

Г. Б. БОКИЙ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1960

5483.
Г. Б. БОКИЙ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Второе издание

14490
Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для высших учебных заведений

12425
*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1960



Предисловие

Курсы кристаллографии, читаемые в большинстве химических вузов, страдают тем недостатком, что они по существу посвящены только или главным образом геометрической кристаллографии, а поэтому почти полностью оторваны от химии. По этой причине в последние годы наметилась тенденция заменить их курсами кристаллохимии. При этом, однако, пришлось встретиться с новой трудностью — невозможностью правильного изложения основ кристаллохимии без кристаллографии. В книге «Кристаллохимия» мы пытались избежать обоих этих недостатков, для чего нам пришлось в первой главе изложить основы кристаллографии. Это позволило максимально приблизить книгу к существующим программам по кристаллографии и кристаллохимии для химических факультетов университетов и вузов. Эта глава, однако, по своему объему не может претендовать ни на полноту, ни, тем более, на строгость изложения. Она содержит только тот минимум сведений по геометрической кристаллографии, который необходим для понимания основных положений кристаллохимии. Изложение ее элементарно и по необходимости не строго.

Лица, уже знакомые с кристаллографией и желающие ознакомиться с кристаллохимией, без ущерба для понимания могут начать чтение книги со второй части.

Курс кристаллографии и кристаллохимии на химических факультетах должен дать студентам основные понятия о природе вещества, находящегося в твердом состоянии.

Большинство природных и промышленных продуктов, например все металлы, сплавы, почти все минералы, целый ряд продуктов химической и других отраслей промышленности, кристалличны.

Химия обязана кристаллографии достоверным знанием пространственного расположения атомов в молекулах и кристаллах и точными определениями расстояний между атомами. Кристаллохимия есть своеобразный синтез стереохимии и кристаллографии.

Геометрические и оптические свойства кристаллов широко используются для идентификации химических соединений. Методы фазового анализа, основывающиеся на определении соответствующих констант кристаллов, получили за последнее время широкое распространение в химии. В ряде случаев, например при исследовании изомеров, полимеров, модификаций и различных смесей, кристаллографические методы дают надежный ответ об индивидуальности каждого вещества, в то время как обычный химический анализ часто на этот вопрос не дает однозначного ответа.

Курс кристаллографии и кристаллохимии должен также подчеркнуть специфику предмета, для чего необходимо оттенить решетчатое строение и векториальность как характернейшие свойства кристалла и последовательно применять принцип симметрии при изложении всех отделов кристаллографии.

Вся книга делится на четыре части.

Первая часть содержит краткие сведения по геометрической кристаллографии; вторая посвящена геометрической теории структуры кристаллов. Общий объем их составляет треть книги. Третья часть является основной. Она посвящена изложению основных понятий кристаллохимии. В четвертой части излагается кристаллохимия важнейших классов соединений.

Первая и вторая части написаны заново, третья является вторым изданием соответствующего раздела нашей книги «Введение в кристаллохимию», вышедшей в 1954 г. в издании МГУ. Четвертая часть наполовину взята из той же книги, наполовину написана вновь. Список основной учебной, монографической и справочной литературы дан в конце книги. Одновременно он является и списком использованной литературы. Кроме того, была использована новая оригинальная литература, опубликованная за последние годы.

Автор выражает благодарность Е. М. Романовой за помощь при подготовке рукописи к печати.

Ноябрь 1956 г.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

**ЗАКОНЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ
КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

Глава I

ПОНЯТИЕ О КРИСТАЛЛЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ И КРИСТАЛЛОГРАФИИ

§ 1. Кристаллическое вещество

Находящиеся в природе вещества обычно встречаются в одном из трех основных агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом. Последнее является почти идентичным кристаллическому состоянию. Каждое состояние отличается от другого характером движения материальных частиц друг относительно друга.

В газах наблюдается беспорядочное движение. Притяжением материальных частиц — молекул или атомов — друг к другу в газе можно пренебречь и в первом приближении считать, что при взаимном столкновении такие частицы отталкиваются по закону упругих шаров.

В жидкости движение частиц значительно замедлено, имеется временная упорядоченность благодаря силам взаимодействия — силам притяжения. Расстояния между частицами значительно сокращены по сравнению с расстояниями в газе, о чем легко судить по совершенно различной сжимаемости газов и жидкостей.

В кристаллах материальные частицы, например молекулы, ориентированы друг относительно друга. В результате этого кристалл принимает определенную форму в виде какого-либо многогранника (рис. 1). Материальные частицы совершают тепловые колебания около положений равновесия. Если температура далека от температуры плавления кристалла, то в нем, как правило, частицы почти никогда не движутся поступательно. В этом заключается резкое отличие кристалла от жидкости.

Природа сил притяжения материальных частиц во всех агрегатных состояниях всегда электрическая. Так, в молекулярном кристалле, т. е. в кристалле, построенном из нейтральных частиц, относительная ориентировка частиц связана с наличием электрических сил — диполей.

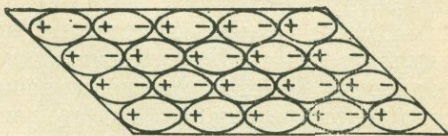


Рис. 1. Проекция кристаллического многогранника. Показана ориентировка молекул

Чтобы из беспорядочного (жидкого) состояния вещество перешло в упорядоченное (кристаллическое), всегда необходимо некоторое время. Оно носит название *времени кристаллизации*. Если охлаждение и застывание происходит быстрее, чем время, необходимое для кристаллизации, то образуется аморфное, или стеклообразное, тело, в котором частицы остаются неупорядоченными, как в жидкости.

§ 2. Основные свойства кристалла

Одним из основных свойств кристаллов является *анизотропия*, т. е. неравносвойственность. Под этим термином понимается изменение свойств в зависимости от направления.

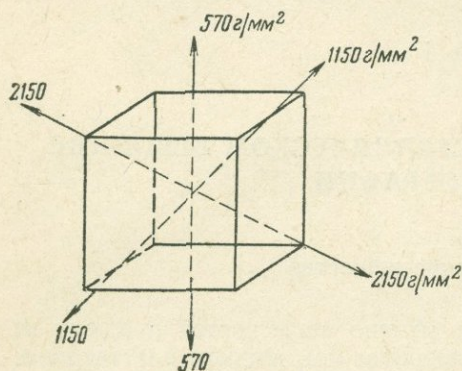


Рис. 2. Прочность кристалла поваренной соли в зависимости от направления

Так, например, если вырезать из кристалла поваренной соли в различных направлениях стержни поперечным сечением в 1 мм^2 и испытывать их на разрыв, то окажется, что они имеют различную прочность. Так, стержень, вырезанный перпендикулярно к одной паре граней куба и параллельно другим, разорвется при приложении к нему силы в 570 г/мм^2 (рис. 2). Такой же стержень, вырезанный параллельно диагонали грани куба, разорвется при усилии в 1150 г/мм^2 . Стержень же, вырезанный по пространствен-

ной диагонали куба, окажется самым прочным. Разрыв наступит при усилии, превышающем 2150 г/мм^2 . Если бы мы вырезали такие стержни из стекла или какого-либо другого изотропного тела, то независимо от направления они разрывались бы при одинаковой нагрузке. Этим и отличаются анизотропные вещества от изотропных.

Вместе с тем кристаллы являются телами *однородными*. Однородность кристаллического вещества состоит в том, что два его участка одинаковой формы и одинаковой ориентировки одинаковы по своим свойствам (рис. 3).

Третьим важным свойством кристаллического вещества является способность его образовывать плоскостные многогранники, так называемая *способность самоограничения*. Это свойство также является следствием внутренней (атомной) упорядоченности. Если кристалл во время роста не встречает механических препятствий, то он вырастает в виде выпуклого многогранника.

И, наконец, важнейшим свойством кристалла является его *симметрия*. Подробно о ней будет сказано ниже.

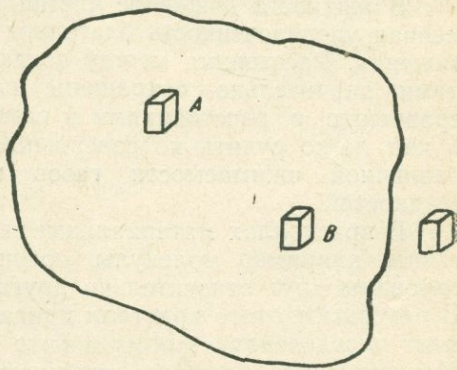


Рис. 3. Иллюстрация однородности кристаллического вещества

§ 3. Кристалл и кристаллическое вещество

В отличие от газообразного и жидкого кристаллическое состояние значительно многообразнее. Одни и те же по составу и форме молекулы могут быть упакованы в кристаллах разными способами (рис. 4, а, б, в, г). От способа же упаковки зависят физико-химические свойства

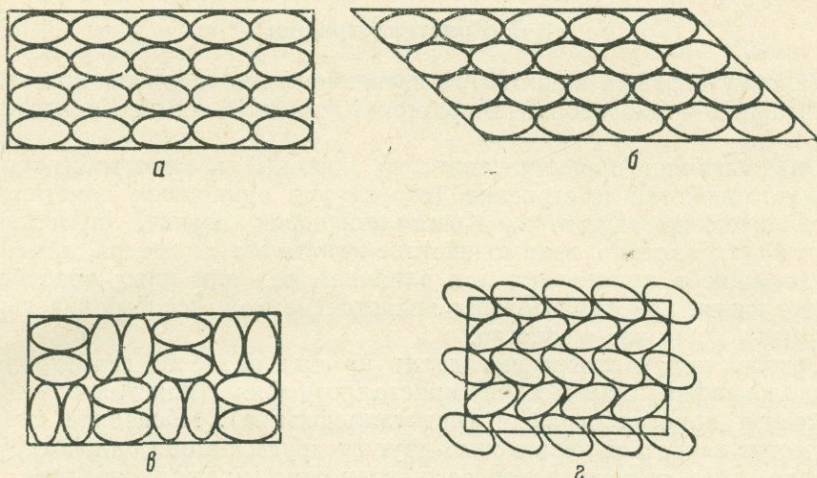


Рис. 4. Различные способы упаковки однородных частиц

вещества. Таким образом, одни и те же по химическому составу вещества могут и на самом деле часто обладают различными физическими свойствами. Для жидкого состояния такое многообразие совсем не характерно, а для газов невозможно.

Если взять, например, обычную для лаборатории поваренную соль, то легко увидеть даже без микроскопа отдельные кристаллики. Каждый кристаллик есть вещество NaCl , но одновременно он имеет и черты индивидуума. Он может быть большим или малым, кубическим или прямоугольно-параллелепипедальным, по-разному оgranенным и т. д.

В жидкости нельзя увидеть отдельных индивидуумов — капель, в кристаллическом же веществе они видимы.

Если посмотреть под микроскопом металлический шлиф (рис. 5), то и в нем обнаруживаются отдельные кристаллики с присущими им индивидуальными чертами. Если мы хотим подчеркнуть, что имеем дело с одиночным, отдельным кристаллом — с кристаллическим индивидуумом, то мы называем его *монокристаллом*. Под термином «кристалл» во многих книгах подразумевается как одиночный кристалл, так и кристаллическое вещество. Чтобы подчеркнуть, что иногда мы имеем дело со скоплением многих кристаллов, пользуются термином



Рис. 5. Фотография металлического шлифа с большим увеличением

кристаллический агрегат. Показанный на рис. 5 металлический шлиф является хорошим примером кристаллического агрегата. В нем отдельные кристаллы почти не огранены. Это часто имеет место при быстрой кристаллизации, начавшейся одновременно во многих точках расплава. Растущие кристаллы являются препятствием друг другу и мешают правильному огранению каждого из них.

§ 4. Кристаллография

Кристаллография занимается изучением многообразия кристаллов, как ботаника — многообразием растений, химия — химических соединений и т. п.

Она выявляет признаки единства (законы) в этом многообразии; исследует свойства и строение (структуру) одиночных кристаллов и кристаллических агрегатов. Кристаллография изучает протекающие в кристаллах явления, взаимодействие кристалла со средой, изменения, происходящие в кристаллах под влиянием тех или иных воздействий. Одним словом, кристаллография является наукой, всесторонне изучающей кристаллическое вещество.

Обычно кристаллографию делят на три раздела: геометрическая кристаллография, химическая кристаллография (кристаллохимия) и физическая кристаллография (кристаллофизика). Последние два раздела могут изучаться независимо друг от друга, но оба они базируются на первом, без знания которого невозможно их рациональное изложение.

В силу того что кристаллическое вещество, в отличие от других, некристаллических, веществ, имеет упорядоченную атомную структуру и анизотропно, методы кристаллографии резко отличаются от методов других наук. Симметрия проявляется во внешней форме кристаллов, в их структуре, в физических явлениях, протекающих в кристаллах, во взаимодействии кристалла с окружающей средой, в изменениях, претерпеваемых кристаллом под влиянием внешних воздействий. Поэтому особенностью метода кристаллографии является последовательное применение принципа симметрии во всех случаях. Благодаря этому весьма специфическому методу кристаллография является самостоятельной наукой, связанной с другими частичным совпадением задач и предмета исследования в конкретных случаях. Нельзя изучать кристаллическое вещество вне процесса его образования, вне связи с жидкой и газообразной фазой. Эти процессы изучает физическая химия, так как любой процесс или положение равновесия зависит от физико-химических условий среды. Относительное расположение атомов и молекул в кристаллическом веществе зависит от качества самих атомов, от их химической природы. Отсюда тесная связь с химией, особенно со стереохимией. Атомы и молекулы в кристаллах образуют геометрически правильные комплексы. Совокупность их определяет форму кристаллов в виде многогранников. Многогранники же изучаются математикой и, в первую очередь, геометрией. Очевидна, конечно, связь кристаллографии с физикой, особенно с теми ее разделами, которые занимаются изучением различных свойств твердых тел. В последние годы интенсивно развивается промышленность, использующая монокристаллы с различными свойствами: оптическими, электрическими, механическими и т. п. Связь кристаллографии с химией, физической химией и физикой настолько тесная, что не позволяет провести даже условных границ между этими науками.

Очевидна связь кристаллографии и с геологическими дисциплинами, прежде всего с минералогией, геохимией и петрографией. Подавляющее количество минералов кристаллично, и так как многие из них известны в виде хорошо образованных кристаллов, то на заре своей истории кристаллография рассматривалась как часть минералогии. Внешняя форма кристаллов остается до сих пор важнейшим диагностическим признаком минералов. А кристаллохимическое исследование атомных структур минералов является основой современной систематики их. Некоторые кристаллографические методики исследования играют важную роль в геологических дисциплинах; так, например, кристаллооптический анализ является сейчас основным методом петрографии.

§ 5. Распространенность кристаллического вещества

В давние времена считалось, что кристаллы представляют собой большую редкость. Действительно, нахождение в природе крупных однородных кристаллов — явление нечастое. Однако мелкокристаллические вещества встречаются весьма часто. Выше было сказано, что твердое состояние материи обычно эквивалентно кристаллическому состоянию. Так, например, почти все горные породы: граниты, песчаники, известняки и т. п. кристалличны. Кристалличны почти все руды, являющиеся сырьем металлургической промышленности. Кристалличны также и те продукты металлургической промышленности, которые получаются в результате переработки руд, — все металлы и их сплавы. Из мелких кристалликов состоят также все строительные материалы. Большинство твердых продуктов химической промышленности также кристаллично (квасцы, селитра, купорос, сода, нафталин и т. д.), а жидкие химические продукты, например ряд продуктов нефтяных производств или неорганические кислоты, легко могут быть получены в кристаллическом состоянии при низких температурах. По мере совершенствования методов исследования (сначала визуальные методы, затем микроскопия, рентгеновский анализ, электронография и т. п.) кристалличными оказывались вещества, считавшиеся до того аморфными.

Сейчас мы знаем, что даже некоторые части организма кристалличны, например роговица глаза. Рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование белков и вирусов выросло в особое научное направление. Несомненно дальнейшее внедрение кристаллографических методов исследования в химию и биологию.

§ 6. Кристаллизация. Монокристалльная промышленность

Особое место в кристаллографии занимает кристаллизация. Процессы получения кристаллов из газообразных, жидких и твердых фаз изучаются сейчас весьма интенсивно. Они нужны не только для развития теории фазовых переходов. Сейчас мы являемся свидетелями создания мировой монокристалльной промышленности.

Многообразие кристаллов и их специфические свойства в настоящее время интенсивно используются в науке и технике. Известно, например, что для изготовления оптических призм и линз, пропускающих ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, используются монокристаллы

NaCl, LiF, CaF₂, SiO₂ и др. Получить эти вещества в виде крупных совершенных монокристаллов — задача весьма трудная. Между тем техника требует от нас с каждым днем все больших и больших количеств новых монокристаллов. Широкое распространение получили в промышленности пьезокристаллы кварца SiO₂, сегнетовой соли C₄H₄O₆KNa · 4H₂O и др. Для точных приборов, в частности для часов, подшипники изготавливаются из рубинов — Al₂O₃ с небольшой примесью Cr₂O₃. Во всех промышленно развитых странах многие тысячи рабочих и инженеров заняты сейчас выращиванием этих кристаллов. Применение различных люминесцентных кристаллов и монокристаллов полупроводников уже создало целую эпоху в науке и в промышленности.

Создание кристаллов обычно связано с применением сверхчистых веществ, поэтому задачи кристаллографов, химиков и физиков слились в этой проблеме воедино.

Многие лица, оканчивающие в ближайшие годы химические факультеты, будут работать в монокристалльной промышленности.

Без знания основ кристаллографии и в особенности кристаллохимии их работа там будет менее интересной и менее продуктивной.

Глава II

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА ДВУГРАННЫХ УГЛОВ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Первые работы, посвященные изучению внешней формы кристаллов

Хорошо ограненные кристаллы очень давно привлекали внимание человечества. Нахождение их в природе в древности связывалось с фантастическими представлениями. Хорошо образованные кристаллы наделялись особыми мистическими свойствами. Им приписывалась способность исцелять от болезней или, наоборот, вызывать некоторые заболевания, влиять на судьбу человека и т. п. Такое особое отношение к кристаллам способствовало их коллекционированию, а последнее вызвало более детальные наблюдения их формы, что и привело, в конце концов, к настоящим научным обобщениям.

Уже в 79 г. нашего летоисчисления Плиний Старший упоминает о плоскогранности и прямореберности кристаллов. Этот вывод и может считаться первым обобщением геометрической кристаллографии.

С тех пор на протяжении многих столетий весьма медленно и постепенно накапливался материал, позволивший в конце XVIII в. открыть важнейший закон геометрической кристаллографии — *закон постоянства двугранных углов* в кристаллах. Этот закон связывается обычно с именем французского ученого Роме де Л'Иля, который в 1783 г. опубликовал монографию, содержащую обильный материал по измерению углов природных кристаллов.

Для кристаллов каждого вещества (минерала), изученного им, оказалось справедливым положение, что углы между соответственными гранями во всех кристаллах одного и того же вещества являются постоянными. Заслуга Роме де Л'Иля как раз и заключается в том, что он распространил закон постоянства углов на все вещества, кристаллы которых он мог достать и измерить. Эта работа явилась плодом всей его долгой жизни. Ее результаты он систематически докладывал ученым в Париже. Эти сообщения явились первыми лекциями по кристаллографии.

Не следует думать, что у Роме де Л'Иля не было предшественников. История открытия закона постоянства углов прошла огромный, почти двухвековой путь, прежде чем этот закон был отчетливо сформулирован и обобщен для всех кристаллических веществ. Так, напри-

мер, И. Кеплер уже в 1615 г. указывал на сохранение углов в 60° между отдельными лучиками у снежинок. В 1669 г. Н. Стенсен открыл закон постоянства углов в кристаллах кварца и гематита. Годом позже Э. Бартолин сделал тот же вывод применительно к кристаллам кальцита, а в 1695 г. Левенгук — к кристаллам гипса. Он показал, что и у микроскопически малых и у больших кристаллов гипса углы между соответственными гранями одинаковы.

В России закон постоянства углов был открыт М. В. Ломоносовым для кристаллов селитры (1749 г.), пирита, алмаза и некоторых других минералов. Одновременно Ломоносов предложил стройную гипотезу

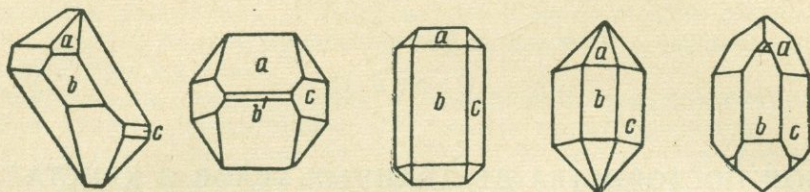


Рис. 6. Рисунок из книги Роме де Л'Иля (1783 г.), иллюстрирующий закон постоянства углов на примере различных по форме кристаллов кварца

о молекулярном строении селитры, о чем подробнее будет сказано ниже. Весьма многочисленные исследования кристаллов химических соединений, полученных в лаборатории, были проведены преемником Ломоносова по кафедре химии в Российской академии наук Т. Е. Ловицем.

В качестве примера рассмотрим рисунок различных по форме кристаллов кварца SiO_2 из работы Роме де Л'Иля (рис. 6). Все кристаллы обладают тем свойством, что углы между соответственными гранями постоянны. Грани у отдельных кристаллов могут быть развиты по-разному. Грани, наблюдающиеся на одних кристаллах, могут отсутствовать на других. Но если мы будем измерять углы между соответственными гранями (например, a , b и c на рис. 6), то значения этих углов будут оставаться постоянными независимо от формы кристалла.

§ 2. Методы измерения кристаллов

Всю работу по измерению кристаллов Роме де Л'Иль провел с помощью прикладного гониометра, изобретенного его учеником Каранжо. Этот прибор (рис. 7) представляет собой транспортер с линейкой, вращающийся вокруг оси, проходящей через центр его. Прикладывая кристалл так, чтобы одна из его граней касалась края транспортера, а вторая — подвижной линейки, можно прочесть по шкале транспортера отсчет, соответствующий двугранному углу между гранями кристалла. На рисунке показано измерение угла между гранями a и b в кристаллах кварца, изображенных на рис. 6. Ясно, что точность измерения кристаллов с помощью прикладного гониометра невелика. Она достигает величины в полградуса.

Достаточно высокую точность дал отражательный гониометр, изобретенный в 1809 г. Волластоном. Принцип его сводится к тому, что на вращающемся столике, снабженном лимбом, определенным образом ориентируется измеряемый кристалл (рис. 8). В плоскости, параллель-

ной лимбу, располагаются две оптические трубы. Из одной на кристалл падает параллельный пучок света, который после отражения от грани кристалла попадает в другую трубу. Разность отсчетов между отражениями от двух граней дает угол между ними. Точность измерения достигает секунды. Однако преимущество отражательного гониометра пе-

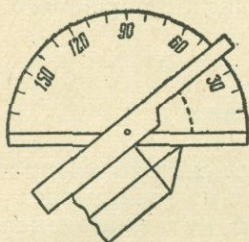


Рис. 7. Измерение угла между гранями кристалла кварца с помощью прикладного гониометра

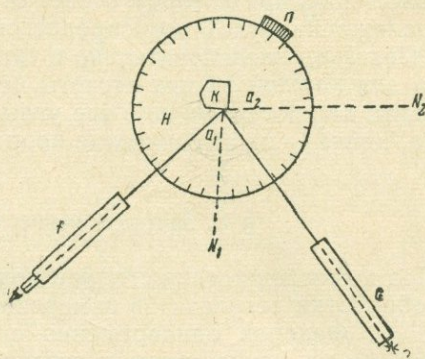


Рис. 8. Принцип устройства отражательного гониометра:

K —кристалл; S —источник света; C —коллиматор; f —окуляр; H —градуированный лимб; n —нониус; a_1, a_2 —грани кристалла; N_1, N_2 —нормали к граням

ред прикладным не только в точности измерения. Для работы на отражательном гониометре требуются кристаллы значительно меньшей величины. Это обстоятельство позволило значительно расширить круг исследуемых веществ.

Недостатком отражательного гониометра Волластона является то, что он снабжен только одним лимбом и позволяет производить измерения не всего кристалла, а лишь одной его *зоны* (под зоной подразумевается совокупность граней, пересекающихся в параллельных ребрах). Для измерения граней, расположенных в разных зонах, приходилось каждый раз переклеивать и заново *юстировать* (т. е. совмещать нужное направление в кристалле с осью прибора) кристалл, что, конечно, снижает точность и удлиняет время полного измерения кристалла.

Последним этапом в методике измерения кристаллов было изобретение Е. С. Федоровым (1889 г.) двукружного — теодолитного — гониометра. Этот прибор не имеет указанного выше недостатка. Все кристаллографические лаборатории мира перешли постепенно на измерение кристаллов с помощью двукружного гониометра. Федоров одновременно с разработкой методики измерения на двукружном гониометре разработал систему математической обработки результатов этих измерений.

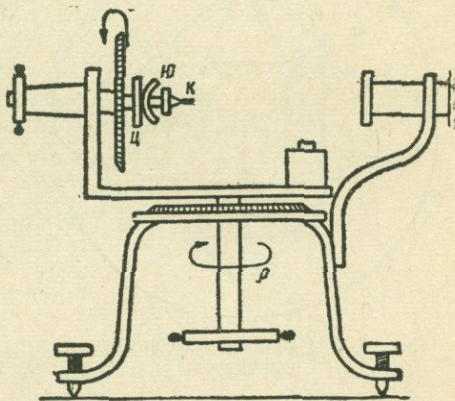


Рис. 9. Схематическое изображение двукружного гониометра:

K —кристалл, c —центрировочные и y —юстировочные салазки на гониометрической головке

Кристалл K (рис. 9) при помощи взаимно-перпендикулярных прямых и цилиндрических салазок (юстирный — ю и центрирный — ц аппараты) приводится в определенное положение по отношению к оси ϕ гониометра. Вращая кристалл вместе с юстирным и центрирным аппаратами вокруг осей ϕ и ρ , мы можем поставить любую его грань в такое положение, при котором отсвет от нее попадает в зрительную трубу. Это положение будет фиксироваться двумя отсчетами — по лимбам ϕ и ρ . Поставив последовательно в такое положение все грани кристалла и взяв для каждой из них отсчеты по ϕ и ρ , мы будем иметь численные величины, характеризующие все углы между гранями измеряемого кристалла, иначе — их сферические координаты.

§ 3. Методы вычисления кристаллов

Под вычислением кристаллов подразумевается система математической обработки результатов измерения кристаллов на гониометре.

Е. С. Федоров одновременно с разработкой методики измерения кристаллов на двукружном гониометре разработал и систему соответствующих вычислений. Графические методы расчетов кристаллов нашли свое завершение в работах другого замечательного русского кристаллографа — Ю. В. Вульфа.

При обработке результатов измерения кристалла пользуются обычно следующим приемом. Центр кристалла помещается в центр

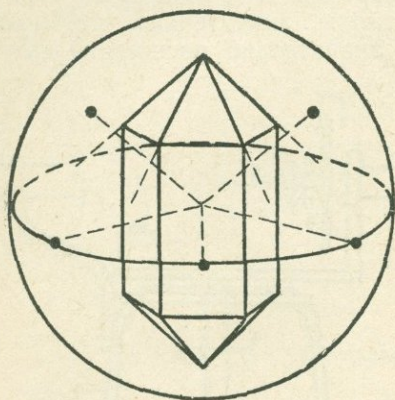


Рис. 10. Принцип сферической проекции

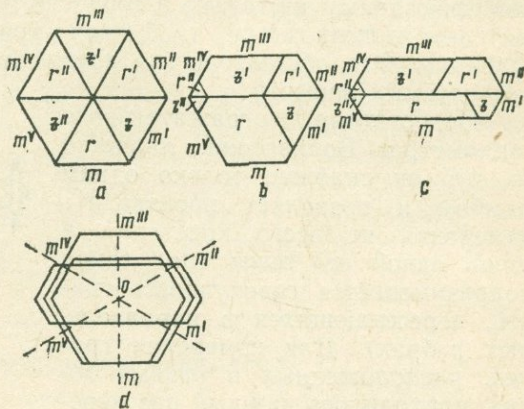


Рис. 11. Иллюстрация параллельности соответственных граней кристаллов кварца с различной внешней огранкой:

a , b , c — вид сверху, d — все три проекции наложены друг на друга

шара (рис. 10). Из центра кристалла опускаются перпендикуляры на все его грани и продолжают до пересечения с шаром. После этого кристалл можно отбросить. Мы его заменили пучком прямых, или полупрямых. При этом исчезают отличия в форме граней различных кристаллов. Это ясно видно из рис. 11, где в плоскости, перпендикулярной главной оси, показаны разрезы трех кристаллов кварца. Если заменить каждый из этих кристаллов кристаллическим пучком, то эти пучки будут тождественны между собой, несмотря на различие в формах кристаллов. Кристаллический пучок характеризует набор углов между гранями кристалла, т. е. сохраняет наиболее важную его характеристику,

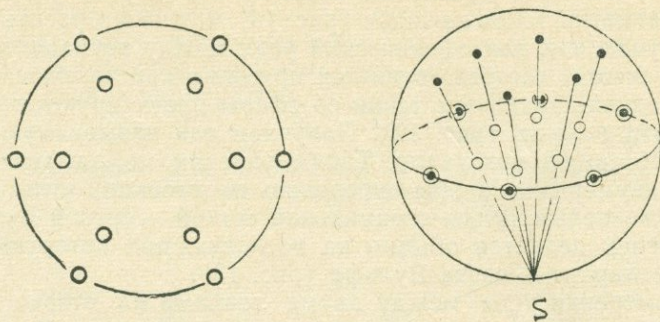


Рис. 12. Принцип стереографической проекции.
Черные кружки—выходы нормалей на шаре, белые—их проекции на экваториальную плоскость (стереографическая проекция)

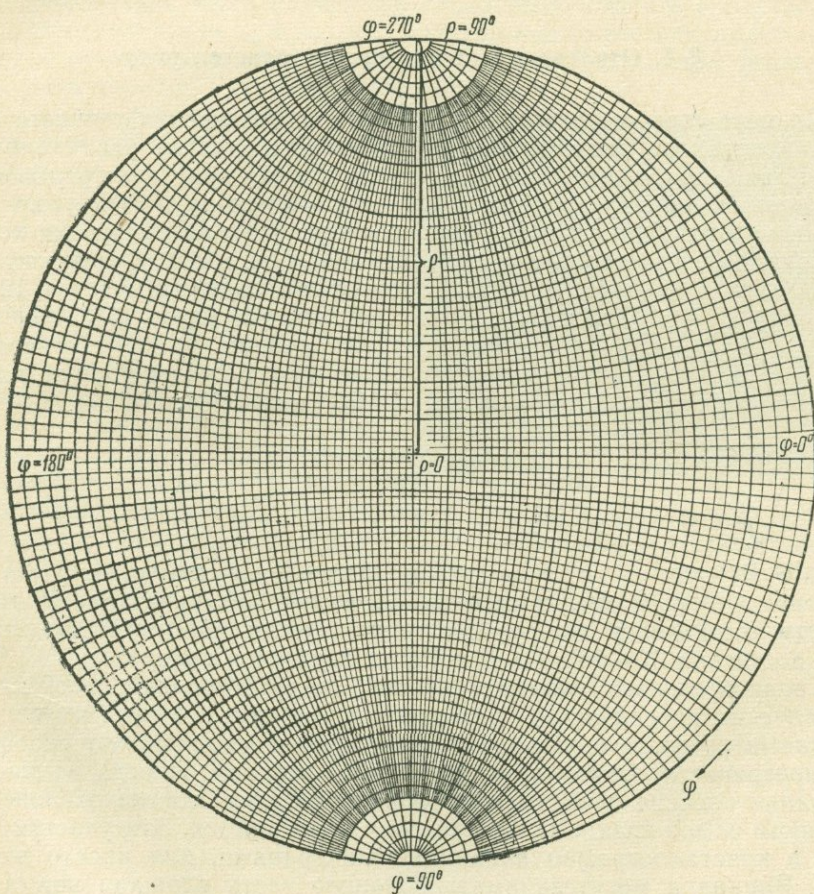


Рис. 13. Сетка Вульфа



соответствующую закону постоянства углов. Угол между прямыми в этом пучке является дополнительным до 180° к углу между гранями.

После отметки точек на шаре (рис. 10) можно отбросить и кристаллический пучок, так как сферический угол между точками на шаре отвечает углу между соответственными прямыми кристаллического пучка.

В последней стадии эти точки со сферы проектируются на ее экваториальную плоскость (рис. 12). Получаем так называемую стереографическую проекцию кристалла. Таким образом мы заменяем трехмерный образ двумерным. Чтобы определить по проекции углы между гранями, надо воспользоваться специальной сеткой — сеткой Вульфа. Сама проекция точек делается обычно на восковке, под которую подкладывается транспарант — сетка Вульфа (рис. 13).

Для измерения угла между двумя точками на стереографической проекции совмещаем центр восковки с центром сетки Вульфа и вращаем первую относительно второй, пока точки не попадут на один из меридианов сетки Вульфа. По меридиану отсчитываем угол. В сетке Вульфа деления проведены через 2° , так что работа на ней позволяет вести вычисления до $\frac{1}{2}^\circ$. Промежуток между линиями делится на глаз на 4 части. Диаметр сетки 20 см.

§ 4. Отклонения от закона постоянства углов

По мере совершенствования методики и повышения точности измерения кристаллов выяснилось, что закон постоянства углов оправдывается лишь приблизительно. В одном и том же кристалле углы между одинаковыми по типу гранями слегка отличаются друг от друга.

Ниже в качестве примера приведены результаты измерения хорошо образованного кристалла шпинели $MgAl_2O_4$. Они имеют форму октаэдра (рис. 14). В этом многограннике имеется 12 равных друг другу двугранных углов ($70^\circ 31' 44''$), соответствующих 12 его ребрам. Разброс измеренных величин углов равен $4' 35''$. Отклонения от идеального значения $+1' 56''$ и $-2' 39''$:

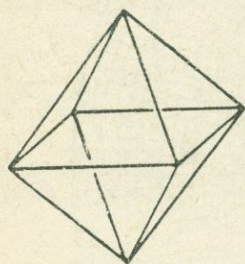


Рис. 14. Октаэдр

$70^\circ 31' 25''$	$70^\circ 33' 40''$	$70^\circ 31' 50''$	$70^\circ 31' 15''$
$70^\circ 29' 05''$	$70^\circ 31' 20''$	$70^\circ 32' 35''$	$70^\circ 31' 45''$
$70^\circ 30' 30''$	$70^\circ 32' 00''$	$70^\circ 32' 00''$	$70^\circ 32' 50''$

Как сказано выше, для измерения был взят очень хорошо образованный кристалл. У многих веществ отклонения двугранных углов между соответственными гранями достигают $10-20'$, а в некоторых случаях и градуса.

Грани реального кристалла никогда не представляют собой идеальных плоских поверхностей. Нередко они бывают покрыты ямками или бугорками роста, в некоторых случаях грани представляют собой кривые поверхности, например у кристаллов алмаза. Иногда замечаются на гранях плоские участки, положение которых слегка отклонено от плоскости самой грани, на которой они развиваются. Эти участки называют в кристаллографии вицинальными гранями, или просто вициналями. Вичинали могут занимать большую часть площади нормальной грани, а иногда даже полностью заменить последнюю. Часто на гранях наблюдаются ступеньки, иногда имеющие спиральную форму (рис. 15). Таким образом, можно говорить о *скульптуре граней*, являющейся пред-

метом изучения особого раздела кристаллографии — морфологии внешней формы кристаллов.

Наблюдаются, конечно, и более закономерные изменения двугранных углов кристаллов, например в зависимости от температуры.

В табл. 1 приведены значения углов между гранями a и b (рис. 6) в кварце при разной температуре.

Таблица 1

Изменение угла между гранями в кристалле кварца
в зависимости от температуры

t°	Угол	t°	Угол
—166	128° 11' 54"	300	128° 16' 12"
0	128° 12' 51"	400	128° 17' 54"
21	128° 13' 12"	500	128° 20' 12"
100	128° 13' 36"	550	128° 22' 00"
200	128° 14' 54"	575	128° 23' 18"

В заключение этого параграфа необходимо сказать о случаях резкого изменения углов кристаллов, которое наступает при полиморфном превращении веществ (см. главу XIII), явлении, открытом позже формулировки закона постоянства углов. Одно и то же вещество при полиморфном превращении скачком меняет свои свойства: например, переход ромбической серы в моноклинную сопровождается увеличением удельного объема $\Delta v = 0,014 \text{ см}^3/\text{г}$ и термическим эффектом в $3,12 \text{ кал/г}$. Еще резче меняются свойства кристаллического углерода при переходе алмаза в графит. Плотность алмаза 3,5, графита 2,2; твердость алмаза 10, графита 1 и т. д.

При полиморфном превращении наряду со скачкообразным изменением физических свойств скачком меняется и внешняя форма кристаллов, при этом совокупность двугранных углов одной модификации может совсем не соответствовать совокупности двугранных углов другой.

Учитывая все вышесказанное, можно так сформулировать закон постоянства углов:

Во всех кристаллах, принадлежащих к одной полиморфной модификации данного вещества, при одинаковых условиях, углы между соответственными гранями (и ребрами) постоянны.

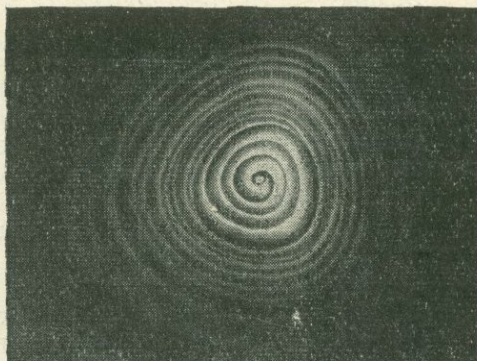


Рис. 15. Спираль на грани (0001) кристалла кварца (фото Л. И. Цинобера)

Глава III

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Понятие о симметрии

Вскоре после опубликования «Кристаллографии» Роме де Л'Иля его младший соотечественник Гаюи критически переработал весь материал этой книги. На этой основе ему удалось открыть второй важнейший закон геометрической кристаллографии — закон рациональности отношений параметров (см. главу V).

Одновременно он обратил внимание на то, что кристаллы являются симметричными телами. Результатом развития этой идеи явилось математически строгое учение о симметрии кристаллов.

Симметричной фигурой называется такая фигура, в которой отдельные части мысленно могут быть совмещены друг с другом посредством симметрического преобразования.

На рис. 16, *a* изображена симметричная фигура, а на рис. 16, *б* — несимметричная.

Симметрическим преобразованием называется такое преобразование,

при котором равные части фигуры совмещаются друг с другом. Так, отразив левую половину фигуры (рис. 16, *a*) в плоскости, перпендикулярной чертежу (пунктирная линия), мы совместим ее с правой частью фигуры. Правая часть фигуры, отразившись при этом в той же плоскости, совпадет с левой частью фигуры. В результате такого симметрического преобразования фигура совместится сама с собой.

Каждому симметрическому преобразованию соответствует некоторый геометрический образ. Эти геометрические образы называют *элементами симметрии*. В разобранном примере таким геометрическим образом будет *плоскость симметрии*. На рис. 16, *a* она располагается перпендикулярно чертежу. Ее след показан пунктирной линией.

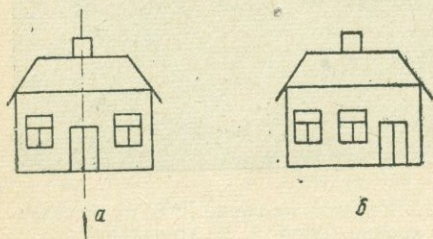


Рис. 16. Симметричная (*a*) и несимметричная (*б*) фигуры

§ 2. Элементы симметрии

На рис. 17 показаны различные симметричные фигуры. Равнобедренный треугольник (*a*) имеет плоскость симметрии такую же, как домик на рис. 16, *a*. Фигура, изображенная на рис. 17, *б*, плоскости симметрии не имеет. Однако она тоже симметрична. Если повернуть фигуру на 180° вокруг линии, перпендикулярной чертежу и проходящей через центр фигуры, то нижняя ее часть совместится с верхней и наоборот. Эта линия будет называться *осью симметрии*. Симметрическому преобразованию — повороту — будет отвечать геометрический образ — ось

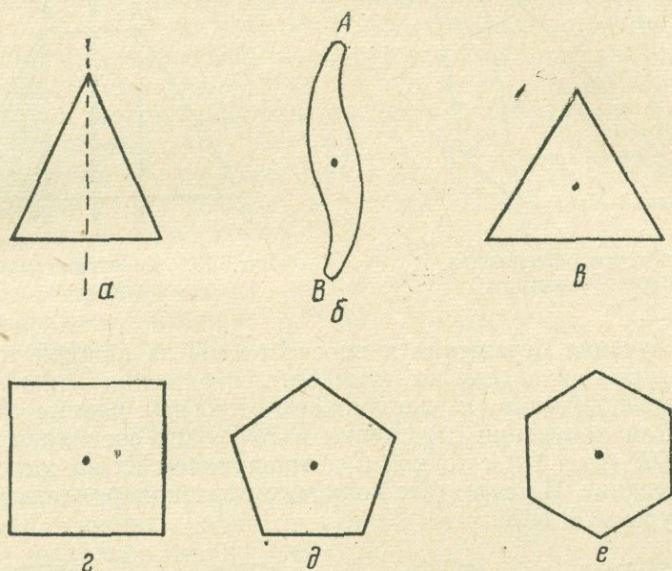


Рис. 17. Различные симметричные фигуры

симметрии. *Порядком оси* называется число совмещений фигуры при повороте на 360° . При повороте на 180° фигура 17, *б* совместится один раз сама с собой. Точка *A* при этом совместится с *B* и *B* с *A*. При повороте на следующие 180° фигура вновь совместится сама с собой. Минимальный угол поворота, при котором происходит совмещение фигуры, называется *элементарным углом поворота оси*. Для рассмотренного случая элементарный угол α равен 180° , а порядок оси $n = \frac{360^\circ}{\alpha} = 2$. Такая ось симметрии называется *двойной осью симметрии*, или *осью симметрии второго порядка*.

Фигура 17, *в* обладает осью симметрии третьего порядка, или *тройной осью симметрии*. Элементарный угол поворота для нее равен $120^\circ = \frac{360^\circ}{3}$.

На рис. 17, *г, д, е* показаны фигуры, в центрах которых проходят оси четвертого, пятого и шестого порядков. Как было установлено на опыте, в кристаллах не может быть осей симметрии 5-го, 7-го и более высоких порядков. Это эмпирическое правило затем было строго доказано на основании теории решетчатого строения кристаллов (см. главу VI).

Кроме осей и плоскостей симметрии, в кристаллах могут быть и другие элементы симметрии. Одним из таких элементов симметрии является *центр симметрии*, или центр инверсии.

Симметричное преобразование, отвечающее центру симметрии, есть отражение в точке. На рис. 18 изображен косоугольный параллелепипед. Эта фигура обладает центром симметрии — точка C .

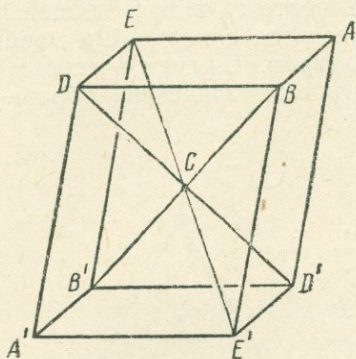


Рис. 18. Фигура, обладающая центром симметрии

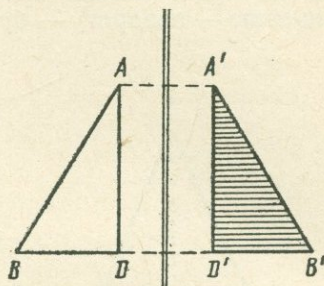


Рис. 19. Действие плоскости симметрии

Для получения отражения в плоскости мы из каждой точки отражаемой фигуры опускаем на плоскость отражения (плоскость симметрии) перпендикуляр и продолжаем его на равные расстояния (рис. 19). Для получения отражения в точке мы соединяем все точки фигуры $ABDE$ (рис. 18) с точкой C и продолжаем их на соответственно равное расстояние. В результате получаем обратнопараллельное изображение фигуры $A'B'D'E'$.

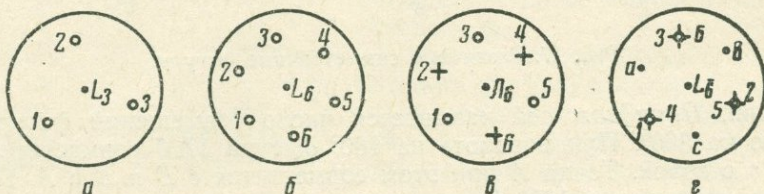


Рис. 20. Действие осей симметрии:

a — тройной поворотной L_3 , b — шестерной поворотной L_6 , $в$ — шестерной зеркально-поворотной L_6 , $г$ — шестерной инверсионной L_i

Кроме перечисленных выше элементов симметрии, в кристаллографии встречаются также сложные оси симметрии: *инверсионные* и *зеркально-поворотные*. Им соответствует операция поворота с одновременной инверсией или отражением в плоскости.

На рис. 20, a изображен шар, на котором нанесены точки, получающиеся из точки 1 в результате поворота ее вокруг оси третьего порядка L_3 — точки 2 и 3. Эта фигура обладает тройной поворотной осью, имеющей, следовательно, элементарный угол поворота 120° .

На рис. 20, b — аналогичная фигура, но имеющая ось шестого порядка L_6 и, следовательно, элементарный угол поворота 60° .

Зеркально-поворотная ось шестого порядка L_6 показана на рис. 20, $в$. Точка 1 после поворота на 60° еще не совпадает с точкой 2.

Для их совпадения ее необходимо затем отразить в плоскости чертежа, тогда она из верхней части сферы переместится в нижнюю и совпадет там с точкой 2. (Точки, находящиеся на верхней полусфере, обозначены кружками, на нижней — крестиками.) При этой же операции точка 2 после поворота фигуры на 60° окажется под точкой 3, с которой она совпадет только после отражения в плоскости чертежа. При последующем симметрическом преобразовании точка 3 совпадает с точкой 4, 4 с 5, 5 с 6 и 6 с 1. В результате фигура совместится сама с собой. При полном повороте (на 360°) совмещение фигуры самой с собой произойдет 6 раз. Надо обратить внимание, что фигура (в) не имеет отдельно ни оси 6-го порядка, ни плоскости симметрии; она имеет одну зеркально-поворотную ось шестого порядка. Одновременно этот элемент симметрии содержит в себе ось третьего порядка и центр симметрии. Так, при элементарном повороте вокруг оси L_3 и последующей инверсии точка 1 совместится с точкой 6, 6 с 5 и т. д. Следовательно, зеркально-поворотная ось шестого порядка является одновременно инверсионной осью третьего порядка, т. е. $L_6 = L_3$.

