая связь между структурными единицами одинаковая.

К гомодесмическому типу относятся кристаллы, имеющие координационный мотив. Все прочие структуры, с островным, цепочечным, слоистым, кольцевым и каркасным мотивом являются гетеродесмическими, в них реализуются разные типы химической связи.

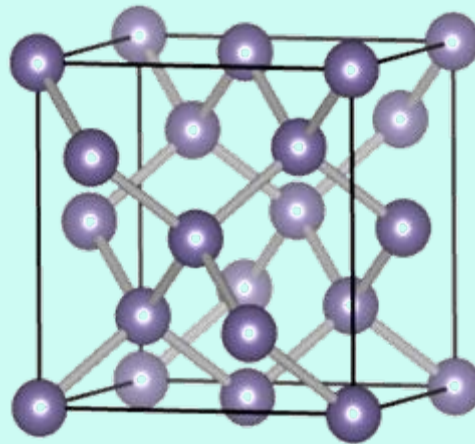
Структурные мотивы

Координационный структурный мотив

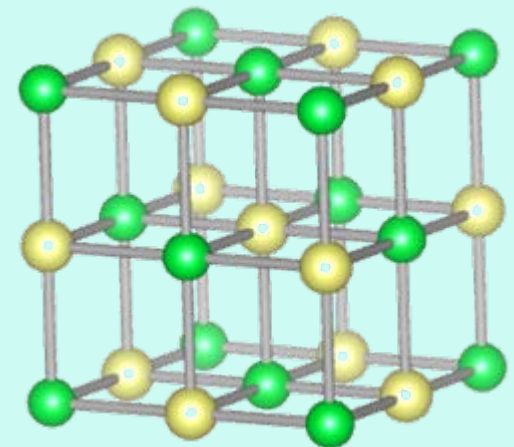
Характеризуется одинаковым типом связи между всеми структурными единицами и, соответственно, равномерным распределением связей по трем измерениям. К нему относятся кристаллические структуры простых и бинарных соединений, например, алмаз, медь, кристаллы благородных газов, галогениды щелочных металлов и т.п.



Cu



Алмаз

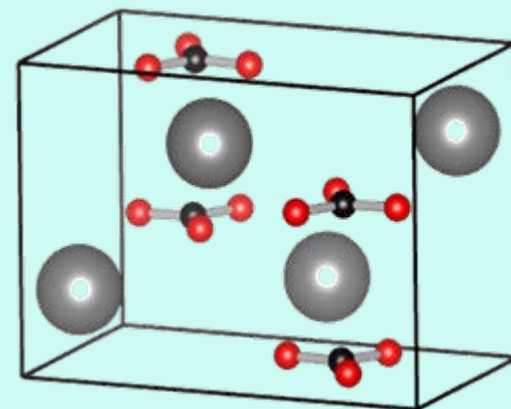
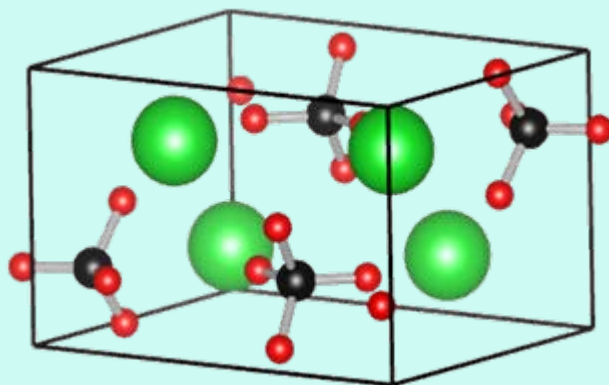
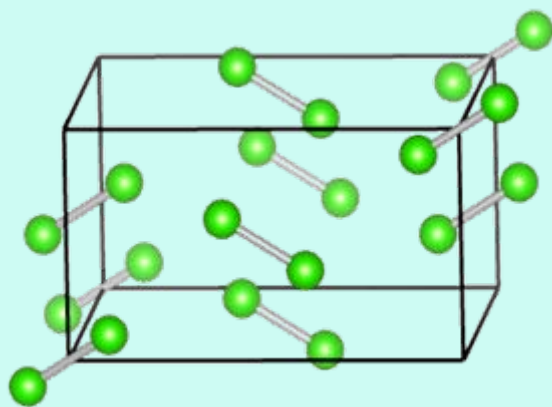