Инверсионная ось шестого порядка показана на рис. 20, г. Точка 1 после поворота на 60° попадет в положение а, а при инверсии — под плоскость чертежа в положение 2. Затем из положения 2 в положение 3 через вспомогательную точку с и т. д. Следует обратить внимание, что фигура (г) не имеет ни поворотной оси шестого порядка, ни центра симметрии; она имеет одну инверсионную ось L_6 , но этот элемент симметрии содержит в себе ось L_3 и плоскость симметрии. Следовательно, инверсионная ось шестого порядка является одновременно зеркально-поворотной третьего порядка, т. е. $L_6 = L_3$.

На рис. 21 изображены фигуры, имеющие оси симметрии L_6 и L_6 .

Для всех математических операций, связанных с математической обработкой экспериментальных наблюдений и изучения симметрии кристаллов, достаточно знания какого-либо одного типа сложных осей симметрии — зеркально-поворотных или инверсионных. Разные авторы предпочитают тот или иной тип осей в различных случаях, поэтому знание их необходимо.

Зеркально-поворотные оси воспринимаются несколько легче инверсионных, их легче определить на моделях, поэтому при изучении внешней формы кристалла ими часто пользуются. Инверсионными осями удобно пользоваться при изучении атомной теории структуры кристаллов и базирующейся на ней кристаллохимии. Поэтому мы в дальнейшем будем пользоваться только инверсионными осями.

Четверные зеркально-поворотные оси полностью соответствуют четверным инверсионным: $L_4 = L_4$.

Двойная инверсионная ось эквивалентна плоскости симметрии, т. е. $L_2 = P$, двойная зеркально-поворотная — центру симметрии: $L_2 = C$.

Для формальной полноты картины следует еще указать на ось пер-

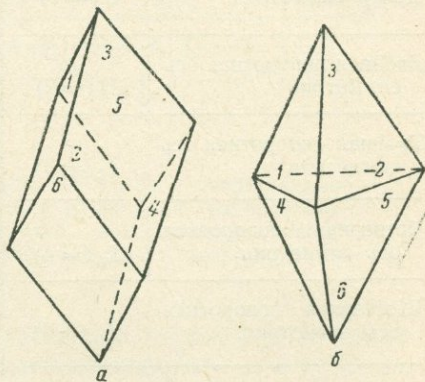


Рис. 21. Фигуры, обладающие осями симметрии:

а — шестерной зеркально-поворотной; б — шестерной инверсионной

вого порядка L_1 . Очевидно, что этой осью обладают все фигуры, ибо любая из них после поворота на 360° совпадает сама с собой. Других элементов симметрии в кристаллах быть не может.

В табл. 2 собраны все встречающиеся в кристаллографии элементы симметрии и их обозначения.

Оси симметрии были введены в кристаллографию Вейссом в 1804—1809 гг. Позднее (1815 г.) он предложил деление кристаллов на 6 систем — сингоний (см. ниже).

Таблица 2

Название элементов симметрии	Обозначение	Изображение по отношению к плоскости чертежа	
		перпендикулярное	параллельное
Плоскость симметрии	$P (= m)$		
Центр симметрии	$C (= 1)$		
Двойная поворотная ось симметрии	$L_2 (= 2)$		
Тройная поворотная ось симметрии	$L_3 (= 3)$		
Четверная поворотная ось симметрии	$L_4 (= 4)$		
Шестерная поворотная ось симметрии	$L_6 (= 6)$		
Четверная инверсионная или зеркально-поворотная оси симметрии	$L_4^- (= \bar{4})$		
	$\mathcal{L}_4$		
Шестерная инверсионная ось симметрии	$L_6^- (= \bar{6})$		
Тройная инверсионная или шестерная зеркально-поворотная оси симметрии	$L_3^- (= \bar{3})$		
	$\mathcal{L}_6$		

§ 3. Сложение элементов симметрии. Виды симметрии

Симметрические преобразования или элементы симметрии им соответствующие являются математическими образами, допускающими проведение с ними определенных математических операций или пре-

образований. Так, в частности, элементы симметрии можно складывать. Сложение элементов симметрии приводит к появлению равнодействующего элемента. Равнодействующее же преобразование (или элемент симметрии) сразу дает тот результат, к которому приводит последовательное применение сходных элементов симметрии. Так, например, последовательное отражение в двух плоскостях, пересекающихся под углом α , эквивалентно повороту вокруг линии пересечения этих плоскостей на угол 2α , в направлении от плоскости первого отражения к плоскости второго отражения.

На рис. 22 I и II — следы двух плоскостей, перпендикулярных к плоскости чертежа и пересекающихся под углом α . Точка A после отражения в плоскости I совместится с точкой B , которая, отразившись в плоскости II , попадает в положение C . Из равенства прямоугольных треугольников AOI и IOB , а также $BOII$ и $IIOC$ следует, что

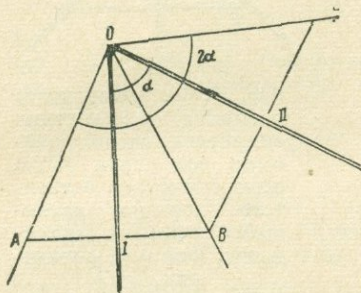


Рис. 22. Отражение в двух плоскостях I и II , пересекающихся под углом α , эквивалентно повороту вокруг линии их пересечения на угол 2α

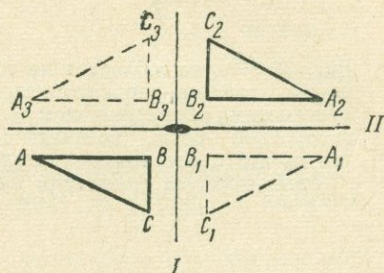


Рис. 23. Линия пересечения двух плоскостей, располагающихся под прямым углом, является осью второго порядка

угол $AOC = 2\alpha$. Следовательно, последовательное отражение точки A в плоскостях I и II действительно эквивалентно повороту вокруг O на угол 2α . Справедлива и обратная теорема: каждый поворот вокруг оси на угол 2α эквивалентен последовательному отражению в двух плоскостях, пересекающихся по этой оси под углом α .

Из прямой теоремы можно сделать несколько важных выводов. Так, если плоскости располагаются под прямым углом, то последовательное отражение в них эквивалентно повороту на 180° (рис. 23), или иначе — линия пересечения таких плоскостей является осью второго порядка L_2 . Если плоскости симметрии пересекаются под углом 45° , то равнодействующим элементом симметрии будет ось четвертого порядка.

Из сказанного следует, что элементы симметрии находятся не в произвольных сочетаниях друг с другом, а только в определенных. Так, например, нет такой фигуры, которая обладала бы только двумя взаимно-перпендикулярными плоскостями симметрии и не обладала бы одновременно и двойной поворотной осью. На рис. 24 изображена такая фигура, обладающая двумя плоскостями симметрии, расположенными перпендикулярно к плоскости чертежа, и осью второго порядка, являющейся линией их пересечения. Не может быть фигуры, имеющей L_2 и одну из плоскостей — I или II . В результате сложения оси L_2 с проходящей через нее плоскостью симметрии возникает вторая плоскость, перпендикулярная к первой и проходящая также через ось. Таким образом, фигура (рис. 24) всегда имеет три элемента симметрии.

Полная совокупность элементов симметрии фигуры называется *видом симметрии*.

Если фигура в проекции будет иметь форму не ромба, а квадрата (рис. 25), то ее вид симметрии будет характеризоваться осью симметрии L_4 и четырьмя плоскостями симметрии, проходящими через нее.

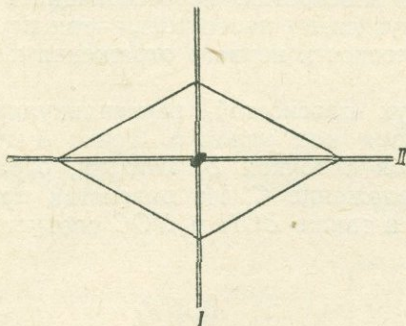


Рис. 24. Фигура обладает не только двумя взаимно-перпендикулярными плоскостями симметрии, но и двойной поворотной осью, возникающей в результате пересечения этих плоскостей. Формула симметрии $L_2 2P$

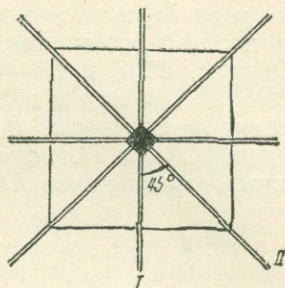


Рис. 25. Фигура обладает четырьмя плоскостями симметрии, расположенными под углом 45° , и осью симметрии четвертого порядка, являющейся осью их пересечения. Формула симметрии $L_4 4P$

Кратко это записывается формулой симметрии $L_4 4P$. Формула симметрии фигуры, изображенной на рис. 24, будет $L_2 2P$.

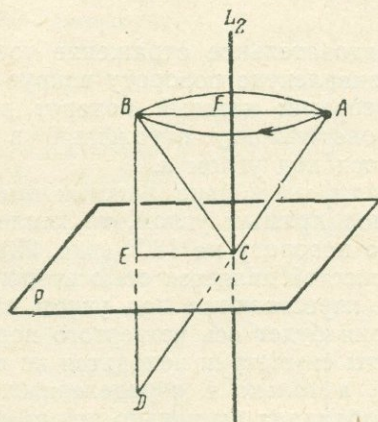


Рис. 26. Возникновение центра симметрии C в точке пересечения L_2 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии P

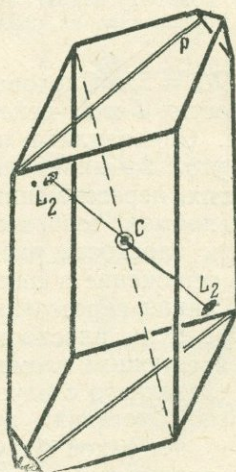


Рис. 27. Фигура, обладающая формулой симметрии $L_2 PC$

Если плоскость симметрии располагается перпендикулярно к L_2 (рис. 26), то в результате их сложения $L_2 + P$ возникает центр симметрии. Точка A после поворота около оси L_2 попадает в положение B , а после отражения в плоскости P совмещается с точкой D . Соединим

точку C , точку пересечения оси с плоскостью, с A , B и D и проведем в плоскости P прямую CE . Следует доказать, что точка C является центром симметрии, т. е. что отражение точки A в точке C совместит первую с точкой D . Или, иными словами, требуется доказать, что точки A , C и D лежат на одной прямой и отрезок $AC = CD$. Из построения

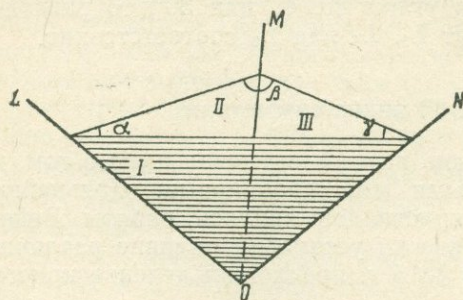


Рис. 28. Сложение поворотов около осей L и M эквивалентно повороту около оси N .

Плоскость I заштрихована

легко видеть, что треугольники DEC и ECB , а также BCF и FCA попарно равны и равны между собой. Отсюда доказывается равенство отрезков

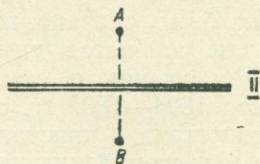


Рис. 29. Два последовательных отражения в одной и той же плоскости равносильны отсутствию отражения

AC и CD . Далее, угол ECF прямой. Он является суммой двух углов ECB и BCF . Если к ним прибавить 2 таких же угла, то получим, что ACD действительно равен 180° .

Была доказана теорема $L_2 + P = C$ (рис. 26). На том же чертеже также легко доказать, что $L_2 + C = P$ или $C + P = L_2$. На рис. 27 показана фигура, обладающая видом симметрии L_2PC .

Если складывать две пересекающиеся оси, то равнодействующим элементом симметрии будет также ось, проходящая через ту же точку пересечения.

Каждую из осей L и M (рис. 28) с элементарными углами поворота 2α и 2β соответственно можно заменить, по первой теореме, двумя плоскостями отражения с углами α и β . Поскольку взаимная ориентировка обеих пар плоскостей отражения произвольна, то мы выберем их так, чтобы две из этих плоскостей совпали. Тогда поворот около L на 2α мы заменим последовательным отражением в двух плоскостях I и II , пересекающихся под углом α , а поворот около M на 2β — отражением в двух плоскостях II и III , пересекающихся под углом β . Записать это можно так: поворот L + поворот M = отражение I + отражение II + отражение II + отражение III . Два последовательных отражения в одной и той же плоскости (II) равносильны отсутствию отражения: точка A после первого отражения совмещается с точкой B (рис. 29), а второе отражение в той же плоскости возвращает ее в исходное положение A . Поэтому два поворота — L и M — равносильны двум отражениям $I + III$, а эти отражения можно заменить поворотом около линии их пересечения N (рис. 28) на угол 2γ . В этой теореме, если ее доказывать строго, необходимо учитывать направления

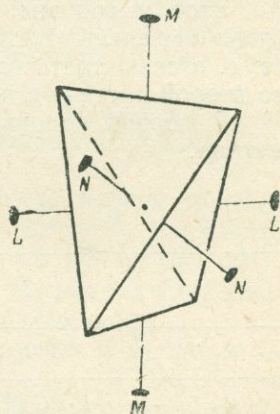


Рис. 30. Пересечение двух осей L_2 под прямым углом даст третью ось L_2 , пересекающуюся в той же точке под прямыми углами к первым двум

отражений, о которых мы ничего не говорили. Эта теорема впервые строго была доказана Эйлером. Частными случаями ее будет пересечение двух осей L_2 под прямым углом. Равнодействующей осью будет являться третья L_2 , пересекающаяся в той же точке под прямыми углами к первым двум (рис. 30).

Если оси L_2 пересекаются под углом 60, 45 или 30°, то равнодействующими осями симметрии будут L_3 , L_4 или L_6 соответственно.

§ 4. Схема вывода 32 видов симметрии

Как было сказано выше, Гаюи первый высказал идею о том, что кристаллы являются симметричными многогранниками. Дальнейшим развитием учения о симметрии кристаллов явились работы Вейсса. В период 1804—1809 гг. он эмпирически установил наличие различных осей симметрии в кристаллах, а в 1815 г. предложил деление кристаллов на 6 систем (сингоний).

В 1867 г. русский академик А. В. Гадолин строго математическим путем вывел 32 вида симметрии кристаллов. Интересно отметить, что эмпирически был установлен к тому времени только 20—21 вид симметрии. В настоящее время имеются примеры кристаллов всех 32 видов симметрии. После того как результаты исследования Гадолина прочно вошли в науку, была найдена работа Гесселя, сделанная на 30 лет ранее Гадолина и содержащая аналогичный вывод.

Зная три теоремы о сложении элементов симметрии, доказанные в предыдущем параграфе, можно получить представление о математическом выводе видов симметрии, понять принцип этого вывода.

Этот вывод мы прежде всего разделим на две части: в первой будут выведены виды симметрии с одной главной осью симметрии (т. е. с осью третьего и более высоких порядков) и без главных осей, во второй части — с несколькими главными осями.

В первой колонке табл. 3 выписаны все 8 возможных осей симметрии.

Таблица 3

Схема вывода видов симметрии

1	2	3	4	5
	$+C$	$+ \parallel P$	$+ \perp L_2$	$+ L_2 PC$
L_1	C [1]	P	(L_2)	$(L_2 PC)$
L_2	$L_2 PC$ [2]	$L_2 2P$	$3L_2$ [7]	$3L_2 3PC$
L_3	— [3]	$L_3 3P$	$L_3 3L_2$ [7]	— [3]
L_4	$L_4 PC$	$L_4 4P$	$L_4 4L_2$ [7]	$L_4 4L_2 5PC$
L_6	$L_6 PC$	$L_6 6P$	$L_6 6L_2$ [7]	$L_6 6L_2 7PC$
$L_3 C$	$(L_3 C)$	$L_3 3L_2 3PC$ [5]	$(L_3 3L_2 3PC)$	$(L_3 3L_2 3PC)$
L_4	— [4]	$L_4 2L_2 2P$ [5]	$(L_4 2L_2 2P)$	— [4]
$L_6 P$	— [4]	$L_6 3L_2 4P$ [6]	$(L_6 3L_2 4P)$	— [4]

Все примечания рассмотрены в тексте § 4.

Инверсионная ось $L_{\bar{3}}$ содержит в себе центр инверсии, а ось $L_{\bar{6}}$ — плоскость симметрии, перпендикулярную к ней. Это обстоятельство иногда подчеркивается тем, что после наименования оси ставится знак C или P соответственно, как это и сделано в первом столбце табл. 3. Такая символика является нестрогой, т. е. в других случаях мы аналогичных элементов симметрии не указываем: например, ось L_2 , содержащуюся в каждой четной поворотной оси (L_4 или L_6). Избежать такой двойственности легко, если в каждом виде симметрии указывать только те симметрические преобразования, которые приводят фигуру к совмещению самой с собой. Указание на C и P при осях $L_{\bar{3}}$ и $L_{\bar{6}}$ имеет скорее педагогическое значение, так как именно эти элементы симметрии на моделях кристаллов учащиеся будут находить скорее и легче, чем сами инверсионные оси.

Все указанные в первом столбце табл. 3 оси могут присутствовать в фигурах в единственном числе. В этом случае они будут являться восемью простейшими видами симметрии. К этим осям симметрии мы последовательно будем прибавлять другие элементы симметрии (верхняя строка табл. 3). Действуя таким образом, мы заведомо не пропустим ни одного вида симметрии, но некоторые из них, очевидно, получим в таблице несколько раз. Вывод будем проводить по колонкам сверху вниз и слева направо. Те виды симметрии, которые будут появляться второй раз (и последующие разы), будем сразу ставить в скобки и при окончательном подсчете не учитывать. Если прибавление нового элемента симметрии изменяет характер оси, то соответствующую клетку прочеркиваем, так как все возможные оси выписаны в первой колонке и нового вида симметрии, очевидно, в таком случае не получим. Все примечания в таблице последовательно с выводом будут разбираться.

Если к каждой из осей прибавить центр симметрии (вторая колонка), то мы получим несколько новых видов симметрии.

[1]. Прибавление C к оси первого порядка, т. е. к фигуре, не имеющей элементов симметрии, дает вид симметрии, имеющий только этот центр симметрии.

[2]. Прибавление к L_2 центра симметрии дает по второй теореме (§ 3) вид симметрии с формулой L_2PC . [3]. Если к оси L_3 прибавить центр симметрии, то это превратит ее в инверсионную ось $L_{\bar{3}}$ (рис. 31), а таковая ось уже имеется в первой колонке, так что нового вида симметрии в этой клетке таблицы мы заведомо не получим.

[4]. Прибавление C к L_4 или $L_{\bar{6}}$ превращает эту ось в L_4 или в L_6 соответственно.

Прибавление к осям симметрии плоскости симметрии может быть осуществлено параллельно оси, перпендикулярно к оси и наклонно.

Прибавление плоскости симметрии параллельно главной оси (столбец 3) по первой теореме приводит к появлению новых плоскостей, причем общее число плоскостей будет равно порядку оси.

[5]. Можно показать, что прибавление плоскости симметрии параллельно к инверсионным осям $L_{\bar{3}}$ и $L_{\bar{4}}$ вызовет также появление двойных осей симметрии, перпендикулярных к главной оси и расположенных по биссектрисам углов между плоскостями симметрии. $L_{\bar{4}}$ и P_I (рис. 32) заданы. Так как $L_{\bar{4}}$ есть одновременно и L_2 , то перпендикулярно к P_I появится равнодействующая плоскость P_{II} . Задав произвольно точку 1, с помощью плоскостей симметрии и L_2 мы получим точки 2, 3 и 4. Этим бы дело и ограничилось, если бы главная ось была простой L_2 .

Она переводила бы точку 1 в положение 4, а точку 2 — в положение 3. Но так как ось является инверсионной, то точка 1 после поворота по часовой стрелке на 90° и инверсии попадает в положение 1' (под плоскость чертежа). Соответственно появляются точки 2', 3' и 4'. Число точек при этом удваивается (8 вместо четырех). Легко видеть, что фигура обладает дополнительными элементами симметрии — двумя осями

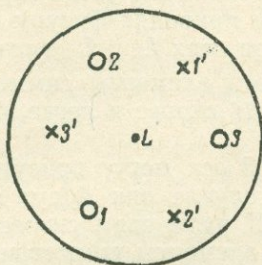


Рис. 31. Прибавление центра симметрии к оси L_3 превращает ее в инверсионную ось $\bar{L}_3$

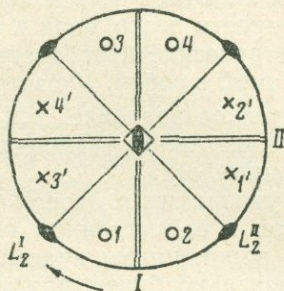


Рис. 32. Прибавление плоскости симметрии параллельно инверсионной оси $\bar{L}_4$ вызывает появление двойных осей L_2 , перпендикулярных к $\bar{L}_4$

симметрии L_2 , перпендикулярными к главной оси. L_2^I переводит точку 1 сразу в положение 3', точку 2 — в положение 4' и т. д. Аналогично действует и L_2^{II} . Центра симметрии фигура не имеет. Но он имеется у фигуры, содержащей вместо $\bar{L}_4$ ось $\bar{L}_3$.

[6]. Прибавление P параллельно L_6 дает три плоскости симметрии, проходящие через главную ось. В пересечениях этих плоскостей с четвертой, перпендикулярной главной оси, появляются равнодействующие оси L_2 .

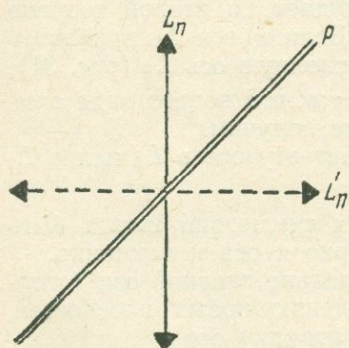


Рис. 33. Прибавление плоскости симметрии наклонно к главной оси вызывает появление второй главной оси

Прибавление плоскости симметрии перпендикулярно главной оси не дает новых видов симметрии. При этом у простых четных осей появляются C в качестве равнодействующего элемента симметрии и виды симметрии те же, что и в столбце 2.

Прибавление же P к осям L_3 и $\bar{L}_3$ приводит к превращению их в оси другого наименования, уже имеющиеся в первом столбце. Следовательно, такое прибавление также не приведет к новым видам симметрии. Для $\bar{L}_4$ и $\bar{L}_6$ справедливы оба сделанные замечания.

Прибавление плоскости симметрии наклонно к главной оси производить нельзя, так как это вызовет появление второй главной оси того же наименования (рис. 33), а мы условились выводить пока виды симметрии с одной главной осью.

В четвертом столбце выписаны виды симметрии, получающиеся от прибавления к главным осям перпендикулярной оси L_2 . Прибавлять

L_2 параллельно главным осям бесполезно, так как при этом нечетные оси становятся осями вдвое большего наименования, а четные оси и без того содержат ось L_2 , а прибавление наклонной L_2 дало бы вторую главную ось. Прибавление к L_4 перпендикулярной L_2 приводит, по теореме Эйлера, к появлению трех других L_2 , также перпендикулярных к L_4 [7].

Для полноты вывода мы должны еще прибавить одновременно по два элемента симметрии, но так как сложение двух элементов симметрии обязательно приводит к появлению третьего — равнодействующего, то в последнем столбце (пятом) мы должны просуммировать все элементы симметрии из столбцов 2, 3 и 4. Прибавление этих элементов симметрии в иной ориентировке или же других элементов симметрии не приводит к новым видам симметрии.

Подсчет полученных видов симметрии показывает, что в столбце (1) их 8, во (2) — 4, в (3) — 8, в (4) — 4 и в (5) — 3, а всего 27.

Вторая часть вывода будет посвящена видам симметрии с несколькими главными осями.

Если имеется несколько главных осей, пересекающихся в одной точке, то, вращая весь этот пучок вокруг всех его осей, можно получить двоякий результат. Во-первых, может случиться, что через некоторое число поворотов оси одного наименования начнут совпадать и система, следовательно, будет иметь конечное число осей; во втором случае число осей может оказаться бесконечно большим. Очевидно, что нас может интересовать только первый случай, так как кристаллы являются всегда конечными многогранниками и имеют, следовательно, конечное число элементов симметрии.

Если такой пучок поместить в центр шара, то на его поверхности окажутся выходы осей (рис. 34). Предположим, что сначала мы имели только две оси — L_m и L_n . При повороте каждой из них вокруг другой мы получим mL_n и nL_m . Эту операцию будем повторять до тех пор, пока оси одного наименования не станут совпадать друг с другом. Тогда

поверхность шара окажется заполненной конечным числом точек — выходов осей. Складывая эти оси друг с другом, мы можем получить новую систему осей L_k , которые в частном случае могут оказаться и осями L_2 . В результате вся поверхность шара окажется испещренной точками — выходами осей. Эти точки мы можем соединить дугами, которые будут являться следами плоскостей, проходящих через оси и пересекающихся в центре шара. Вследствие этого вся поверхность шара окажется разбитой на сеть сферических треугольников. Процесс разбиения можно провести таким образом, чтобы в вершинах треуголь-

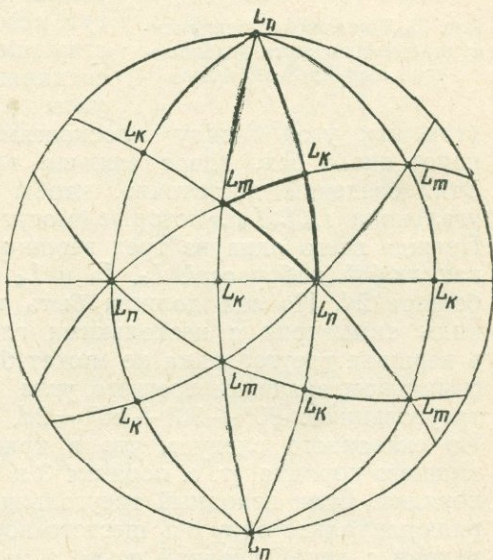


Рис. 34. L_k , L_m , L_n — места выходов на шаре осей разного наименования. Проведение через них дуг разбивает шар на сеть сферических треугольников

ников располагались оси L_m , L_n и L_k (рис. 34). Исследуем возможные варианты.

Прежде всего вспомним, что сумма углов сферического треугольника больше $2d$. На рис. 35 шар разбит тремя взаимно-перпендикулярными плоскостями на 8 сферических треугольников — октантов с суммой углов, равной 270° . Если мы начнем уменьшать угол в точке A ,

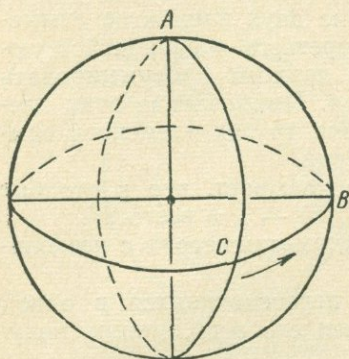


Рис. 35. Три взаимно-перпендикулярные плоскости, разбивающие шар на 8 октантов

т. е. приближать дугу AC к AB , как это показано стрелкой, то сумма углов сферического треугольника ABC начнет уменьшаться, при этом углы в точках C и B будут оставаться прямыми. В пределе, когда сферический треугольник выродится в дугу, сумма его углов станет равной $2d$ (по 90° при C и B и 0° при A). Таким образом мы приходим к выводу, что сферические треугольники $L_m L_n L_k$ (рис. 34) имеют сумму углов, большую $2d$.

Мы знаем, что в кристаллах могут существовать оси L_6 , L_4 , L_3 и L_2 (для упрощения рассуждения инверсионные оси могут рассматриваться как простые соответствующего наименования), а плоскости, их соединяющие, составляют, следовательно, углы в 30° , 45° , 60° и 90° соответственно

(так как угол между плоскостями отражения, заменяющими поворот около оси, вдвое меньше элементарного угла поворота оси). Этих сведений достаточно, чтобы исследовать те сферические треугольники $L_m L_n L_k$, которые могут встретиться в кристаллографии. Прежде всего одна из трех вершин обязательно должна быть L_2 , так как любой набор осей L_3 , L_4 и L_6 не дает сумму углов треугольника больше $2d$. Но она должна быть только одна, так как мы выводим виды симметрии с несколькими главными осями. Легко видеть, что в вершине треугольника не может быть оси L_6 , так как даже при максимальном значении третьего угла (60°) мы не получим сферического треугольника: $90^\circ + 30^\circ + 60^\circ = 2d$, а надо, чтобы он был более $2d$. Из сказанного следует, что в кристаллах, имеющих несколько осей высшего порядка (т. е. порядка 3 и выше), не встречаются оси шестого порядка. Если исходный треугольник будет иметь две оси второго порядка и только одну ось шестого порядка, то мы и придем к виду симметрии с одной главной осью, а не с несколькими. Очевидно, он уже был получен в первой части вывода.

Испытывая таким же образом другие случаи, мы придем только к двум возможным вариантам:

- 1) $90^\circ + 60^\circ + 60^\circ$, соответствующий осям $L_2 + L_3 + L_3$;
- 2) $90^\circ + 60^\circ + 45^\circ$, соответствующий осям $L_2 + L_3 + L_4$.

В вершинах исходного треугольника не могут располагаться даже три L_3 — оси высшего порядка, дающие максимальные углы в 60° .

На рис. 36 и 37 показаны эти два возможных случая. Исходные сферические треугольники обозначены жирными линиями. Поворачивая треугольник вокруг всех осей, мы получаем, в конце концов, пространственное расположение всех осей симметрии $3L_2 4L_3$ в первом случае и $3L_4 4L_3 6L_2$ — во втором. Это будут два новых вида симметрии. Та-

кие наборы осей симметрии имеются у правильного тетраэдра (рис. 38) и куба (рис. 39).

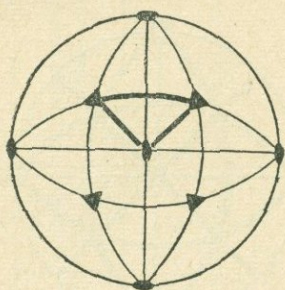


Рис. 36. Вид симметрии с формулой $3L_24L_3$

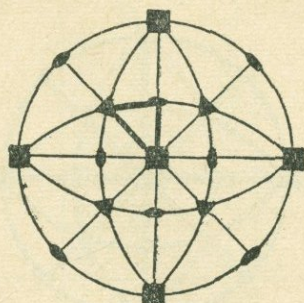


Рис. 37. Вид симметрии с формулой $3L_44L_36L_2$

Дальнейший вывод новых видов симметрии сводится к прибавлению к этим двум дополнительным элементам симметрии C и P ; осей

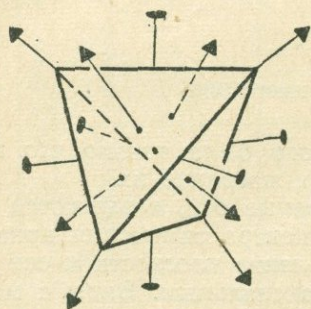


Рис. 38. Расположение осей симметрии в тетраэдре

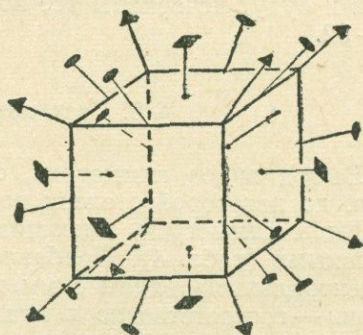


Рис. 39. Расположение осей симметрии в кубе

L_2 прибавлять уже не надо, так как все возможные случаи осевых видов симметрии уже получены.

Прибавление C к первому осевому виду симметрии (рис. 36) дает, согласно 2-й теореме (§ 3), три плоскости симметрии, перпендикулярные каждой оси L_2 и проходящие, следовательно, через две другие L_2 (рис. 40). Формула симметрии его $3L_24L_33PC$. Соответственно у второго осевого вида симметрии получится 9 плоскостей симметрии: 3 — перпендикулярно осям L_4 и 6 — перпендикулярно L_2 . Формула симметрии будет $3L_44L_36L_29PC$ (рис. 41). Прибавление плоскости симметрии к осевым видам симметрии нужно произвести так, чтобы при этом не возникало новых осей симметрии. Это можно осуществить или задавая P через тройные оси или между ними. Если задать в обоих осевых видах симметрии (рис. 36 и 37) P между осями третьего порядка, то они окажутся перпендикулярными к четным осям L_2 и L_4 , вызовут

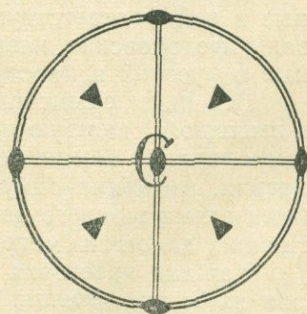


Рис. 40. Вид симметрии с формулой $3L_24L_33PC$

появление центров симметрии и мы приходим к уже разобранным видам симметрии (рис. 40 и 41). Если же прибавляемая P пройдет че-

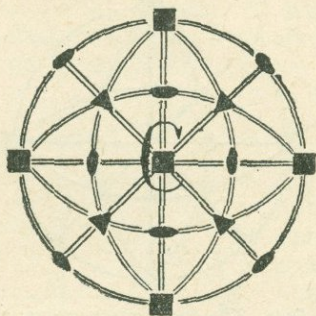


Рис. 41. Вид симметрии с формулой $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$

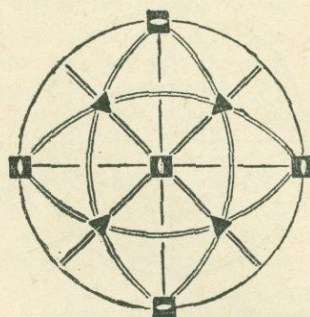


Рис. 42. Вид симметрии с формулой $3L_2 4L_3 6P$

рез оси L_3 , то получится новый вид симметрии $3L_2 4L_3 6P$ (рис. 42). Этим и будут исчерпаны все возможные виды симметрии. Общее число их — 32.

§ 5. Систематика видов симметрии

Вывод видов симметрии, схема которого была только что изложена, до некоторой степени подсказывает и название их.

Виды симметрии, имеющие только главные оси, называются примитивными (табл. 4). Прибавление к ним центра симметрии приводит к «центральному» видам симметрии, прибавление плоскости и оси симметрии — соответственно к планальным и аксиальным. Виды с максимальным количеством дополнительных элементов симметрии называются «планаксиальными». Если главной осью является инверсионная ось симметрии, то это также подчеркивается в названии. Так получаются «инверсионно-примитивные» и «инверсионно-планальные» виды симметрии (табл. 4).

Изображение всех видов симметрии дано в табл. 5. Номера, данные в ней, соответствуют номерам табл. 4. Кроме того, в табл. 5 указаны федоровские названия видов симметрии, весьма распространенные в русской и иностранной литературе.

Все виды симметрии делятся на три категории: *низшую*, *среднюю* и *высшую*. В низшую попадают виды симметрии, не имеющие осей высшего порядка (выше чем 3) (см. табл. 4 и 5): в среднюю — виды симметрии, имеющие одну ось высшего порядка; в высшую — с несколькими осями высшего порядка. В частности, последние всегда имеют $4L_3$. Низших видов симметрии 8, средних — 19 и высших — 5.

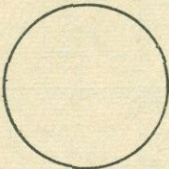
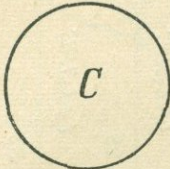
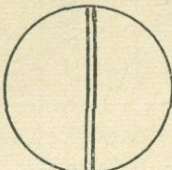
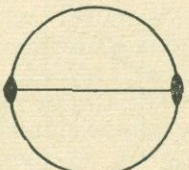
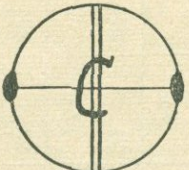
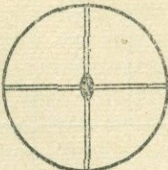
Каждая категория подразделяется на сингонии. В низшей категории их 3: *триклинная*, *моноклинная* и *ромбическая*. В кристаллах триклинной сингонии нет ни осей, ни плоскостей симметрии; у моноклинных кристаллов может быть как ось, так и плоскость симметрии, но не может быть нескольких одинаковых элементов симметрии: нескольких осей или плоскостей. Однако последнее условие обязательно для ромбических кристаллов: каждый кристалл ромбической сингонии имеет несколько одинаковых элементов симметрии.

Таблица 32 видов симметрии

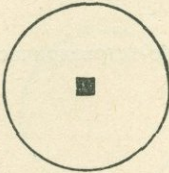
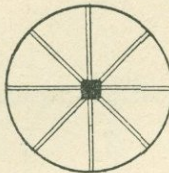
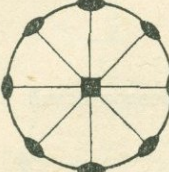
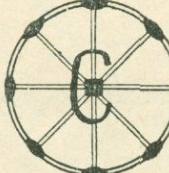
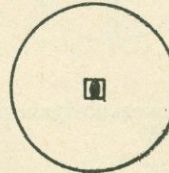
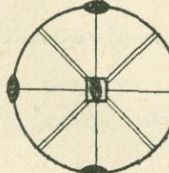
Категории	Сингонии	Виды симметрии						
		примитивный	центральный	планальный	аксиальный	планаксиальный	инверсионно-примитивный	инверсионно-планальный
Низшая	Триклинная	1 L_1	2 C					
	Моноклинная			3 P	4 L_2	5 L_2PC		
	Ромбическая			6 L_2^2P	7 $3L_2$	8 $3L_2^3PC$		
Средняя	Тригональная	9 L_3	10 L_3C	11 L_3^3P	12 $L_3^3L_2$	13 $L_3^3L_2^3PC$		
	Тетрагональная	14 L_4	15 L_4PC	16 L_4^4P	17 $L_4^4L_2$	18 $L_4^4L_2^5PC$	19 L_4^4	20 $L_4^4L_2^2P$
	Гексагональная	21 L_6	22 L_6PC	23 L_6^6P	24 $L_6^6L_2$	25 $L_6^6L_2^7PC$	26 $L_6^6 = L_3^3P$	27 $L_6^6L_2^3P = L_3^3L_2^4P$
Высшая	Кубическая	28 $4L_3^3L_2$	29 $4L_3^3L_2^3PC$	30 $4L_3^3L_2^6P$	31 $3L_4^4L_3^6L_2$	32 $3L_4^4L_3^6L_2^9PC$		

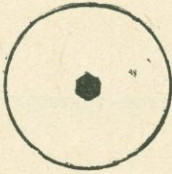
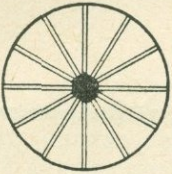
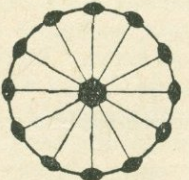
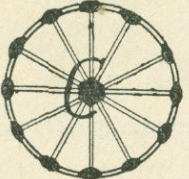
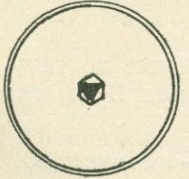
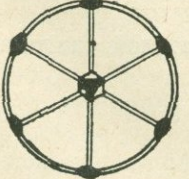
Примечание. Инверсионные оси третьего порядка в таблице не указаны. Они присутствуют в 10 и 13 видах симметрии. В кубической сингонии инверсионные оси вообще не указаны. В тексте и в остальных таблицах наименование видов симметрии по Е. С. Федорову.

Проекции 32 видов симметрии

№ вида симметрии	Проекция	Символ	Название
Триклинная сингония			
1		L_1	Моноэдрический
2		C	Пинакоидальный
Моноклиная сингония			
3		P	Диэдрический безосный
4		L_2	Диэдрический осевой
5		$L_2 P C$	Призматический
Ромбическая сингония			
6		$L_2 2P$	Ромбо-пирамидальный

№ вида симметрии	Проекция	Символ	Название
7		$3L_2$	Ромбо-тетраэдрический
8		$3L_2 3PC$	Ромбо-дипирамидальный
Тригональная сингония			
9		L_3	Тригонально-пирамидальный
10		$L_3 C$	Ромбоэдрический
11		$L_3 3P$	Дитригонально-пирамидальный
12		$L_3 3L_2$	Тригонально-трапезоэдрический
13		$L_3 3L_2 3PC$	Тригонально-скеленоэдрический

№ вида симметрии	Проекция	Символ	Название
Тетрагональная сингония			
14		L_4	Тетрагонально-пирамидальный
15		$L_4 PC$	Тетрагонально-дипирамидальный
16		$L_4 4P$	Дитетрагонально-пирамидальный
17		$L_4 4L_2$	Тетрагонально-трапецоэдрический
18		$L_4 4L_2 5PC$	Дитетрагонально-дипирамидальный
19		$L_4 \bar{4}$	Тетрагонально-тетраэдрический
20		$L_4 2L_2 2P$	Тетрагонально-скеленоэдрический

№ вида симметрии	Проекция	Символ	Название
Гексагональная сингония			
21		L_6	Гексагонально-пирамидальный
22		$L_6 PC$	Гексагонально-дипирамидальный
23		$L_6 6P$	Дигексагонально-пирамидальный
24		$L_6 6L_2$	Гексагонально-трапецеэдрический
25		$L_6 6L_2 7PC$	Дигексагонально-дипирамидальный
26		$L_6 = L_3 P$	Тригонально-дипирамидальный
27		$L_6 3L_2 3P = L_3 3L_2 4H$	Дитригонально-дипирамидальный

№ вида симметрии	Проекция	Символ	Название
Кубическая сингония			
28		$4L_3 \ 3L_2$	Пентагон-тригетраэдрический
29		$4L_3 \ 3L_2 \ 3PC$	Дидодекаэдрический
30		$4L_3 \ 3L_2 \ 6P$	Гексатетраэдрический
31		$3L_4 \ 4L_3 \ 6L_2$	Пентагон-триоктаэдрический
32		$3L_4 \ 4L_3 \ 6L_2 \ 9PC$	Гексоктаэдрический

Средняя категория имеет 3 сингонии, называемые по типу главной оси: *тригональная* L_3 или $L_{\bar{3}}$, *тетрагональная* L_4 или $L_{\bar{4}}$ и *гексагональная* L_6 или $L_{\bar{6}}$.

Высшая категория включает одну сингонию — *кубическую*, характеризующуюся несколькими осями высшего порядка, в частности, каждый ее вид симметрии имеет $4L_3$.

Наиболее симметричный вид симметрии каждой сингонии называется *голоэдрическим* видом симметрии.

Глава IV

ФОРМА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

§ 1. Понятие простой формы

Изучение внешней формы кристаллов началось прежде изучения симметрии, однако только после известного завершения этого учения (вывод 32 видов симметрии) появилась надежная основа для создания геометрического учения о внешней форме кристаллов. Основным понятием его является понятие простой формы.

Простой формой называется многогранник, который может быть получен из одной грани с помощью элементов симметрии. В качестве примера возьмем какой-либо вид симметрии, например L_22P (рис. 43, а и б), и проведем произвольно — косо по отношению к элементам симметрии — какую-либо плоскость — грань кристалла 1 на рис. 43, в. В стереографической проекции это будет точка 1 (рис. 43, а). Рис. 43, д изображает вид сверху фигуры (в). Отразив грань 1 в плоскости симметрии I , получим грань 2. После отражения граней 1 и 2 в плоскости II получим грани 3 и 4. Далее все будет повторяться; так, если грань 1 (в) или ее проекцию в виде точки 1 (а) повернуть около оси L_2 на 180° , то получим точку 3, которая уже была ранее получена. Новых граней (точек) мы не получим. В результате применения всех элементов симметрии мы получили из грани 1 еще три грани, а всего, следовательно, четыре грани. Этот многогранник, состоящий из четырех одинаковых граней, и является простой формой. В данном конкретном случае он называется ромбической пирамидой.

Простые формы могут быть *общими* и *частными* в зависимости от того, как расположена исходная грань по отношению к элементам симметрии. Если она расположена косо, как в нашем примере, т. е. в общем положении, то и простая форма, полученная из нее, будет общей. Если же исходная форма расположена параллельно или перпендикулярно к элементам симметрии, то получается частная простая форма. Так, например, основание пирамиды 5 (рис. 43, г) является частной простой формой, ибо эта грань перпендикулярна L_2 и обеим плоскостям симметрии. Отражение ее в плоскостях симметрии и вращение вокруг оси L_2 дают совмещение ее самой с собой. Эта частная простая форма состоит из одной грани и называется моноэдром. Моно — по-гречески один,

эдр — грань, т. е. это одногранник. Для понимания названий простых форм полезно знать греческие названия простых чисел: 1 — моно, 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта, 8 — окта, 10 — дека, 12 — додека.

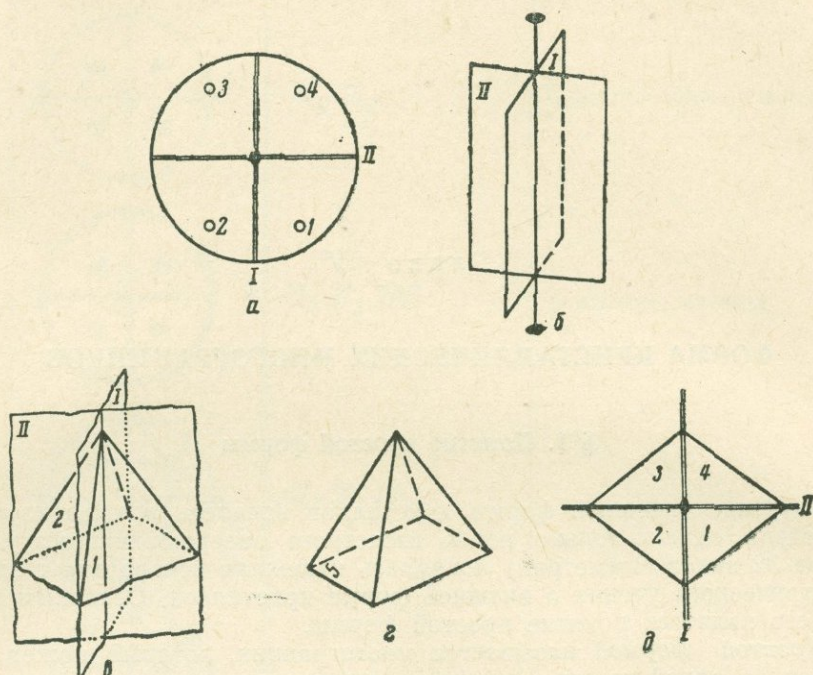


Рис. 43. Получение простой формы (ромбической пирамиды) из одной грани с помощью элементов симметрии:

a — элементы симметрии ромбо-пирамидального вида симметрии в стереографической проекции; *б* — те же элементы симметрии в пространстве; *в* — получение ромбической пирамиды; *г* — комбинация ромбической пирамиды с моноэдром; *д* — ромбическая пирамида (вид сверху)

Федоровские названия видов симметрии (табл. 5, стр. 36) определяются названием общей простой формы в данном виде симметрии.

Простые формы бывают *открытыми* и *закрытыми*. Закрытая форма может одна образовать кристаллический многогранник (см., например, куб, рис. 39). Одна открытая простая форма замкнутого многогранника образовать не может (см., например, ромбическую пирамиду, рис. 43, в). Кристалл в этих случаях огранен гранями нескольких простых форм, составляющих *комбинацию простых форм*. Так, например, кристалл на рис. 43, г представляет собой комбинацию двух простых форм: ромбической пирамиды и моноэдра, первая состоит из четырех граней, вторая — из одной.

Закрытые простые формы могут, конечно, тоже входить в комбинацию. Ниже мы познакомим с многочисленными примерами такого рода. Число простых форм, встречающихся во всех сингониях, равно 47.

§ 2. Простые формы низших сингоний

Простые формы удобно рассматривать в порядке увеличения числа их граней.

С простейшим случаем мы уже познакомились — это моноэдр (рис. 43, *г*—*д*). На рис. 44 изображены все простые формы кристаллов низших сингоний. *Моноэдр* показан на рис. 44 (*а*).

По две грани имеют *пинакоид* (*б*) и *диэдр* (*в*). В первом случае грани параллельны друг другу, во втором — пересекаются. Четырехгранных простых форм три: знакомая нам *ромбическая пирамида* (*г*), *ромбическая призма* (*д*) и *ромбический тетраэдр* (*е*). Во всех этих на-

званиях имеется слово «ромбический», так как сечением всех трех фигур является ромб (см. *г*, *д* и *е*). Последняя простая форма (*ж*) имеет 8 граней и называется *ромбической дипирамидой*. Этот многогранник не является комбинацией двух ромбических пирамид. Он получается из одной грани с помощью элементов симметрии ромбо-дипирамидального вида симметрии $3L_23PC$ (*з*).

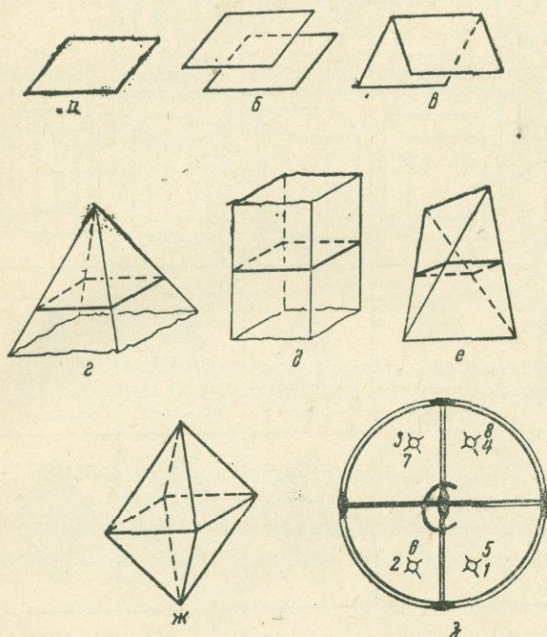


Рис. 44. Простые формы низших сингоний:

а — моноэдр; *б* — пинакоид; *в* — диэдр; *г* — ромбическая пирамида; *д* — ромбическая призма; *е* — ромбический тетраэдр; *ж* — ромбическая дипирамида; *з* — стереографическая проекция ромбической дипирамиды

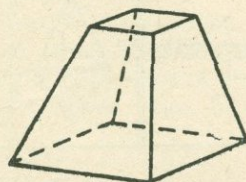


Рис. 45. Комбинация ромбической пирамиды с двумя моноэдрами

Из всех семи простых форм кристаллов низшей категории только две закрытые — ромбические тетраэдр и дипирамида, остальные — открытые.

Форма граней одной и той же простой формы в зависимости от комбинации может сильно варьировать, поэтому она не является характерным признаком простой формы. Так, например, ромбическая пирамида, комбинирующаяся с одним моноэдром, имеет треугольные грани (рис. 43, *г*), а в комбинации с двумя моноэдрами (рис. 45) они четырехугольные.

Для простой формы характерными являются число граней и ориентировка их друг к другу и к элементам симметрии.

§ 3. Простые формы средних сингоний

Как было сказано выше, кристаллы средних сингоний характеризуются наличием одной оси высшего порядка, поэтому сечение простых форм средних сингоний будет иметь эти же оси.

Типы таких сечений показаны в верхней строке рис. 46. В зависимости от сечения получаем 6 призм: *тригональная*, *дигригональная*, *тетра-*

гональная, дитетрагональная, гексагональная и дигексагональная. Если исходной геометрической формой будет пирамида или дипирамида, то соответственно получаем простые формы, называемые *тригональной пирамидой*, *дитригональной пирамидой* и т. д., или *тригональной дипирамидой*, *дитригональной дипирамидой* и т. д. (нижняя строка).

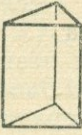
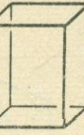
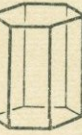
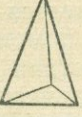
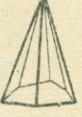
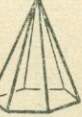
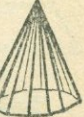
Сечения Исход- ная простая форма	 тригон	 дитригон	 тетрагон	 дитетрагон	 гексагон	 дигексагон
Призма						
Пирамида						
Дипирамида						

Рис. 46. Призмы, пирамиды и дипирамиды средних сингоний

Кроме этих 18 простых форм, в средних сингониях встречаются еще и другие. На рис. 47 изображены три *трапецоэдра*: *тригональный*, *тетрагональный* и *гексагональный*. Эти фигуры отличаются от соответствующих

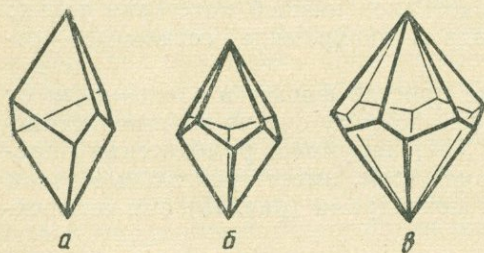


Рис. 47. Трапецоэдры: тригональный (а), тетрагональный (б), гексагональный (в)

дипирамид тем, что нижняя половина их находится не точно под верхней, а смещена относительно нее на некоторый угол. На рис. 48 изображены тригональная дипирамида (а), тригональный трапецоэдр (б) и их стереографические проекции. Угол смещения φ произвольный. Он может быть осуществлен по часовой стрелке или против (б и в). Соответствующие трапецоэдры при одинаковых по величине,

но разных по направлению углов φ отличаются друг от друга как левая рука от правой и называются соответственно левыми или правыми. Такие фигуры в кристаллографии называются *энантиоморфными*.

Следующая простая форма, которую мы рассмотрим, называется *ромбоэдром*. Он похож на трапецоэдр, но отличается от него тем, что нижние его грани располагаются как раз посередине между верхними

и наоборот (рис. 48, *г*). Эта фигура может быть получена из куба (рис. 49, *б*) путем деформации его вдоль одной из осей L_3 . В случае деформации сжатия получается тупой ромбоэдр (*а*), в случае растяжения — острый (*в*).

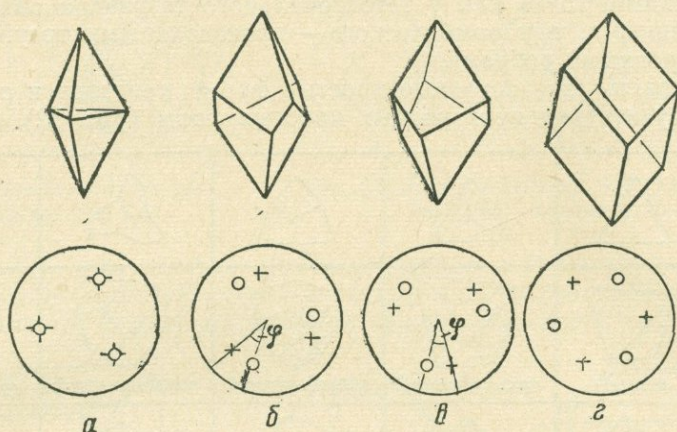


Рис. 48. Стереорафические проекции тригональных дипирамиды (*а*), трапецоэдров (*б* — левая форма, *в* — правая форма), ромбоэдра (*г*)

Встречается в средних сингониях и тетраэдр, но, в отличие от ромбического (рис. 44, *г*) он имеет квадратное сечение (рис. 50). В результате удвоения каждой грани тетраэдра и ромбоэдра получаются *тетрагональный* и соответственно *гексагональный скаленоэдры* (рис. 51).

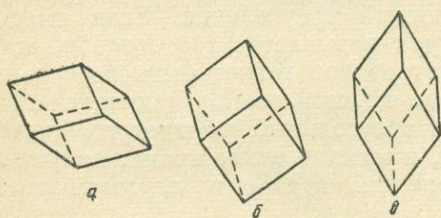


Рис. 49. Тупой (*а*) и острый (*в*) ромбоэдры, получающиеся сжатием и растяжением куба (*б*) по оси третьего порядка

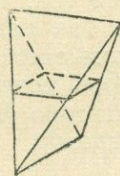


Рис. 50. Тетрагональный тетраэдр

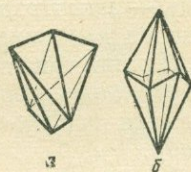


Рис. 51. Скаленоэдры тетрагональный (*а*) и гексагональный (*б*)

Кроме перечисленных в этом параграфе 25 простых форм, в средних сингониях могут встречаться *моноэдр* и *пинакоид*, описанные в предыдущем параграфе. В средних сингониях они всегда являются частными формами, грани которых перпендикулярны к главным осям.

§ 4. Простые формы кубической сингонии

В кубической сингонии могут быть только свои специфические простые формы. Ни одна из простых форм низшей или средней категории не встречается в кубических кристаллах. Точно так же ни одна простая форма кубической сингонии не встречается в кристаллах других сингоний.

Некоторые простые формы кубической сингонии мы уже знаем, например куб (рис. 39), октаэдр (рис. 14) и тетраэдр (рис. 38).

Тетраэдр кубической сингонии отличается от тетрагонального и ромбического тетраэдра тем, что его грани являются равносторонними треугольниками, тогда как у тетрагонального тетраэдра они являются равнобедренными, а у ромбического — произвольными треугольниками с тремя неравными ребрами.

Если взять за исходные простые формы тетраэдр и октаэдр, то можно получить ряд производных простых форм (рис. 52). В верхней

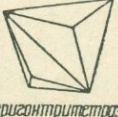
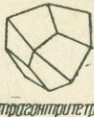
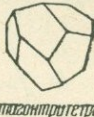
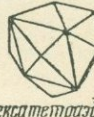
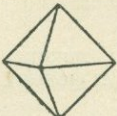
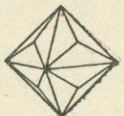
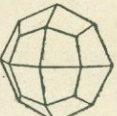
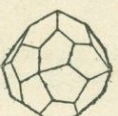
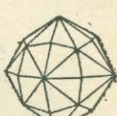
Исход- ная простая форма \ Форма граней					
Тетраэдр	 тетраэдр	 тригон-тритетраэдр	 тетрагон-тритетраэдр	 пентагон-тритетраэдр	 гексоктаэдр
Октаэдр	 октаэдр	 тригон-триоктаэдр	 тетрагон-триоктаэдр	 пентагон-триоктаэдр	 гексоктаэдр

Рис. 52. Простые формы кубической сингонии, производные от тетраэдра и октаэдра

строке показаны формы граней. Первой изображена грань правильного (кубического) тетраэдра — равносторонний треугольник. Если вместо одной грани появляются три, то фигура называется *тритетраэдр*, если шесть — *гексотетраэдр*. Так как тритетраэдров может быть несколько, то перед названием указывается форма каждой из получающихся граней. Грани тритетраэдров могут быть треугольные, четырехугольные и пятиугольные, соответственно фигуры, имеющие такие грани, получают названия *тригон-тритетраэдр*, *тетрагон-тритетраэдр* и *пентагон-тритетраэдр*.

Те же самые по форме грани могут быть и у октаэдров (нижняя строка). Их названия получаются таким же образом, как и для тетраэдров. Соответственно получим следующие 5 простых форм кубической сингонии: *октаэдр*, *тригон-триоктаэдр*, *тетрагон-триоктаэдр*, *пентагон-триоктаэдр* и *гексоктаэдр*.

Общее число граней у всех простых форм легко может быть вычислено, если учитывать их название.

Тетраэдр и октаэдр имеют соответственно 4 и 8 граней, так как тетра по-гречески 4, окта — 8, а эдр — грань. Все тритетраэдры будут иметь по 12 граней (3×4), а триоктаэдры — по 24 (3×8). Гексотетраэдр также имеет 24 грани (6×4), а гексоктаэдр — 48. Это — максимальное число граней, которое может иметь простая форма.

Кроме этих десяти простых форм, в кубической сингонии может быть еще 5: *куб* (или *гексаэдр*) и *тетрагексаэдр* (или «пирамидальный куб») (рис. 53, а и б) и три додекаэдра (рис. 54).

Додека по-гречески 12, додекаэдр — двенадцатигранник. Если форма грани у додекаэдра ромб (рис. 54, а), фигура называется ромбическим додекаэдром (или *ромбо-додекаэдром*), если пятиугольник (б) —

пентагональным додекаэдром (или *пентагон-додекаэдром*). В результате удвоения каждой грани пентагонального додекаэдра получается 24-гранник (рис. 54, в), называющийся *дидодекаэдром*.

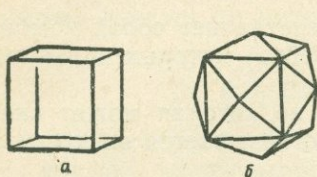


Рис. 53. Куб (гексаэдр) (а) и тетрагексаэдр (б)

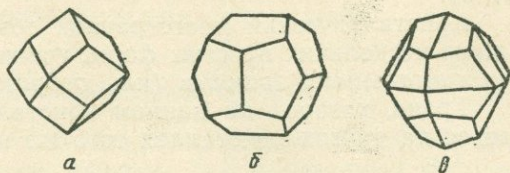


Рис. 54. Ромбо-додекаэдр (а), пентагон-додекаэдр (б), дидодекаэдр (в)

Тетраэдр, куб, октаэдр, ромбо-додекаэдр и пентагон-додекаэдр являются важнейшими простыми формами кристаллов кубической сингонии. Остальные формы встречаются значительно реже.

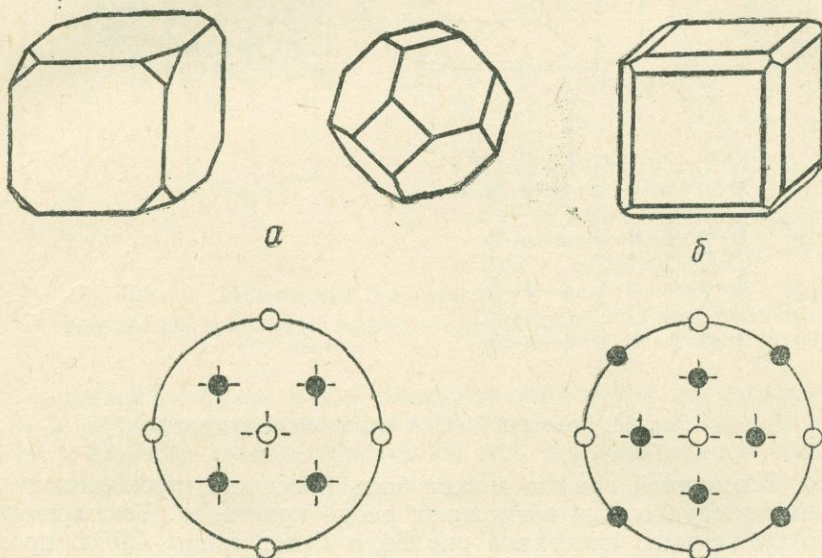


Рис. 55. Комбинация октаэдра с кубом (а) и с ромбо-додекаэдром (б).

Белые кружки на проекции — грани куба

На рис. 55 показано несколько комбинаций простых форм кубической сингонии и их стереографические проекции.

§ 5. Возможные грани

Каждая грань кристалла представляет собой плоскость, на которой располагаются атомы. На рис. 56 изображен кристалл NaCl и его атомная структура. Когда кристалл растет от а к б, то все грани передвигаются параллельно самим себе, так как на них откладываются все новые и новые слои атомов. По этой причине параллельно каждой грани в структуре кристалла располагается огромное количество атомных плоскостей, которые когда-то в начальных стадиях роста тоже располагались на гранях кристалла, но в процессе роста оказались внутри него.

Ребра кристалла представляют собой прямые, на которых атомы располагаются в ряд. Таких рядов в кристалле тоже огромное количество и они параллельны действительным ребрам кристалла (рис. 56, *а*, *б* и *в*).

Кристаллический многогранник обычно представляет собой комбинацию нескольких простых форм, грани (или ребра) которых являются *действительными гранями* (или *ребрами*).

Грань, которой на данном кристалле нет, но которая может оказаться на других кристаллах того же вещества, называется *возможной*

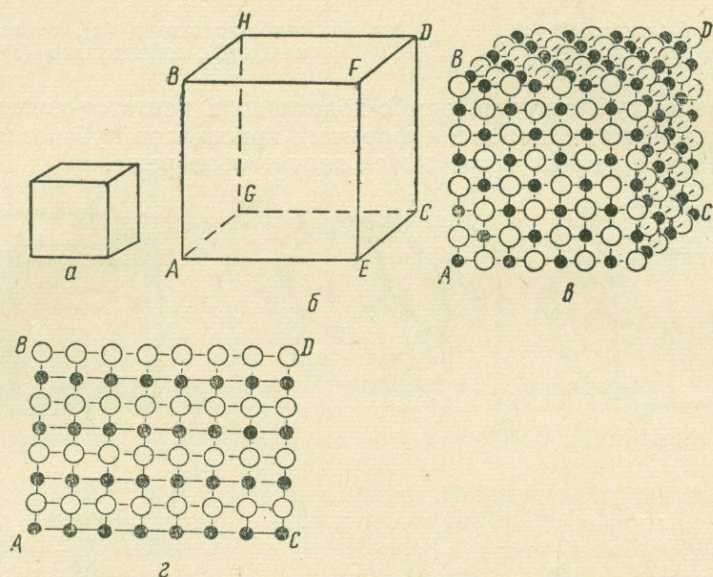


Рис. 56. Кристалл NaCl и его атомная структура

гранью. Возможной гранью может быть плоскость, проходящая через два действительных или возможных ребра кристалла. Так, возможной гранью кубического кристалла рис. 56, *а* будет грань *ABDC*, проходящая через действительные ребра *AB* и *CD*. Эта грань также будет атомной плоскостью (рис. 56, *г*) и поэтому на других кристаллах может проявиться в виде реальной грани. Точно так же, если возьмем две реальные грани, которые на данном кристаллическом многограннике не пересекаются, то линия, параллельная линии их пересечения, будет возможным ребром кристалла.

Совокупность граней, пересекающихся в параллельных ребрах кристалла называется *поясом*, или *зоной*. Так, на рис. 56, *а*, *б* 4 грани куба, пересекающиеся в вертикальных ребрах, будут представлять одну из зон кристалла. Параллельная этим ребрам линия называется *осью зоны*. Каждая грань кристалла принадлежит по крайней мере двум поясам. Так, передняя грань куба принадлежит зоне, ось которой параллельна ребру *AB*, и одновременно — второй зоне с осью, параллельной ребру *AE*. Все грани одной зоны проектируются на стереографической проекции на одной дуге большого круга (рис. 55). Сама дуга есть проекция оси зоны. Каждая ось зоны будет возможным ребром, поэтому каждая ось симметрии будет также возможным ребром, а плоскость симметрии — возможной гранью.

Нормаль к плоскости симметрии также всегда будет возможным ребром, а плоскость, нормальная к оси симметрии, — возможной гранью.

Если на кристалле имеются 4 непараллельных грани, то из них можно вывести бесконечное количество возможных граней.

§ 6. Двойники и закономерные сростки

Очень часто кристаллы одного и того же вещества срastaются друг с другом закономерным образом, образуя так называемый *двойник*. При этом обычно возникают дополнительные элементы симметрии, называемые в этом случае *двойниковым элементом симметрии*.

Так, на рис. 57, *а* показан индивидуальный кристалл, имеющий ось L_2 перпендикулярно плоскости чертежа. Этот кристалл может срastись со вторым таким же кристаллом так (рис. 57, *б*), что получающийся

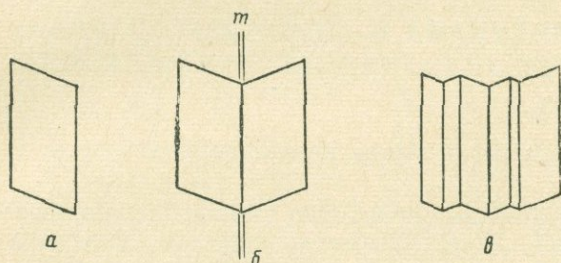


Рис. 57. Двойниковое срastание:

а — индивидуальный кристалл; *б* — двойник; *в* — полисинтетический двойник

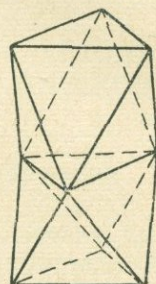


Рис. 58. Двойник по шпинелевому закону

сросток-двойник — будет иметь плоскость симметрии m , параллельную оси L_2 и перпендикулярную плоскости чертежа. Такой плоскости симметрии у индивидуальных кристаллов нет, это двойниковая плоскость

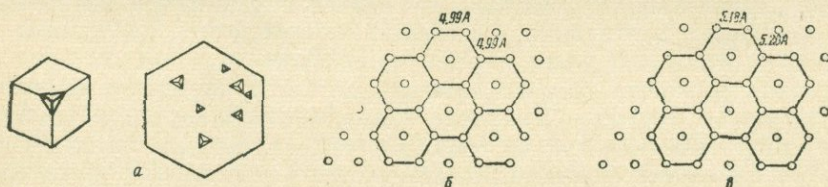


Рис. 59. Срastание двух разных веществ:

а — закономерное расположение кристаллов КЖ на слюде (слева показан одиночный кристаллик); *б* — атомные сетки калия в структуре КЖ; *в* — атомные сетки калия в структуре слюды

симметрии. Если сросток состоит из многих кристаллов (*в*), закономерно чередующихся друг с другом, то он называется *полисинтетическим двойником*.

Двойникование кристаллов является очень распространенным явлением в природе. Многие вещества, получающиеся в лаборатории, также часто имеют двойники как простые, так и полисинтетические.

На рис. 58 показано двойниковое срastание октаэдрических кристаллов. Такие двойники часто встречаются у шпинели $MgAl_2O_4$ и называются поэтому *шпинелевыми*.

Иногда наблюдаются закономерные сростки кристаллов разнородных веществ (*эпитаксия*). Так, например, если взять каплю водного раствора КЖ и испарить ее на свежем изломе слюды $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$, то полученные кристаллы йодистого калия будут ориентированы параллельно друг другу и вполне закономерно по отношению к определенным кристаллографическим направлениям в кристаллах слюды (рис. 59, а). Это объясняется тем, что плоскости срастания будут иметь сходное расположение атомов. Так, в разобранный примере атомы (ионы) калия в структуре КЖ в плоскости, перпендикулярной L_3 (грань октаэдра), располагаются по гексагональному закону (рис. 59, б). Атомы (ионы) калия в структуре слюды в плоскости, параллельной грани пинакоида, имеют сходное расположение (рис. 59, в).

Глава V

ЗАКОН ЦЕЛЫХ ЧИСЕЛ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

§ 1. Открытие закона целых чисел в кристаллографии

После опубликования работ Роме де Л'Иля по измерению кристаллов младший его соотечественник Р.-Ж. Гаюи в кратчайший срок (1784—1801 гг.) переработал этот материал и открыл второй эмпирический закон геометрической кристаллографии — закон рациональности отношений параметров (закон целых чисел). Трудно переоценить значение этого закона в кристаллографии.

Его открытие было первым прямым доказательством прерывного строения материи, оно предшествовало открытию закона целых чисел в химии (Дальтон, 1808 г.). Установлено прямое влияние Гаюи на Дальтона.

Гаюи не остановился только на опытной стороне своего открытия. Он сделал существенную попытку проникнуть в тайну строения вещества, создав для объяснения закона рациональности отношений параметров стройную для того времени теорию строения кристаллов из многогранных молекул, имеющих различные размеры по разным направлениям. Эти материалистические выводы несравненно глубже чисто эмпирических обобщений Роме де Л'Иля, целиком стоявшего на идеалистических позициях и боявшегося изучать то, что «скрыто от нас самой природой» — внутреннее строение кристаллов.

Сущность закона сводится к следующему. Пусть кристалл (рис. 60, *в*) представляет собой комбинацию двух простых форм — двух ромбических дипирамид. Отдельно эти простые формы показаны на рис. 60, *а* и *б*. Относительная величина обеих простых форм может быть различной, тогда и многогранники, получающиеся от их комбинации, тоже будут отличными друг от друга.

На рис. 60, *в*, *г*, *д* и *е* показаны комбинации двух дипирамид *а* и *б*, причем величина дипирамиды *а* оставлена постоянной, а дипирамиды *б* в направлении от *е* к *д* и далее к *г* и *в* постепенно увеличивающейся. В результате такого роста кристалла расстояние *n* по нормали от центра до грани дипирамиды *б* все время возрастает — $n_1 < n_2 < n_3 < n_4$. Вследствие закона постоянства углов угол δ между гранями дипирамид

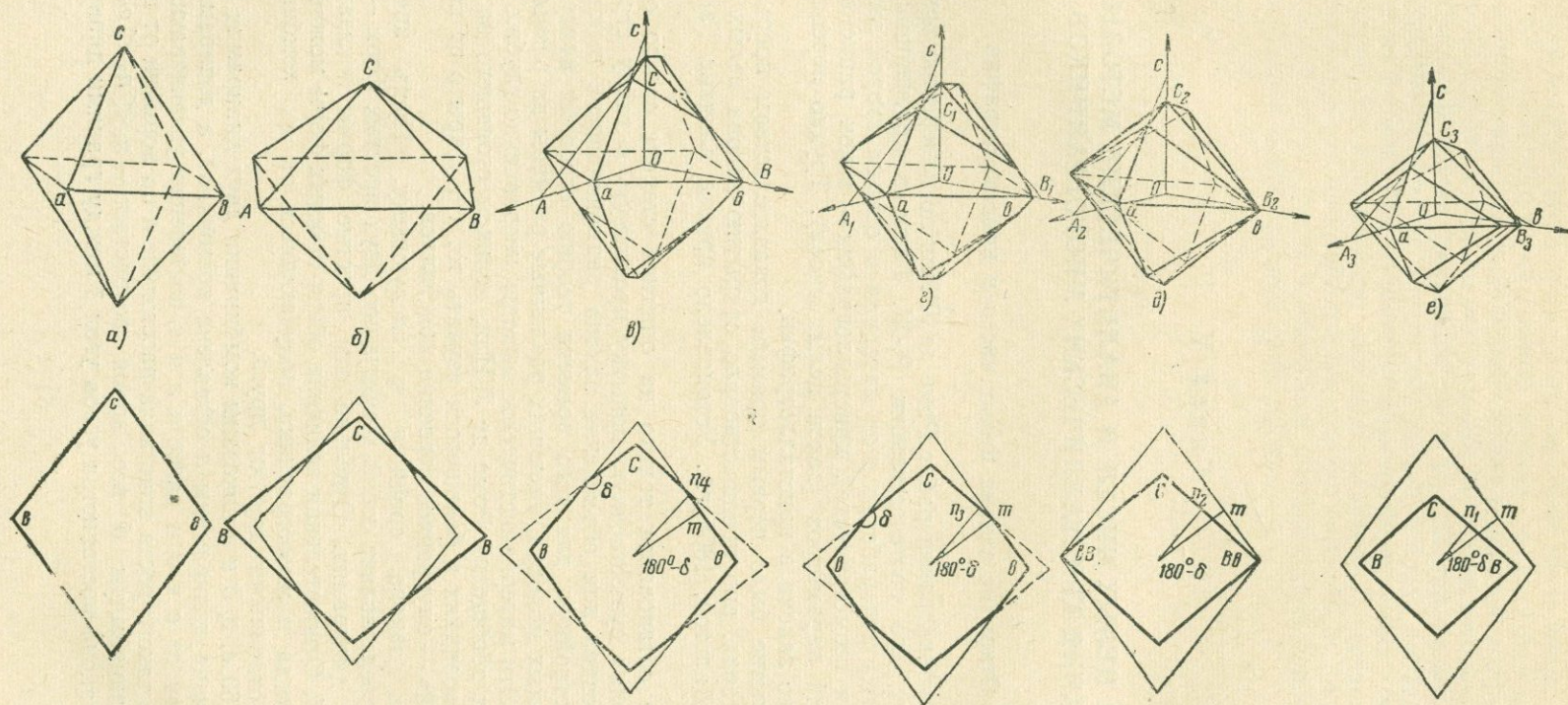


Рис. 60. Две ромбические дипирамиды и их комбинации.

Внизу даны контуры проекций вдоль оси X . Жирными линиями выделена проекция полученного многогранника

a и b и угол ($180^\circ - \delta$) между нормальными n и m остаются во всех случаях строго постоянными. Из этого следует, что размер той или иной грани в комбинации и связанное с ним расстояние от центра не имеют для кристалла существенного значения. Гораздо важнее расположение граней относительно друг друга или, что то же самое, относительно координатных осей кристалла. За координатные оси можно выбрать в данном конкретном примере три взаимно-перпендикулярные двойные оси L_2 (рис. 61).

Как бы далеко ни отстояла грань от центра кристалла, отношение длин отрезков $OA : OB : OC$, отсекаемых гранью на координатных осях, останется постоянным, в соответствии с законом постоянства углов. Сами отрезки (параметры) OA_1, OB_1 и OC_1 (рис. 60, z) не будут соответственно равны отрезкам OA_2, OB_2 и OC_2 (рис. 60, δ) и отрезкам OA_3, OB_3 и OC_3 (рис. 60, e), но отношения этих отрезков всегда будут равны, т. е.

$$OA_1 \neq OA_2 \neq OA_3,$$

$$OB_1 \neq OB_2 \neq OB_3,$$

$$OC_1 \neq OC_2 \neq OC_3,$$

но

$$\begin{aligned} OA_1 : OB_1 : OC_1 &= \\ &= OA_2 : OB_2 : OC_2 = \\ &= OA_3 : OB_3 : OC_3 \quad (1) \end{aligned}$$

Из всего вышесказанного следует, что перемещение граней параллельно самим себе не влияет на соотношение (1). При росте кристаллов грани именно перемещаются параллельно самим себе, при этом относительное перемещение отдельных граней может сильно меняться в зависимости от условий роста, но углы наклона друг по отношению к другу и координатным осям остаются постоянными.

Закон рациональности отношений параметров (закон целых чисел) может быть сформулирован так:

Отношение отрезков (параметров), отсекаемых гранью кристалла на трех координатных осях, равно отношению целых и взаимно простых чисел, при условии, что эти параметры измерены особыми единицами для каждой из осей. За единицы измерения должны быть взяты параметры некоторой другой грани кристалла.

Грань, параметры которой приняты за единицы измерения параметров остальных граней, называется *единичной гранью*.

На рис. 62 изображены две грани дипирамид a и b (рис. 60). Для удобства рассуждения грань ABC сдвинута параллельно самой себе так, чтобы один из параметров совпал для обеих граней $Ob = OB$.

Из сформулированного закона следует, что если измерить отрезок (параметр) OA параметром Oa , OB — параметром Ob и OC — парамет-

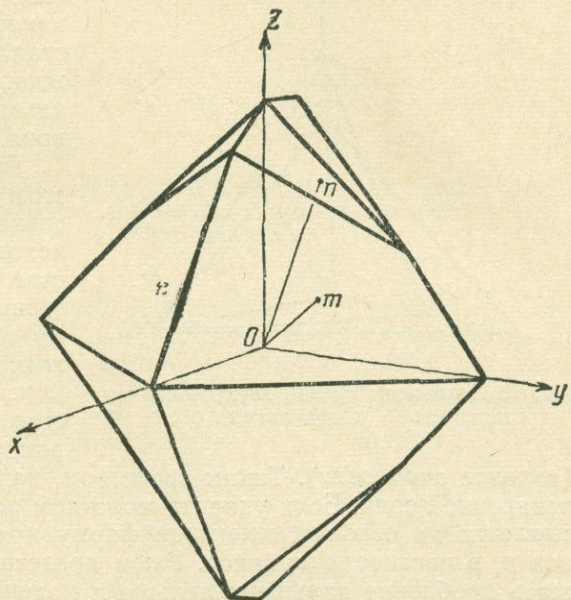


Рис. 61. Выбор координатных осей в многограннике

ром Os и взять их отношения $\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc}$, то оно будет равно отношению простых целых чисел. В нашем примере:

$$\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc} = \frac{2}{1} : \frac{1}{1} : \frac{3}{4} = 8 : 4 : 3.$$

Отрезки Oa , Ob и Os не равны друг другу. И мы их используем как единицы (масштабы) измерения — каждый для одной определенной оси.

Гаюи показал, что закон целых чисел — закон рациональности отношений параметров — является таким же общим законом для всех кристаллов, как и закон постоянства двугранных углов. Для всех измеренных к тому времени кристаллов и для всех граней каждого кристалла им была показана справедливость этого закона.

Гаюи не остановился на простом констатировании закона, он сделал попытку объяснить его, исходя из молекулярных представлений. В его представлении молекулы вещества имели форму многогранников, аналогичных кристаллическим многогранникам. Ему было известно свойство многих кристаллов при ударах раскалываться по плоскости

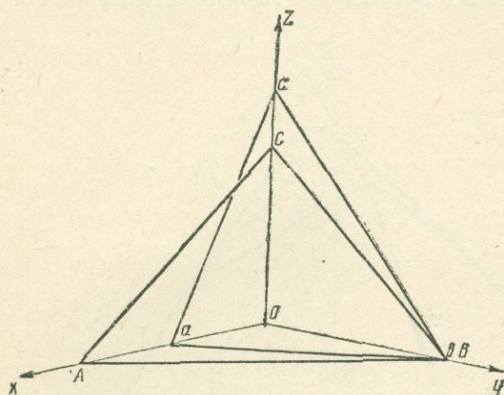


Рис. 62. Положение граней двух дипирамид относительно координатных осей

(явление *спайности*). Таким свойством, например, обладают кристаллы поваренной соли. Если ударить молотком по кристаллу NaCl , то он рассыплется на осколки, имеющие форму прямоугольных параллелепипедов и, в частности, кубиков. Гаюи представлял себе, что если продолжать дробление дальше и дальше и получать все более мелкие и мелкие осколки в форме кубиков, то, в конце концов, придем к мельчайшим далее неделимым частицам — молекулам, которые будут иметь ту же форму.

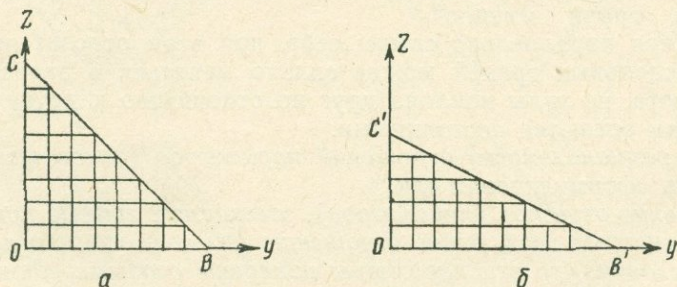


Рис. 63. Грани кубического кристалла, отсекающие на осях OY и OZ равные отрезки (а) и отрезки в отношении 2:1 (б)

На рис. 63,а показан разрез кубического кристалла, у которого проекция грани CB отсекает на осях OY и OZ равные отрезки (параметры). Вторая грань того же кристалла $C'B'$ (б) отсекает отрезки OB' и OC' , отношение отрезков $\frac{OB'}{OB} : \frac{OC'}{OC} = 2 : 1$. На рис. 64 показан рисунок Гаюи, иллюстрирующий грань октаэдра, построенную из «молекулярных»

кубов. В общем случае, по представлениям Гаюи, размеры таких параллелепипедальных молекул могут быть различными в разных направлениях и несоизмеримыми друг с другом. Они будут иметь форму не кубов, как в разобранный выше примере, а параллелепипедов, — прямоугольных в случае прямоугольной системы координат, т. е. будут иметь форму спичечной коробки или кирпича. На рис. 65 показан разрез кристалла, построенного из таких кирпичиков. Отрезок OC не равен отрезку OB

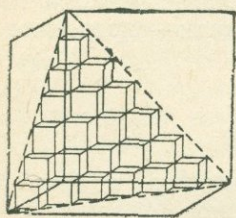


Рис. 64. Грань октаэдра, построенная из молекул, имеющих форму куба (по Гаюи)

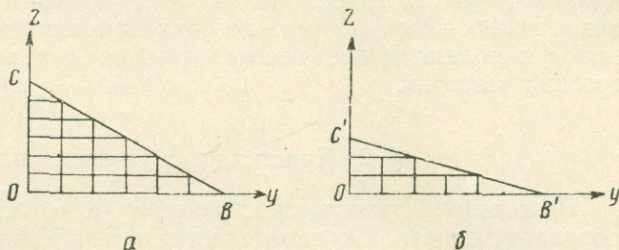


Рис. 65. Грани ромбического кристалла, отсекающие на осях OY и OZ неравные отрезки в отношении 1:1 (а) и в отношении 2:1 (б)

(рис. 65, а), потому что ребро c кирпичика не равно ребру b , но если измерять отрезок OC параметром c , а отрезок OB — параметром b , то грань BC и в этом случае будет единичной гранью (как и в случае рис. 63, а), ибо отношение $\frac{OC}{c} : \frac{OB}{b} = \frac{6}{1} : \frac{6}{1} = 1:1$. Соответственно грань $C'B'$ (рис. 65, б) дает то же отношение, что и соответствующая грань на рис. 63, б. Разница будет только в том, что масштабы измерения (единичные параметры) по осям Z и Y в последнем случае будут разными, а числовые величины полученных отношений будут оставаться одинаковыми и постоянными.

Исходные параллелепипеды могут быть и косоугольными. Тогда и система координат должна быть косоугольной (рис. 66, а и б). Но и

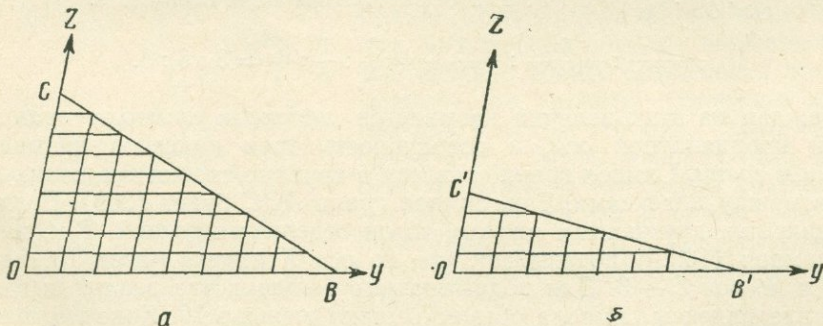


Рис. 66. Грани триклинного кристалла, отсекающие на осях OY и OZ неравные отрезки в отношении 1:1 (а) и в отношении 2:1 (б)

в этом случае также сохраняются все числовые соотношения, характеризующие закон рациональности отношений параметров.

Как ни кажутся нам сейчас наивными представления Гаюи о многогранных молекулах, мы не должны преуменьшать значение этой работы, значение открытия закона рациональности отношений параметров. Это первый закон целых чисел, открытый в естествознании. Его открытие

является первым прямым доказательством прерывного, «молекулярного» строения материи. В самом деле, если бы материя (кристаллы) не была построена из отдельных тождественных друг другу частиц, то было бы необъяснимо существование такого закона. Влияние этого открытия на все области знания, и в первую очередь на химию, весьма велико. Дальтон, открывший позже (в 1808 г.) закон целых чисел в химии, бывал в предшествовавшие годы в Париже, где слушал лекции Гаюи, поэтому влияние открытия закона целых чисел в кристаллографии на открытие закона целых чисел в химии не подлежит сомнению. Оба эти закона вытекают и являются следствием одних и тех же причин — прерывного строения материи.

§ 2. Кристаллографические символы

Положение грани в пространстве (т. е. по отношению к системе координат) однозначно определяется величинами отрезков (параметров), отсекаемых ею на координатных осях. Так, положение грани ABC (рис. 62) однозначно определяется отрезками OA , OB и OC , если система координат (XYZ) задана. Если выберем соответствующие масштабы, т. е. единичные параметры, которыми будем измерять по каждой из осей, то положение грани ABC будет подчиняться закону целых чисел. В качестве единичных параметров могут быть взяты отрезки, отсекаемые на тех же осях другой гранью того же кристалла, т. е. отрезки Oa , Ob и Oc (рис. 62).

При этом абсолютные размеры отрезков OA , OB и OC теряют всякое значение, и можно представить грань ABC перемещающейся параллельно самой себе в любое положение. Обычно принимается положение, когда грань проходит через начало координат. В этом случае весь кристалл представляется системой плоскостей (граней), проходящих через начало координат.

В кристаллографии для определения положения грани в пространстве берется не прямое отношение целых чисел, например (в случае рис. 62) $\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc} = 8 : 4 : 3$, а обратные им величины, т. е.

$$\frac{1}{OA/Oa} : \frac{1}{OB/Ob} : \frac{1}{OC/Oc} = \frac{1}{8} : \frac{1}{4} : \frac{1}{3} = 3 : 6 : 8.$$

Каждая из этих величин называется *индексом символа грани* по данной координатной оси, а совокупность трех индексов называется *символом грани*. Символ грани ставится в круглые скобки без каких-либо знаков между индексами. Так, символ грани ABC будет (368). Если индекс является двузначным числом, то он отделяется точкой. Так, например, символ (10.23) показывает, что по оси X индекс равен 10, по оси Y — 2 и по оси Z — 3. Для подавляющего большинства реальных граней кристалла индексы символа обычно бывают меньше 10. Конечно, символ грани так же точно определяет положение грани в пространстве, как и прямое отношение отрезков.

Обратные величины приняты в кристаллографической символике вследствие того, что для граней, параллельных одной или двум координатным осям, индексами символа будут нули, а не бесконечности, что, конечно, гораздо удобнее при всех математических операциях с этими величинами.

Для нахождения символа той или иной грани кристалла надо прежде всего выбрать координатные оси и единичную грань (правила вы-

бора смотри в следующих параграфах), затем определить величины отрезков, отсекаемых на осях X , Y и Z искомой гранью; измерить эти отрезки соответствующими отрезками единичной грани; взять отношения, обратные найденным, и привести их к целым числам. Полученные величины будут являться индексами символа данной грани.

Каждая грань простой формы получает свой символ, отличающийся от символа другой грани той же простой формы переменной индексов символа по осям и знаками. Числовые значения индексов символа для всей простой формы остаются одними и теми же. Так, на рис. 67 показаны куб и октаэдр с обозначением символов каждой грани, в нижней части рисунка даны их стереографические проекции. Шесть граней куба имеют следующие символы: (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$. Если желательно символом показать всю простую форму, то символ ставится в фигурные скобки. Так, символ куба будет $\{100\}$. Под этим символом подразумеваются все 6 вышенаписанных символов. Символом октаэдра будет $\{111\}$. Под этим символом подразумеваются все его 8 граней: (111) , $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

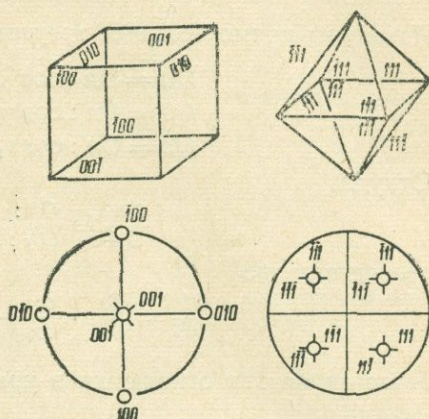


Рис. 67. Кристаллографические символы куба (а) и октаэдра (б)

§ 3. Математическое определение символов грани

Для точного определения символов грани обычно используется теорема косинусов Вульфа. Согласно этой теореме, индексы символа грани прямо пропорциональны косинусам углов, которые составляют нормаль к данной грани с соответствующими осями координат. За единицу измерения косинусов для каждой оси надо принимать косинус угла, который образует с данной осью нормаль к единичной грани.

На рис. 68 изображены две грани кристалла abc и ABC . Первая грань принята за единичную. Требуется найти символ грани ABC .

Рис. 68. К определению символа грани ABC ; abc — единичная грань

На каждую грань из начала координат опущены нормали On и ON соответственно. Нормаль On дает с осями X , Y и Z углы λ_1 , μ_1 и ν_1 , где $\lambda_1 = \angle nOX$, $\mu_1 = \angle nOY$ и $\nu_1 = \angle nOZ$. Нормаль ON с осями X , Y и Z образует соответственно углы λ , μ и ν , где $\lambda = \angle NOX$ и т. д.

Пусть символ грани ABC будет (pqr) . Требуется доказать, что

$$p : q : r = \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_1} : \frac{\cos \mu}{\cos \mu_1} : \frac{\cos \nu}{\cos \nu_1}.$$

По определению символа имеем

$$p:q:r = \frac{1}{OA/Oa} : \frac{1}{OB/Ob} : \frac{1}{OC/Oc} = \frac{Oa}{OA} : \frac{Ob}{OB} : \frac{Oc}{OC}. \quad (2)$$

Из шести прямоугольных треугольников следует, что

$$\begin{aligned} Oa &= On : \cos \lambda_1 & OA &= ON : \cos \lambda \\ Ob &= On : \cos \mu_1 & OB &= ON : \cos \mu \\ Oc &= On : \cos \nu_1 & OC &= ON : \cos \nu. \end{aligned}$$

Откуда

$$\frac{Oa}{OA} = \frac{On : \cos \lambda_1}{ON : \cos \lambda} = \frac{On}{ON} \cdot \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_1},$$

соответственно

$$\frac{Ob}{OB} = \frac{On}{ON} \cdot \frac{\cos \mu}{\cos \mu_1} \quad \text{и} \quad \frac{Oc}{OC} = \frac{On}{ON} \cdot \frac{\cos \nu}{\cos \nu_1}.$$

Подставляя эти отношения в уравнение (2) и сокращая на $\frac{On}{ON}$, получаем

$$p:q:r = \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_1} : \frac{\cos \mu}{\cos \mu_1} : \frac{\cos \nu}{\cos \nu_1},$$

что и требовалось доказать.