NaCl

Структурные мотивы

Островной структурный мотив

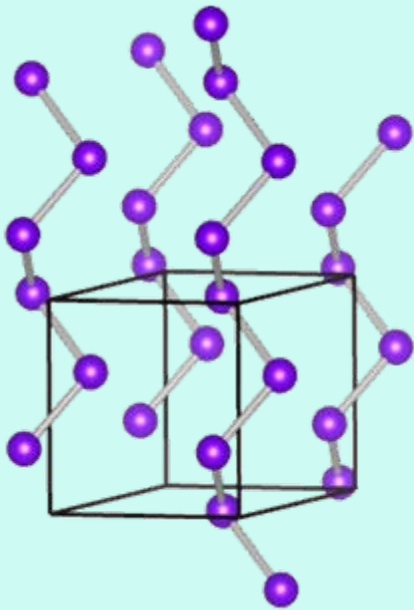
Определяется наличием в структуре атомных группировок, связи внутри которых много прочнее связей с другими структурными единицами кристалла. Многие структуры неорганических солей – сульфатов, нитратов, фосфатов и т.п. имеют островной структурный мотив.



Структурные мотивы

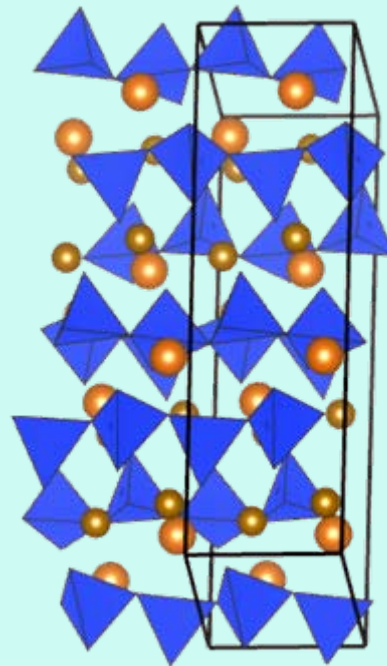
Цепочечный структурный мотив

Имеет выраженную линейную направленность отдельных структурных единиц кристалла. Цепочки могут быть как простыми, так и сложными, объединяясь, например, парами или тройками и формируя ленты.



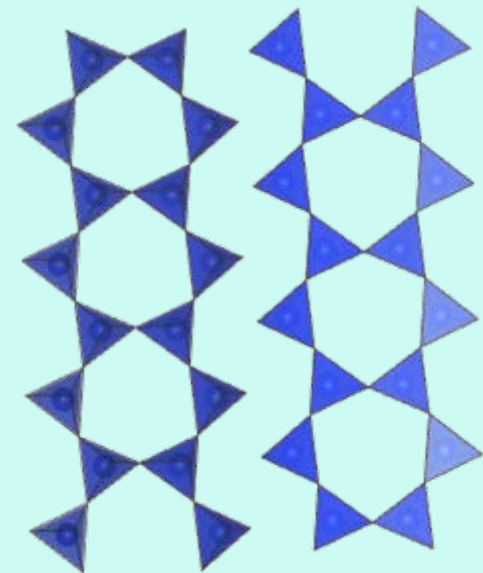
Se

(тригональный, $P3_12$)



Пироксен

$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$



Амфибол

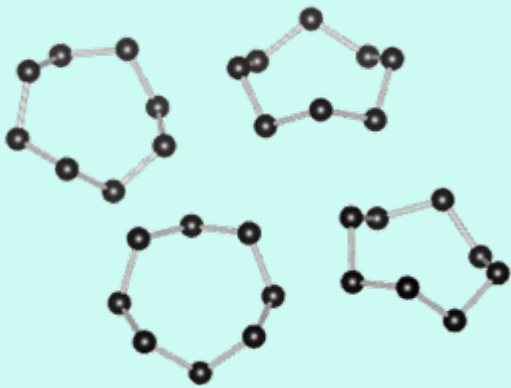
$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{H}_2\text{O}_{24}$