Таким образом, если в избранной системе координат задано положение единичной и любой другой грани кристалла, то, найдя величины косинусов углов между нормальными к этим граням и координатными осями, легко может быть определен символ любой грани.

§ 4. Установка кристаллов

Под термином «установка кристаллов» подразумеваются правила выбора координатных осей и единичной грани в кристаллах разных сингоний. Установка кристалла должна проводиться в строгом соответствии с его симметрией.

За координатные оси всегда выбираются действительные или возможные ребра кристалла и, в частности, оси симметрии.

Проще всего установка кубических кристаллов, где за координатные оси принимаются три двойные или четверные взаимно-перпендикулярные поворотные оси, за единичную грань — грань октаэдра или тетраэдра. Они отсекают на всех трех координатных осях равные отрезки. Координатные оси обозначаются X , Y и Z . Координатные углы — α , β и γ , при этом α лежит против оси X , т. е. это угол YOZ , β — против Y (угол XOZ) и γ — против Z (угол XOY). Кратко установка кристаллов кубической сингонии может быть записана так: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$, где a , b и c — отрезки, отсекаемые единичной гранью на осях X , Y и Z соответственно.

В кристаллах триклинной сингонии нет никаких элементов симметрии, кроме центра, поэтому любые три ребра кристалла (действительные или возможные), не лежащие в одной плоскости, могут быть взяты за координатные оси, любая грань, пересекающая все три координатные оси, — за единичную. Соответственно сказанному установка триклинных кристаллов будет записана так: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$, $a \neq b \neq c$. Описывать такой кристалл надо в косоугольной системе координат и измерять параметры по каждой из координатных осей своим масштабом.

В табл. 6 собраны правила установки кристаллов всех сингоний.

Установка кристаллов

Сингония	Выбор координатных осей	Координатные углы и единичные параметры	Единичная грань
Кубическая	Три взаимно-перпендикулярные оси L_2 или L_4	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Грань октаэдра или тетраэдра
Тетрагональная	L_4 или L_4^- выбирается за ось Z . За X и Y — перпендикулярные L_2 , перпендикулярные нормали к плоскостям симметрии или перпендикулярные ребра	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Грани пирамиды, дипирамиды или тетраэдра
Ромбическая	Три оси L_2 , или — одна L_2 за Z и две нормали к плоскостям симметрии за X и Y	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Грань ромбических пирамиды, дипирамиды или тетраэдра
Моноклиновая	L_2 или нормаль к плоскости за ось Y . За X и Z — два действительных или возможных ребра, лежащих в плоскости симметрии или в плоскости, нормальной к оси симметрии	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$	Грани ромбической призмы или диэдра
Триклиновая	Три действительных или возможных ребра кристалла	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Грани пинакоида или моноэдра
Тригональная и гексагональная	За ось Z — L_6 , L_6^- , L_3 или L_3^- , за оси X , Y и U — три оси L_2 , или нормали к плоскостям симметрии, или три ребра, расположенные под 60° друг к другу и лежащие в плоскости $\perp$ к Z (см. описание в тексте)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	Грани соответствующих пирамиды, дипирамиды или ромбоэдра

В тригональной и гексагональной сингониях удобно применять систему координат с 4 осями. Дополнительная ось U берется под углом 120° к осям X и Y (см. рис. 69). С точки зрения аналитической геометрии она не нужна. Индекс символа по этой оси не независим. Легко доказать, что он равен сумме индексов по первым двум осям с обратным знаком $U = -(X + Y)$. Однако, чтобы символы граней всей простой формы имели одинаковые индексы, приходится вводить дополнительную ось.

Все вычислительные операции проще всего производить в системе координат XYZ , а затем вписать четвертый индекс символа, руководствуясь написанным выше соотношением.

На рис. 69 показана проекция гексагональной призмы $\{11\bar{2}0\}$ с указанием символов всех ее шести граней: $(11\bar{2}0)$, $(2\bar{1}10)$, $(1\bar{2}10)$, $(\bar{1}120)$,

$(\bar{2}110)$, $(\bar{1}2\bar{1}0)$. Если отбросить третий индекс, то символы граней будут: (110) , $(2\bar{1}0)$, $(\bar{1}20)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, (210) , $(1\bar{2}0)$, и по ним нельзя будет сказать, что они принадлежат шести граням одной простой формы. По виду общего символа $\{110\}$ нельзя будет непосредственно заметить, что другие грани той же простой формы будут иметь индексы не единицы, а двойки.

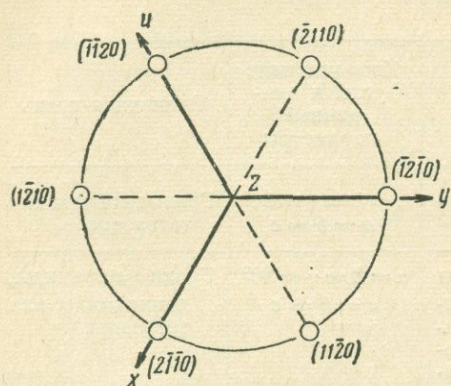


Рис. 69. Проекция и символы гексагональной призмы

Для кристаллов тригональной сингонии существует и другая установка. За оси координат выбираются три ребра ромбоэдра или пирамиды. В этом случае $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ и $a = b = c$. Единичной гранью является грань пинакоида или моноэдра. Она расположена перпендикулярно к главной оси и отсекает поэтому на ребрах одинаковые отрезки. Эта установка применяется

сравнительно редко. Существуют формулы, позволяющие легко переходить от этой установки к описанной выше и наоборот.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

**ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ
СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА**

Глава VI

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

§ 1. Понятие кристаллической решетки

Наблюдающаяся геометрическая правильность форм кристаллов заставила исследователей искать причины ее в закономерном внутреннем (атомном) строении. Уже И. Ньютон в своей «Оптике» в 1675 г. писал: «Нельзя ли предположить, что при образовании кристалла частицы не только установились в строй и ряды, застывая в правильных фигурах, но также посредством некоторой полярной способности повернули свои одинаковые стороны в одинаковом направлении».

В последующее время в работах Гюйгенса, М. В. Ломоносова, Гаюи и Волластона мы находим идеи, которые в еще более ясной форме предвосхищают понятие кристаллической решетки. В 1813 г. Волластон предложил заменить многогранные молекулы Гаюи шарами или просто математическими точками. В результате было создано представление о кристалле как о *пространственной решетке*.

Для построения пространственной решетки достаточно задать в пространстве четыре точки O, A, B, C так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости — не больше трех. Другие точки, или *узлы решетки*, получим из данных параллельными переносами их по направлениям OX, OY, OZ на расстояния OA, OB, OC (рис. 70). Решетка есть бесконечное, трехмерное периодическое образование.

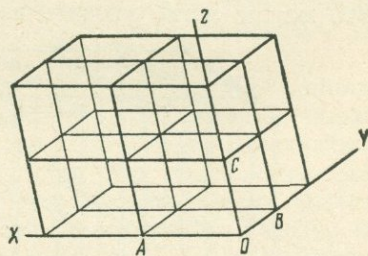


Рис. 70. Построение пространственной решетки

Совокупность узлов, расположенных на прямой, определяемой двумя произвольными узлами решетки, называется *рядом*, расстояние между ближайшими точками ряда — *параметром ряда*. Плоскости, определяемые тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, называются *сетками*; а параллелограммы, построенные по узлам сетки, — *петлями*; параллелепипеды, вершины которых заняты узлами решетки, — *ячейками* решетки. Ячейка называется примитивной, или простой, если

узлы решетки располагаются только в вершинах ячейки, и сложной, если узлы решетки содержатся также где-либо внутри или на поверхности ячейки.

В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер и углам между ними. Объем примитивной ячейки, однако, не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки, так как он представляет собой тот объем, который приходится на один узел решетки.

Пространственную решетку можно представлять себе либо как бесконечную систему узлов, либо как бесконечную систему параллелепипедов, целиком выполняющих пространство. Оба представления не вполне эквивалентны друг другу; в частности, симметрия системы параллелепипедов неправильно отражает истинную симметрию гексагональных кристаллов, чего нельзя сказать о системе узлов. На этом основании мы будем в дальнейшем рассматривать пространственную решетку предпочтительно как систему узлов и считать линии и плоскости, проводимые внутри решетки, как вспомогательные элементы, не входящие в решетку.

Идея замены многогранных молекул Гаюи математическими (безразмерными) точками безусловно была прогрессивной, так как никаких методов, позволявших изучить форму частиц (атомов и молекул), в то время не было. Вместе с тем эта идея позволяла заниматься математической стороной вопроса о пространственном расположении узлов решетки, о симметрии решеток. Полный вывод всех возможных случаев кристаллических решеток был сделан в 1855 г. О. Бравэ (см. ниже 14 решеток Бравэ).

§ 2. Кристаллический многогранник и решетка кристалла

Существует соответствие между терминами, употребляемыми при описании кристаллических многогранников и кристаллических решеток. Это можно легко уяснить из рис. 71.

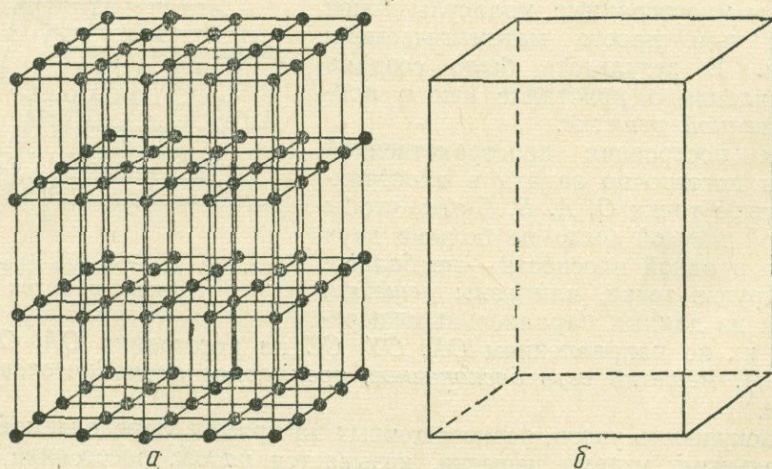


Рис. 71. Кристаллический многогранник (б) и кристаллическая решетка (а)

Кристаллический многогранник ограничен конечным числом граней. Каждой грани кристалла в кристаллической решетке отвечает серия параллельных плоских сеток. Число параллельных плоских сеток в этой

серии бесконечно, так же как бесконечно и число таких серий, ибо через любые три узла решетки можно провести плоскую сетку и параллельно ей бесконечное число таких же плоских сеток. Каждая сетка будет возможной гранью кристалла.

Грани кристалла пересекаются в ребрах. Плоские сетки — в рядах. Число ребер в кристаллическом многограннике всегда конечно, число рядов в решетке бесконечно велико. Каждому ребру кристалла соответствует в решетке бесконечная серия параллельных рядов. Кроме того, будет бесконечно много других серий рядов, параллельных возможным ребрам кристалла. Ребра в кристаллическом многограннике, пересекаясь, образуют вершины. Ряды же в решетке пересекаются в узлах. Можно, конечно, провести ряды в решетке, пересекающиеся в точке, не являющейся узлом (см. ряды a и b на рис. 72). Но всегда можно выбрать ряды b_1 , b_2 и т. д., параллельные b и идущие от узлов ряда a . Сказанное в равной мере, конечно, относится и к пересечению плоскостей.

Число узлов в кристаллической решетке мы также мыслим себе бесконечным, иначе узлы, расположенные на гранях, будут отличаться от узлов, расположенных внутри решетки, а мы всегда говорим о тождественности узлов. Следовательно, всякую кристаллическую решетку мы мыслим неограниченной, т. е. простирающейся до бесконечности по всем трем направлениям. В этом смысле мы говорим уже не о кристалле, а о кристаллическом пространстве.

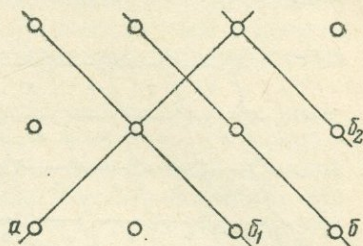


Рис. 72. Различные серии рядов в кристаллической решетке

§ 3. Трансляция

Вследствие строгой периодичности кристалла во всех трех измерениях одинаковые материальные частицы — структурные элементы — закономерно повторяются.

Эта повторяемость схематически может быть описана при помощи *трансляций* — симметрических преобразований, характеризующих параллельный перенос всей структуры. Элементом симметрии, отвечающим новому симметрическому преобразованию, будет *ось трансляции*. Для точной характеристики периодичности кристалла необходимо указать направление трансляций и их величину. Надо иметь всегда в виду, что в литературе термин «трансляция» используется как для обозначения симметрического преобразования, так и элемента симметрии.

На рис. 73 изображена структура кристалла. Для простоты и наглядности взят пример двумерной структуры. Направления и величины различных трансляций указаны векторами t_1 , t_2 , t_3 , ... Любой параллельный перенос структуры (простирающейся до бесконечности) в направлении векторов t_1 , t_2 , ... характеризуется определенной величиной переноса.

Естественно, что в любой структуре число таких направлений — осей трансляций — будет бесконечно.

Совокупность всех трансляций в кристаллической структуре составляет *трансляционную группу*, называемую иначе *группой переносов*, или *кристаллической решеткой*.

Само собой разумеется, что для характеристики периодичности кристалла нет необходимости брать все возможные трансляции. Для этой

цели достаточно выбрать в пространстве три не лежащие в одной плоскости трансляции, которые для простоты можно мыслить пересекающимися в одной точке — в начале координат. На этих трансляциях можно построить параллелепипед, которым можно характеризовать решетку кристалла. Весь кристалл в этом случае окажется разбитым мысленно на равные параллелепипеды, находящиеся в параллельном положении, касающиеся друг друга целыми гранями и без промежутков выполняющие все пространство. Отсюда ясно, что термин «параллелепипедальная система» может употребляться в известном смысле как синоним решетки.

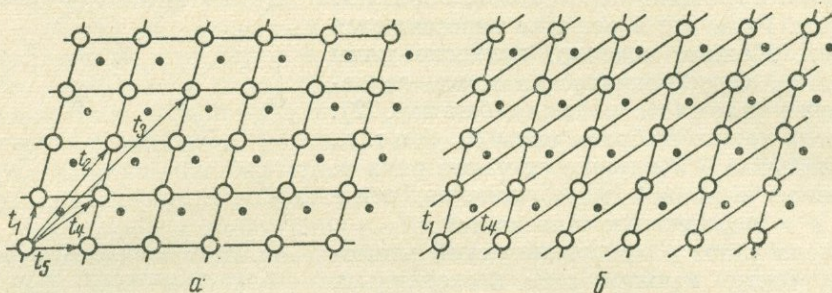


Рис. 73. Различные по величине и направлению трансляции в одной и той же решетке

Естественно, что поскольку решетку можно построить на любых трех трансляциях, не лежащих в одной плоскости, то и параллелепипедальные системы могут быть выбраны для данной структуры бесконечно разнообразными способами. В нашем примере (рис. 73, а) вспомогательные линии — ребра параллелограмма (в пространстве — параллелепипеда) — построены на трансляциях t_1 и t_5 . Конечно, систему вспомогательных линий можно было бы провести в направлениях любых двух

векторов t , не лежащих на одной прямой, например t_1 и t_4 (рис. 73, б).

Необходимо твердо помнить, что исходный параллелепипед повторяемости, а с ним и всю параллелепипедальную систему можно переносить в кристаллическом пространстве параллельно самой себе.

Начало координат, т. е. вершину параллелепипеда повторяемости, или, что то

Рис. 74. Различные способы выбора начала координат в структуре

же самое, узел решетки, мы можем помещать в любую точку кристаллической структуры. Помещение его в ту или иную точку определяется только удобством вычисления.

На рис. 74 изображена структура соединения, состоящего из двух различных типов атомов химических элементов — «белого» и «черного». Начало координат выбрано в центре тяжести «белого» атома a . Размеры ячейки определяются величинами трансляций t_1 и t_2 . Начало координат можно поместить в центре тяжести «черного» атома b . Форма и размеры

элементарного параллелепипеда, как это легко видеть на рисунке, конечно, останутся прежними. Можно поместить начало координат в середину отрезка, соединяющего центры «белых» и «черных» атомов (точка c), и везде в направлениях, параллельных ребрам предыдущих параллелепипедов (пунктирных), на расстояниях t_1 и t_2 мы будем встречать точки c_1, c_2 и т. д., тождественные точке c , делящие линии, соединяющие центры атомов a и b , пополам. Можно поместить начало координат в точку, делящую этот отрезок в отношении $2:3$ или вообще $m:n$, и всегда мы будем получать в параллельном направлении тождественные точки на расстояниях t_1 и t_2 . Таким образом, можно бесконечно различным способом выбирать начало координат, но всегда будем получать одинаковые по размерам и одинаково ориентированные параллелепипеды повторяемости.

Неправильно трактовать структуру кристалла как систему нескольких решеток, вставленных одна в другую (первая — «белая» и вторая — «черная» решетки). Таких систем можно выбрать для данного примера не только эти две, но, как было показано выше, бесконечно много. Но раз таких систем может быть бесконечно много, то надо из этого многообразия суметь выбрать одну. Из бесконечно разнообразных по форме и размерам параллелепипедов повторяемости (рис. 75), характеризующих

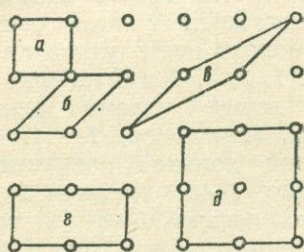


Рис. 75. Различные параллелепипеды (параллелограммы) повторяемости в одной и той же решетке

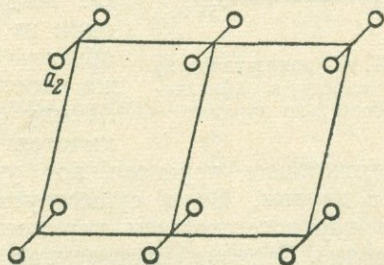


Рис. 76. Молекулярная структура.
Начало координат выбрано в центре тяжести молекулы

одну и ту же решетку, мы для удобства работы останавливаемся на одном. Точно так же каждую структуру будем характеризовать одной единственной решеткой определенной симметрии и определенного размера. Под размерами решеток подразумеваются размеры их элементарных ячеек. Начало же координат будем помещать в такую точку структуры, которая окажется удобной для проведения вычислений. Часто бывает удобно поместить его в центр тяжести атома, тогда, будучи совмещенным с узлом решетки, он получит координаты (000) , что значительно упрощает все вычисления. Но в двухатомной молекулярной структуре (рис. 76) удобнее для расчета поместить начало координат в точку, делящую линию, соединяющую два атома, пополам. В этом случае координаты атомов будут отличаться только знаками, и расчет будет производиться проще, чем в случае помещения начала координат в центре тяжести одного из атомов.

Из сказанного должно быть ясно, что с узлами решетки связаны материальные частицы структуры, но совершенно не обязательно считать, что непосредственно в узлах располагаются материальные частицы.

Решетку кристалла следует воспринимать как математическую абстракцию, аналогичную понятию элемента симметрии, употребляюще-

гося при описании кристаллических многогранников; при помощи такого понятия решетки можно удобно (математически) описывать периодичность кристаллической структуры. Понятие «решетки кристалла» недопустимо путать с понятием «структуры кристалла». Под структурой мы понимаем конкретное расположение материальных частиц в кристалле. Число различных типов решеток равно 14. Число различных структурных типов бесконечно велико.

Основное свойство решетки — ее периодичность — проявляется в том, что любые ее два узла можно совместить друг с другом при помощи трансляции. При таком совмещении все остальные узлы решетки совместятся с другими узлами той же решетки. Таким образом вся решетка совместится сама с собой и мы не сможем отличить начальное положение решетки от ее конечного положения.

Из этого свойства решетки вытекает важное следствие о невозможности присутствия в кристаллах осей пятого, седьмого и более высоких порядков. Доказать это положение можно следующим образом.

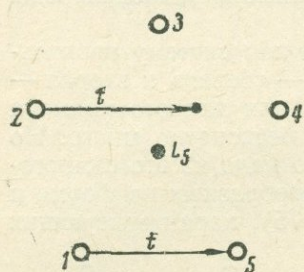


Рис. 77. К доказательству невозможности в кристаллах осей 5-го порядка

Предположим, что в кристалле имеется L_5 . Тогда, взяв в решетке такого кристалла один из узлов, ближайших к этой оси, мы обязаны получить вокруг нее 5 узлов на том же расстоянии (см. 1, 2, 3, 4 и 5 на рис. 77). Между любыми двумя узлами решетки имеется трансляция (например, 1—5). При трансляционном переносе все узлы решетки должны совместиться друг с другом. Если существует трансляция 1—5, то узел 2 при таком переносе должен переместиться параллельно 1—5 на то же расстояние. Стрелка, проведенная от него в направлении, параллельном 1—5, не попадает в узел. Ее конец оказывается внутри пятиугольника, т. е. на расстоянии более коротком, чем расстояние $L_5 - 1$, $L_5 - 2$ и т. д., а эти расстояния приняты по условию за кратчайшие. Следовательно, в решетке не может быть осей пятого порядка. Так же доказывается невозможность в решетке осей L_7 и более высоких порядков.

§ 4. Плоские сетки решетки

В общем случае петля плоской сетки будет параллелограммом (рис. 78, а). Однако, ввиду того, что кристаллические решетки могут обладать разной симметрией, то и плоские сетки могут иметь разные оси (в проекции точки) и плоскости (в проекции линии) симметрии.

Каждый параллелограмм характеризуется тремя величинами: двумя ребрами — a и b и углом γ . Частные случаи получаются в зависимости от возможных случаев симметрии.

Симметрия случая $a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$ (рис. 78, а) характеризуется наличием только осей L_2 в центрах параллелепипедов.

Если $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$ (рис. 78, б), то через эти оси будут проходить по две взаимно-перпендикулярные плоскости.

Возможна, конечно, и вторая сетка с симметрией предыдущего случая, если $a = b$ и $\gamma \neq 90^\circ$ (рис. 78, в).

Сетка получит ось L_4 , если $a = b$ и $\gamma = 90^\circ$ (рис. 78, г). При этом каждый параллелограмм будет иметь 4 плоскости симметрии, проходя-

щие через L_4 . Такая же симметрия будет характеризовать каждый узел.

Если $a = b$ и $\gamma = 60^\circ$ или, что то же самое, $\gamma = 120^\circ$, то получим пятую сетку (рис. 78, δ). Как мы говорили выше, параллелограммы

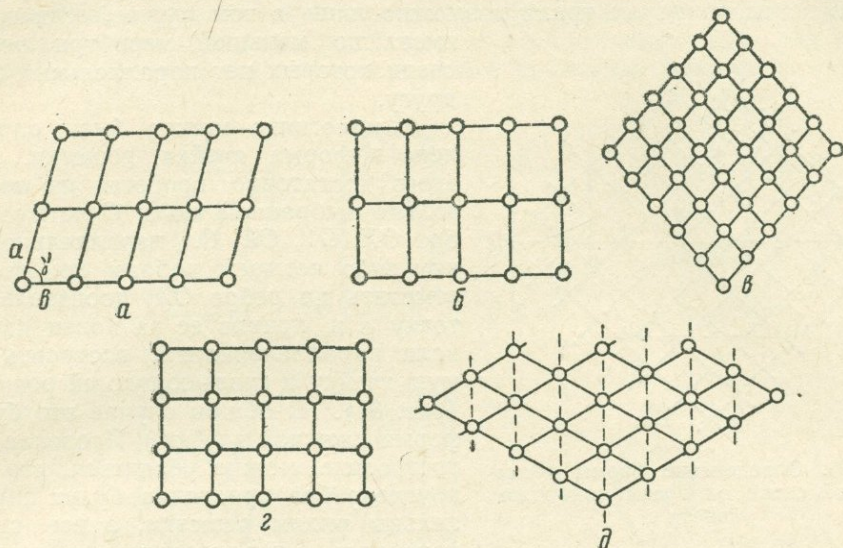


Рис. 78. Возможные случаи плоских сеток

в сетке есть результат вспомогательного построения. Сетка есть совокупность узлов, а линии (ребра параллелепипеда) можно проводить через узлы бесконечным числом способов. Для наглядности проведем на рис. 78, δ вертикальную систему линий, соединяющих узлы (пунктирные прямые). В этом случае выявится симметрия L_66P для узлов и L_33P для центров треугольников.

Этими пятью вариантами исчерпываются все случаи симметрии плоских сеток решеток. Обычно бывает удобнее вести вычисления в прямоугольной системе координат, поэтому случаям b и c , имеющим одинаковую симметрию, придается и одинаковая установка: $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$ (см. рис. 79). Отличие их заключается в том, что для случая (c) (рис. 78) в центре петли оказывается дополнительный узел, и параллелограмм из примитивного делается центрированным. На каждый примитивный параллелограмм приходится 1 узел, на центрированный — 2.

Форму петли плоской сетки всегда можно определить, если известна форма грани кристалла, параллельная этой сетке.

Покажем это на примере. На рис. 80 изображена пунктиром одна из реальных граней ромбоэдра кварца. Возьмем произвольную точку O и проведем через нее пучок прямых, параллельных ребрам грани. Две из этих прямых OX и OY примем за оси сетки, а на третьей — OA — отметим произвольно узел сетки a . Этими данными определяется вся сетка, а следовательно и ее петля.

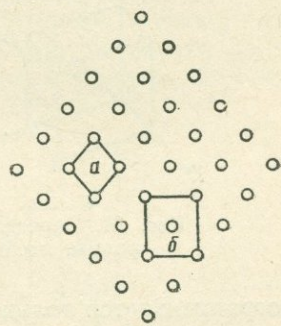


Рис. 79. Два способа выбора элементарного параллелограмма в ромбической сетке

Указанное построение может служить опытным подтверждением сетчатой структуры грани кристалла, так как при всей произвольности сделанного построения все линии пучка обязательно будут проходить через узлы сетки. Из изложенного легко видеть, что определение формы петли сетки по форме грани возможно лишь в том случае, если грань имеет по меньшей мере три ребра, среди которых нет параллельных друг другу.

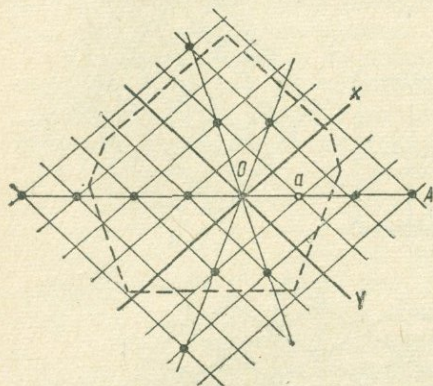


Рис. 80. Определение формы петли плоской сетки на грани ромбоэдра кварца

Аналогично может быть определена и форма ячейки решетки. Для этого достаточно провести из произвольно выбранной точки O четыре ребра OX , OY , OZ , OA параллельно каким-либо четырем ребрам кристалла, отметить на ребре OA произвольную точку a и, приняв ее за конец диагонали параллелепипеда, построить самую ячейку и отвечающую ей решетку (рис. 81). (В общем случае это будет форма сложной ячейки.) Прodelав это построение, можно убедиться, что все другие ребра кристалла будут параллельны рядам решетки, а все грани кристалла — параллельны ее сеткам.

На практике приходится иметь дело не с ребрами, а с гранями кристалла. Измерив на гониометре углы между какими-либо четырьмя гранями кристалла, нетрудно по ним построить сначала тетраэдр, а затем и параллелепипед (рис. 82). Выбор четырех граней в этом случае

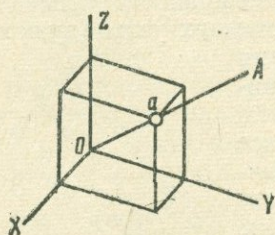


Рис. 81. Определение формы ячейки

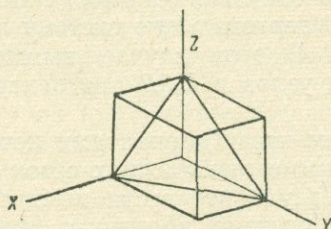


Рис. 82. Построение ячейки решетки

ограничивается только одним условием, чтобы в одной зоне было не более двух граней.

Что касается размеров петли плоской сетки и ячейки решетки, то они, как увидим далее (гл. VIII), определяются с помощью рентгеновских лучей.

§ 5. 14 решеток Бравэ

Способом, указанным в предыдущем параграфе, можно найти формы ячеек кристаллических решеток для кристаллов всех 7 сингоний (рис. 83). Характеристика этих ячеек (соотношение величин ребер и углов, обычно называемых *параметрами решетки*) целиком совпадает с данными табл. 6 по установке кристаллов (см. стр. 59).

При этом число ячеек будет больше числа сингоний (семи). Это следует хотя бы из того, что даже плоских ромбических сеток имеется две (см. § 4). Аналогично этим двум плоским случаям следует испытывать каждую из 7 решеток на возможность наличия в них дополнительных узлов в центрах граней или в центрах самих параллелепипедов. Наличие дополнительных узлов в других местах ячейки невозможно, так как их появление вызвало бы резкое изменение симметрии решетки.

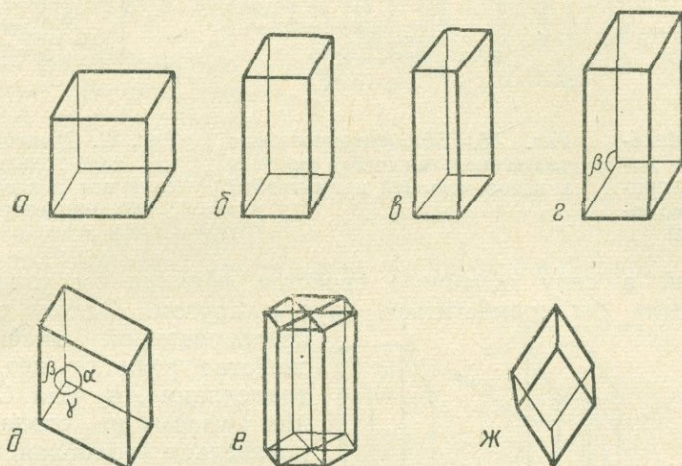


Рис. 83. Формы ячеек пространственных решеток:

a — кубической сингонии; *б* — тетрагональной; *в* — ромбической; *г* — моноклинной; *д* — триклинной; *е* — гексагональной; *ж* — тригональной

Элементарные ячейки в решетках Бравэ выбираются так, чтобы симметрия их оставалась такой же, как у всей решетки, число прямых углов было бы максимальным, а объем ячейки минимальным.

Исследовав последовательно все сочетания 7 решеток с пятью случаями симметрии плоских сеток, можно получить математически однозначный ответ о числе возможных пространственных решеток. Эту задачу, как было сказано выше, решил О. Бравэ в 1855 г.

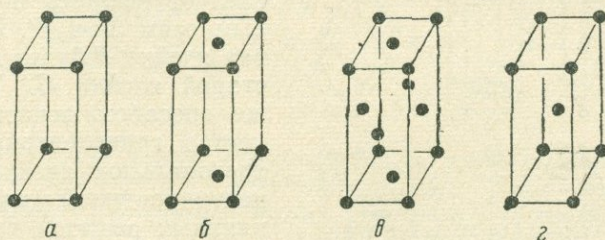


Рис. 84. Четыре ромбические решетки Бравэ:

a — примитивная; *б* — базоцентрированная; *в* — гранецентрированная; *г* — объемноцентрированная

Рассмотрим подробнее ромбические решетки.

Комбинируя ячейку рис. 83, *в* с плоскими сетками (рис. 78, *б* и *в*) и принимая во внимание, что в трехмерной ячейке может быть еще узел в центре ячейки, легко получим 4 ячейки Бравэ (рис. 84). Они называются: примитивная — *P*, базоцентрированная — *C*, гранецентрированная — *F* и объемноцентрированная — *I*.

Легко показать, что не могут быть одновременно центрированными две пары граней (рис. 85). В этом случае мы имели бы трансляцию AB ,

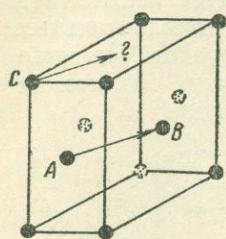


Рис. 85. Ромбическая ячейка не может иметь центрированными две пары граней

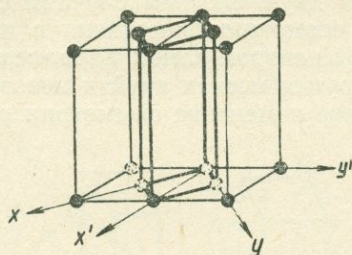


Рис. 86. Базоцентрированная тетрагональная ячейка сводится к вдвое меньшей примитивной

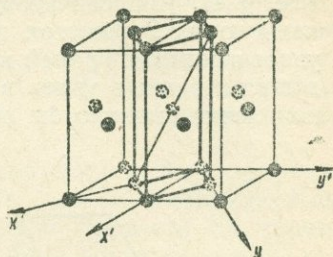


Рис. 87. Гранецентрированная тетрагональная ячейка сводится к вдвое меньшей объемноцентрированной

при которой в силу основного свойства решетки все узлы решетки должны были бы совместиться друг с другом. Однако в дважды центрированной ячейке этого свойства решетки нет, ибо при трансляции AB узел C ни с каким узлом не совпадает. Следовательно, подобная ячейка не является ячейкой какой-либо решетки.

Таким образом, четырьмя случаями (рис. 84) исчерпываются все возможные ромбические решетки.

Тетрагональных решеток только две — P и I . Базоцентрированная тетрагональная решетка сводится к примитивной (рис. 86). Для этого новые оси X и Y следует выбрать под 45° к старым осям X' и Y' . При этом новая ячейка P будет вдвое меньше старой ячейки C . Точно таким же способом доказывается тождество гранецентрированной тетрагональной ячейки с объемноцентрированной (рис. 87). Моноклинных решеток также две, кубических — три, а в триклинной, тригональной и гексагональной сингонии — по одной.

Все 14 решеток Бравэ изображены на рис. 88.

Во всех сингониях, кроме гексагональной, ячейки Бравэ являются параллелепипедами, поэтому часто термин «элементарная ячейка» употребляется как

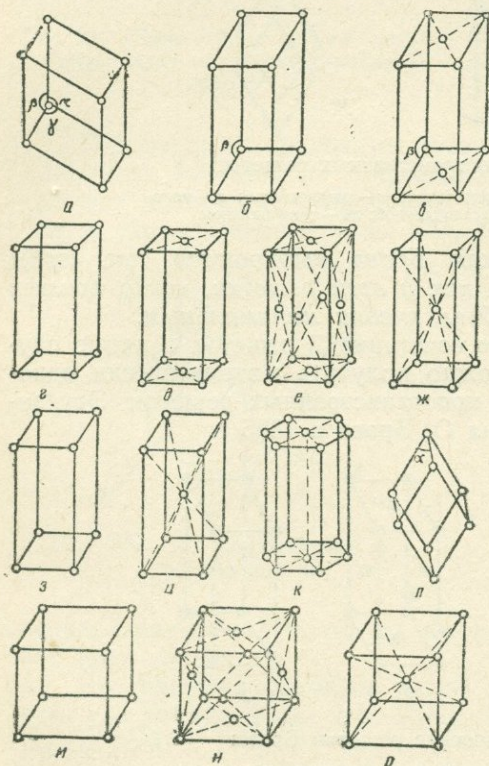


Рис. 88. 14 решеток Бравэ:

a — триклинная; моноклинные: b — примитивная, c — базоцентрированная; ромбические: d — примитивная, e — базоцентрированная, f — гранецентрированная; g — объемноцентрированная; тетрагональные: h — примитивная, i — объемноцентрированная; j — гексагональная; k — тригональная; кубические: l — примитивная, m — гранецентрированная, n — объемноцентрированная

Отмечены те углы, которые отличаются от 90°

синоним элементарного параллелепипеда. В гексагональной решетке также часто выбирается прямоугольный параллелепипед (рис. 89, б), который обозначается C и называется ортогексагональной ячейкой (с $b = a\sqrt{3}$). В других случаях выбирается примитивный параллелепипед (рис. 89, в) с $a = b$ и углом $\gamma = 120^\circ$.

Каждую ромбоэдрическую ячейку можно заменить гексагональной, и наоборот. Ромбоэдрическая ячейка заменяется втрое большим параллелепипедом гексагональной сингонии (с $a = b \neq c$ и $\gamma = 120^\circ$), имеющим два дополнительных узла на пространственной диагонали

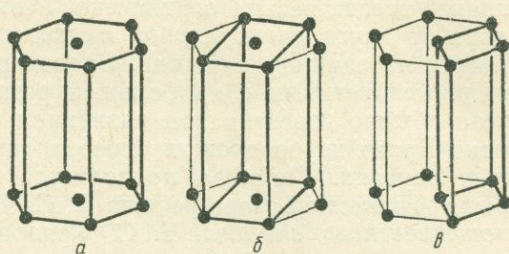


Рис. 89. Выбор ячейки в гексагональной сингонии;

a — гексагональная ячейка Бравэ; $б$ — ортогексагональная ячейка; $в$ — примитивный параллелепипед

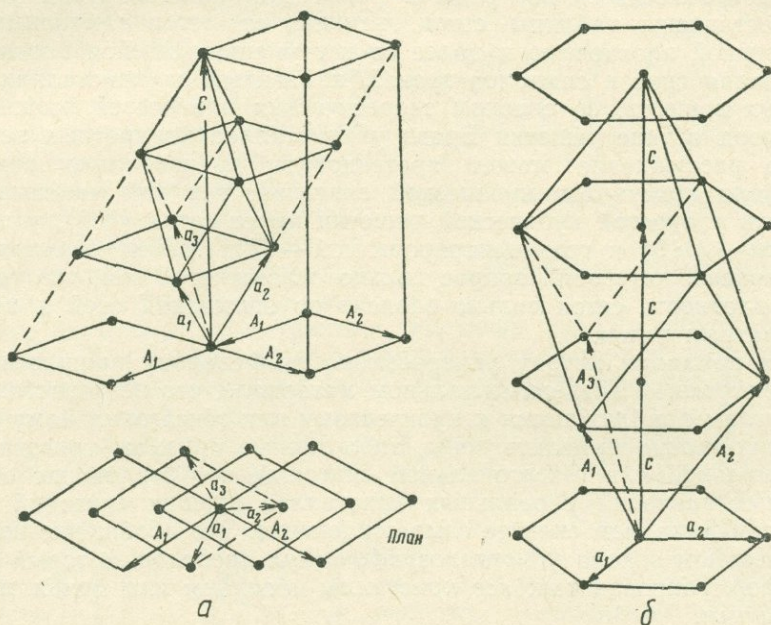


Рис. 90. Связь между гексагональной и ромбоэдрической ячейками:

a — переход от ромбоэдрической ячейки к гексагональной; $б$ — переход от гексагональной ячейки к ромбоэдрической

(рис. 90, a), а гексагональная — ромбоэдрической того же объема, имеющей два дополнительных узла внутри ячейки, расположенных на главной оси (рис. 90, $б$).

§ 6. Понятие о кристаллохимическом анализе

В кристаллической решетке можно выделить бесконечно большое число плоских сеток. Через любые три узла решетки, не лежащие на одной прямой, можно провести плоскость и эта плоскость (плоская

сетка) будет возможной гранью кристалла. Число различных плоских сеток в кристалле бесконечно велико, а число реально существующих граней всегда весьма ограничено. Разные серии сеток будут отличаться друг от друга *ретикулярной плотностью*, т. е. числом узлов, приходящихся на единицу площади. Бравэ предположил, что грани кристалла являются сетками с наибольшей ретикулярной плотностью. Эта гипотеза обычно известна под названием *правила*, или *закона, Бравэ*. Однако Бравэ не предложил способа определения типа решетки в реальных случаях. Гипотеза продолжала оставаться лишь догадкой. Она была в известной мере решена Е. С. Федоровым при создании *кристаллохимического анализа*. Е. С. Федоров разработал стройную систему, по которой можно было, опираясь на гипотезу Бравэ, определить структуру кристалла, т. е. найти тип решетки Бравэ у кристаллов того или иного вещества. Для этого прежде всего изучалась внешняя форма кристаллов исследуемого вещества. На основании этого изучения составлялся список граней: вначале выписывались грани, встречающиеся на каждом кристалле, затем — грани, обычно наблюдающиеся, затем — грани, встречающиеся все реже и реже. Для каждого типа решетки были составлены таблицы сеток, начиная от сеток с максимальной ретикулярной плотностью и далее со все уменьшающейся плотностью. Сопоставляя список символов граней, найденных на кристаллах определяемых веществ, со списком теоретических плотностей, можно сделать вывод о типе решетки Бравэ у кристаллов конкретных веществ.

Это рассуждение может претендовать на известную строгость только для кристаллов кубической сингонии, так как максимальную плотность у простой кубической решетки имеет сетка (100), у центрированной — (110) и гранецентрированной — (111). В кристаллах средней и низшей категорий вопрос сильно осложняется тем, что теоретическая плотность сеток сильно зависит от отношений осей и величин координатных углов.

Для придания методу универсальности Федорову пришлось доказать на огромном экспериментальном материале, что все кристаллы по своим углам приближаются к кубическому или гексагональному типам, что у них можно выделить зоны, аналогичные призмам тригональной, тетрагональной или гексагональной сингоний, что отклонение от этих идеальных значений у реальных кристаллов низших сингоний встречается тем реже, чем сильнее само отклонение. Это обобщение известно под названием *закона кристаллографических пределов*, который может быть сформулирован так: *все кристаллы идеальны или приближаются к идеальным*.

Расположив все известные к тому времени кристаллы по степени отклонения их от идеальных, Федоров получил возможность определять по этим таблицам вещество по внешней форме его кристаллов. Метод такого определения и получил название кристаллохимического анализа.

Как сказано выше, в кристаллохимическом анализе попутно решался вопрос об определении структуры кристалла (т. е. типа решетки Бравэ), что, вообще говоря, является не обязательным, если ставить себе целью только идентификацию вещества по внешней форме его кристаллов, поэтому во всех последующих методах такого рода, являющихся развитием кристаллохимического анализа Федорова (например, метод А. К. Болдырева или Т. В. Баркера), эта промежуточная стадия (определение типа решетки) опущена. Последнее обстоятельство действительно целесообразно, так как, помимо некоторой излишней промежуточной работы, определение типа решетки Бравэ в кристаллохими-

ческом анализе лишь вероятно, а в рентгеновском методе оно достоверно. Но так или иначе метод Федорова, который был закончен в 1910 г., явился первым методом определения типа решетки у конкретных кристаллических веществ.

Определяя тип структуры кристаллов, Федоров всегда пользовался понятием параллелоэдра, которое лишь до известной степени аналогично понятию решетки.

Если начать мысленно раздувать узлы решетки, то все время увеличивающиеся в объеме они в какой-то момент времени столкнутся, между ними появится плоская грань, грани же в дальнейшем пересекутся в вершинах. В результате, вместо безразмерного узла решетки мы получим многогранник, тесно прилегающий к аналогичным соседним — это и будет параллелоэдр.

Параллелоэдрами называются одинаковые выпуклые многогранники, целиком выполняющие пространство в параллельном положении. Теория параллелоэдров была создана Е. С. Федоровым в конце XIX в. Параллелоэдры имеют всегда попарно равные и параллельные грани. Грани у параллелоэдров могут быть либо четырехугольными, либо шестиугольными.

Существенно различаются параллелоэдры числом пар граней. По этому признаку можно выделить четыре основных типа параллелоэдров с тремя, четырьмя, шестью и семью парами параллельных граней. Называются они соответственно трипараллелоэдрами, тетрапараллелоэдрами, гексапараллелоэдрами и гептапараллелоэдрами. Наиболее симметричные основные параллелоэдры показаны на рис. 91. Все другие параллелоэдры могут быть получены из наиболее симметричных основных путем однородной деформации, т. е. растяжениями и сдвигами.

Параллелоэдр выражает собой форму и величину области пространства, приходящейся на каждый узел решетки. Представить себе как выполняется пространство кубами — просто. Взяв центры тяжести таких кубов и отбросив затем самые кубы, мы получим простую кубическую решетку. Выполнение пространства гексагональными призмами (тетрапараллелоэдрами) показано на рис. 92, а. Взяв центры тяжести этих призм, мы придем к гексагональной решетке (рис. 92, б). Выполнение пространства ромбическими додекаэдрами (гексапараллелоэдрами) показано на рис. 93, а, ему соответствует гранецентрированная кубическая решетка (рис. 93, б). Выполнение пространства кубооктаэдрами (гептапараллелоэдрами) показано на рис. 94, а, ему соответствует объемноцентрированная решетка (рис. 94, б).

Другим решеткам Бравэ будут отвечать параллелоэдры того же типа, т. е. с тремя, четырьмя, шестью и семью парами параллельных

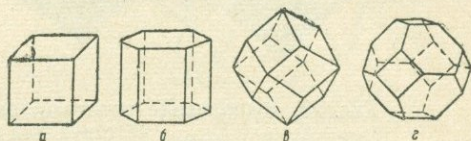


Рис. 91. Наиболее симметричные параллелоэдры:

а — трипараллелоэдр; б — тетрапараллелоэдр; в — гексапараллелоэдр; г — гептапараллелоэдр

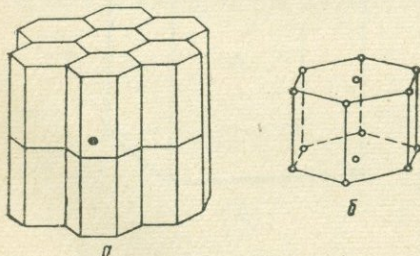


Рис. 92. Выполнение пространства гексагональными призмами (а) и соответствующая решетка (б)

граней, но эти параллелепэдры будут менее симметричны, чем только что описанные. Так, тетрагональной решетке будет отвечать параллелепэдр в форме тетрагональной призмы. Он может быть получен из

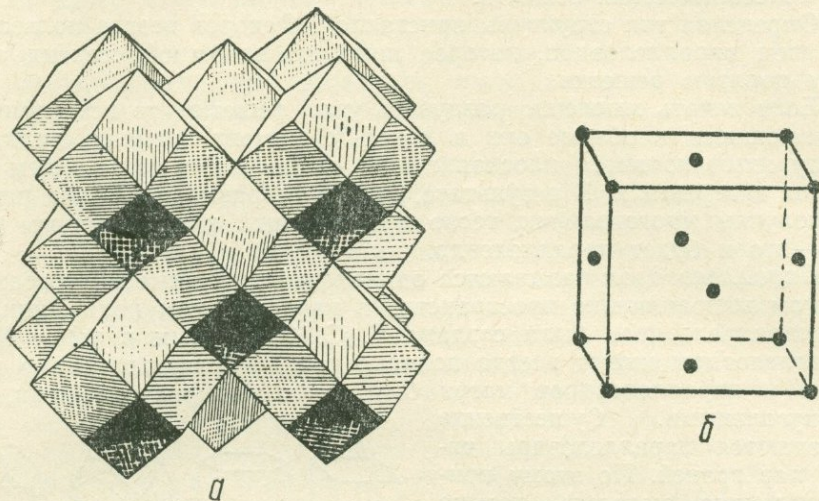


Рис. 93. Выполнение пространства ромбододекаэдрами (а) и соответствующая решетка (б)

куба путем деформации последнего (растяжения или сжатия) вдоль оси четвертого порядка. Ромбоэдр же получится в результате деформации куба по тройной оси и т. д.

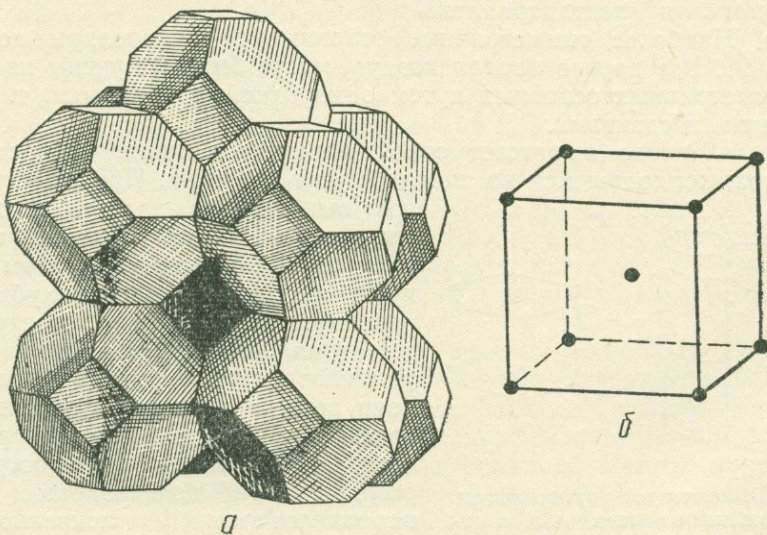


Рис. 94. Выполнение пространства кубооктаэдрами (а) и соответствующая решетка (б)

Тетрагональный параллелепэдр можно превратить в ромбический путем растяжения (сжатия) в направлении, перпендикулярном к грани призмы. К ромбическому параллелепэдру мы придем также и от гексагональной призмы, растягивая или сжимая ее по одной из осей второго

порядка, перпендикулярной к оси шестого порядка. От ромбического параллелепедра к моноклинному можно прийти в результате сдвига, что схематически показано на рис. 95. Для превращения моноклинного параллелепедра в триклинный необходим второй сдвиг под некоторым углом к первому. В результате всех этих сдвигов и растяжений мы сможем перейти от куба к триклинному косоугольному параллелепиду (рис. 96).

Из сказанного ясно, что все решетки тетрагональной, тригональной, ромбической, моноклинной и триклинной сингоний являются подчинен-

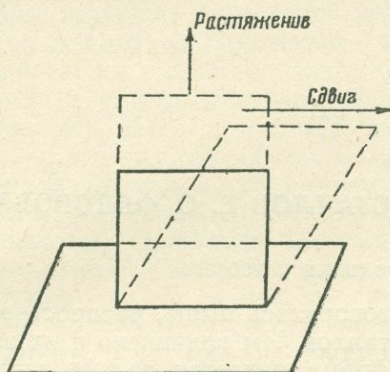


Рис. 95. Превращение симметричного параллелепедра в менее симметричный посредством растяжения и сдвига

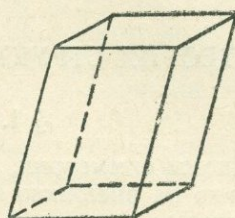


Рис. 96. Наименее симметричный трипараллелепедр

ными четырем наиболее симметричным параллелепедрам. Из этих четырех параллелепедров один (гексагональная призма) относится к гексагональной сингонии, а остальные три — к кубической.

Соответственно этому все кристаллы, по Федорову, делятся на два типа: кубический и гексагональный. Кубический тип имеет три структуры, каждая из которых может встретиться у кристаллов, деформированных по оси третьего или четвертого порядка (тригональных или тетрагональных). Таким образом кубический тип кристаллов делится на шесть групп. Из этих групп, а также из гексагонального типа, в результате дальнейших деформаций выводятся решетки низших сингоний.

Глава VII

ТЕОРИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ Е. С. ФЕДОРОВА

§ 1. Краткие сведения о теории

Законы симметрии, о которых говорилось выше, распространяются не только на внешнюю форму кристаллов. Им подчинено и их внутреннее, атомное, строение. Внешняя форма является только следствием внутреннего строения кристалла.

В 1890 г., задолго до первых определений структур кристаллов, Е. С. Федоровым были выведены строго математическим путем все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Было доказано, что таких *пространственных групп симметрии* может быть только 230. Этот вывод стал впоследствии незыблемой основой современной кристаллохимии — теорией атомной структуры кристаллов.

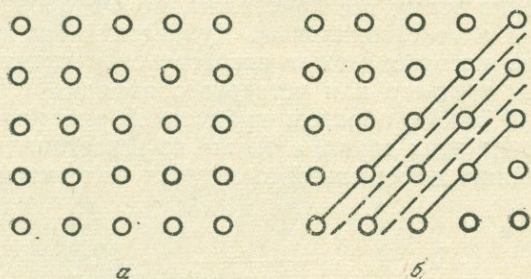


Рис. 97. Структура тетрагонального кристалла, спроектированная вдоль главной оси

Изучение внутренней симметрии кристалла сложнее изучения внешней симметрии, так как значительно увеличивается разнообразие элементов симметрии, и кроме того, в атомных структурах приходится считаться с бесконечным числом тождественных элементов симметрии: параллельно каждой плоскости или оси симметрии имеется бесконечное количество плоскостей и осей, а соответственно, и центров симметрии.

Последнее обстоятельство можно понять из рассмотрения простейшей атомной модели тетрагонального кристалла, спроектированной вдоль оси четвертого порядка (рис. 97, а). Назовем прямую, проходящую через серию атомов, атомным рядом. В каждом атомном слое, образованном серией атомных рядов, располагаются атомы, связанные

по четыре осью симметрии четвертого порядка. Все атомы одинаковы, и, следовательно, мы можем считать, что через каждый из них перпендикулярно плоскости чертежа проходит ось четвертого порядка. А это будет верно в том случае, если мы не будем считаться с внешним ограничением кристалла и предположим, что кристалл простирается до бесконечности. Отсюда следует, что построение теории обязательно для бесконечно большого кристалла или, как говорят, для кристаллического пространства.

Многообразие элементов симметрии, с которым необходимо считаться при изучении внутренней структуры кристаллов, возрастает. Кроме тех элементов симметрии, которые характеризуют внешнюю форму кристаллов, здесь появляются новые. Важнейшим из них является *трансляция* (т. е. параллельный перенос), о которой мы подробно говорили выше (стр. 65).

Перенос как составная часть может входить в другие элементы симметрии. В структуре, кроме обычных плоскостей симметрии, имеются так называемые *плоскости скользящего отражения*. На рис. 97, б первые обозначены сплошными линиями, а вторые — пунктирными. Чтобы совместить атом 1 с атомом 2 (рис. 98), достаточно его отразить в плоскости (плоскость m), а для того чтобы совместить его с атомом 3, необходимо не только отразить в плоскости, но и перенести параллельно ей (плоскость a , b или c , соответственно переносу вдоль оси X , Y или Z).

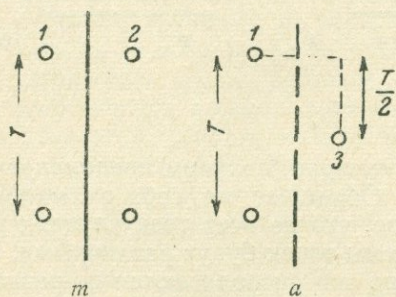


Рис. 98. Зеркальная плоскость симметрии и плоскость скользящего отражения

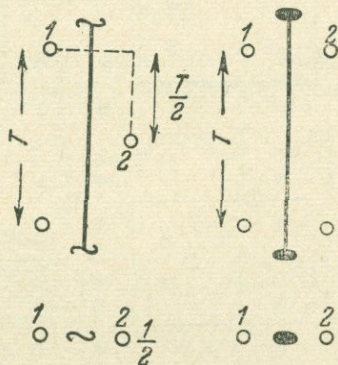


Рис. 99. Двойная поворотная и двойная винтовая оси

Поворотные оси симметрии в структуре могут остаться поворотными или же превратиться в винтовые, включающие в себя перенос. На рис. 99 изображены двойная поворотная ось и двойная винтовая. В верхней части рисунка оси лежат в плоскости чертежа, в нижней — перпендикулярно к ней.

Поскольку число элементов симметрии, характеризующих внутреннюю симметрию кристаллов, больше, чем число элементов симметрии внешней формы, то количество сочетаний из них также значительно больше 32, а именно 230.

Чтобы понять, каким образом они получаются, можно обратиться к одному из простейших видов симметрии, скажем, ромбо-пирамидальному L_22P . Можно думать, что в этом виде симметрии могут существовать только три производные федоровские группы:

- 1) с двумя зеркальными плоскостями симметрии — mm ;
- 2) с одной зеркальной и второй скользящей — ma ;
- 3) с двумя скользящими — ab .

Однако это не совсем так. Разберем только второй случай, когда одна из плоскостей будет плоскостью скользящего отражения. Оказывается, что это лишь одна из возможных групп. Картина усложняется, если принять во внимание направление скольжения. На рис. 100

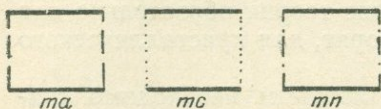


Рис. 100. Возникновение трех различных пространственных групп в зависимости от направления скольжения плоскостей симметрии

изображены три ячейки, каждая из которых ограничена плоскостью зеркального отражения и плоскостью скользящего отражения. Для простоты не будем изображать производных элементов симметрии, в частности осей симметрии. На первом рисунке направление скольжения параллельно плоскости чертежа, на втором — перпендикулярно, в последнем — по диагонали прямоугольника,

построенного на предыдущих направлениях скольжения. Как видно, в одном разобранном нами случае будет не одна, а три федоровские группы.

Если мы зададим какую-либо точку внутри ячейки (рис. 101, а), то, «размножая» ее (т. е. получая производные точки) при помощи

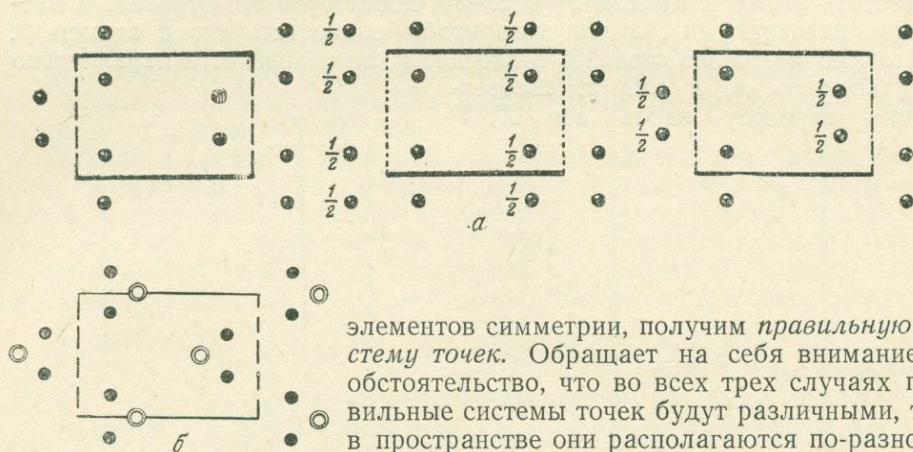


Рис. 101. Различные правильные системы точек

элементов симметрии, получим *правильную систему точек*. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что во всех трех случаях правильные системы точек будут различными, т. е. в пространстве они располагаются по-разному.

Эти правильные системы точек и соответствуют различным случаям закона расположения атомов в кристаллах.

В одной и той же федоровской группе симметрии может быть несколько вариантов расположения точек в зависимости от положения исходной точки по отношению к элементам симметрии. Так же различно может быть и число точек, приходящихся на одну ячейку. Это число называется *кратностью правильной системы точек*. На рис. 101, б, соответствующем группе *ma*, пустым кружком изображена новая исходная точка — 2. Расположение точек этой системы иное, чем в системе 1, и число их в два раза меньше. Это — новая правильная система точек, характерная для той же федоровской группы. По этой системе также могут располагаться атомы в кристаллическом пространстве. Точки могут быть расположены на элементах симметрии (*частное положение*) и вне их (*общее положение*). Положение точек на элементах симметрии со скольжением — на винтовых осях и плоскостях скользящего отражения — является общим.

Представим себе химическое соединение типа $AХ_2$, которое кристаллизуется в федоровской группе, изображенной на рис. 101, б. Скорее всего атомы элемента *A* будут располагаться в системе 2, а атомы

элемента X — в системе I . Иногда, правда, имеют место еще некоторые осложняющие вопрос обстоятельства, о которых мы здесь говорить не можем.

Подробный элементарный вывод всех федоровских групп симметрии для одного вида симметрии дан в книге Г. Б. Бокия и М. А. Порай-Кошица «Практический курс рентгеноструктурного анализа» (1951 г.). Краткий вывод всех групп сделан акад. Н. В. Беловым в работе «Классный метод вывода пространственных групп симметрии» (Труды Института кристаллографии, № 6, 1951 г.).

На рис. 102—104 собраны условные обозначения всех элементов симметричности, необходимые для изображения 230 федоровских групп. Сами эти группы показаны на рис. 105—135. Ради экономии места на каждом чертеже группы изображена не вся элементарная ячейка, а только ее минимальная независимая область (обычно $1/4$ ячейки). Для работы с группами по этим таблицам читатель должен нарисовать для себя на отдельном листе бумаги интересующую его группу целиком.

Современные хорошо разработанные на основе этой теории методы эксперимента позволяют проникнуть в тайны внутреннего строения твердых тел — с большой степенью точности определять

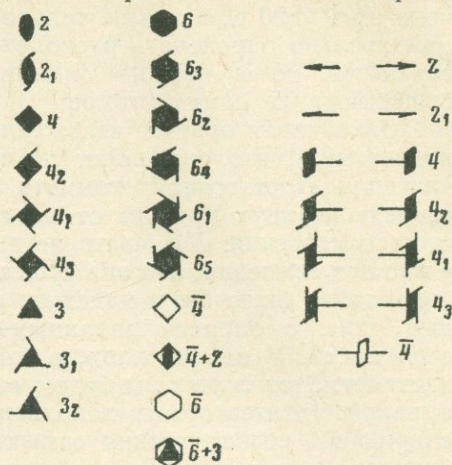


Рис. 102. Условные обозначения осей симметричности, расположенных перпендикулярно и параллельно плоскости чертежа

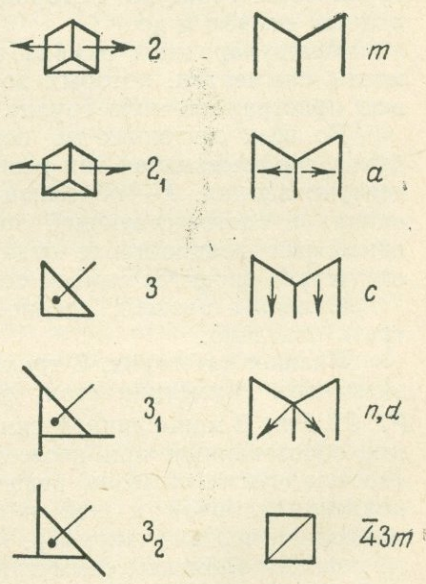


Рис. 104. Условные обозначения элементов симметрии, расположенных косо по отношению к плоскости чертежа

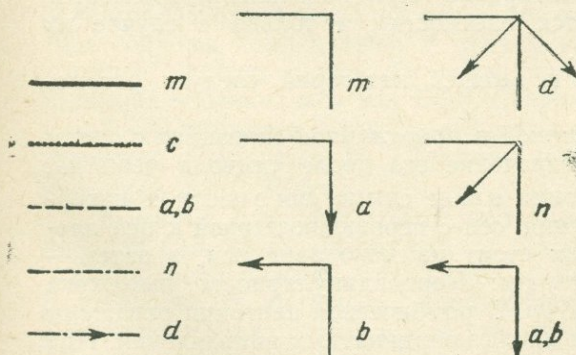


Рис. 103. Условные обозначения плоскостей симметрии, расположенных перпендикулярно и параллельно плоскости чертежа

координаты атомов и измерять, следовательно, расстояния между ними.

В настоящее время надежно определено около 10 000 структур кристаллов. Среди этого множества структур нет ни одной, которая

противоречила бы теории Федорова. Чтобы почувствовать все величие федоровского гения, уместно вспомнить, что эта работа была закончена им в 1890 г., когда не только не было никакой возможности экспериментально определять расположение атомов в кристаллическом пространстве, но и вообще многие считали не доказанным реальное существование самих атомов.

Заканчивая краткое изложение этой замечательной работы, хочется подчеркнуть, что она имеет не только познавательное, теоретическое значение. Достаточно вспомнить, что почти все свойства твердых тел зависят от двух причин: от их химического состава и от кристаллического строения. Мы часто не знаем еще форм этой зависимости, но у нас нет сомнений, что она существует. Если бы не было теории Федорова, то не было бы и надежды когда-либо научиться создавать твердые тела с заранее заданными, нужными для промышленности свойствами. У нас не должно быть сомнения в том, что такое время настанет. Этот синтез мы будем осуществлять с такой же уверенностью, с какой архитектор из небольшого числа различных по свойствам «кирпичей» строит здания самых разнообразных типов и самого различного назначения. Твердой основой для открытия новых законов, связывающих свойства вещества с их составом и строением, являются работы Менделеева и Федорова.

§ 2. Федоровские группы симметрии

Существует несколько способов обозначения пространственных групп симметрии: по Федорову, по Шёнфлису, современный международный символ и др.

Международный символ включает тип решетки Бравэ и те элементы симметрии, которых достаточно, чтобы представить по символу всю пространственную группу симметрии.

Во всех сингониях на первом месте обязательно стоит большая буква, показывающая тип решетки Бравэ: P — примитивная, F — гранецентрированная, I — объемноцентрированная, A , B , C — базоцентрированная в соответствующей ориентировке. При обозначении элементов симметрии предпочтение отдается плоскостям и только в случае их отсутствия вводится символ оси.

Символы низшей, средней и высшей категорий следует рассмотреть отдельно.

Низшая категория. В триклинной и моноклинной сингониях с одним элементом симметрии стоит обозначение его после символа решетки: $P\bar{1}$, C_2 , Pm . В моноклинной сингонии в виде симметрии с центром инверсии, образованной при пересечении оси с перпендикулярной к ней плоскостью, после символа решетки стоит наименование оси, а затем — перпендикулярной к ней плоскости. Перпендикулярность выражена наклонной чертой, например, $P2_1/m$. В ромбической сингонии отражены имеющиеся элементы симметрии вдоль координатных направлений. При этом на первом месте стоит обозначение оси вдоль направления X или перпендикулярной к X плоскости, на втором — оси вдоль Y или ... и т. д. Например, $Pmm2$, $Abm2$, $Cmcm$, $P222_1$.

Обозначения пространственных групп приведены в соответствии с новым изданием Международных таблиц (издание 1952 г.). В старых изданиях не вводилось наименование оси вдоль третьего координатного направления в символе ромбо-пирамидального вида симметрии, так что первые два примера обозначались как Pmm и Abm .

Средняя категория. Для различных сингоний средней категории характерны оси высшего порядка. Поэтому сразу же после символа решетки стоит обозначение главной оси. Если перпендикулярно главной оси проходит плоскость симметрии, то наименование ее вводится в символ непосредственно за осью и отделяется наклонной чертой.

В *тетрагональной* сингонии следующая за ними буква показывает тип плоскости, параллельный стороне элементарного квадрата (или оси), а последняя буква — диагонали квадрата: например, $I4_1/acd$, $P4_2m$, $I4_1cd$ (в последних двух примерах нет перпендикулярной плоскости). Так, символ $I4_1/acd$ показывает, что в объемноцентрированной тетрагональной ячейке перпендикулярно главной оси располагается плоскость симметрии типа a , параллельно главной оси и стороне элементарного квадрата — плоскость типа c , а по диагонали квадрата — типа d .

В старых изданиях Международных таблиц, кроме обычных установок P и I , пользуются соответственно установками C и F . Оси ячейки в последних повернуты на 45° по отношению к осям обычной установки. В связи с этим порядок букв в символах установок C и F обратный, например: $I4/mcm = F4/mmc$ и $P4_2/c = C4_2c_2$. Установки C и F обычно употребляются в тех группах тетрагонально-скаленоэдрического вида симметрии, в которых параллельно кратчайшей трансляции проходят не оси 2, а плоскости, например $P4m2 = C4_2m$.

В *гексагональной* сингонии порядок букв остается таким же, как в тетрагональной. На первом месте стоит буква, символизирующая плоскость симметрии, перпендикулярную главной оси (если таковая плоскость в группе есть). Затем стоит буква, характеризующая плоскость, проходящую по длинной диагонали ромба, и на последнем месте — по короткой диагонали ромба.

Старое и новое написание символа пространственных групп тригональной и гексагональной сингоний отличаются друг от друга. В старых изданиях Международных таблиц, например, не всегда обозначены винтовые оси. Учтен только порядок главной оси (6). Кроме того, в символе тригональных и гексагональных групп в новом написании обязательно ставятся три знака элементов симметрии вдоль трех главных направлений. В старом написании ограничивались в некоторых группах двумя. Поэтому, например, группа $P6_22$ в старых изданиях обозначалась как $C6_42$. Сказанное выше относится и к тетрагональной сингонии. Если вдоль одного из направлений элемент симметрии отсутствует, то в группах тригональной сингонии ставится 1, например $P3c1$, $P31m$.

В старых изданиях, кроме установки C , в тригональной и гексагональной сингониях употреблялась установка H , оси в которой (ребра ячейки) расположены под углом в 30° к осям обычной установки. В установке H на первом месте оказывается, таким образом, буква, символизирующая тип плоскости симметрии, проходящей по короткой диагонали ромба, например $C6/mmc = H6/mcm$. Установка H обычно употреблялась в случае отсутствия плоскости симметрии, проходящей по длинной диагонали ромба, например $C31m = H3m$.

В последнем издании установка H исключена. Отсутствующий элемент симметрии заменяется единицей (как написано выше). Тип решетки в этом случае только один — примитивный, поэтому во всех группах тригональной и гексагональной сингоний символ решетки P .

(Продолжение текста см. на стр. 104.)

ТАБЛИЦА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

ТРИКЛИННАЯ СИНГОНΙΑ					
Моноэдрический вид симметрии					
1	$1s$ C_1 $P1$	$1: (a) 000$	8	$6s$ C_s^3 Cm	$2: (a) x0z \} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ $4: (b) xyz$
Пинакоидальный вид симметрии			9	$2h$ C_s^4 Cc	$4: (a) xyz + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$
2	$2s$ C_2^1 $P\bar{1}$	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} 00 (e) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $(g) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	Призматический вид симметрии		
МОНОКЛИННАЯ СИНГОНΙΑ			10	$7s$ C_{2h}^1 $P2/m$	$1: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0 (c) 00 \frac{1}{2}$ $(d) \frac{1}{2} 00 (e) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (f) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $(g) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $2: (i) 0y0 (j) \frac{1}{2} y0 (k) 0y \frac{1}{2}$ $(l) \frac{1}{2} y \frac{1}{2} (m) x0z (n) x \frac{1}{2} z$ $4: (o) xyz$
Диэдрический осевой вид симметрии			11	$3h$ C_{2h}^4 $P2/c$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} 00 (e) 0 y \frac{1}{4} (f) \frac{1}{2} y \frac{1}{4}$ $4: (g) xyz$
3	$3s$ C_2^1 $P2$	$1: (a) 0y0 (b) 0y \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} y0$ $(d) \frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	12	$2a$ C_{2h}^2 $P2_1/m$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 (c) 00 \frac{1}{2}$ $(d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (e) x \frac{1}{4} z$ $4: (f) xyz$
4	$1a$ C_2^2 $P2_1$	$2: (e) xyz$ $2: (a) xyz$	13	$3a$ C_{2h}^5 $P2_1/c$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $4: (e) xyz$
5	$4s$ C_2^3 $C2$	$2: (a) 0y0 (b) 0y \frac{1}{2}$ $4: (c) xyz \} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$	14	$8s$ C_{2h}^3 $C2/m$	$2: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0$ $(c) 00 \frac{1}{2} (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $4: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \} +$ $(g) 0y0 (h) 0y \frac{1}{2}$ $(i) x0z$ $8: (j) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$
Диэдрический безосный вид симметрии					
6	$5s$ C_s^1 Pm	$1: (a) x0z (b) x \frac{1}{2} z$ $2: (c) xyz$			
7	$1h$ C_s^2 Pc	$2: (a) xyz$			

15	$4h$ C_{2h}^6 $C2/c$	$4: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0$ $(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (d) \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$ $(e) 0 \bar{y} \frac{1}{4}$ $8: (f) xyz$	$\left. \vphantom{\begin{matrix} 4: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0 \\ (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (d) \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0 \\ (e) 0 \bar{y} \frac{1}{4} \\ 8: (f) xyz \end{matrix}} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
----	------------------------------	---	---

РОМБИЧЕСКАЯ СИНГОНΙΑ

Ромбо-пирамидальный вид симметрии

16	$13s$ C_{2v}^1 (Pmm) $Pmm2$	$1: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z (c) \frac{1}{2} 0z$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $2: (e) x0z (f) x \frac{1}{2} z (g) 0yz$ $(h) \frac{1}{2} yz$ $4: (i) xyz$	
17	$5h$ C_{2v}^3 (Pcc) $Pcc2$	$1: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z (c) \frac{1}{2} 0z$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $2: (e) x0z (f) x \frac{1}{2} z (g) 0yz$ $(h) \frac{1}{2} yz$ $4: (i) xyz$	
18	$6h$ C_{2v}^4 (Pma) $Pma2$	$2: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z (c) \frac{1}{4} yz$ $4: (d) xyz$	
19	$7h$ C_{2v}^6 (Pnc) $Pnc2$	$2: (a) 00z (b) \frac{1}{2} 0z$ $4: (c) xyz$	
20	$8h$ C_{2v}^{10} (Pnn) $Pnn2$	$2: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (c) xyz$	
21	$9h$ C_{2v}^8 (Pba) $Pba2$	$2: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (c) xyz$	

22	$9a$ C_{2v}^2 (Pmc) $Pmc2_1$	$2: (a) 0yz (b) \frac{1}{2} yz$ $4: (c) xyz$	
23	$10a$ C_{2v}^7 (Pmn) $Pmn2_1$	$2: (a) 0yz$ $4: (b) xyz$	
24	$11a$ C_{2v}^5 (Pca) $Pca2_1$	$4: (a) xyz$	
25	$12a$ C_{2v}^9 (Pna) $Pna2_1$	$4: (a) xyz$	
26	$14s$ C_{2v}^{11} (Cmm) $Cmm2$	$2: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z (d) x0z$ $(e) 0yz$ $8: (f) xyz$	$\left. \vphantom{\begin{matrix} 2: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z \\ 4: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z (d) x0z \\ (e) 0yz \\ 8: (f) xyz \end{matrix}} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
27	$10h$ C_{2v}^{13} (Ccc) $Ccc2$	$4: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z$ $(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z$ $8: (d) xyz$	$\left. \vphantom{\begin{matrix} 4: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z \\ (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z \\ 8: (d) xyz \end{matrix}} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
28	$13a$ C_{2v}^{12} (Cmc) $Cmc2_1$	$4: (a) 0yz$ $8: (b) xyz$	$\left. \vphantom{\begin{matrix} 4: (a) 0yz \\ 8: (b) xyz \end{matrix}} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
29	$15s$ C_{2v}^{14} (Amm) $Amm2$	$2: (a) 00z (b) \frac{1}{2} 0z$ $4: (c) x0z (d) 0yz$ $(e) \frac{1}{2} yz$ $8: (f) xyz$	$\left. \vphantom{\begin{matrix} 2: (a) 00z (b) \frac{1}{2} 0z \\ 4: (c) x0z (d) 0yz \\ (e) \frac{1}{2} yz \\ 8: (f) xyz \end{matrix}} \right\} +$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

30	11h C_{2v}^{15} (Abm) Abm2	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 00z (b) \frac{1}{2} 0z \\ (c) x \frac{1}{4} z \\ 8: (d) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	38	9s D_2^1 P222	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 00 \frac{1}{2} (e) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $(g) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $2: (i) x00 (j) x0 \frac{1}{2} (k) x \frac{1}{2} 0$ $(l) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (m) 0y0 (n) 0y \frac{1}{2}$ $(o) \frac{1}{2} y0 (p) \frac{1}{2} y \frac{1}{2} (q) 00z$ $(r) \frac{1}{2} 0z (s) 0 \frac{1}{2} z (t) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (u) xyz$
31	12h C_{2v}^{16} (Ama) Ama2	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 00z (b) \frac{1}{4} yz \\ 8: (c) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	39	4a D_2^2 P222₁	$2: (a) x00 (b) x \frac{1}{2} 0 (c) 0y \frac{1}{4}$ $(d) \frac{1}{2} y \frac{1}{4}$ $4: (e) xyz$
32	13h C_{2v}^{17} (Aba) Aba2	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 00z \\ 8: (b) xyz \end{array} \right\} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	40	7a D_2^3 P2₁2₁2	$2: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (c) xyz$
33	17s C_{2v}^{18} (Fmm) Fmm2	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 00z \\ 8: (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z (c) 0yz \\ (d) x0z \\ 16: (e) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	41	8a D_2^4 P2₁2₁2₁	$4: (a) xyz$
34	16h C_{2v}^{19} (Fdd) Fdd2	$\left. \begin{array}{l} 8: (a) 00z \\ 16: (b) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	42	10s D_2^6 C222	$2: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0$ $(c) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (d) 00 \frac{1}{2}$ $4: (e) x00 (f) x0 \frac{1}{2}$ $(g) 0y0 (h) 0y \frac{1}{2}$ $(i) 00z (j) 0 \frac{1}{2} z$ $(k) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z$ $8: (l) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
35	16s C_{2v}^{20} (Imm) Imm2	$\left. \begin{array}{l} 2: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z \\ 4: (c) x0z (d) 0yz \\ 8: (e) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	43	5a D_2^5 C222₁	$4: (a) x00 (b) 0y \frac{1}{4}$ $8: (c) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
36	14h C_{2v}^{22} (Ima) Ima2	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 00z (b) \frac{1}{4} yz \\ 8: (c) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$			
37	15h C_{2v}^{21} (Iba) Iba2	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 00z (b) 0 \frac{1}{2} z \\ 8: (c) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$			

44	12s D_2^7 $F222$	$\left. \begin{aligned} &4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ &\quad (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \\ &8: (e) x00 (f) 0y0 \\ &\quad (g) 00z (h) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z \\ &\quad (i) \frac{1}{4} y \frac{1}{4} (j) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} \end{aligned} \right\} +$ $16: (k) xyz$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	48	17h D_2^3 $Pccm$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} 00 (e) 00 \frac{1}{4} (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$ $(g) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $4: (i) x0 \frac{1}{4} (j) x \frac{1}{2} \frac{1}{4} (k) 0y \frac{1}{4}$ $(l) \frac{1}{2} y \frac{1}{4} (m) 00z (n) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $(o) 0 \frac{1}{2} z (p) \frac{1}{2} 0z (q) xyz$ $8: (r) xyz$
45	11s D_2^8 $I222$	$\left. \begin{aligned} &2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 \\ &\quad (c) 00 \frac{1}{2} (d) 0 \frac{1}{2} 0 \\ &4: (e) x00 (f) x0 \frac{1}{2} \\ &\quad (g) 0y0 (h) \frac{1}{2} y0 \\ &\quad (i) 00z (j) 0 \frac{1}{2} z \end{aligned} \right\} +$ $8: (k) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	49	18h D_2^4 $Pban$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 (c) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $(d) 00 \frac{1}{2}$ $4: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} (g) x00$ $(h) x0 \frac{1}{2} (i) 0y0 (j) 0y \frac{1}{2}$ $(k) 00z (l) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (m) xyz$
46	6a D_2^9 $I2_12_12_1$	$\left. \begin{aligned} &4: (a) x0 \frac{1}{4} (b) \frac{1}{4} y0 \\ &\quad (c) 0 \frac{1}{4} z \\ &8: (d) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	50	19h D_2^2 $Pnnn$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 (c) 00 \frac{1}{2}$ $(d) 0 \frac{1}{2} 0$ $4: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (f) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ $(g) x00 (h) x0 \frac{1}{2} (i) 0y0$ $(j) \frac{1}{2} y0 (k) 00z (l) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (m) xyz$
Ромбо-дипирамидальный вид симметрии					
47	18s D_2^1 $Pmmm$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 (c) 00 \frac{1}{2}$ $(d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (e) 0 \frac{1}{2} 0 (f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $(g) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $2: (i) x00 (j) x0 \frac{1}{2} (k) x \frac{1}{2} 0$ $(l) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (m) 0y0 (n) 0y \frac{1}{2}$ $(o) \frac{1}{2} y0 (p) \frac{1}{2} y \frac{1}{2} (q) 00z$ $(r) 0 \frac{1}{2} z (s) \frac{1}{2} 0z (t) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (u) 0yz (v) \frac{1}{2} yz (w) x0z$ $(x) x \frac{1}{2} z (y) xy0 (z) xy \frac{1}{2}$ $8: (a) xyz$	51	14a D_2^5 $Pmma$	$2: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0 (c) 00 \frac{1}{2}$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) \frac{1}{4} 0z (f) \frac{1}{4} \frac{1}{2} z$ $4: (g) 0y0 (h) 0y \frac{1}{2} (i) x0z$ $(j) x \frac{1}{2} z (k) \frac{1}{4} yz$ $8: (l) xyz$
			52	15a D_2^7 $Pmna$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} 0$ $4: (e) x00 (f) x \frac{1}{2} 0 (g) \frac{1}{4} y \frac{1}{4}$ $(h) 0yz$ $8: (i) xyz$
			53	16a D_2^8 $Pcca$	$4: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0 (c) 0y \frac{1}{4}$ $(d) \frac{1}{4} 0z (e) \frac{1}{4} \frac{1}{2} z$ $8: (f) xyz$

54	17a D_{2h}^6 Pnna	4: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{4}$ 0z (d) x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 8: (e) xyz	63	19s D_{2h}^{19} Cmmm	2: (a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ 00 (c) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ (d) 00 $\frac{1}{2}$ 4: (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ (g) x00 (h) x0 $\frac{1}{2}$ (i) 0y0 (j) 0y $\frac{1}{2}$ (k) 00z (l) 0 $\frac{1}{2}$ z 8: (m) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z (n) 0yz (o) x0z (p) xy0 (q) xy $\frac{1}{2}$ 16: (r) xyz
55	22a D_{2h}^9 Pbam	2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 4: (e) 00z (f) 0 $\frac{1}{2}$ z (g) xy0 (h) xy $\frac{1}{2}$ 8: (i) xyz	64	20h D_{2h}^{20} Cccm	4: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (c) 000 (d) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ 0 8: (g) x0 $\frac{1}{4}$ (h) 0y $\frac{1}{4}$ (i) 00z (j) 0 $\frac{1}{2}$ z (k) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z (l) xy0 16: (m) xyz
56	23a D_{2h}^{11} Pbcm	4: (a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ 00 (c) x $\frac{1}{4}$ 0 (d) xy $\frac{1}{4}$ 8: (e) xyz	65	21h D_{2h}^{21} Cmma	4: (a) $\frac{1}{4}$ 00 (b) $\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$ (c) 000 (d) 00 $\frac{1}{2}$ (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ (g) 0 $\frac{1}{4}$ z 8: (h) x00 (i) x0 $\frac{1}{2}$ (j) $\frac{1}{4}$ y0 (k) $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ (l) $\frac{1}{4}$ 0z (m) 0yz (n) x $\frac{1}{4}$ z 16: (o) xyz
57	24a D_{2h}^{13} Pmmn	2: (a) 00z (b) 0 $\frac{1}{2}$ z 4: (c) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (d) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ (e) 0yz (f) x0z 8: (g) xyz			
58	25a D_{2h}^{12} Pnnm	2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 4: (e) 00z (f) 0 $\frac{1}{2}$ z (g) xy0 8: (h) xyz			
59	26a D_{2h}^{14} Pbcn	4: (a) 000 (b) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (c) 0y $\frac{1}{4}$ 8: (d) xyz			
60	27a D_{2h}^{10} Pccn	4: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z (d) $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ z 8: (e) xyz			
61	28a D_{2h}^{16} Pnma	4: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) x $\frac{1}{4}$ z 8: (d) xyz			
62	29a D_{2h}^{15} Pbca	4: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ 8: (c) xyz			
					$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$

66	$22h$ D_{2h}^{22} $Ccca$	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{4} (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ (e) x00 (f) 0y0 \\ (g) 00z (h) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z \\ 16: (i) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	71	$20s$ D_{2h}^{25} $Immm$	$\left. \begin{array}{l} 2: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \\ 4: (e) x00 (f) x \frac{1}{2} 0 \\ (g) 0y0 (h) 0y \frac{1}{2} \\ (i) 00z (j) \frac{1}{2} 0z \\ 8: (k) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (l) 0yz \\ (m) x0z (n) xyz \\ 16: (o) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
67	$18a$ D_{2h}^{17} $Cmcm$	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0 \\ (c) 0y \frac{1}{4} \\ 8: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (e) x00 \\ (f) 0yz (g) xy \frac{1}{4} \\ 16: (h) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	72	$23h$ D_{2h}^{26} $Ibam$	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 00 \frac{1}{4} (b) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} \\ (c) 000 (d) \frac{1}{2} 00 \\ 8: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (f) x0 \frac{1}{4} \\ (g) 0y \frac{1}{4} (h) 00z \\ (i) 0 \frac{1}{2} z (j) xyz \\ 16: (k) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
68	$19a$ D_{2h}^{18} $Cmca$	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (d) x00 \\ (e) \frac{1}{4} y \frac{1}{4} (f) 0yz \\ 16: (g) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	73	$20a$ D_{2h}^{28} $Imma$	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \\ (e) 0 \frac{1}{4} z \\ 8: (f) x00 (g) \frac{1}{4} y \frac{1}{4} \\ (h) 0yz (i) x \frac{1}{4} z \\ 16: (j) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
69	$21s$ D_{2h}^{23} $Fmmm$	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ 8: (c) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{4} \\ (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ (g) x00 (h) 0y0 \\ (i) 00z \\ 16: (j) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z (k) \frac{1}{4} y \frac{1}{4} \\ (l) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} (m) 0yz \\ (n) x0z (o) xyz \\ 32: (p) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	74	$21a$ D_{2h}^{27} $Ibca$	$\left. \begin{array}{l} 8: (a) 000 (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ (c) x0 \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} y0 \\ (e) 0 \frac{1}{4} z \\ 16: (f) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
70	$24h$ D_{2h}^{24} $Fddd$	$\left. \begin{array}{l} 8: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ 16: (c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ (e) x00 (f) 0y0 \\ (g) 00z \\ 32: (h) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$			

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ

Тетрагонально-пирамидальный вид симметрии

75	22s C_4^1 $P4_2$	1: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ 2: (c) 0 $\frac{1}{2} z$ 4: (d) xyz
76	30a C_4^2 $P4_1$	4: (a) xyz
77	31a C_4^4 $P4_2$	4: (a) xyz
78	33a C_4^3 $P4_2$	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ (c) 0 $\frac{1}{2} z$ 4: (d) xyz
79	23s C_4^5 $I4$	2: (a) 00z 4: (b) 0 $\frac{1}{2} z$ } + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 8: (c) xyz
80	32a C_4^6 $I4_1$	4: (a) 00z } + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 8: (b) xyz

Дитетрагонально-пирамидальный вид симметрии

81	24s C_{4v}^1 $P4mm$	1: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ 2: (c) $\frac{1}{2} 0z$ 4: (d) xxz (e) x0z (f) x $\frac{1}{2} z$ 8: (g) xyz
82	25h C_{4v}^5 $P4cc$	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ 4: (c) 0 $\frac{1}{2} z$ 8: (d) xyz
83	26h C_{4v}^3 $P4bm$	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} 0z$ 4: (c) x, $\frac{1}{2} + x, z$ 8: (d) xyz
84	27h C_{4v}^6 $P4nc$	2: (a) 00z 4: (b) 0 $\frac{1}{2} z$ 8: (c) xyz
85	36a C_{4v}^7 ($P4mc$) $P4_2mc$	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ (c) 0 $\frac{1}{2} z$ 4: (d) x0z (e) x $\frac{1}{2} z$ 8: (f) xyz

86	37a C_{4v}^3 ($P4cm$) $P4_2cm$	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ 4: (c) 0 $\frac{1}{2} z$ (d) xxz 8: (e) xyz
87	38a C_{4v}^4 ($P4nm$) $P4_2nm$	2: (a) 00z 4: (b) 0 $\frac{1}{2} z$ (c) xxz 8: (d) xyz
88	39a C_{4v}^8 ($P4bc$) $P4_2bc$	4: (a) 00z (b) 0 $\frac{1}{2} z$ 8: (c) xyz
89	25s C_{4v}^9 $I4mm$	2: (a) 00z 4: (b) 0 $\frac{1}{2} z$ 8: (c) xxz (d) x0z 16: (e) xyz } + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$
90	28h C_{4v}^{10} $I4cm$	4: (a) 00z (b) $\frac{1}{2} 0z$ 8: (c) x, $\frac{1}{2} + x, z$ } + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 16: (d) xyz
91	34a C_{4v}^{11} ($I4md$) $I4_1md$	4: (a) 00z 8: (b) 0yz } + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 16: (c) xyz
92	35a C_{4v}^{12} ($I4cd$) $I4_1cd$	8: (a) 00z } + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 16: (b) xyz

Тетрагонально-тетраэдрический вид симметрии

93	26s S_4^1 $P\bar{4}$	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ (d) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 2: (e) 00z (f) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ (g) 0 $\frac{1}{2} z$ 4: (h) xyz
94	27s S_4^2 $I\bar{4}$	2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{4}$ (d) 0 $\frac{1}{2} \frac{3}{4}$ } + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 4: (e) 00z (f) 0 $\frac{1}{2} z$ 8: (g) xyz

Тетрагонально-дипирамидальный вид симметрии		Тетрагонально-трапецеэдрический вид симметрии	
95	$28s$ C_{4h}^1 $P4/m$ $1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $2: (e) 0 \frac{1}{2} 0 (f) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (g) 00z$ $(h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (i) 0 \frac{1}{2} z (j) xy0 (k) xy \frac{1}{2}$ $8: (l) xyz$		101 $30s$ D_4^1 $(P4_2)$ $P4_{22}$ $1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $2: (e) \frac{1}{2} 00 (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (g) 00z$ $(h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (i) 0 \frac{1}{2} z (j) xx0 (k) xx \frac{1}{2}$ $(l) x00 (m) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (n) x0 \frac{1}{2}$ $(o) x \frac{1}{2} 0$ $8: (p) xyz$
96	$29h$ C_{4h}^3 $P4/n$ $2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} (f) 00z$ $8: (g) xyz$		102 $43a$ D_4^2 $(P4_{21})$ $P4_{21}2$ $2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (d) 00z (e) xx0 (f) xx \frac{1}{2}$ $8: (g) xyz$
97	$41a$ C_{4h}^2 $P4_2/m$ $2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) 00 \frac{1}{4} (f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $4: (g) 00z (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (i) 0 \frac{1}{2} z$ $(j) xy0$ $8: (k) xyz$		103 $44a$ D_4^3 $(P4_{12})$ $P4_{12}2$ $4: (a) 0x0 (b) \frac{1}{2} x0 (c) xx \frac{3}{8}$ $8: (d) xyz$
98	$42a$ C_{4h}^4 $P4_2/n$ $2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ $(e) 0 \frac{1}{2} z (f) 00z$ $8: (g) xyz$		104 $45a$ D_4^7 $(P4_{32})$ $P4_{32}2$ $4: (a) 0x0 (b) \frac{1}{2} x0 (c) xx \frac{5}{8}$ $8: (d) xyz$
99	$29s$ C_{4h}^5 $I4/m$ $2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(e) 00z$ $8: (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (g) 0 \frac{1}{2} z$ $(h) xy0$ $16: (i) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} +$	105 $47a$ D_4^5 $(P4_{22})$ $P4_{22}2$ $2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) 00 \frac{1}{4} (f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $4: (g) 00z (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (i) 0 \frac{1}{2} z$ $(j) x00 (k) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (l) x0 \frac{1}{2}$ $(m) x \frac{1}{2} 0 (n) xx \frac{1}{4} (o) xx \frac{3}{4}$ $8: (p) xyz$
100	$40a$ C_{4h}^6 $I4_1/a$ $4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $8: (c) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{8} (d) 0 \frac{1}{4} \frac{5}{8}$ $(e) 00z$ $16: (f) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} +$	106 $48a$ D_4^4 $(P4_{121})$ $P4_{121}2$ $4: (a) xx0$ $8: (b) xyz$
			107 $49a$ D_4^8 $(P4_{321})$ $P4_{321}2$ $4: (a) xx0$ $8: (b) xyz$