показаны ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{5-}$

Структурные мотивы

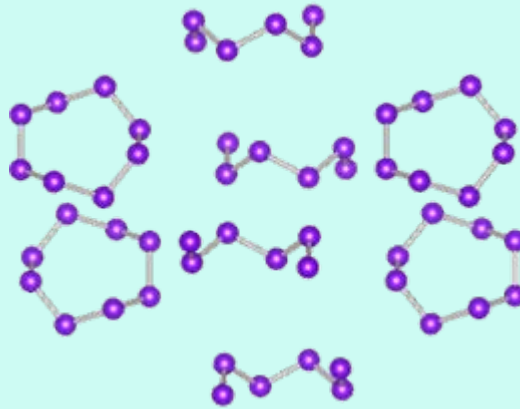
Кольцевой структурный мотив

Определяет связь отдельных структурных единиц в кольцевые фрагменты, связи внутри кольца более прочные, чем между прочими структурными единицами в кристалле.



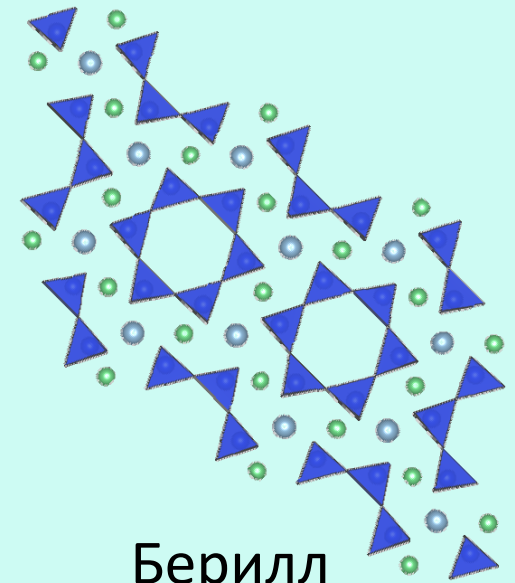
Se

(триклинный, $P1$)



S

(моноклинная)



Берилл

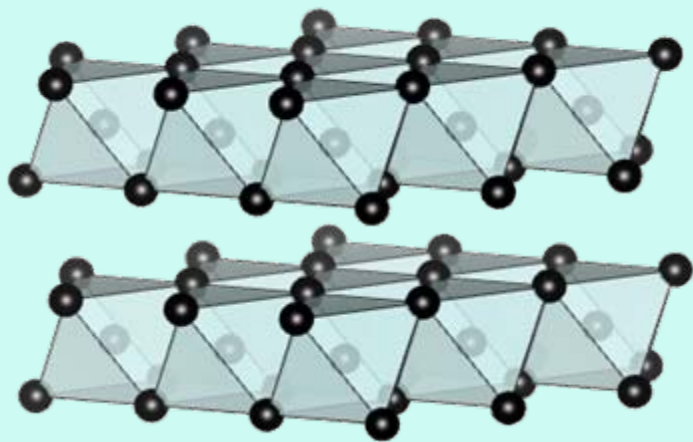
$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