108	50a D_4^6 ($P4_22_1$) $P4_22_12$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 00z (d) 0 \frac{1}{2} z (e) xx0$ $(f) xx \frac{1}{2}$ $8: (g) xyz$	113	52a D_{2d}^3 $P\bar{4}2_1m$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (d) 00z (e) x, \frac{1}{2} + x, z$ $8: (f) xyz$
109	31s D_4^9 ($I42$) $I422$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(e) 00z$ $8: (f) 0 \frac{1}{2} z (g) xx0$ $(h) x00 (i) x0 \frac{1}{2}$ $(j) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ $16: (k) xyz$	} +	114	53a D_{2d}^4 $P\bar{4}2_1c$
110	46a D_4^{10} ($I4_12$) $I4_122$	$4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $8: (c) 00z (d) xx0$ $(e) \bar{x}x0 (f) x \frac{1}{4} \frac{1}{8}$ $16: (g) xyz$		115	33s D_{2d}^5 ($\bar{C}42m$) $P\bar{4}m2$
Тетрагонально-скаленоэдрический вид симметрии			} +	116	31h D_{2d}^6 ($\bar{C}42c$) $P\bar{4}c2$
111	32s D_{2d}^1 $P\bar{4}2m$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} (c) 00 \frac{1}{2}$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $2: (e) \frac{1}{2} 00 (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (g) 00z$ $(h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (i) x00 (j) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (k) x0 \frac{1}{2}$ $(l) x \frac{1}{2} 0 (m) 0 \frac{1}{2} z (n) xxz$ $8: (o) xyz$		117	32h D_{2d}^7 ($C42b$) $P\bar{4}b2$
112	30h D_{2d}^2 $P\bar{4}2c$	$2: (a) 00 \frac{1}{4} (b) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (e) 000 (f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $4: (g) x0 \frac{1}{4} (h) \frac{1}{2} x \frac{1}{4} (i) x \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(j) 0x \frac{1}{4} (k) 00z (l) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $(m) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (n) xyz$	118	33h D_{2d}^8 ($\bar{C}42n$) $P\bar{4}n2$	
				119	34a D_{2d}^9 $P\bar{4}n2$

119	35s D_{2d}^9 ($F\bar{4}2m$) $I\bar{4}m2$	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (d) 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4} \\ 4: (e) 00z (f) 0 \frac{1}{2} z \\ 8: (g) xx0 (h) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} \\ (i) x0z \\ 16: (j) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	Дитетрагонально-дипирамидальный вид симметрии	123	36s D_{4h}^1 $P4/mmm$	$\left. \begin{aligned} 1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ (d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 2: (e) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (f) 0 \frac{1}{2} 0 (g) 00z \\ (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \\ 4: (i) 0 \frac{1}{2} z (j) xx0 (k) xx \frac{1}{2} \\ (l) x00 (m) x0 \frac{1}{2} (n) x \frac{1}{2} 0 \\ (o) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (p) xy0 (q) xy \frac{1}{2} (r) xxz \\ (s) x0z (t) x \frac{1}{2} z \\ 16: (u) xyz \end{aligned} \right\}$
120	34h D_{2d}^{10} ($F\bar{4}2c$) $I\bar{4}c2$	$\left. \begin{aligned} 4: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000 \\ (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (d) 0 \frac{1}{2} 0 \\ 8: (e) xx \frac{1}{4} (f) 00z \\ (g) 0 \frac{1}{2} z (h) x, \frac{1}{2} + x, 0 \\ 16: (i) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$		124	35h D_{4h}^2 $P4/mcc$	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000 (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} \\ (d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ 4: (e) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (f) 0 \frac{1}{2} 0 (g) 00z \\ (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \\ 8: (i) 0 \frac{1}{2} z (j) xx \frac{1}{4} (k) x0 \frac{1}{4} \\ (l) x \frac{1}{2} \frac{1}{4} (m) xy0 \\ 16: (n) xyz \end{aligned} \right\}$
121	34s D_{2d}^{11} $I\bar{4}2m$	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ 4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} \\ (e) 00z \\ 8: (f) x00 (g) x0 \frac{1}{2} \\ (h) 0 \frac{1}{2} z (i) xxz \\ 16: (j) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$		125	36h D_{4h}^3 $P4/nbm$	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} 0 \\ (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 4: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} (g) 00z \\ (h) 0 \frac{1}{2} z \\ 8: (i) xx0 (j) xx \frac{1}{2} (k) x00 \\ (l) x0 \frac{1}{2} (m) x, \frac{1}{2} + x, z \\ 16: (n) xyz \end{aligned} \right\}$
122	51a D_{2d}^{12} $I\bar{4}2d$	$\left. \begin{aligned} 4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ 8: (c) 00z (d) x \frac{1}{4} \frac{1}{8} \\ 16: (e) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$				

126	37h D_{4h}^4 $P4/nnc$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) \frac{1}{2} 00 (d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} (e) 00z$ $8: (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (g) \frac{1}{2} 0z$ $(h) xx0 (i) x00 (j) x0 \frac{1}{2}$ $16: (k) xyz$	131	60a D_{4h}^9 $(P4/mmc)$ $P4_2/mmc$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) 00 \frac{1}{4}$ $(f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $4: (g) 00z (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (i) 0 \frac{1}{2} z$ $(j) x00 (k) x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $(l) x0 \frac{1}{2} (m) x \frac{1}{2} 0$ $8: (n) xx \frac{1}{4} (o) 0xz$ $(p) \frac{1}{2} xz (q) xy0$ $16: (r) xyz$
127	54a D_{4h}^5 $P4/m\bar{b}m$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $(d) 0 \frac{1}{2} 0$ $4: (e) 00z (f) 0 \frac{1}{2} z$ $(g) x, \frac{1}{2} + x, 0$ $(h) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$ $8: (i) xy0 (j) xy \frac{1}{2}$ $(k) x, \frac{1}{2} + x, z$ $16: (l) xyz$	132	61a D_{4h}^{10} $(P4/mcm)$ $P4_2/mcm$	$2: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000$ $(c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $4: (e) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (f) 0 \frac{1}{2} 0$ $(g) 00z (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (i) xx0$ $(j) xx \frac{1}{2}$ $8: (k) 0 \frac{1}{2} z (l) x0 \frac{1}{4}$ $(m) x \frac{1}{2} \frac{1}{4} (n) xy0$ $(o) xxz$ $16: (p) xyz$
128	55a D_{4h}^7 $P4/nmm$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$ $(f) 00z$ $8: (g) xx0 (h) xx \frac{1}{2} (i) 0xz$ $(j) x, \frac{1}{2} + x, z$ $16: (k) xyz$	133	62a D_{4h}^{12} $(P4/nnm)$ $P4_2/nnm$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (f) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ $(g) 00z$ $8: (h) 0 \frac{1}{2} z (i) x00 (j) x0 \frac{1}{2}$ $(k) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ $(l) x, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4} (m) xxz$ $16: (n) xyz$
129	56a D_{4h}^6 $P4/nnc$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (e) 00z$ $8: (f) 0 \frac{1}{2} z (g) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ $(h) xy0$ $16: (i) xyz$			
130	57a D_{4h}^8 $P4/ncc$	$4: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000 (c) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (e) 00z$ $(f) xx \frac{1}{4}$ $16: (g) xyz$			

134	63a D_{4h}^{11} (P4/nbc) $P4_2/nbc$	$4: (a) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (b) 00 \frac{1}{4}$ $(c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 000$ $8: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (f) 0 \frac{1}{2} z$ $(g) 00z (h) x0 \frac{1}{4} (i) x0 \frac{3}{4}$ $(j) x, \frac{1}{2} + x, 0$ $16: (k) xyz$	139	37s D_{4h}^{17} $I4/mmm$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(e) 00z$ $8: (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $(g) 0 \frac{1}{2} z (h) xx0$ $(i) x00 (j) x \frac{1}{2} 0$ $16: (k) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ $(l) xy0 (m) xxz$ $(n) 0xz$ $32: (o) xyz$	+	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
135	64a D_{4h}^{14} (P4/mnm) $P4_2/mnm$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(e) 00z (f) xx0 (g) x\bar{x}0$ $8: (h) 0 \frac{1}{2} z (i) xy0 (j) xxz$ $16: (k) xyz$	140	38h D_{4h}^{18} $I4/mcm$	$4: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(c) 000 (d) 0 \frac{1}{2} 0$ $8: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (f) 00z$ $(g) 0 \frac{1}{2} z$ $(h) x, \frac{1}{2} + x, 0$ $16: (i) xx \frac{1}{4} (j) x0 \frac{1}{4}$ $(k) xy0$ $(l) x, \frac{1}{2} + x, z$ $32: (m) xyz$	+	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
136	65a D_{4h}^{16} (P4/nmc) $P4_2/nmc$	$4: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000 (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $(d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} (e) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (f) 00z (g) xx \frac{1}{4} (h) xx \frac{3}{4}$ $(i) x, \frac{1}{2} + x, z$ $16: (j) xyz$					
137	66a D_{4h}^{13} (P4/mbc) $P4_2/mbc$	$4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{4} (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $8: (e) 00z (f) 0 \frac{1}{2} (z)$ $(g) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} (h) xy0$ $16: (i) xyz$	141	58a D_{4h}^{20} (I4/acd) $I4_1/acd$	$8: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000$ $16: (c) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{8} (d) 00z$ $(e) \frac{1}{4} x \frac{1}{8} (f) xx \frac{1}{4}$ $32: (g) xyz$	+	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
138	67a D_{4h}^{15} (P4/nmc) $P4_2/nmc$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 00z (d) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (f) xx0$ $(g) 0xz$ $16: (h) xyz$	142	59a D_{4h}^{19} (I4/amd) $I4_1/amd$	$4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $8: (c) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{8} (d) 0 \frac{1}{4} \frac{5}{8}$ $(e) 00z$ $16: (f) x \frac{1}{4} \frac{1}{8} (g) xx0$ $(h) 0xz$ $32: (i) xyz$	+	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

ТРИГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ			Тригонально-трапецеэдрический вид симметрии		
Тригонально-пирамидальный вид симметрии					
143	38s C_3^1 (C3) P3	1: (a) 00z (b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ (c) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ 3: (d) xyz	153	44s D_3^2 (C32) P321	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ 2: (c) 00z (d) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 3: (e) x00 (f) x0 $\frac{1}{2}$ 6: (g) xyz
144	68a C_3^2 (C3 ₁) P3₁	3: (a) xyz	154	70a D_3^4 (C3 ₁ 2) P3₁21	3: (a) x0 $\frac{1}{3}$ (b) x0 $\frac{5}{6}$ 6: (c) xyz
145	69a C_3^3 (C3 ₂) P3₂	3: (a) xyz	155	71a D_3^6 (C3 ₂ 2) P3₂21	3: (a) x0 $\frac{2}{3}$ (b) x0 $\frac{1}{6}$ 6: (c) xyz
146	39s C_3^4 R3	1: (a) xxx 3: (b) xyz	156	45s D_3^1 (H32) P312	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ (d) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ (e) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ (f) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ 2: (g) 00z (h) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ (i) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ 3: (j) x $\bar{x}$ 0 (k) x $\bar{x}$ $\frac{1}{2}$ 6: (l) xyz
Дитригонально-пирамидальный вид симметрии			157	72a D_3^3 (H3 ₁ 2) P3₁12	3: (a) x $\bar{x}$ $\frac{1}{3}$ (b) x $\bar{x}$ $\frac{5}{6}$ 6: (c) xyz
147	40s C_{3v}^1 (C3m) P3m1	1: (a) 00z (b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ (c) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ 3: (d) x $\bar{x}$ z 6: (e) xyz	158	73a D_3^5 (H3 ₂ 2) P3₂12	3: (a) x $\bar{x}$ $\frac{2}{3}$ (b) x $\bar{x}$ $\frac{1}{6}$ 6: (c) xyz
148	39h C_{3v}^3 (C3c) P3c1	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ (c) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ 6: (d) xyz	159	46s D_3^7 R32	1: (a) 000 (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 2: (c) xxx 3: (d) 0x $\bar{x}$ (e) $\frac{1}{2} x\bar{x}$ 6: (f) xyz
149	41s C_{3v}^2 (H3m) P31m	1: (a) 00z 2: (b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 3: (c) x0z 6: (d) xyz			
150	40h C_{3v}^4 (H3c) P31c	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 6: (c) xyz			
151	42s C_{3v}^5 R3m	1: (a) xxx 3: (b) xxz 6: (c) xyz			
152	41h C_{3v}^6 R3c	2: (a) xxx 6: (b) xyz			

Ромбоздрический вид симметрии

160	51s	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
	C_{3d}^4	
	($\bar{C}3$)	2: (c) 00z (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	$P\bar{3}$	3: (e) $\frac{1}{2}$ 00 (f) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
161		6: (g) xyz
	52s	1: (a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
	C_{3d}^2	2: (c) xxx
	$R\bar{3}$	3: (d) $\frac{1}{2}$ 00 (e) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
		6: (f) xyz

Дитригонально-скаленоэдрический вид симметрии

162	55s	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
	D_{3d}^3	
	($C\bar{3}m$)	2: (c) 00z (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	$P\bar{3}m1$	3: (e) $\frac{1}{2}$ 00 (f) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
		6: (g) x00 (h) x0 $\frac{1}{2}$ (i) $x\bar{x}z$
163		12: (j) xyz
	45h	2: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 000
	D_{3d}^4	
	($\bar{C}3c$)	4: (c) 00z (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	$P\bar{3}c1$	6: (e) $\frac{1}{2}$ 00 (f) x0 $\frac{1}{4}$
164		12: (g) xyz
	56s	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
	D_{3d}^1	
	($H\bar{3}m$)	2: (c) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0 (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$
	$P\bar{3}1m$	(e) 00z
165		3: (f) $\frac{1}{2}$ 00 (g) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
	46h	4: (h) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	D_{3d}^2	
	($H\bar{3}c$)	6: (i) $x\bar{x}$ 0 (j) $x\bar{x}$ $\frac{1}{2}$ (k) x0z
	$P\bar{3}1c$	12: (l) xyz

166	57s	1: (a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
	D_{3d}^5	
	$R\bar{3}m$	2: (c) xxx
		3: (d) $\frac{1}{2}$ 00 (e) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
167		6: (f) $x\bar{x}$ 0 (g) $x\bar{x}$ $\frac{1}{2}$ (h) xxz
		12: (i) xyz
	47h	2: (a) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (b) 000
	D_{3d}^6	
	$R\bar{3}c$	4: (c) xxx
		6: (d) $\frac{1}{2}$ 00 (e) x, $\frac{1}{2}$ — x, $\frac{1}{4}$
		12: (f) xyz

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНΙΑ

Гексагонально-пирамидальный вид симметрии

168	49s	1: (a) 00z
	C_6^1	
	($C6$)	2: (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	$P6$	3: (c) $\frac{1}{2}$ 0z
169		6: (d) xyz
	74a	
	C_6^2	6: (a) xyz
	($C6_1$)	
170		
	75a	6: (a) xyz
	C_6^3	
	($C6_5$)	
171		
	76a	3: (a) 00z (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z
	C_6^4	
	($C6_2$)	6: (c) xyz
172		
	77a	3: (a) 00z (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z
	C_6^5	
	($C6_4$)	6: (c) xyz
173		
	78a	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	C_6^6	
	($C6_3$)	6: (c) xyz

Дигексагонально-пирамидальный вид симметрии			Гексагонально-трапецеэдрический вид симметрии		
174	50s C_{6v}^1 (C6mm) P6mm	$1: (a) 00z$ $2: (b) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $3: (c) \frac{1}{2} 0z$ $6: (d) x0z (e) x\bar{x}z$ $12: (f) xyz$	180	54s D_6^1 (C62) P622	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $2: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $(e) 00z$ $3: (f) \frac{1}{2} 00 (g) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $4: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (i) \frac{1}{2} 0z (j) x00 (k) x0 \frac{1}{2}$ $(l) x\bar{x}0 (m) x\bar{x} \frac{1}{2}$ $12: (n) xyz$
175	44h C_{6v}^2 (C6cc) P6cc	$2: (a) 00z$ $4: (b) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (c) \frac{1}{2} 0z$ $12: (d) xyz$	181	82a D_6^2 (C6 ₁₂) P6₁₂₂	$6: (a) x00 (b) x, 2x, \frac{1}{4}$ $12: (c) xyz$
176	79a C_{6v}^4 (C6mc) P6₃mc	$2: (a) 00z (b) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (c) x\bar{x}z$ $12: (d) xyz$	182	83a D_6^3 (C6 ₅₂) P6₅₂₂	$6: (a) x00 (b) x, 2x, \frac{3}{4}$ $12: (c) xyz$
177	80a C_{6v}^3 (C6cm) P6₃cm	$2: (a) 00z$ $4: (b) \frac{1}{2} \frac{2}{3} z$ $6: (c) x0z$ $12: (d) xyz$	183	84a D_6^4 (C6 ₂₂) P6₂₂₂	$3: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} 00$ $(d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $6: (e) 00z (f) \frac{1}{2} 0z (g) x00$ $(h) x0 \frac{1}{2} (i) x, 2x, 0$ $(j) x, 2x, \frac{1}{2}$ $12: (k) xyz$
Гексагонально-дипирамидальный вид симметрии			184	85a D_6^5 (C6 ₄₂) P6₄₂₂	$3: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} 00$ $(d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $6: (e) 00z (f) \frac{1}{2} 0z (g) x00$ $(h) x0 \frac{1}{2} (i) x, 2x, 0$ $(j) x, 2x, \frac{1}{2}$ $12: (k) xyz$
178	53s C_{6h}^1 (C6/m) P6/m	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $2: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $(e) 00z$ $3: (f) \frac{1}{2} 00 (g) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $4: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (i) \frac{1}{2} 0z (j) xy0 (k) xy \frac{1}{2}$ $12: (l) xyz$			
179	81a C_{6h}^2 (C6 ₃ /m) P6₃/m	$2: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000$ $(c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ $4: (e) 00z (f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (g) \frac{1}{2} 00 (h) xy \frac{1}{4}$ $12: (i) xyz$			

185	86a D_6^6 ($C6_32$) $P6_322$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{4}$ $(c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ $4: (e) 00z (f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (g) x00 (h) x, 2x, \frac{1}{4}$ $12: (i) xyz$	189	88a D_6^4 ($C6/mmc$) $P6_3/mmc$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{4}$ $(c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ $4: (e) 00z (f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (g) \frac{1}{2} 00 (h) x, 2x, \frac{1}{4}$ $12: (i) x00 (j) xy \frac{1}{4}$ $(k) x, 2x, z$ $24: (l) xyz$
Дигексагонально-дипирамидальный вид симметрии			Тригонально-дипирамидальный вид симметрии		
186	58s D_6^1 ($C6/mmm$) $P6/mmm$	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $2: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $(e) 00z$ $3: (f) \frac{1}{2} 00 (g) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $4: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (i) \frac{1}{2} 0z (j) x00 (k) x0 \frac{1}{2}$ $(l) x, 2x, 0 (m) x, 2x, \frac{1}{2}$ $12: (n) x0z (o) x, 2x, z$ $(p) xy0 (q) xy \frac{1}{2}$ $24: (r) xyz$	190	43s C_{3h}^1 ($C\bar{6}$) $P\bar{6}$	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $(c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $(e) \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 (f) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ $2: (g) 00z (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $(i) \frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ $3: (j) xy0 (k) xy \frac{1}{2}$ $6: (l) xyz$
187	48h D_6^2 ($C6/mcc$) $P6/mcc$	$2: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000$ $4: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(e) 00z$ $6: (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} (g) \frac{1}{2} 00$ $8: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $12: (i) \frac{1}{2} 0z (j) x0 \frac{1}{4}$ $(k) x, 2x, \frac{1}{4} (l) xy0$ $24: (m) xyz$	Дитригонально-пирамидальный вид симметрии		
188	87a D_6^3 ($C6mcm$) $P6_3/mcm$	$2: (a) 00 \frac{1}{4} (b) 000$ $4: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(e) 00z$ $6: (f) \frac{1}{2} 00 (g) x0 \frac{1}{4}$ $8: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $12: (i) x, 2x, 0 (j) xy \frac{1}{4}$ $(k) x0z$ $24: (l) xyz$	191	48s D_3^1 ($C\bar{6}m2$) $P\bar{6}m2$	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} (e) \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ $(f) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ $2: (g) 00z (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $(i) \frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ $3: (j) x\bar{x}0 (k) x\bar{x} \frac{1}{2}$ $6: (l) xy0 (m) xy \frac{1}{2} (n) x\bar{x}z$ $12: (o) xyz$

192	43h D_{3h}^2 ($C\bar{6}c2$) $P\bar{6}c2$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{4} (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (e) \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ $(f) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ $4: (g) 00z (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z (i) \frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ $6: (j) x\bar{x}0 (k) xy \frac{1}{4}$ $12: (l) xyz$	197	61s T^2 $F\bar{2}3$	$4: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ $16: (e) xxx$ $24: (f) x00 (g) x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $48: (h) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	} +
193	47s D_{3h}^3 ($H\bar{6}m2$) $P\bar{6}2m$	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $2: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} (e) 00z$ $3: (f) x00 (g) x0 \frac{1}{2}$ $4: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (i) x0z (j) xy0 (k) xy \frac{1}{2}$ $12: (l) xyz$	198	60s T^3 $I\bar{2}3$	$2: (a) 000$ $6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (c) xxx$ $12: (d) x00 (e) x \frac{1}{2} 0$ $24: (f) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	
194	42h D_{3h}^4 ($H\bar{6}c2$) $P\bar{6}2c$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{4} (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ $(d) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ $4: (e) 00z (f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (g) x00 (h) xy \frac{1}{4}$ $12: (i) xyz$	199	90a T^5 $I\bar{2}_13$	$8: (a) xxx$ $12: (b) x0 \frac{1}{4}$ $24: (c) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	} +
ДИДОДЕКАЭДРИЧЕСКИЙ ВИД СИММЕТРИИ						
200	62s T_h^1 $Pm\bar{3}$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $3: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00$ $6: (e) x00 (f) x0 \frac{1}{2} (g) x \frac{1}{2} 0$ $(h) x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (i) xxx$ $12: (j) 0yz (k) \frac{1}{2} yz$ $24: (l) xyz$	201	49h T_h^2 $Pn\bar{3}$	$2: (a) 000$ $4: (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (c) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ $6: (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (e) xxx$ $12: (f) x00 (g) x \frac{1}{2} 0$ $24: (h) xyz$	
КУБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ						
ПЕНТАГОН-ТРИТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ ВИД СИММЕТРИИ						
195	59s T^1 $P\bar{2}3$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $3: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00$ $4: (e) xxx$ $6: (f) x00 (g) x0 \frac{1}{2} (h) x \frac{1}{2} 0$ $(i) x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $12: (j) xyz$	196	89a T^4 $P\bar{2}_13$	$4: (a) xxx$ $12: (b) xyz$	

Дидодекаэдрический вид симметрии

202	91a T_h^6 $Pa3$	4: (a) 000 (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 8: (c) xxx 24: (d) xyz	Гексатетраэдрический вид симметрии		
203	64s T_h^3 $Fm3$	4: (a) 000 (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 8: (c) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 24: (d) $0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (e) x00 32: (f) xxx 48: (g) $x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (h) 0yz 96: (i) xyz + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$	207	65s T_d^1 $P43m$	1: (a) 000 (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 3: (c) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (d) $\frac{1}{2} 00$ 4: (e) xxx 6: (f) x00 (g) $x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 12: (h) $x \frac{1}{2} 0$ (i) xxz 24: (j) xyz
204	50h T_h^4 $Fd3$	8: (a) 000 (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 16: (c) $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ (d) $\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$ 32: (e) xxx 48: (f) x00 96: (g) xyz + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$	208	51h T_d^4 $P43n$	2: (a) 000 6: (b) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0$ (d) $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$ 8: (e) xxx 12: (f) x00 (g) $x \frac{1}{2} 0$ (h) $x0 \frac{1}{2}$ 24: (i) xyz
205	63s T_h^5 $Im3$	2: (a) 000 6: (b) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 8: (c) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 12: (d) x00 (e) $x0 \frac{1}{2}$ 16: (f) xxx 24: (g) 0yz 48: (h) xyz + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$	209	67s T_d^2 $F43m$	4: (a) 000 (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (d) $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ 16: (e) xxx 24: (f) x00 (g) $x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 48: (h) xxz 96: (i) xyz + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$
206	92a T_h^7 $ia3$	8: (a) 000 (b) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 16: (c) xxx 24: (d) $x0 \frac{1}{4}$ 48: (e) xyz + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$	210	52h T_d^5 $F43c$	8: (a) 000 (b) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 24: (c) $0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (d) $\frac{1}{4} 00$ 32: (e) xxx 48: (f) x00 (g) $x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 96: (h) xyz + $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$

211	66s T_d^3 $I43$	$\left. \begin{array}{l} 2:(a) 000 \\ 6:(b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8:(c) xxx \\ 12:(d) \frac{1}{4} (e) x00 \\ 24:(f) x \frac{1}{2} 0 (g) xxz \\ 48:(h) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	216	98a O^2 $(P4_23)$ $P4_232$	$\left. \begin{array}{l} 2:(a) 000 \\ 4:(b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (c) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \\ 6:(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} \\ (f) \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0 \\ 8:(g) xxx \\ 12:(h) x00 (i) x0 \frac{1}{2} (j) x \frac{1}{2} 0 \\ (k) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x \\ (l) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} + x \\ 24:(m) xyz \end{array} \right\}$
212	93a T_d^6 $I43$	$\left. \begin{array}{l} 12:(a) \frac{3}{8} 0 \frac{1}{4} (b) \frac{7}{8} 0 \frac{1}{4} \\ 16:(c) xxx \\ 24:(d) x0 \frac{1}{4} \\ 48:(e) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	217	70s O^3 $(F43)$ $F432$	$\left. \begin{array}{l} 4:(a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8:(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 24:(d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (e) x00 \\ 32:(f) xxx \\ 48:(g) 0xx (h) \frac{1}{2} xx \\ (i) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 96:(j) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
Пентагон-триоктаэдрический вид симметрии					
213	68s O^1 $(P43)$ $P432$	$\left. \begin{array}{l} 1:(a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 3:(c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00 \\ 6:(e) x00 (f) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8:(g) xxx \\ 12:(h) x \frac{1}{2} 0 (i) 0xx (j) \frac{1}{2} xx \\ 24:(k) xyz \end{array} \right\}$	218	97a O^4 $(F4_13)$ $F4_132$	$\left. \begin{array}{l} 8:(a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 16:(c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ 32:(e) xxx \\ 48:(f) x00 \\ (g) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 96:(h) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
214	94a O^6 $(P4_33)$ $P4_332$	$\left. \begin{array}{l} 4:(a) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} (b) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ 8:(c) xxx \\ 12:(d) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 24:(e) xyz \end{array} \right\}$			
215	95a O^7 $(P4_13)$ $P4_132$	$\left. \begin{array}{l} 4:(a) \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} (b) \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \\ 8:(c) xxx \\ 12:(d) \frac{3}{8}, x, \frac{3}{4} + x \\ 24:(e) xyz \end{array} \right\}$			

219	69s O_h^5 ($I4_3$) $I4_32$	$\left. \begin{array}{l} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0 (e) x00 \\ 16: (f) xxx \\ 24: (g) x \frac{1}{2} 0 (h) 0xx \\ (i) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x \\ 48: (j) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	223	102a O_h^3 $Pm3n$	$\left. \begin{array}{l} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (c) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} \\ (d) \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0 \\ 8: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (f) x00 (g) x0 \frac{1}{2} (h) x \frac{1}{2} 0 \\ 16: (i) xxx \\ 24: (j) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} + x (k) 0yz \\ 48: (l) xyz \end{array} \right\}$
220	96a O_h^8 ($I4_13$) $I4_132$	$\left. \begin{array}{l} 8: (a) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} (b) \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \\ 12: (c) \frac{1}{8} 0 \frac{1}{4} (d) \frac{5}{8} 0 \frac{1}{4} \\ 16: (e) xxx \\ 24: (f) x0 \frac{1}{4} \\ (g) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} + x \\ (h) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 48: (i) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	224	103a O_h^4 $Pn3m$	$\left. \begin{array}{l} 2: (a) 000 \\ 4: (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (c) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \\ 6: (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (e) xxx \\ 12: (f) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} (g) x00 \\ 24: (h) x0 \frac{1}{2} (i) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x \\ (j) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} + x (k) xxz \\ 48: (l) xyz \end{array} \right\}$
Гексоктаэдрический вид симметрии					
221	71s O_h^1 $Pm3m$	$\left. \begin{array}{l} 1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 3: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00 \\ 6: (e) x00 (f) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (g) xxx \\ 12: (h) x \frac{1}{2} 0 (i) 0xx (j) \frac{1}{2} xx \\ 24: (k) 0yz (l) \frac{1}{2} yz (m) xxz \\ 48: (n) xyz \end{array} \right\} +$	225	73s O_h^5 $Fm3m$	$\left. \begin{array}{l} 4: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 24: (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (e) x00 \\ 32: (f) xxx \\ 48: (g) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} (h) 0xx \\ (i) \frac{1}{2} xx \\ 96: (j) 0yz (k) xxz \\ 192: (l) xyz \end{array} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
222	53h O_h^2 $Pn3n$	$\left. \begin{array}{l} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} (e) x00 \\ 16: (f) xxx \\ 24: (g) x0 \frac{1}{2} (h) 0xx \\ 48: (i) xyz \end{array} \right\}$			

226	54h O_h^6 Fm3c	$\left. \begin{aligned} 8: (a) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (b) 000 \\ 24: (c) \frac{1}{4} 00 (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 48: (e) x00 (f) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 64: (g) xxx \\ 96: (h) \frac{1}{4} xx (i) 0yz \\ 192: (j) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	229	72s O_h^9 Im3m	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} (e) x00 \\ 16: (f) xxx \\ 24: (g) x0 \frac{1}{2} \\ (h) 0xx \\ 48: (i) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x \\ (j) 0yz (k) xxz \\ 96: (l) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
227	100a O_h^7 Fd3m	$\left. \begin{aligned} 8: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 16: (c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ 32: (e) xxx \\ 48: (f) x00 \\ 96: (g) xxz \\ (h) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 192: (i) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	230	99h O_h^{10} Ia3d	$\left. \begin{aligned} 16: (a) 000 \\ (b) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ 24: (c) \frac{1}{8} 0 \frac{1}{4} \\ (d) \frac{3}{8} 0 \frac{1}{4} \\ 32: (e) xxx \\ 48: (f) x0 \frac{1}{4} \\ (g) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 96: (h) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
228	101a O_h^8 Fd3c	$\left. \begin{aligned} 16: (a) 000 \\ 32: (b) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ (c) \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} \\ 48: (d) \frac{1}{4} 00 \\ 64: (e) xxx \\ 96: (f) x00 \\ (g) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 192: (h) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$			

Необходимо отметить, что для осей порядок написания букв обратный. Так, в группе С32 ось 2 проходит по короткой диагонали ромба.

Буквой *R* в группах тригональной сингонии обозначается ромбоэдрическая решетка.

Высшая категория. В кубической сингонии цифра 3 символизирует наклонные оси третьего порядка. Цифры или буквы, стоящие перед цифрой 3, определяют оси или плоскости, параллельные грани куба элементарного параллелепипеда. Знак, стоящий после цифры 3,

(продолжение текста см. на стр. 119)

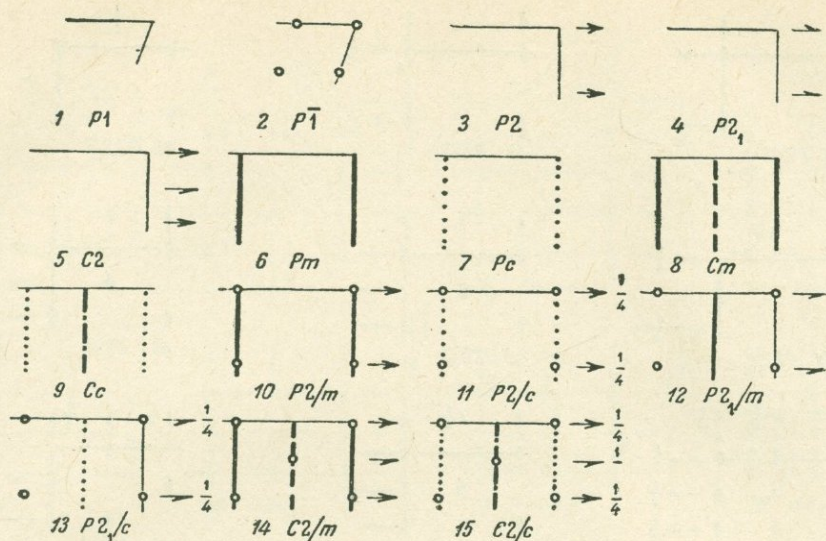


Рис. 105. Федоровские группы триклинной и моноклинной сингоний

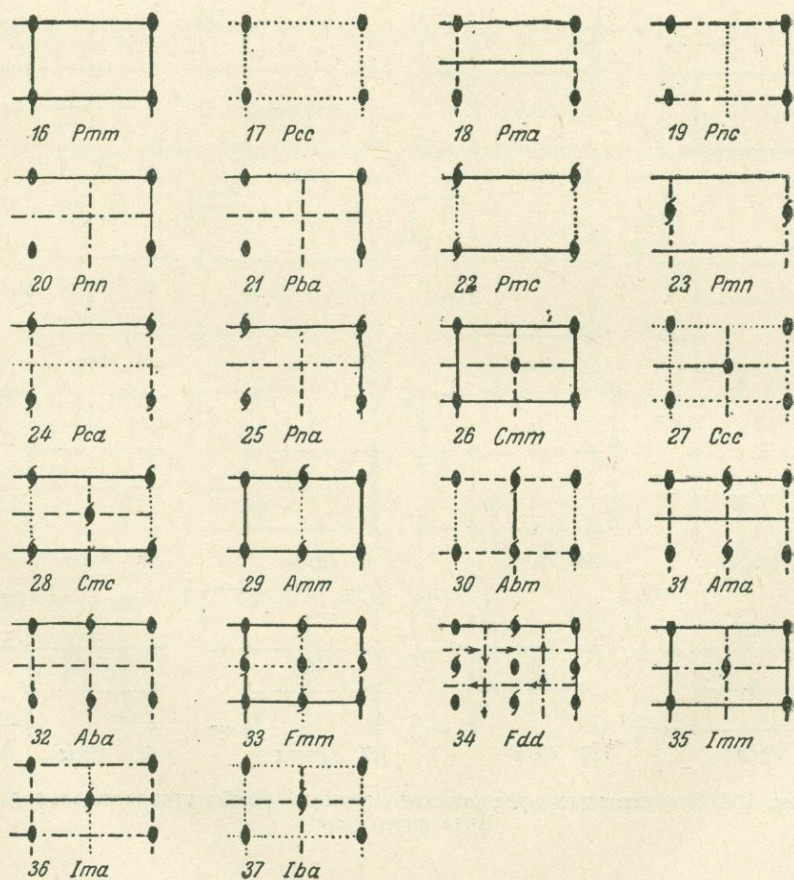


Рис. 106. Федоровские группы ромбо-пирамидального вида симметрии

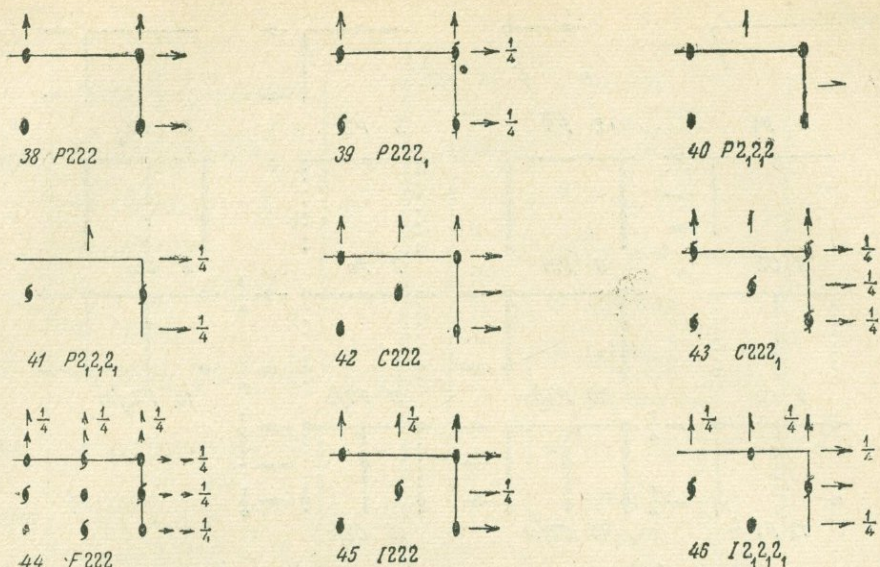


Рис. 107. Федоровские группы ромбо-тетраэдрического вида симметрии

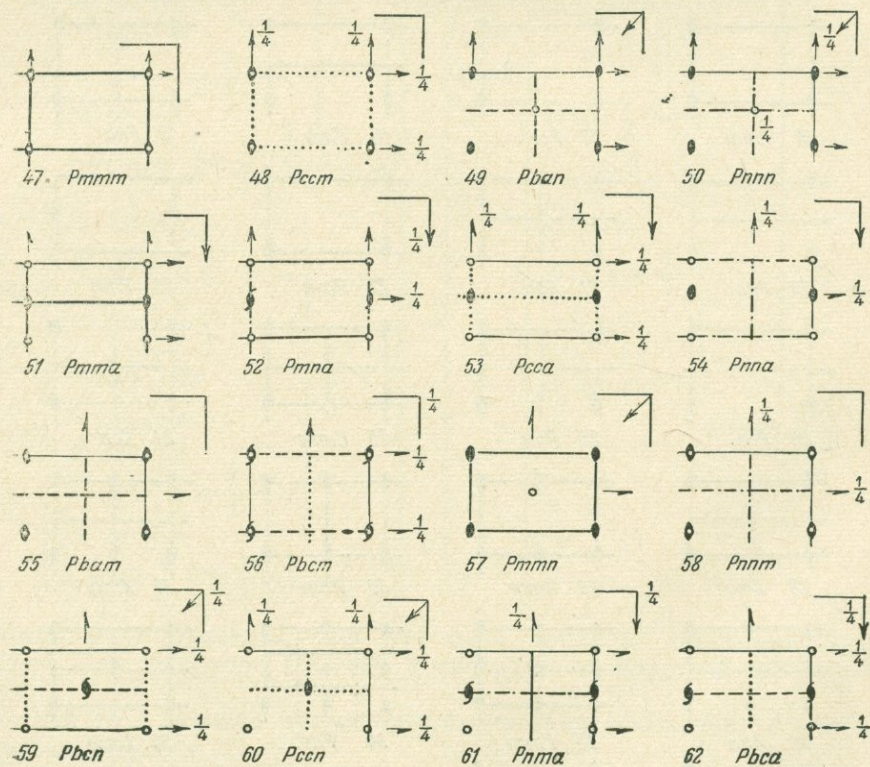


Рис. 108. Прimitивные федоровские группы ромбо-дипирамидального вида симметрии

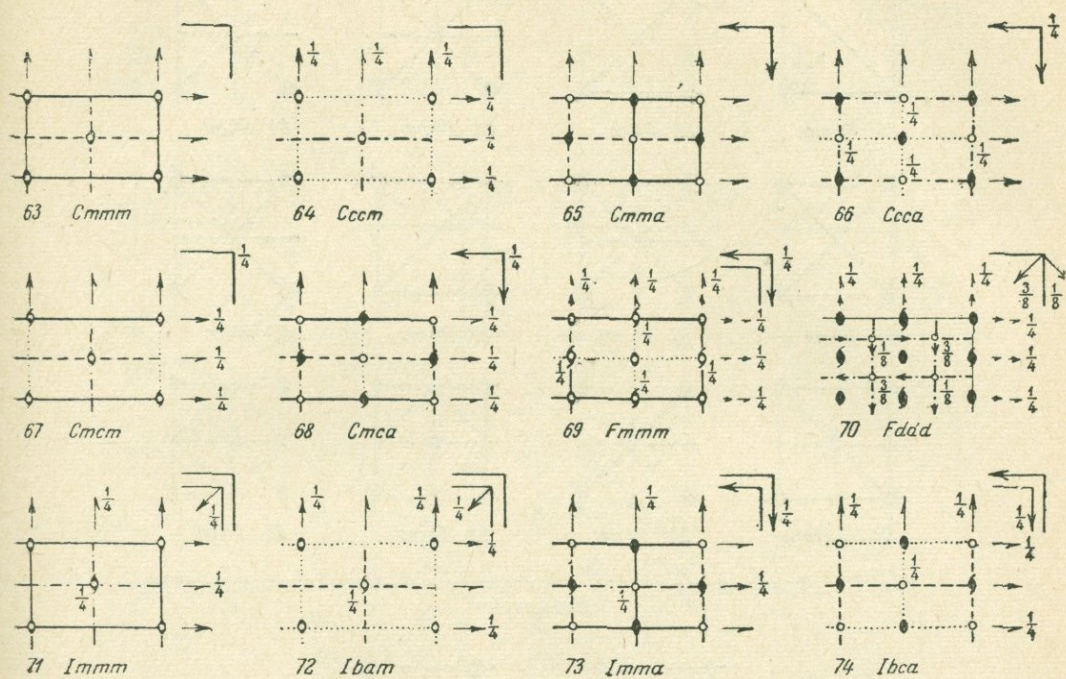


Рис. 109. Непрimitiveные федоровские группы ромбо-дипирамидального вида симметрии

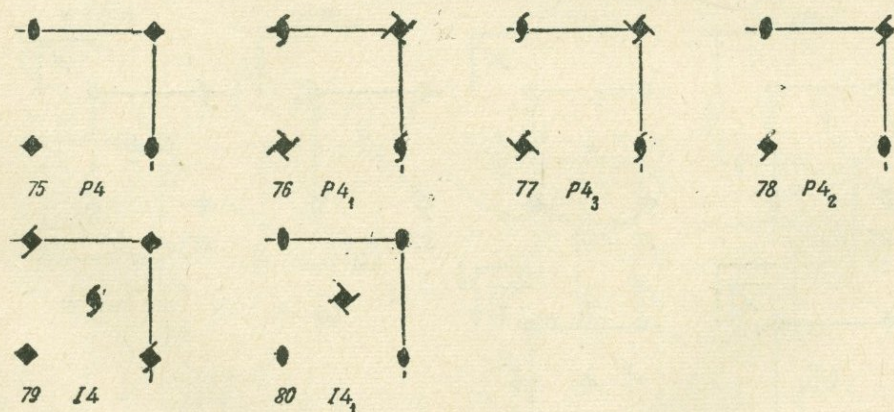


Рис. 110. Федоровские группы тетрагонально-пирамидального вида симметрии

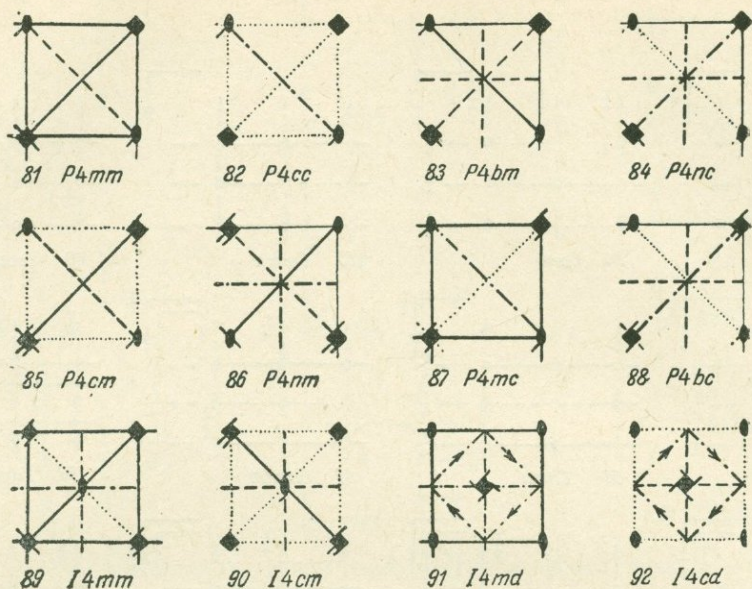


Рис. 111. Федоровские группы дитетрагонально-пирамидального вида симметрии

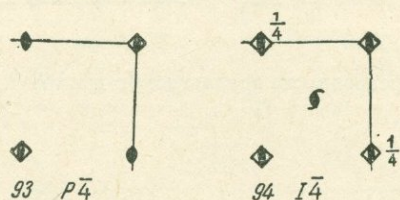


Рис. 112. Федоровские группы тетрагонально-тетраэдрического вида симметрии

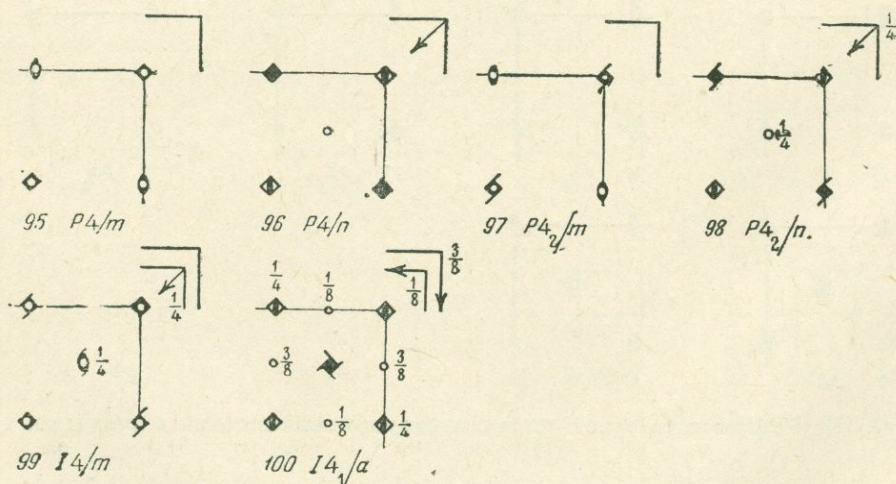


Рис. 113. Федоровские группы тетрагонально-дипирамидального вида симметрии

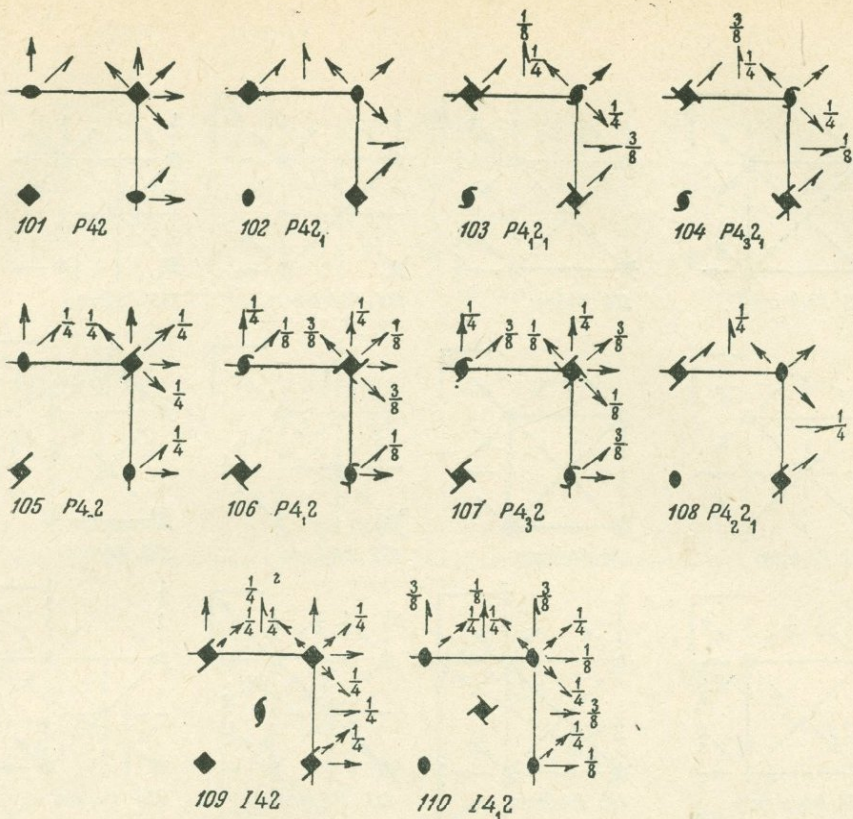


Рис. 114. Федоровские группы тетрагонально-трапецеэдрического вида симметрии

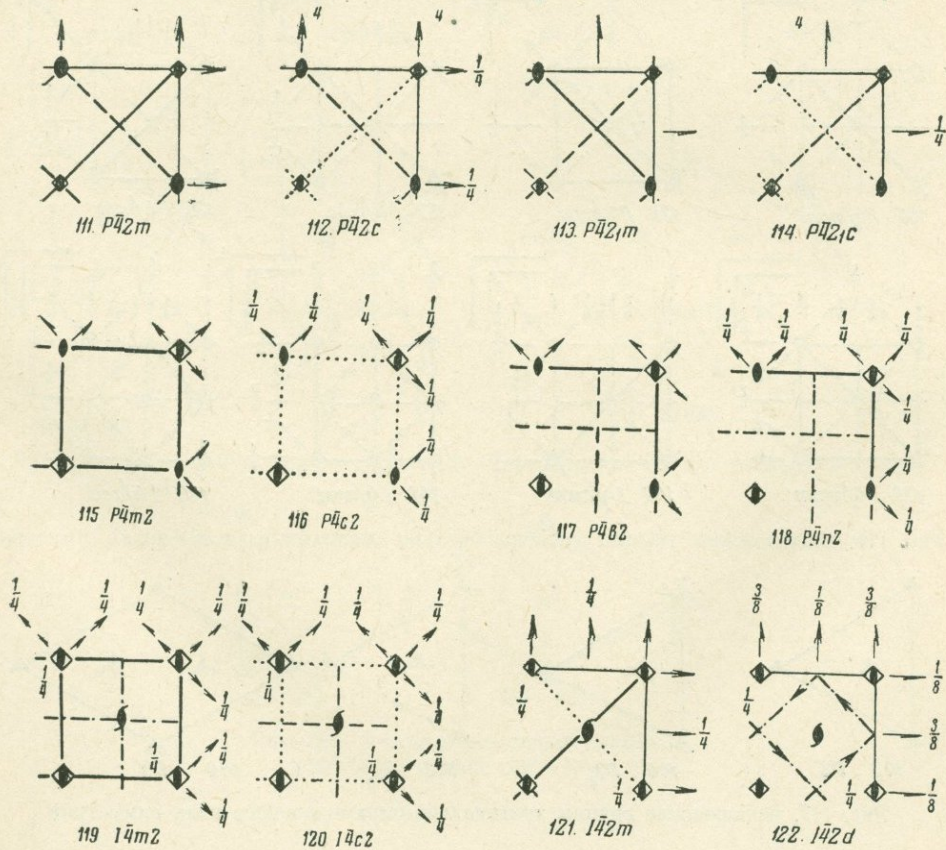


Рис. 115. Федоровские группы тетрагонально-скаленоэдрического вида симметрии

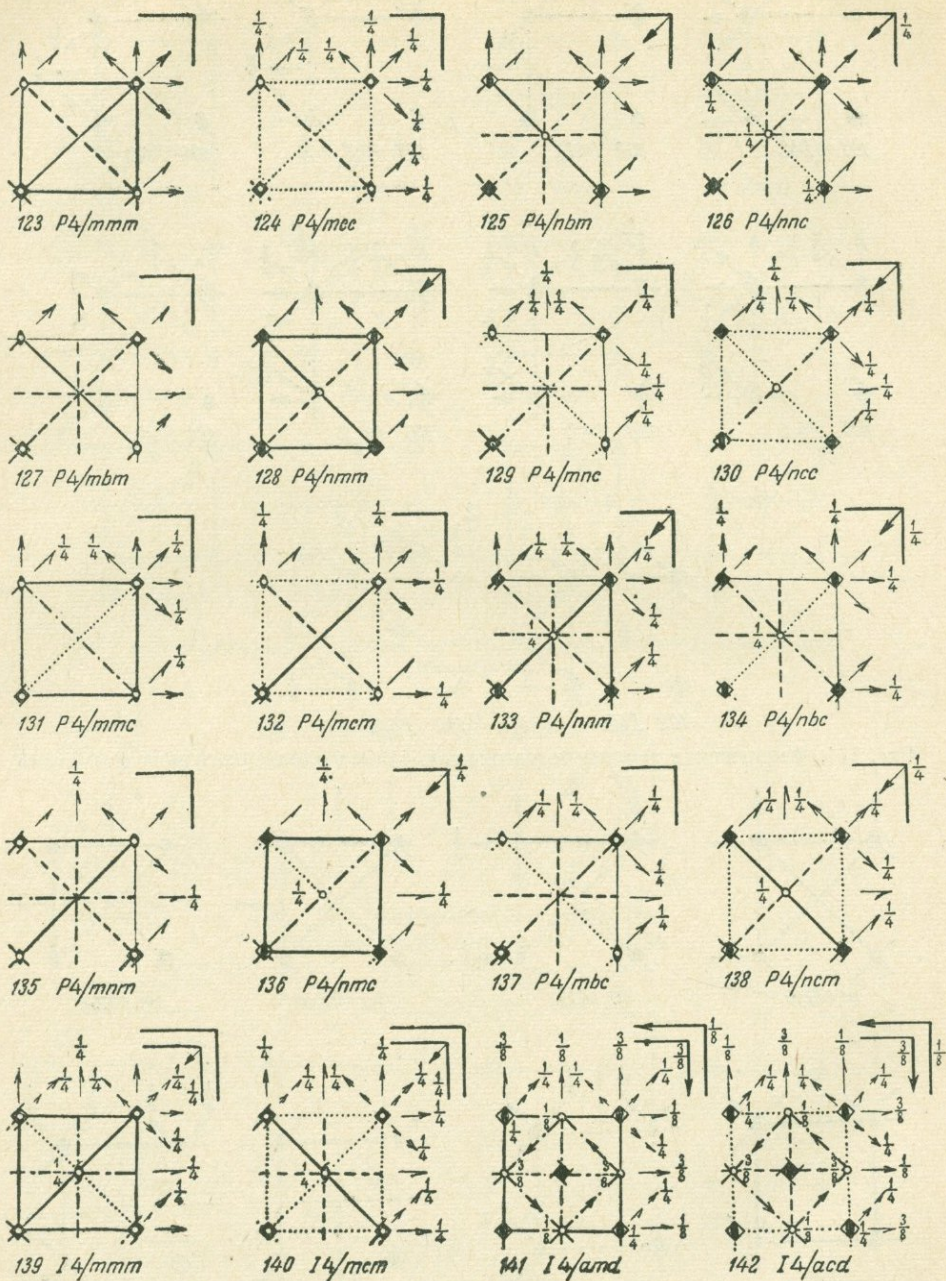


Рис. 116. Федоровские группы дитетрагонально-дипирамидального вида симметрии

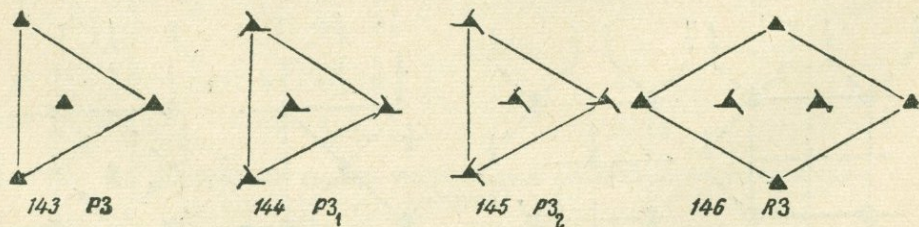


Рис. 117. Федоровские группы тригонально-пирамидального вида симметрии

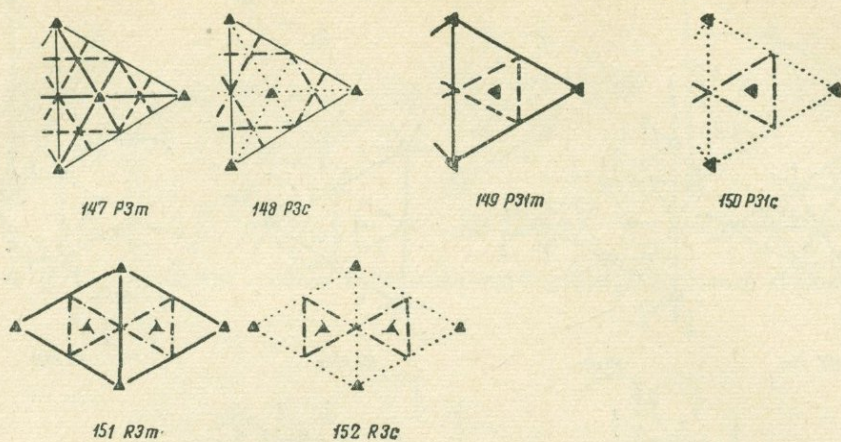


Рис. 118. Федоровские группы дитригонально-пирамидального вида симметрии

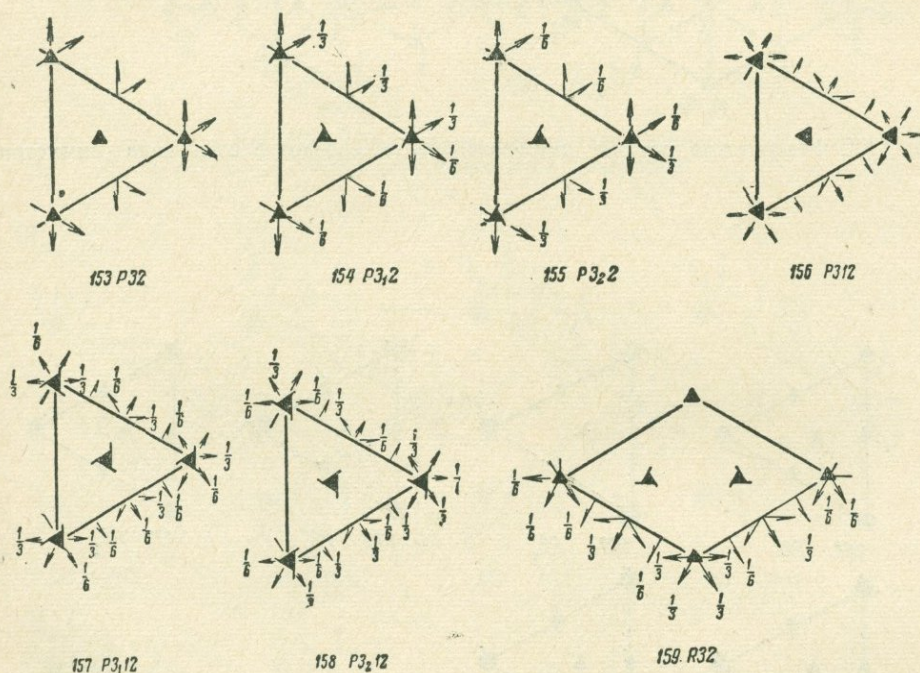


Рис. 119. Федоровские группы тригонально-трапезоэдрического вида симметрии

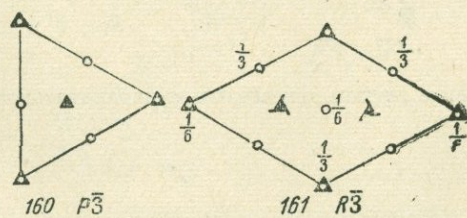


Рис. 120. Федоровские группы ромбоэдрического вида симметрии

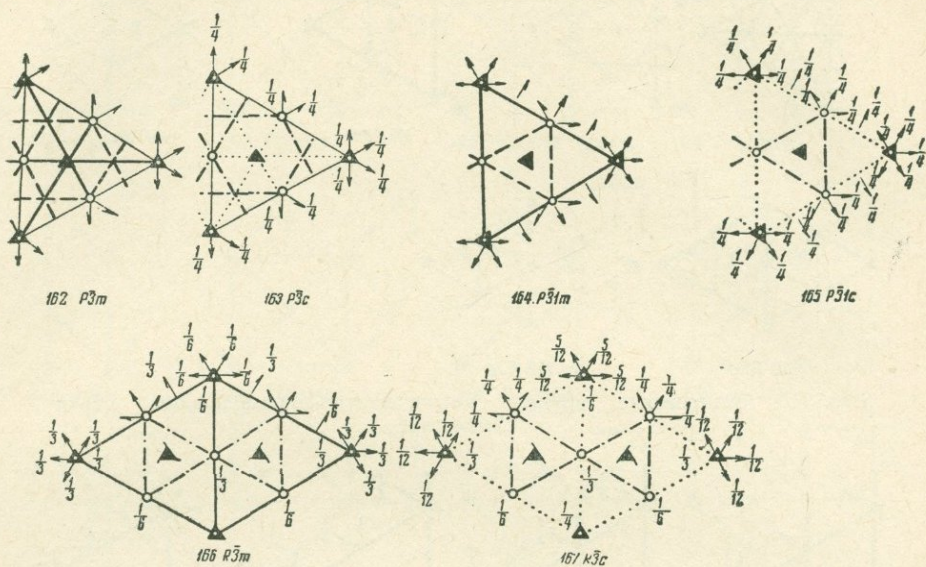


Рис. 121. Федоровские группы дитригонально-скаленоэдрического вида симметрии

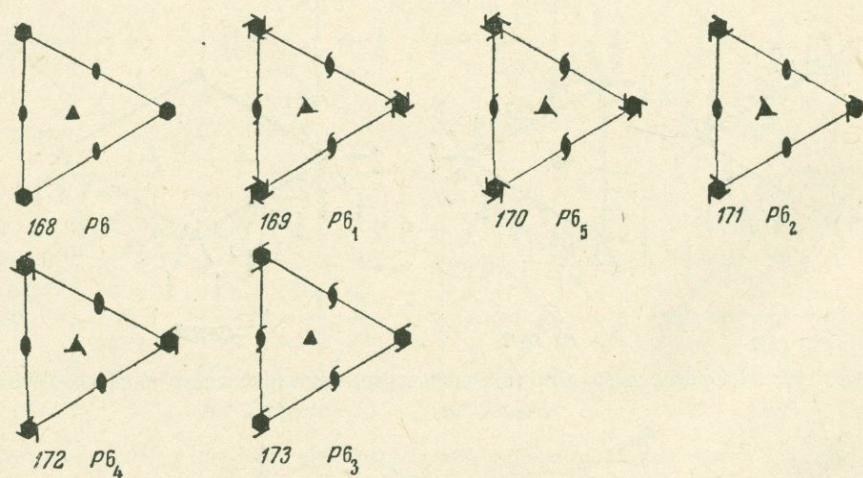


Рис. 122. Федоровские группы гексагонально-пирамидального вида симметрии

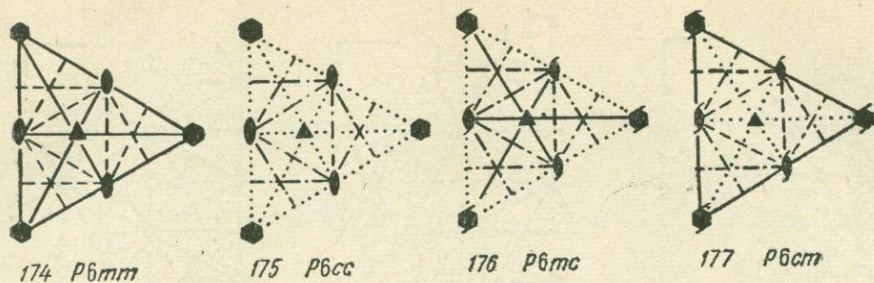


Рис. 123. Федоровские группы дигексагонально-пирамидального вида симметрии

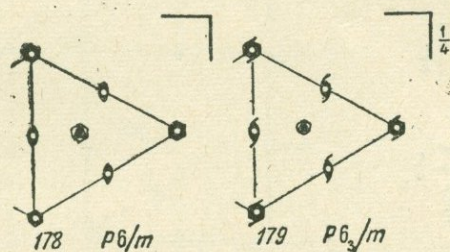


Рис. 124. Федоровские группы гексагонально-дипирамидального вида симметрии

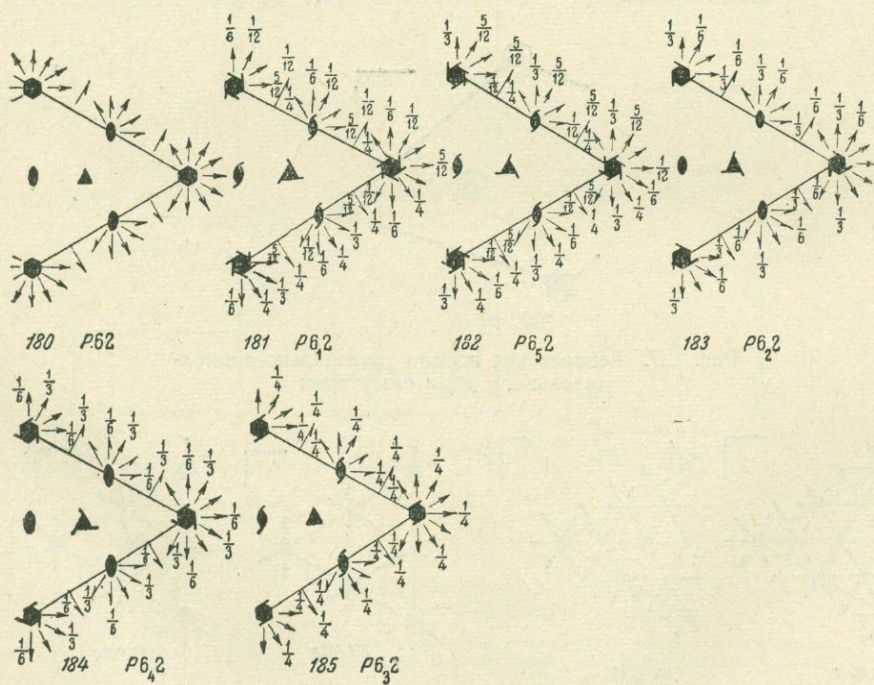


Рис. 125. Федоровские группы гексагонально-трапецоэдрического вида симметрии

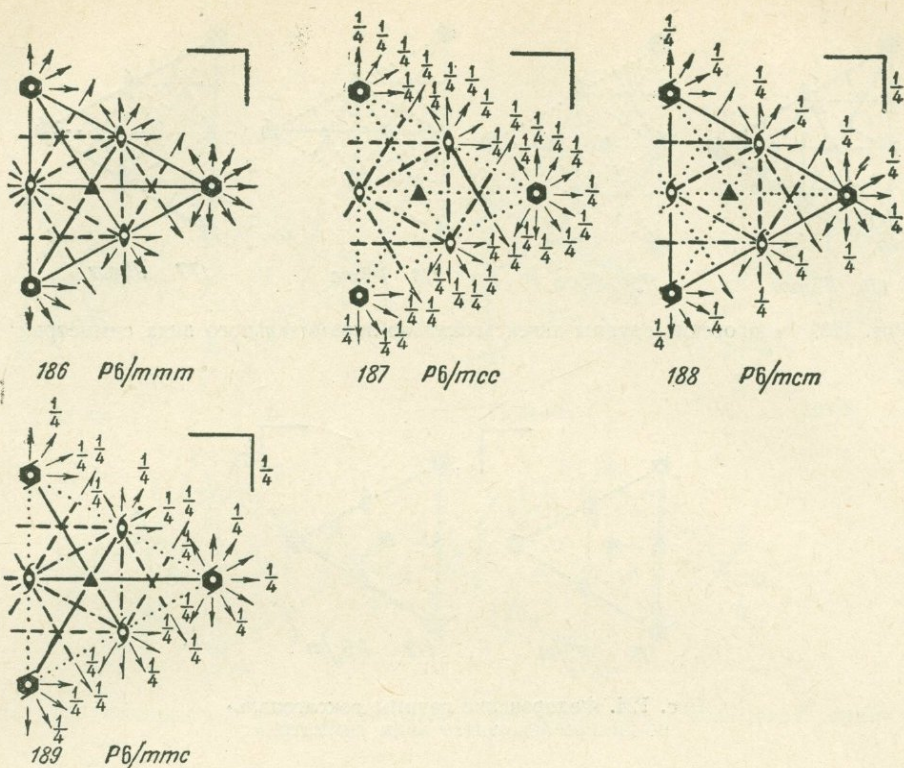


Рис. 126. Федоровские группы дигексагонально-дипирамидального вида симметрии

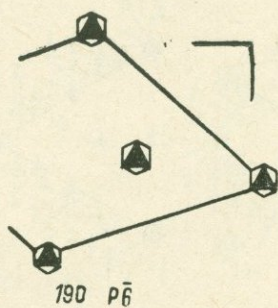


Рис. 127. Федоровская группа тригонально-дипирамидального вида симметрии

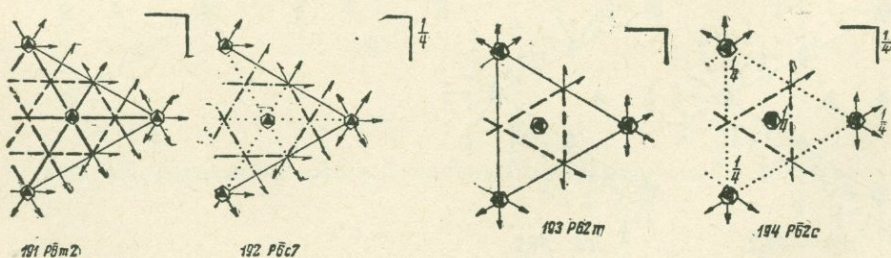


Рис. 128. Федоровские группы дитригонально-дипирамидального вида симметрии

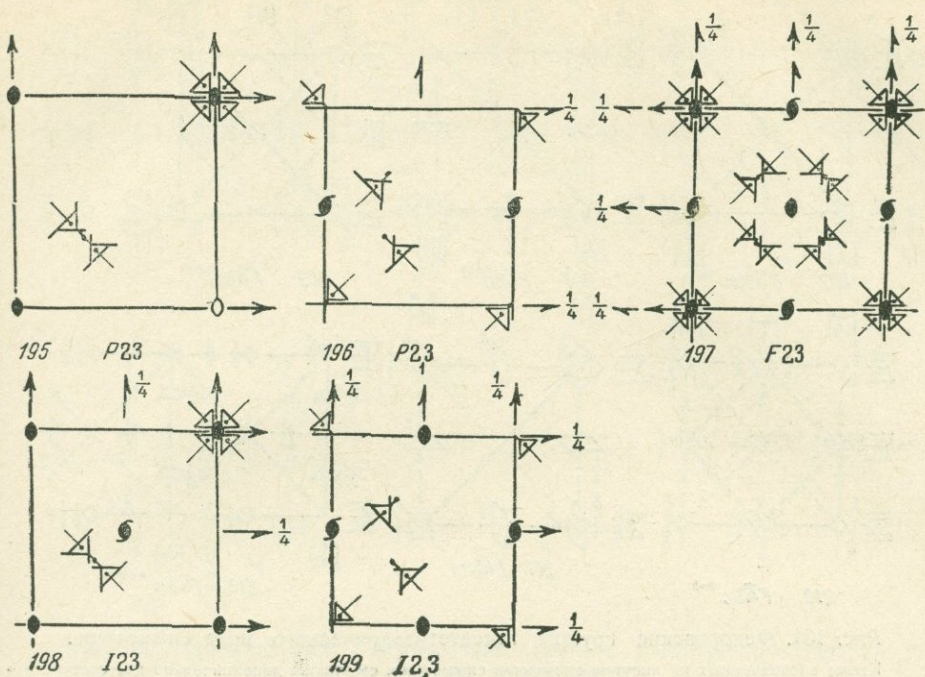


Рис. 129. Федоровские группы пентагон-трететраэдрического вида симметрии

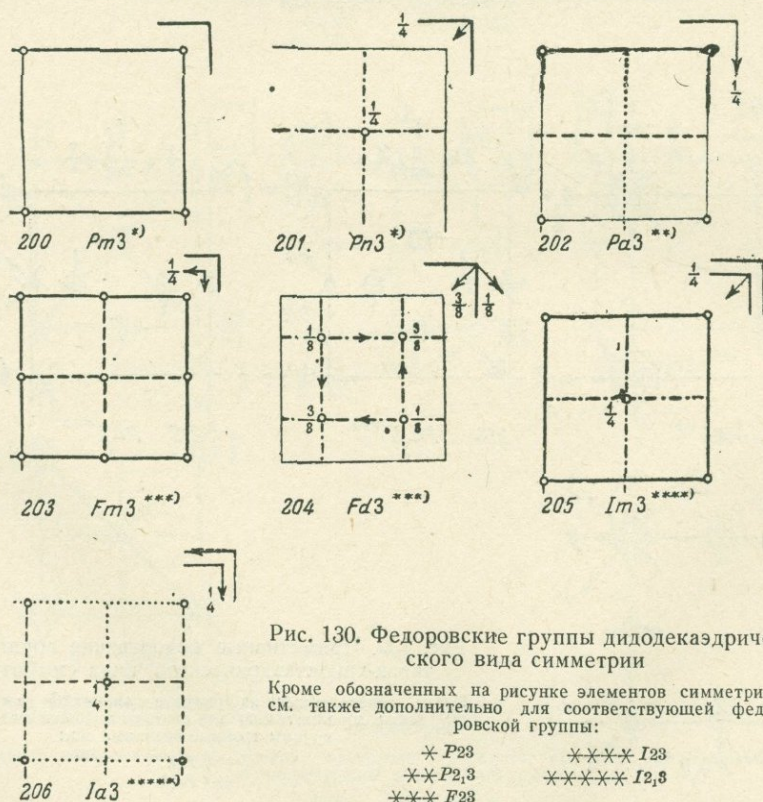


Рис. 130. Федоровские группы дододекаэдрического вида симметрии

Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соответствующей федоровской группы:

- * P23
- ** P2,3
- *** F23
- **** I23
- ***** I2,3

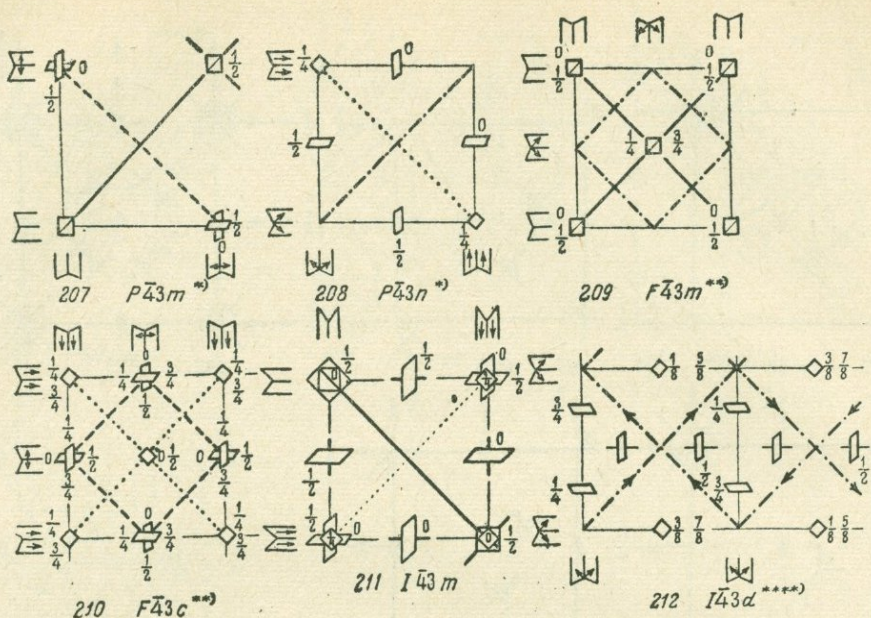


Рис. 131. Федоровские группы гексатетраэдрического вида симметрии.

Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соответствующей федоровской группы:

$\times P_{23}$ $\times \times \times I_{23}$
 $\times \times F_{23}$ $\times \times \times \times I_{2,3}$

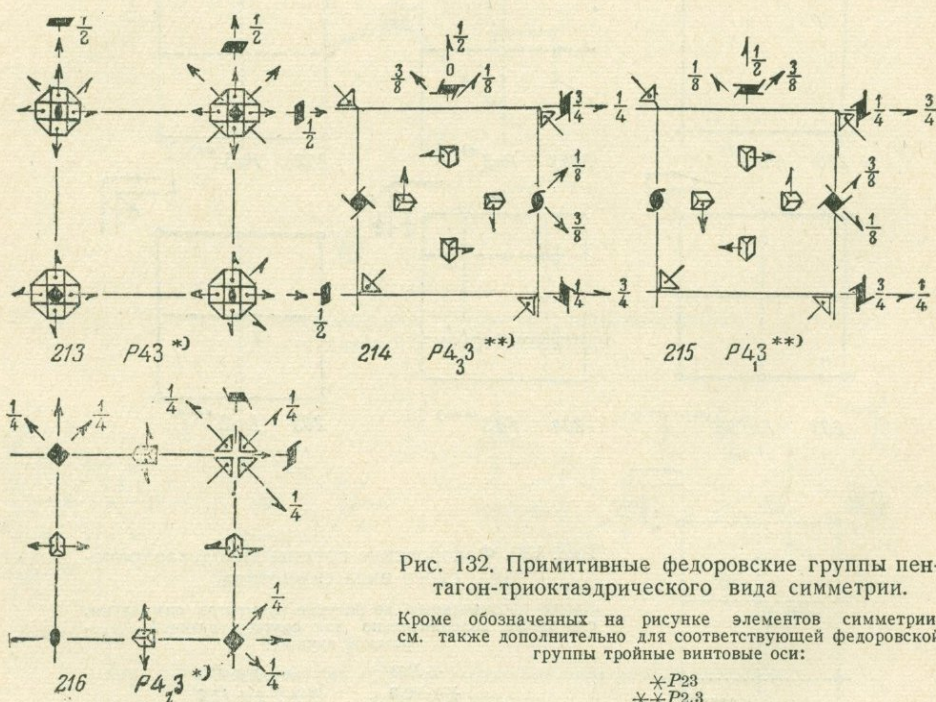


Рис. 132. Прimitives федоровские группы пентагон-триоктаэдрического вида симметрии.

Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соответствующей федоровской группы тройные винтовые оси:

$\times P_{23}$
 $\times \times P_{2,3}$

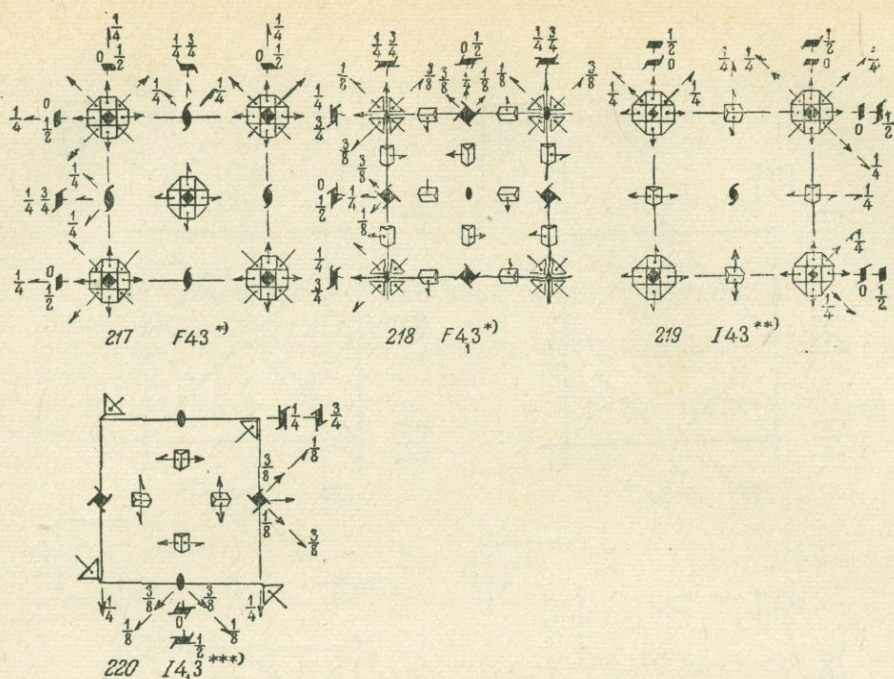


Рис. 133. Непрimitiveные федоровские группы пентагон-триоктаэдрического вида симметрии

Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соответствующей федоровской группы тройные винтовые оси:

* $F2_3$ *** $I2_3$
 ** $I2_3$

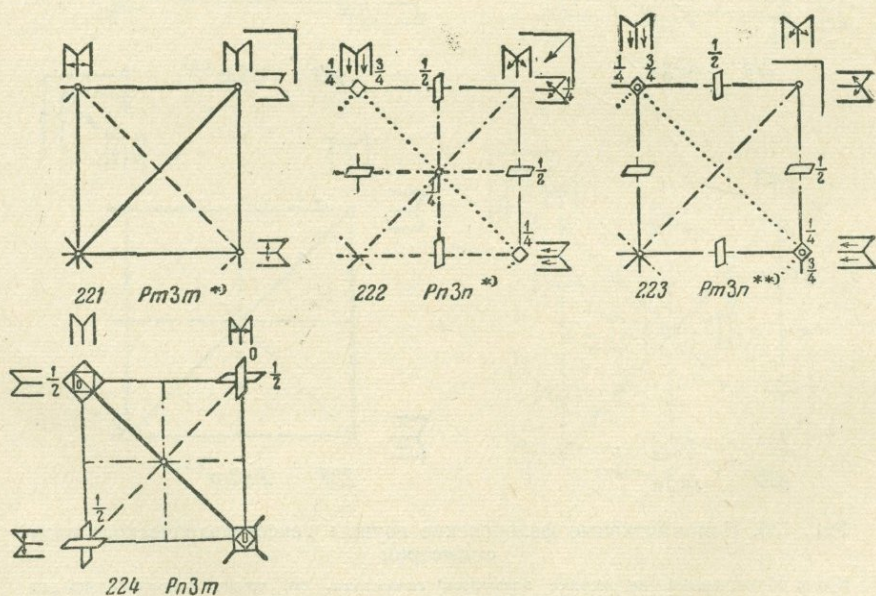


Рис. 134. Primitiveные федоровские группы гексоктаэдрического вида симметрии

Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соответствующей федоровской группы:

* $P4_3$ ** $P4_3$

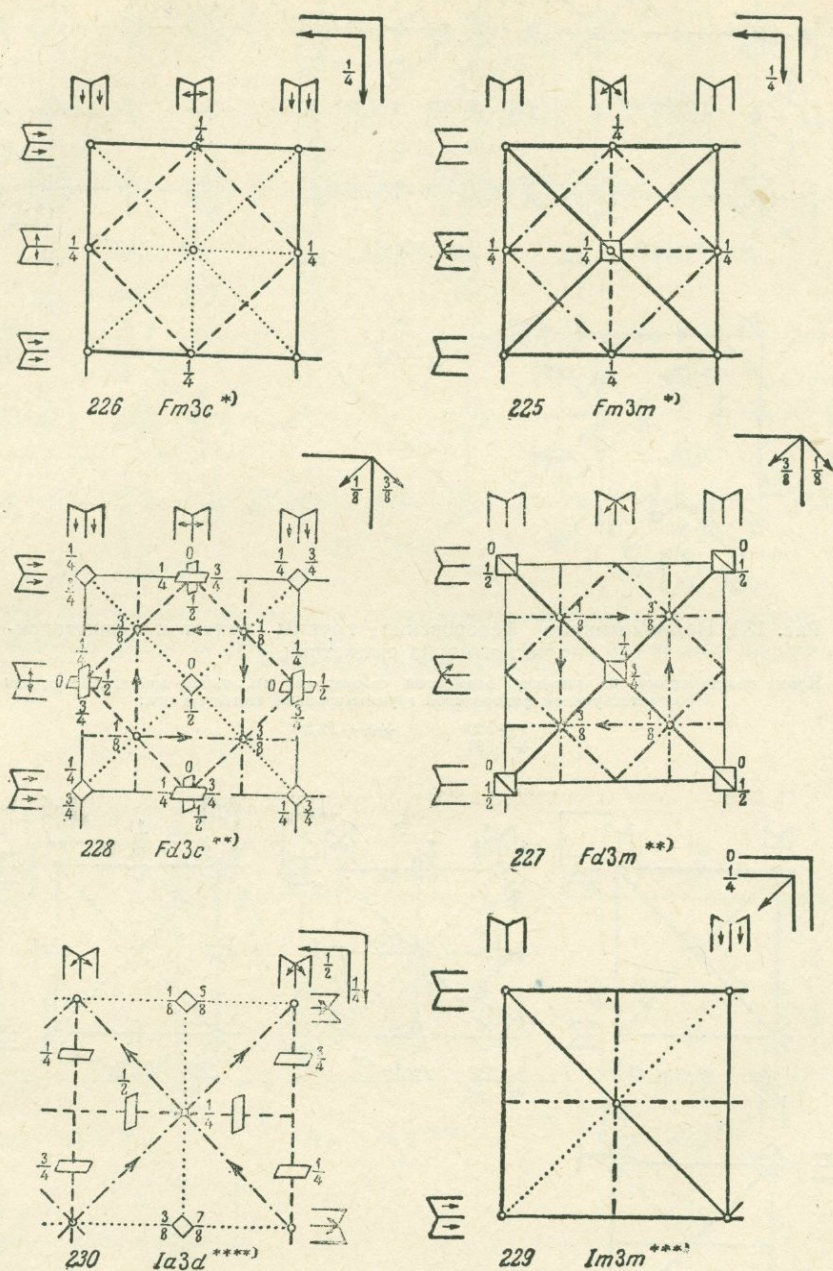


Рис. 135. Непривитивные федоровские группы гексоктаэдрического вида симметрии

Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соответствующей федоровской группы:

*F43; для ф. гр. $Fm\bar{3}c$ начало координат в группе F43 следует поместить в $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$

***F4,3
***I43
***I4,3

указывает на плоскость (ось) симметричности, параллельную диагональной трансляции (т. е. параллельную грани ромбододекаэдра). Если последняя отсутствует, то место за цифрой 3 остается пустым. Примеры: $P2_3$, $I4_3m$, $P4_32$.

В табл. 7 собраны все 230 федоровских (пространственных) групп симметрии. После порядкового номера во втором столбце дается символ группы по Федорову, затем по Шёнфлису и, наконец, международный символ. Если старое и новое написания символа отличаются, в скобках дан символ в старом обозначении.

В третьем столбце цифрами указаны кратности правильных систем точек и координаты одной (исходной) точки.

На рисунках 105—135 изображены все 230 пространственных групп симметрии.

Глава VIII

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛОВ. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

§ 1. Первые определения атомных структур кристаллов при помощи рентгеновских лучей

В 1912 г. Лауэ доказал, что рентгеновские лучи аналогичны по своей природе лучам света, но отличаются от последних значительно меньшей (примерно в 10 000 раз) длиной волны. Длины волн рентгеновских лучей оказались одного порядка с межатомными расстояниями в кристаллах. В том же году В. Л. Брегг и несколько позже Г. В. Вульф вывели формулу, связывающую межплоскостные расстояния в кристаллах d с длиной волны рентгеновских лучей λ и углами скольжения θ . Одновременно В. Г. Брегг и В. Л. Брегг определили экспериментально величины d для разных кристаллов. Схема опыта Бреггов показана на рис. 136, где S — источник рентгеновских лучей, K — испытуемый кристалл, θ — угол скольжения (дополнительный до 90° к углу падения), I — ионизационная камера. Кристалл смонтирован на оси, перпендикулярной к плоскости чертежа. Поворотами около этой оси можно изменять углы падения рентгеновских лучей на кристалл. Вокруг оси может вращаться и камера I , с помощью которой улавливается отраженный луч.

Рис. 136. Схема опыта Бреггов

Опыты, проделанные на этой установке, показали, что рентгеновские лучи отражаются от граней кристалла не под всеми углами, а лишь под некоторыми. Для различных веществ и для разных граней

кристалла одного вещества углы, при которых происходит отражение рентгеновских лучей, вообще различны. Анализ полученных измерений привел к следующему объяснению (рис. 137). Кристалл можно себе представить как серию плоских сеток, отстоящих друг от друга на одинаковом расстоянии. Обозначим это расстояние через d . Плоскость чертежа перпендикулярна к плоскостям сеток. $S_1, S_2, S_3 \dots$ — параллельный пучок рентгеновских лучей; $AC - BC = \Delta$ есть разность хода двух лучей, идущих после отражения в соседних плоскостях в одном направлении AT . Из прямоугольных треугольников ABC и ACD получаем:

$$\Delta = AC(1 - \cos 2\theta) = 2AC \sin^2 \theta,$$

$$AC = \frac{d}{\sin \theta},$$

$$\Delta = 2d \sin \theta. \quad (1)$$

Если Δ равна целому числу волн n , то отраженные лучи в результате интерференции будут максимально усиливать друг друга, и их можно будет обнаружить с помощью ионизационной камеры. Для этого случая уравнение (1) примет вид:

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2)$$

Если угол падения не будет удовлетворять уравнению (2), то суммарного отражения не произойдет, так как лучи, отраженные отдельными плоскостями, взаимно погасят друг друга.

Уравнение (2) указывает на возможность определения межплоскостных расстояний в кристаллах, если известны длины волн рентгеновских лучей λ , порядок отражения n и углы скольжения θ . Для первого отражения:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1}.$$

После открытия Лауэ и вывода основной формулы рентгеновского анализа Бреггами и Вульфом последовало чрезвычайно быстрое развитие структурного анализа. С помощью рентгеновских лучей В. Г. и В. Л. Бреггам удалось определить межатомные расстояния в кристаллах и взаимное расположение атомов для целого ряда веществ, т. е. определить их кристаллическую структуру. Одной из первых была определена структура меди.

Кристаллы меди принадлежат к кубической сингонии. Для определения структуры кубического кристалла необходимо найти расстояния d между плоскими сетками куба $\{100\}$, ромбического додекаэдра $\{110\}$ и октаэдра $\{111\}$. Этих трех величин вполне достаточно, чтобы однозначно определить тип решетки Браве.

Отношение межплоскостных расстояний для простой кубической решетки (рис. 138) следующее:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1 : 0,71 : 0,58;$$

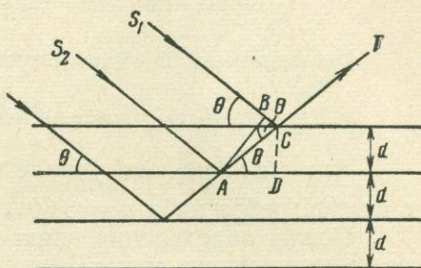


Рис. 137. Отражение рентгеновских лучей от серии плоских сеток кристалла

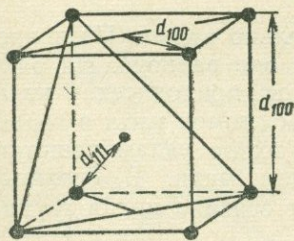


Рис. 138. Межплоскостные расстояния для простой кубической решетки

для гранецентрированной кубической решетки:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{4} : \frac{a\sqrt{3}}{6} = 1 : 0,71 : 1,15;$$

для объемноцентрированной кубической решетки:

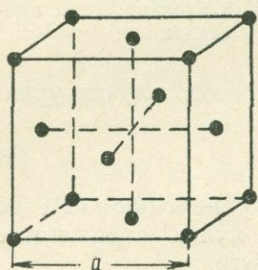
$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{6} = 1 : 1,41 : 0,58.$$

Из рентгенограммы получены такие величины:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1,80\text{Å} : 1,28\text{Å} : 2,07\text{Å} = 1 : 0,71 : 1,15.$$

Эти отношения удовлетворяют гранецентрированной решетке с длиной ребра куба $a = 3,60\text{Å}$ (рис. 139).

После определения типа и размеров ячейки Бравэ необходимо подсчитать число атомов (или молекул — для сложных веществ), входящих в эту ячейку. Для этого надо воспользоваться плотностью вещества. Число атомов n в ячейке определится по формуле



$$n = \frac{V\rho}{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot M},$$

где ρ — плотность вещества, M — его молекулярный (атомный) вес, V — объем ячейки Бравэ. Число $1,66 \cdot 10^{-24}$ есть вес атома водорода в граммах.

Подставив в эту формулу значения для меди, получим:

Рис. 139. Структура меди

$$\frac{(3,60)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 8,96}{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 63,6} = 3,96.$$

Число атомов в ячейке должно быть обязательно целым. Из приведенного расчета видно, что для структуры меди оно равно 4. На одну гранецентрированную ячейку, как легко убедиться, приходится 4 узла. Поэтому единственно возможным распределением атомов меди в гранецентрированной ячейке является распределение их по узлам решетки.

Каждый узел решетки занят одним атомом меди. В сложных структурах с одним узлом решетки часто бывает связана целая группа атомов.

Следует заметить, что вышеприведенная формула может быть использована для определения молекулярного веса вещества.

§ 2. Кристалл как дифракционная решетка

Из элементарного рассмотрения дифракционной картины известно, что если падающие лучи Π расположены под углом i к линии отверстий $A_1A_2...A_n$, расположенных на расстоянии a друг от друга (рис. 140), то дифрагированные лучи будут распространяться в направлении DD в том случае, если разность хода $CA_2 - A_1B$ будет равна целому числу длин волн света $n\lambda$, т. е.

$$a(\cos \varphi - \cos i) = n\lambda, \quad (3)$$

где n может принимать последовательно значения 0, 1, 2, 3 и т. д. в зависимости от изменения угла i . Таким образом, если известна длина волны λ , порядок отражения n и углы падающего (i) и дифрагированного ϕ -луча, то по формуле (3) легко определить расстояние между отверстиями — период идентичности.