показаны кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

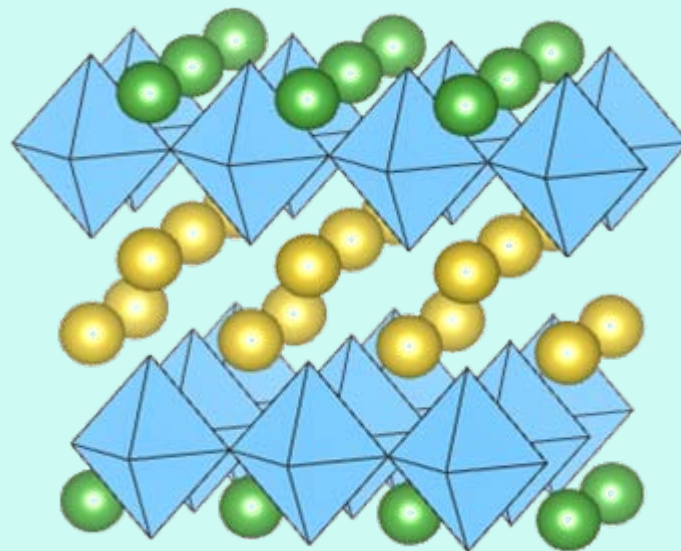
Структурные мотивы

Слоистый структурный мотив

Характеризуется бесконечной ассоциацией структурных единиц в двух измерениях, образуя слой. Например, йодид кадмия, хлорид кадмия, множество силикатов, фазы Раддлесдена – Поппера, графит относятся к слоистому структурному мотиву



CdI_2

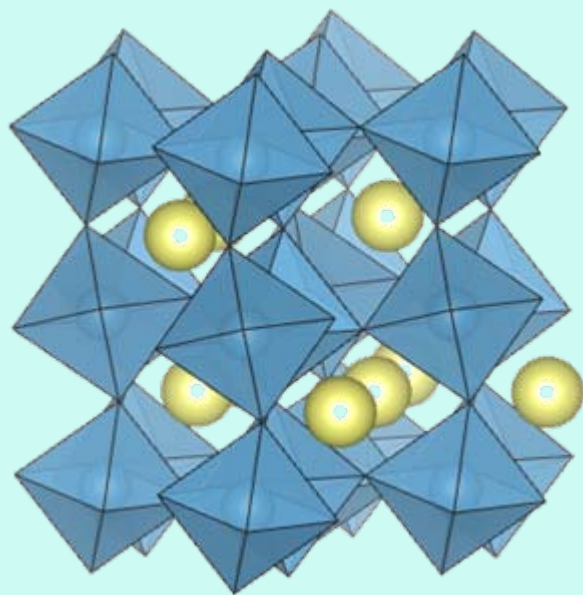


NaLaTiO_4

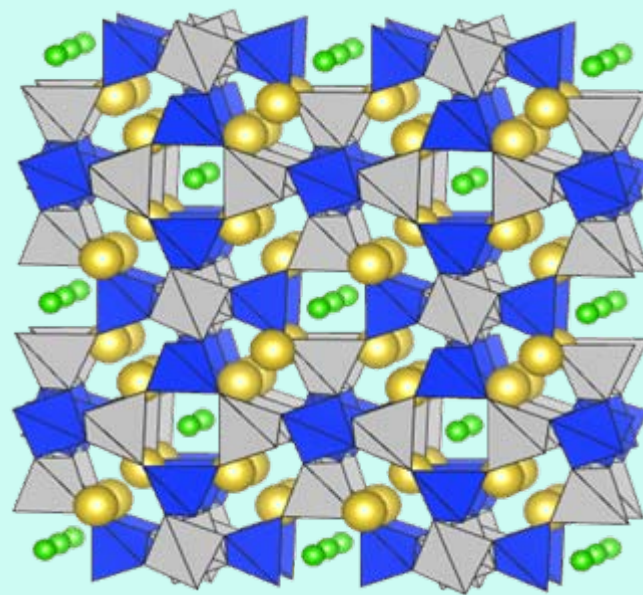
Структурные мотивы

Каркасный структурный мотив

Так же, как и координационный, имеет равномерное распределение связей в пространстве, но структурные фрагменты сочленяются друг другом преимущественно через отдельные атомы (полиэдры имеют общие вершины). Это, как правило, довольно «рыхлые» структуры, обеспечивающие возможность внедрения в полости каркаса крупных атомов (ионов) или целых молекул. Ярким примером являются структуры перовскита и цеолитов.



CaTiO_3



Содалит $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$