Аналогичным образом можно представить себе дифракцию рентгеновских лучей от одномерного кристалла, т. е. от ряда атомов, расположенных на прямой через равные промежутки (рис. 141). Однако, поскольку направление в плоскости чертежа ничем не отличается от

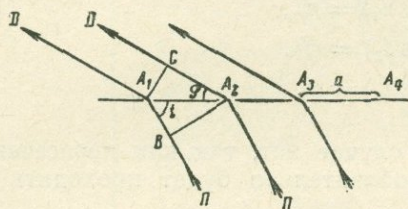


Рис. 140. Условие отражения лучей от дифракционной решетки

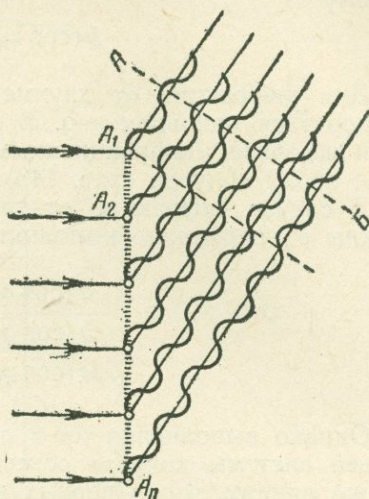


Рис. 141. Дифракция рентгеновских лучей атомным рядом

других направлений, расположенных под углом ϕ к линии атомов $A_1 A_2 \dots A_n$, то дифрагированные лучи будут образовывать конус вокруг этой линии. Угол конуса будет зависеть от величины n (числа длин волн, укладывающихся в величине разности хода, на рис. 141 $n=1$).

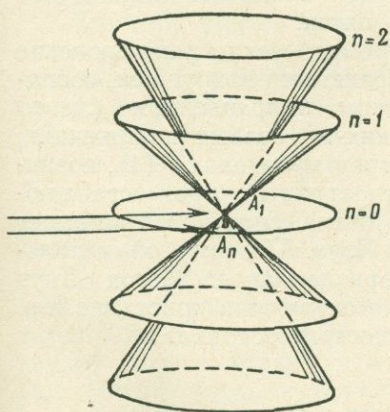


Рис. 142. Дифракционные конусы, создаваемые атомным рядом

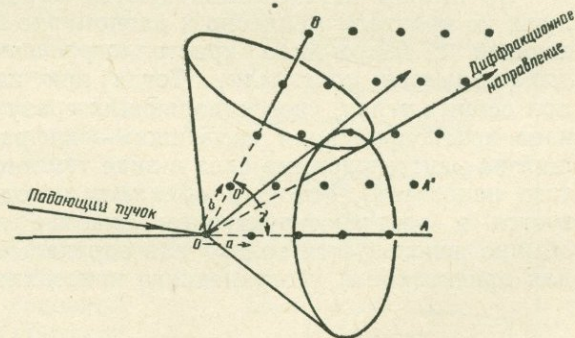


Рис. 143. Дифракционная картина, создаваемая атомной сеткой

Так как условие дифракции будет выполняться для разных n , то мы будем иметь не один дифракционный конус, а несколько (рис. 142).

Дифракция от плоской сетки показана на рис. 143. В общем случае сетка определяется двумя периодами идентичности a и b и углом γ . Показаны один дифракционный конус от ряда A и один от ряда B .

Первому условию отвечает уравнение

$$a(\cos \varphi_1 - \cos i_1) = n\lambda,$$

второму

$$b(\cos \varphi_2 - \cos i_2) = m\lambda.$$

Для дифракции от двухмерной сетки оба условия должны удовлетворяться одновременно. В этом случае сетка рассеивает в одной и той же фазе. Дифракционными направлениями будут линии пересечения обоих конусов (рис. 143).

В случае дифракции от трехмерного (т. е. реального) кристалла должны одновременно выполняться три условия:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi_1 - \cos i_1) &= n\lambda, \\ b(\cos \varphi_2 - \cos i_2) &= m\lambda, \\ c(\cos \varphi_3 - \cos i_3) &= l\lambda. \end{aligned} \quad (4)$$

Однако выполнения их в общем случае нет, так как пересечение третьей системы конусов совсем не обязательно будет проходить по тем же линиям, что и первых двух.

Для того чтобы все три условия удовлетворялись одновременно, т. е. чтобы пространственная решетка рассеивала рентгеновские лучи в одной и той же фазе, надо в каком-то интервале непрерывно менять либо длину волны рентгеновских лучей, либо углы падения. В первом случае для получения рентгенограммы используется не характеристическое (монохроматическое) излучение, а «белое» (не монохроматическое) (*метод Лауэ*). Недостатком его является то, что лучи, соответствующие дифракционным максимумам и дающие на рентгенограмме темные пятна, имеют разные длины волн, что очень осложняет учет всех факторов, влияющих на интенсивность пятен.

Во втором случае используются монохроматические рентгеновские лучи, но кристалл медленно и равномерно вращается вокруг оси, совпадающей с каким-либо кристаллографическим направлением (*метод вращающегося кристалла*). Тогда при каких-то особых положениях, при особых углах, удовлетворяющих сразу трем уравнениям (4), возникает кратковременная «вспышка» — дифрагированный луч, оставляющий на рентгенограмме след в виде темного пятна. Этот метод не имеет того недостатка, которым обладает метод Лауэ. Поэтому он используется в рентгеноструктурном анализе гораздо шире. Метод Лауэ обычно используется только для определения симметрии кристалла или для ориентировки неограниченного кристаллического осколка.

§ 3. Методика определения параметров и типа решетки

Наиболее удобным методом определения параметров решетки является *метод вращения*. В этом методе кристалл помещается в цилиндрическую камеру. Какое-либо его кристаллографическое направление (пусть для конкретности это будет ось c) совмещается с осью цилиндра. Во время съемки фотографическая пленка прилегает к внутренней стороне камеры. Монохроматический рентгеновский луч направлен перпендикулярно к оси вращения.

Дифрагированные лучи должны лежать на семействе конусов (рис. 144), удовлетворяющих условию

$$c \cos \varphi = n \lambda,$$

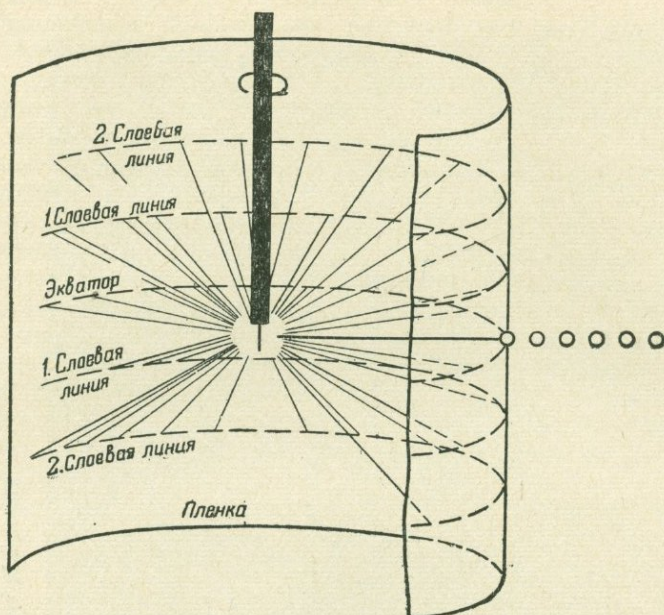


Рис. 144. Возникновение рентгенограммы вращения

где c — период идентичности кристалла в направлении, совпадающем с осью вращения. Вершина конуса совпадает с кристаллом, а ось — с осью вращения (рис. 145).

Каждый конус будет пересекать цилиндрическую пленку по прямой, называемой *слоевой линией*. Углы φ определяются по расстоянию экваториальной (нулевой) слоевой линии до первой $n=1$, до второй $n=2$ и т. д. Диаметр камеры, конечно, должен быть известен. Слоево́я линия будет не сплошной, как было бы при дифракции от одномерного кристалла, а прерывистой, т. е. состоящей из отдельных пятен. Каждое пятно удовлетворяет не одному (3), а сразу трем условиям (4), как это было сказано в предыдущем параграфе.

Рентгенограмма вращения показана на рис. 146.

По ней, пользуясь формулой (2), легко определить периоды идентичности кристалла, т. е. *параметры* его решетки.

Для определения типа решетки необходимо знание параметров a , b и c . Затем получают рентгенограммы вращения вдоль плоских диагона-

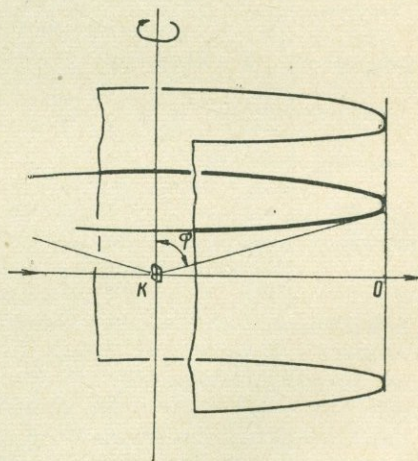


Рис. 145. Определение периода идентичности кристалла по рентгенограмме вращения

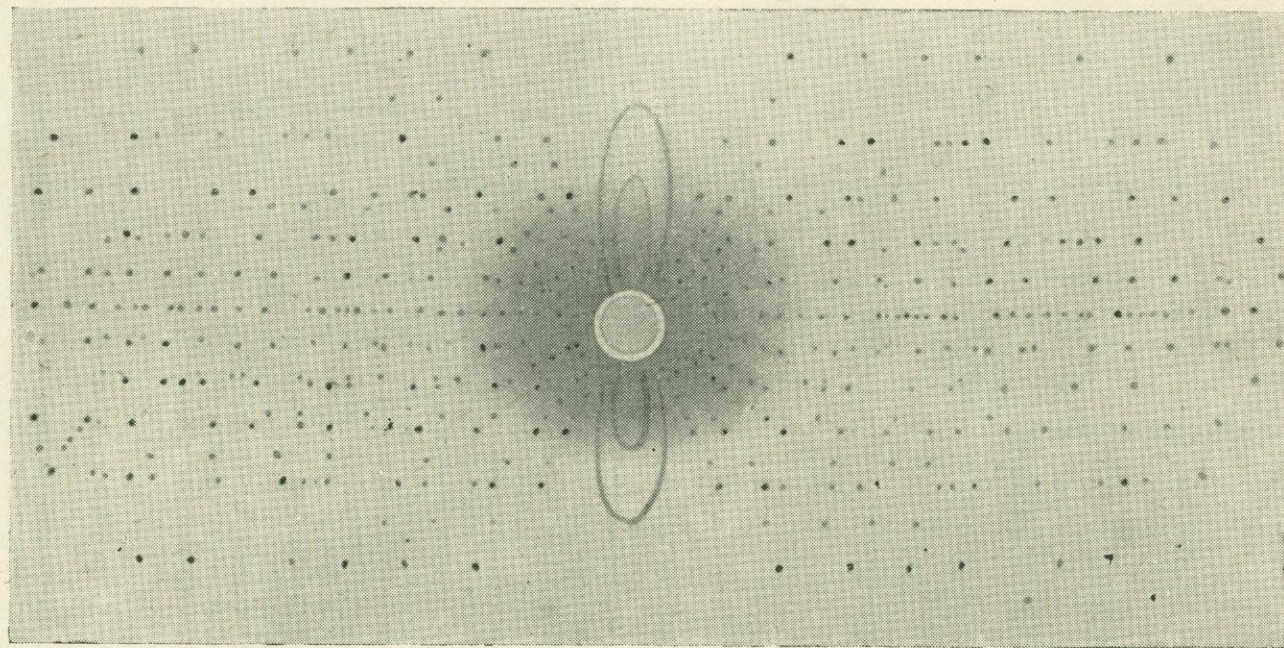


Рис. 146. Рентгенограмма вращения

лей граней и по пространственной диагонали. В случае центрировки решетки по некоторым из этих направлений параметр окажется вдвое меньшим, чем вычисленный из значений a , b и c в предположении примитивной ячейки.

Для определения параметров решетки нет необходимости осуществлять полное вращение кристалла на 360° . Для получения слоевых линий достаточно кристалл колебать на $15\text{--}20^\circ$. Это значительно сократит экспозицию и ускорит работу. Такой метод съемки называется *методом колебаний*, или *качаний*.

Тип решетки можно определить и по одной или двум рентгенограммам вращения, если последние проиндцировать. Под индцированием понимается определение символов отражающих граней (точнее, систем плоских сеток, параллельных действительным или возможным граням кристалла) и порядка отражения [т. е. n в формуле (2)].

На системе индцирования останавливаться не будем. Скажем только, что при вращении кристалла вокруг осей a , b или c соответственно первый, второй или третий индексы символа на нулевой слоевой линии равны 0, на первой — 1 и т. д. При индцировании обязательно будут рефлексы с символом, имеющим общий делитель, например 220. Такой символ обозначает второй порядок отражения от системы плоских сеток (110).

В отличие от символов граней, которые ставятся в круглых скобках, символы дифракционных максимумов пишутся без скобок.

Можно показать, что в примитивной решетке встречаются любые символы hkl . В объемноцентрированной только такие, в которых $h + k + l = 2n$ (четному числу). В гранецентрированной присутствуют отражения с $h + k = 2n$, $k + l = 2n$ и $h + l = 2n$ или, иначе говоря, отражения со всеми четными или всеми нечетными индексами (ноль считается четным числом).

Когда эти суммы равны нечетному числу, то элементарные дифрагированные лучи гасят друг друга, и суммарный дифракционный эффект становится в этом случае равным нулю.

Понять эту закономерность можно на простом примере (рис. 147). Системой «черных» шаров показана примитивная ячейка bc . В верхней части рисунка дана схема отражения. Разность хода $AB + BC = n\lambda$. Если решетку центрировать «белыми» шарами, то разность хода $A'B' + B'C'$ будет в два раза меньше, чем $AB + BC$, поэтому первое отражение при угле θ (и любое нечетное) будет погашено, так как разность хода будет при этом равна половине длины волны. Четные отражения сохраняются. Центрирование ячейки «белыми» узлами приводит к появлению посередине между отражающими плоскостями из «черных» шаров новой системы отражающих плоскостей из «белых» шаров.

Другим очень распространенным методом является *метод порошка* (метод Дебая-Шеррера). Образец в этом случае готовится в виде

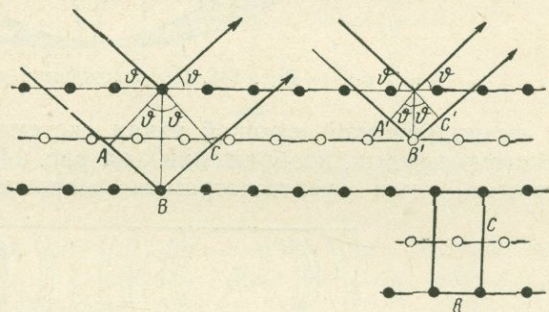


Рис.-147. Центрирование ячейки «белыми» шарами вызывает погашение нечетных порядков отражения

тоненького цилиндрика из спрессованного порошка и облучается монохроматическим рентгеновским пучком лучей. Рентгенограмма получается в этом случае потому, что среди массы кристаллических зерен, беспорядочно расположенных в цилиндрическом образце, всегда найдется какое-то количество зерен под таким углом, который удовлетворяет одновременно трем условиям (4). Ясно, что слоевых линий при этом уже не получится, а получатся сплошные конуса с углом в 40° , осью которых будет рентгеновский пучок (рис. 148). В пересечении

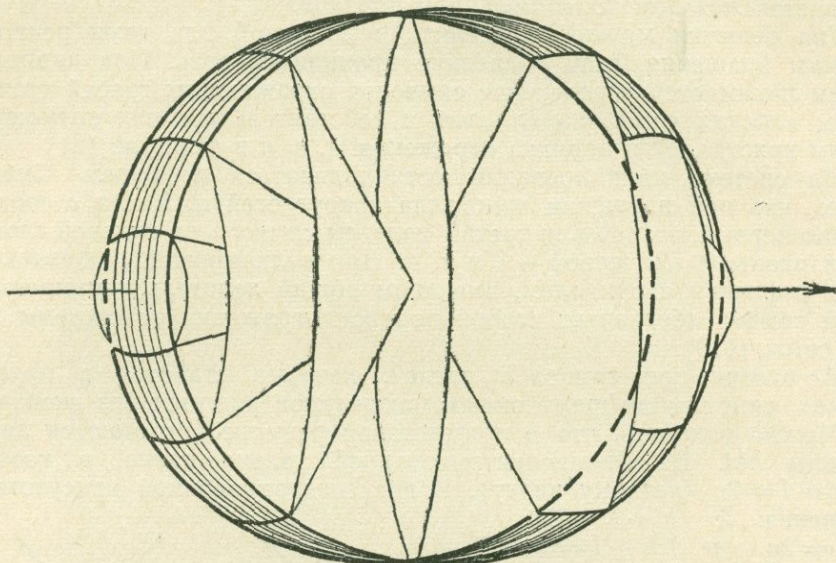


Рис. 148. Происхождение дебаграммы

с цилиндрической пленкой такая система коаксиальных конусов дает систему кривых, изображенных на рис. 149. Это так называемая дебаграмма, или рентгенограмма порошка. Проиндицировав такую

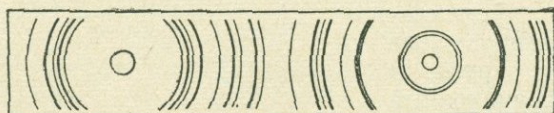


Рис. 149. Схема дебаграммы Al

рентгенограмму, также можно определить размер и тип решетки Браве. Этот метод удобен тем, что не требует образца в виде монокристалла, но он имеет и существенные недостатки, так как такую рентгенограмму гораздо труднее проиндицировать. Это удастся довольно легко для высокосимметричных кристаллов (кубических), труднее — для кристаллов средних сингоний и не всегда возможно для низкосимметричных кристаллов.

§ 4. Методика определения пространственных групп симметрии

Если рассматривать пространственные группы одного вида симметрии (см. табл. 7 и рисунки 105—135), то легко обнаружить, что они отличаются друг от друга наличием тех или иных плоскостей скользящего отражения и винтовых осей.

Эти элементы симметрии дают на рентгенограммах характерные погасания. Под этим термином подразумеваются отсутствующие на рентгенограммах пятна определенного символа. С системой «погашенных» отражений мы встречались уже при определении типа решетки. Как было сказано в предыдущем параграфе, в примитивной решетке возможны любые отражения hkl , а в объемноцентрированной только такие, которые удовлетворяют условию $h + k + l = 2n$. В этой решетке пятно с символом 100 будет отсутствовать, но может присутствовать пятно с символом 200. От сеток, параллельных граням (110), на рентгенограммах могут присутствовать пятна как первого порядка 110, так и второго и более высоких: 220, 330 и т. д.

Винтовые оси создают закономерные погасания среди отражений от систем плоских сеток, перпендикулярных к ним. Так, двойная винтовая ось, параллельная оси Z кристалла, даст погасание тех отражений $00l$, при которых l будет нечетным числом; четверная винтовая ось даст погасания в направлении $00l$ всех отражений, за исключением тех, у которых l кратно четырем. Это объясняется тем, что винтовые оси создают дополнительные, «вставленные» в ячейку плоскости, отражающие рентгеновские лучи. На рис. 150 эти дополнительные плоскости,

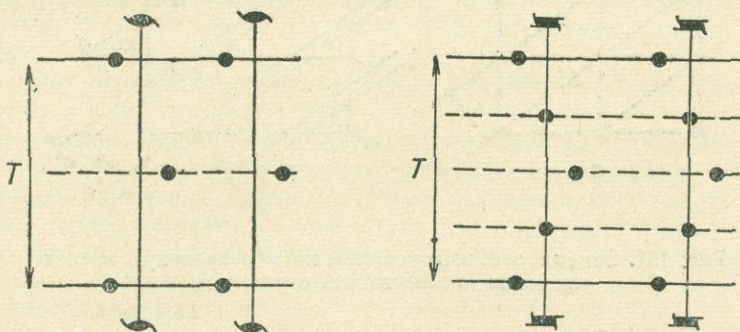


Рис. 150. Действие винтовых осей вызывает закономерное погасание отражений

перпендикулярные к винтовым осям, показаны пунктиром. По этой же причине плоскости скользящего отражения также создают закономерные погасания в системе плоских сеток с символами $(hk0)$, $(h0l)$ или $(0kl)$. В настоящее время имеются хорошо разработанные схемы, позволяющие по наличию на рентгенограммах характерных погасаний определить пространственную группу симметрии.

Из последних примеров видим, что для определения пространственных групп симметрии наибольшее значение имеют отражения от серий плоских сеток, параллельных координатным плоскостям. На рентгенограмме вращения (рис. 146) такой плоскости отвечает нулевая (экваториальная) слоевая линия. По этой причине в рентгеноструктурном анализе часто производится съемка только таких нулевых (для каждой из координатных осей) слоевых линий. Есть способ съемки, при котором все слоевые линии, за исключением одной, могут быть отгорожены ширмой и пятна от них на фотопленку не попадают. Камера устроена таким образом, что нулевая слоевая линия рентгенограммы вращения разворачивается на всю плоскость пленки. Для этой цели в камере не только вращается кристалл, но движется или вращается пленка. Это так называемые *методы развертки слоевых линий*. Камеры

называются рентгенгонометрами. При такой съемке весьма облегчается процесс индирования рентгенограмм. Этот метод съемки является поэтому наиболее распространенным при исследовании атомных структур сложных веществ, обычно дающих низкосимметричные кристаллы.

§ 5. Определение положения атомов в кристаллической решетке

После определения параметров решетки, ее типа и пространственной группы кристалла можно приступить к определению положения атомов.

Для этой цели необходимо прежде всего рассмотреть вопрос, как будут отражаться рентгеновские лучи от плоскостей кристаллической решетки, если в последней имеется несколько типов атомов и, следовательно, они не располагаются в узлах решетки.

На рис. 151, *a* изображена решетка (4 ячейки), на рис. 151, *б* те же ячейки решетки заполнены молекулами вещества состава *AB* («черные»

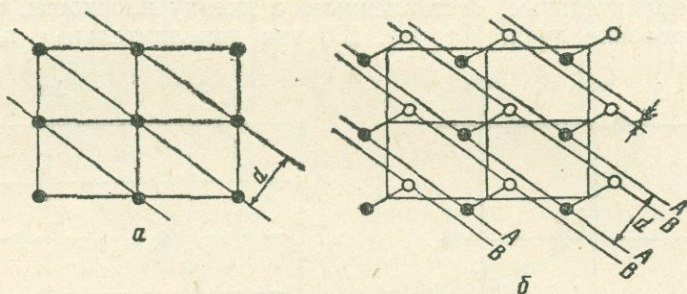


Рис. 151. Замена атомной решетки на молекулярную влияет лишь на интенсивность отражений

и «белые» шары). Рассмотрим какое-либо отражение от диагональной серии плоскостей с межплоскостным расстоянием d , следы которых перпендикулярны плоскости чертежа.

Допустим, что на решетку (*a*) падают лучи под таким углом θ , что происходит отражение от серии плоскостей с межплоскостным расстоянием d . В сложной структуре (*б*) под таким же углом θ также будет происходить отражение, так как этот угол зависит только от величины межплоскостного расстояния d (одинакового для случаев *a* и *б*). Разница будет заключаться в следующем. Для всех плоскостей одной системы (например, *A*) отраженные лучи будут находиться в одинаковой фазе друг с другом. То же, конечно, будет и в отношении системы *B* плоскостей. Однако отражения от системы *A* и системы *B* в общем случае не будут находиться в одинаковой фазе, так что общая амплитуда волн, отраженных от обеих систем плоскостей, будет меньше, чем в том случае, если бы атомы *A* и *B* располагались в одних и тех же плоскостях в испытуемом направлении, т. е. если бы величина x была равна 0. Если величина x будет равна $1/2d$, то отражения четного порядка от плоскостей *A* и *B* будут иметь одинаковую фазу, а отражения нечетного порядка будут иметь противоположные фазы и поэтому будут погашены, т. е. пятна на рентгенограмме будут отсутствовать, если *A* и *B* — атомы одного и того же элемента. Если атомы *A* и *B* принадлежат разным элементам, то такие отражения будут максимально ослабленными, но не равными нулю. Это обстоятельство связано с тем, что

интенсивность отраженных от атомов лучей зависит от числа электронов атома, равного атомному номеру элемента.

Это так называемый *атомный фактор* f , который всегда необходимо учитывать при проведении рентгеноструктурного анализа. $f_A \neq f_B$, если A и B — разные химические элементы. Величина f характеризует рассеивающую способность атома и зависит от числа и распределения в нем электронов.

В общем случае $x \neq \frac{1}{2}d$ разность фаз между лучами, отраженными от плоскостей A и B , для отражения первого порядка будет $2\pi \frac{x}{d}$ для n -го отражения $2\pi \frac{nx}{d}$. Из рассмотренного примера видно, что *число и расположение пятен на рентгенограмме зависит от размеров ячейки, типа решетки и пространственной группы. Интенсивность пятен зависит от количества, типа и взаимного расположения атомов в решетке.*

В разобранным примере предполагалось, что для атомных плоскостей всех типов отраженные волны имеют одинаковые начальные фазы. В действительности же, в общем случае, имеет место сдвиг начальных фаз для разных атомных плоскостей, зависящий от координат этих атомов или соответственно от места выбора начала координат в элементарной ячейке.

Поэтому и начальная фаза результирующего луча остается нам неизвестной.

В центросимметричном кристалле, если начало координат расположить в центрах симметрии, происходит такая компенсация сдвигов фаз, при которой начальные фазы принимают значения 0 или π . Поэтому проблема неопределенности начальных фаз переходит в проблему определения знаков результирующих (суммарных для всех сортов атомов) структурных амплитуд, что значительно упрощает весь ход рентгеноструктурного анализа.

Существует хорошо разработанная система подсчета интенсивностей отраженных рентгеновских лучей, если известно положение атомов в решетке. Поэтому, если мы на основании каких-либо соображений можем сделать предположение о размещении атомов в ячейке, то правильность такого предположения можно проверить. Для этого рассчитывают интенсивность всех рефлексов, исходя из сделанного предположения о размещении атомов, и сравнивают с экспериментально измеренными интенсивностями пятен на рентгенограмме. Если совпадение есть, то выдвинутый нами в качестве предположения вариант расположения атомов в ячейке правилен, если совпадения нет — выдвинутый вариант неправилен. Следует сделать другое предположение о расположении атомов в ячейке и опять подвергнуть его проверке расчетом. При выдвигании варианта надо учитывать федоровскую группу симметрии и возможные для нее правильные системы точек. Такой метод расшифровки структур кристаллов получил название метода «проб и ошибок». Он был долгое время единственным методом рентгеноструктурного анализа.

§ 6. Гармонический метод рентгеноструктурного анализа

Если амплитуды волн в каком-либо направлении hkl и относительные фазы для каждого рода атомов известны, как например в случае, когда известны координаты атомов в ячейке, то можно вычислить

и результирующую структурную амплитуду F_{hkl} по формуле сложения простых гармонических колебаний, имеющих одинаковую частоту:

$$F^2 = (f_A \cos \Phi_A + f_B \cos \Phi_B + \dots)^2 + (f_A \sin \Phi_A + f_B \sin \Phi_B + \dots)^2, \quad (5)$$

где Φ_A — фаза для атомов A , Φ_B — фаза для атомов B .

Если кристалл имеет центр инверсии и начало координат выбрано в нем, то формула (5) значительно упрощается, так как в этом случае синусная часть ее пропадает:

$$F = 2f_A \cos \Phi_A + 2f_B \cos \Phi_B + \dots$$

Как было сказано в предыдущем параграфе, сопоставляя вычисленные значения структурных амплитуд с экспериментальными (с интенсивностями I пятен рентгенограммы, $F \sim \sqrt{I}$), можно проверить правильность выдвинутого варианта структуры. Возможны и другие расчеты, в частности появляется возможность вычислить распределение электронной плотности в кристалле.

Как впервые доказал В. Л. Брегг, поскольку электронная плотность в кристалле является периодической и непрерывной функцией, то она может быть разложена в ряд Фурье. Теоретический расчет показал, что коэффициентами в этом ряду являются структурные амплитуды.

Следовательно, если структурные амплитуды известны, то можно подсчитать электронную плотность в каждой точке элементарной ячейки. Максимумы (сгустки) плотности укажут на местонахождение атомов.

При подсчете электронной плотности нет необходимости считать ряд для очень большого числа точек в ячейке. Практика показывает, что для подсчета распределения электронной плотности в кристалле обычно достаточно каждую координатную ось элементарной ячейки разделить на 48 (или 60) частей. Тогда весь объем ячейки окажется разбитым на 48^3 параллелепипедов. Вычислив электронную плотность для каждого из них, находим места сгустков электронов, определяющих положения атомов.

Обычно для сокращения работы вычисляют электронную плотность не по всей ячейке, а только в проекциях на две координатные плоскости. Из соответствующих двух проекций можно получить 3 координаты для каждого атома, т. е. однозначно определить его положение в пространстве.

Выражение для проекции электронной плотности на плоскость X у элементарной ячейки центросимметричного кристалла имеет вид:

$$\rho(xy) = \frac{1}{S} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \pm (F_{hko}) \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right), \quad (6)$$

где S — площадь проекции ячейки; x и y — доли ячейки.

Положительный знак структурной амплитуды означает, что начальная фаза отраженного луча равна нулю, т. е. совпадает с фазой луча, исходящего из начала координат элементарной ячейки (узла решетки). Отрицательный знак структурной амплитуды означает противоположность фазы луча, отраженного кристаллом, и луча, исходящего из начала координат.

На полученной проекции центры клеток, имеющих равные значения ρ , соединяются линиями так, как это делается на топографических картах, где линии соединяют равные высоты. Высокие максимумы электронной плотности, аналогичные горным вершинам на топографической карте, соответствуют центрам атомов (рис. 152).

К сожалению, метод анализа Фурье пока не является прямым, так как из эксперимента (из рентгенограмм) можно получить лишь абсолютные значения структурных амплитуд $|F_{hko}|$, а начальные фазы

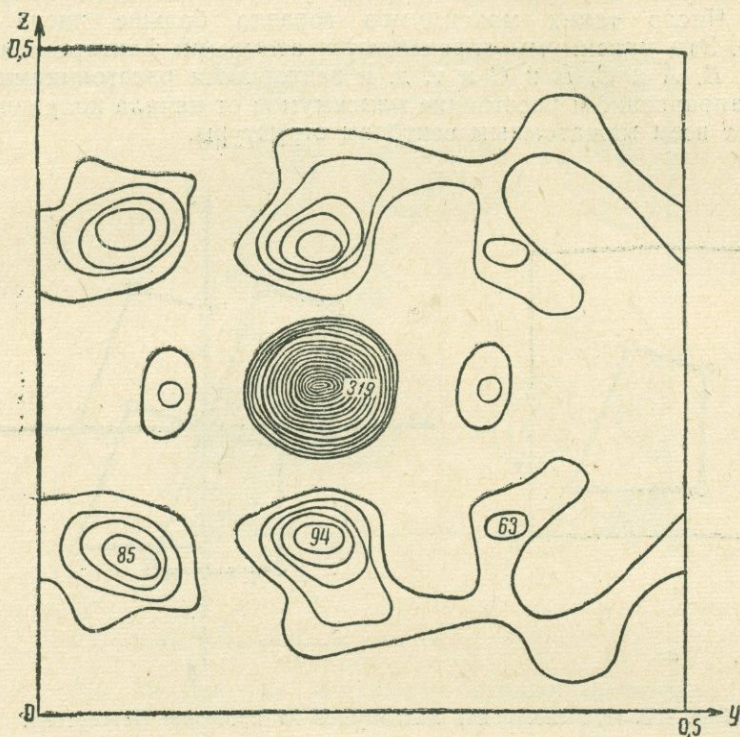


Рис. 152. Проекция электронной плотности $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ -цис на плоскость yz

(знаки) заранее неизвестны. По этой причине нельзя найти координаты атомов, подставляя в ряды Фурье значения $|F_{hko}|$, полученные из измеренных интенсивностей. А знаки можно найти только тогда, когда заранее известно положение атомов. Таким образом мы можем решить только обратную задачу и, следовательно, использовать F -ряды лишь для проверки и дальнейшего уточнения выдвинутого варианта (см. ниже). В этом случае метод Фурье почти не имел бы преимуществ по сравнению с методом «проб и ошибок». В настоящее время имеется ряд работ, посвященных проблеме определения знаков структурных амплитуд. Окончательное решение этой проблемы сделает метод построения рядов электронной плотности прямым методом рентгеноструктурного анализа.

В настоящее время получил большое распространение метод построения F^2 -рядов, предложенный Паттерсоном. Формула F^2 -ряда

для проекции на плоскость xy имеет вид:

$$P(xy) = \frac{1}{S} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F_{hko}^2 \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right).$$

В этом случае нет необходимости знать во что бы то ни было кроме того, что дает эксперимент. Недостаток метода Паттерсона заключается в том, что максимумы на проекции F^2 -ряда уже не отвечают положениям атомов. Число таких максимумов гораздо больше числа атомов в ячейке. Эти максимумы определяются атомными факторами пар атомов A и B , A и C , B и C и т. д. и векторными расстояниями между ними. Направление и расстояние максимумов от начала координат соответствуют всем межатомным векторам структуры.

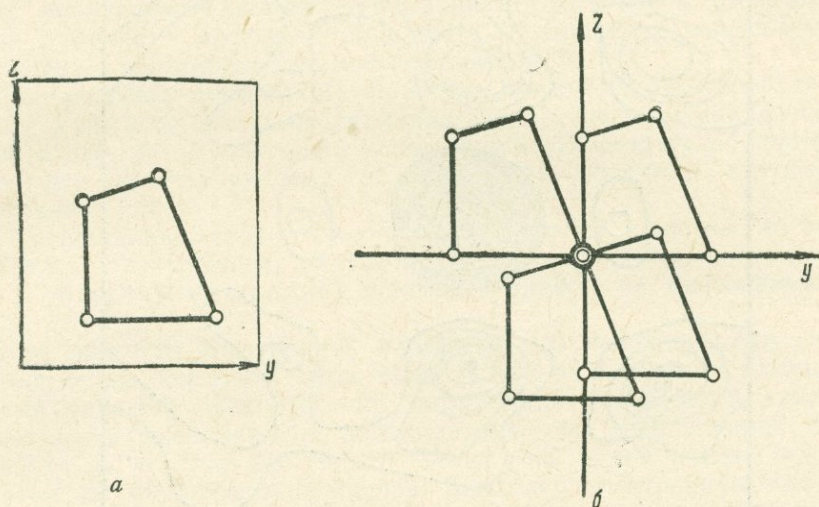


Рис. 153. Происхождение максимумов на проекции Паттерсона:
а — проекция структуры; б — проекция Паттерсона

На рис. 153, а изображена проекция элементарной ячейки некоторой гипотетической структуры, содержащей 4 атома. На рис. 153, б показано расположение максимумов в проекции Паттерсона, соответствующей этой структуре. Как видно, количество максимумов значительно возросло [вместо N стало $N(N-1)$]. Обратный переход от (б) к (а) является довольно сложной задачей. Поэтому расшифровка проекций рядов Паттерсона представляет часто весьма большие трудности.

В ряде случаев, однако, применение этого метода дает блестящие результаты. Так, если в химической формуле исследуемого вещества один атом — тяжелый, а остальные — легкие, как это имеет место в большинстве комплексных соединений, например $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, то задача определения структур решается однозначно, так как высота максимумов на паттерсоновской проекции пропорциональна произведению атомных номеров. Среди многих максимумов, отвечающих межатомным векторам, соединяющим тяжелый атом с легкими, можно без труда найти больший максимум, отвечающий межатомному расстоянию

между тяжелыми атомами (во взятом примере это будет вектор $Pt - Pt$ (рис. 154).

Зная положение в ячейке тяжелого атома, определяем знаки структурных амплитуд ряда Фурье, сделав предположение, что они обусловлены именно тяжелым атомом. Построением проекции ряда Фурье могут быть найдены максимумы для следующего по атомному номеру элемента. В нашем примере это будет Cl. После этого по приближительным координатам атома Cl вносятся поправки в знаках для некоторого количества структурных амплитуд, неправильно рассчитанных

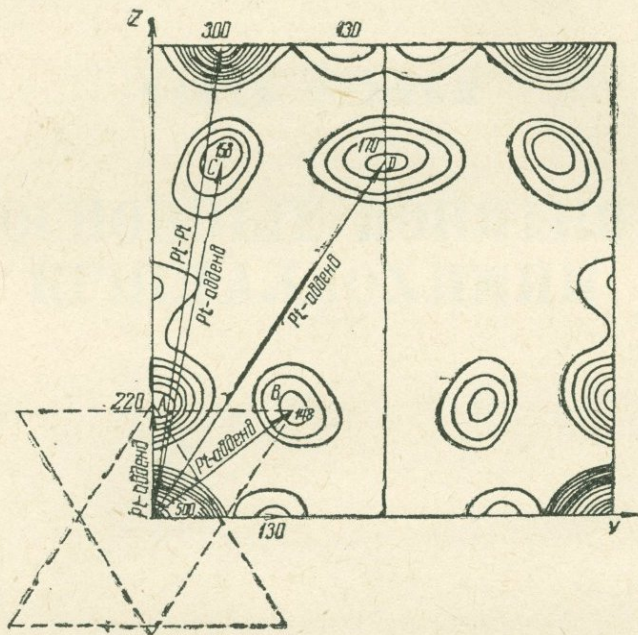


Рис. 154. Проекция межатомной функции (функции Паттерсона) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ -цис на плоскость yz

при учете положения только одного (тяжелого) атома. Затем можно построить вторую, более точную проекцию электронной плотности. В зависимости от сложности структуры этот прием может повторяться большее или меньшее число раз (обычно не более 3—4 раз). В этом заключается существо метода *последовательных приближений*, в настоящее время являющегося основным методом рентгеноструктурного анализа.

Все эти расчеты чрезвычайно трудоемки. Для их ускорения в последние годы стали широко применяться быстродействующие электронные и другие математические машины. В результате значительного усовершенствования методики рентгеноструктурного анализа и вычислительной техники в последние годы расшифрованы структуры многих достаточно сложных химических соединений. Результаты этих исследований являются фактическим материалом современной кристаллохимии.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ
КРИСТАЛЛОХИМИИ**

Глава IX

РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРВЫХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Три простейшие кристаллические структуры чистых металлов

Одной из первых структур, определенных методом рентгеновского анализа, была структура меди. Проведенное исследование показало, что в структуре меди решетка Бравэ является гранецентрированной кубической. Длина ребра куба $a = 3,61 \text{ \AA}$. На одну элементарную ячейку приходится четыре атома.

Поскольку число узлов в кубической гранецентрированной ячейке тоже равно четырем, то единственным возможным расположением атомов меди в кристаллической структуре будет располо-

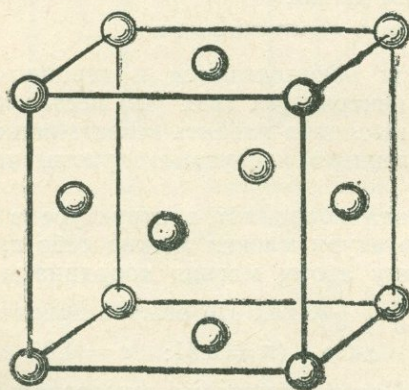


Рис. 155. Структура меди

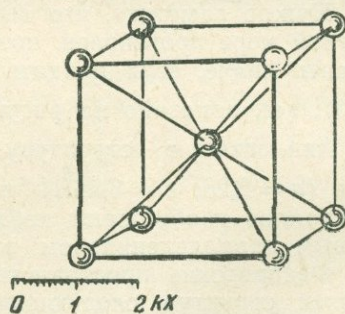


Рис. 156. Структура α -Fe

жение их по узлам решетки (рис. 155). Аналогичную структуру имеют многие другие металлы, например Au ($a = 4,07$), Ag ($a = 4,08$), Al ($a = 4,04$), Pt ($a = 3,92 \text{ \AA}$) и т. д.

Структура α -Fe показана на рис. 156. Элементарная ячейка этой структуры — объемноцентрированный куб, сторона которого

равна $2,86 \text{ \AA}$. На одну ячейку приходится два атома (кратко это записывается $n=2$). Поскольку каждая ячейка содержит два узла, то, как и в структуре меди, единственным возможным расположением атомов в структуре является расположение их по узлам решетки. Аналогичную структуру имеют и другие металлы, например Na ($a=4,28$), K ($a=5,33$), Ba ($a=5,01$), β -Ti ($a=3,32 \text{ \AA}$) и т. д.

Третьей важнейшей структурой будет структура Mg (рис. 157). Ячейка магния гексагональная; $a=3,20 \text{ \AA}$, $c=5,20 \text{ \AA}$. На каждую

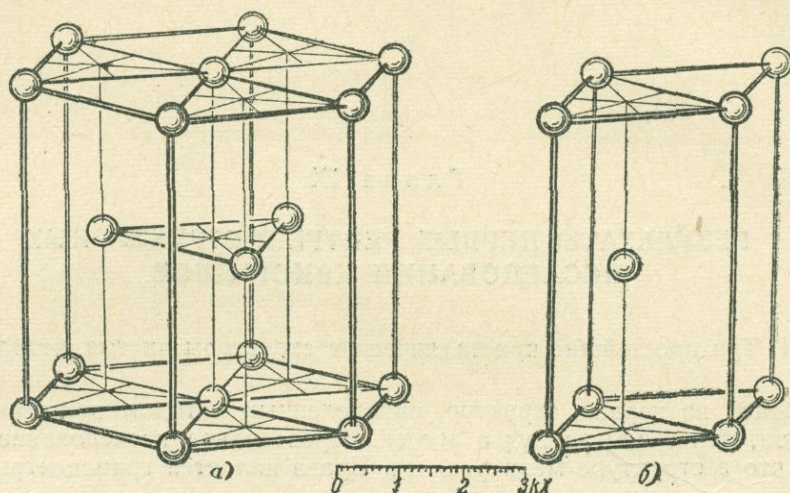


Рис. 157. Структура магния:

a — полная гексагональная ячейка; b — примитивная ячейка

ячейку приходится шесть атомов: три располагаются в вершинах и в центре базисных граней и три — в центрах тех трех (из шести) тригональных призм, на которые можно мысленно разбить гексагональную ячейку (рис. 157, a). При этом «заселенные» и «пустые» призмы чередуются между собой.

Нужно заметить, что выбор начала координат в структуре в известной мере произволен, поэтому структуру магния можно себе представить иначе, если придать исходному атому магния координаты не (000) , как показано на рисунке, а $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4})$, как это обычно принято.

Аналогичную структуру имеют α -Co ($a=2,51$; $c=4,07 \text{ \AA}$), α -Be ($a=2,28$; $c=3,58 \text{ \AA}$) и т. д. Часто структуры гексагональных кристаллов изображают не полной гексагональной ячейкой, а примитивным параллелепипедом, составляющим одну треть ее (рис. 157, b).

Федоровские пространственные группы симметрии трех вышеописанных структур следующие: для Cu — $Fm\bar{3}m$, для α -Fe — $Im\bar{3}m$ и для Mg — $P6/mmc$.

§ 2. Число атомов, приходящихся на одну ячейку структуры

Чтобы правильно понимать структуру кристаллов, необходимо научиться подсчитывать на пространственной модели или по рисунку число атомов каждого химического элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Так, например, на одну гранецентрированную кубическую ячейку меди (рис. 155) приходится четыре атома. Каждый атом, расположенный в вершине элементарного куба, принадлежит восьми ячейкам (рис. 158). Вершин у куба 8, следовательно, от атомов, расположенных в них, на долю той ячейки, которую мы избрали в качестве исходной, приходится $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ атом. Каждый атом, располагающийся в центре грани, принадлежит двум ячейкам. Следовательно, 6 атомов, расположенных в центрах граней, дадут на избранную ячейку $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ атома. Итак, всего на каждую ячейку структуры приходится 4 атома.

В структуре α -Fe одна ячейка содержит только два атома. Один получаем из восьми атомов, расположенных по вершинам ячейки, а второй, расположенный в центре ячейки, принадлежит ей целиком.

В структуре Mg на полную гексагональную ячейку прихо-

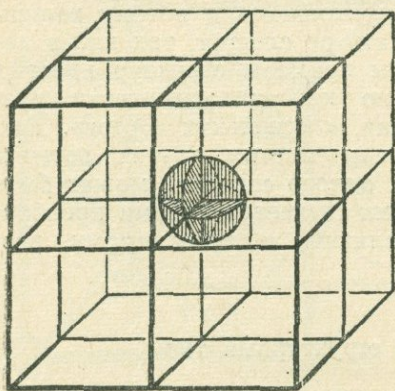


Рис. 158. Принадлежность каждого узла, находящегося в вершине кубической ячейки, восьми соседним ячейкам

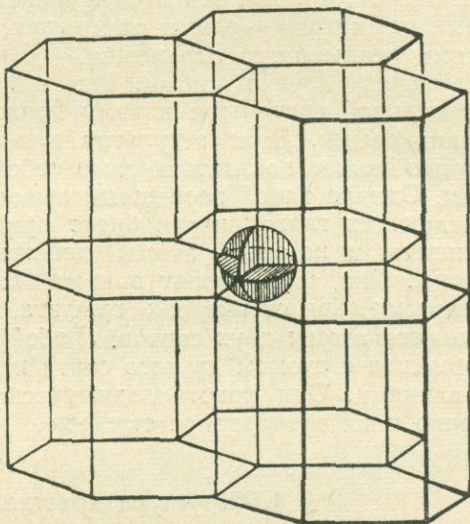


Рис. 159. Принадлежность каждого узла, находящегося в вершине гексагональной ячейки, шести соседним ячейкам

дится шесть атомов. Каждый из двенадцати атомов, расположенных в вершинах гексагональной призмы, принадлежит шести ячейкам (рис. 159). Они дают 2 атома на ячейку $(12 \cdot \frac{1}{6})$. Два атома, расположенных в центрах базисных граней, принадлежат одновременно двум ячейкам и дают в сумме еще один атом $(2 \cdot \frac{1}{2})$. Три внутренних атома целиком принадлежат одной ячейке. Всего, следовательно, на ячейку приходится шесть атомов $(2 + 1 + 3)$.

Если в качестве ячейки выбран примитивный параллелепипед, равный по объему $\frac{1}{3}$ гексагональной ячейки, то он содержит 2 атома. Это можно было бы подсчитать и непосредственно по рис. 157, б. Каждый из восьми атомов, располагающихся по вершинам примитивного параллелепипеда, принадлежит восьми таким ячейкам, все они дают в сумме один атом на ячейку. Второй атом целиком находится внутри параллелепипеда.

§ 3. Число правильных систем точек в структуре

Подсчитывая число атомов, приходящихся на одну ячейку, мы разбивали их на группы, расчеты для которых вели отдельно. Так, например, в структуре меди мы разбили 4 атома на две группы — 1 и 3; два атома железа тоже разбили на две группы — по одному в каждой; шесть атомов магния разбили на три группы — 2, 1 и 3. Не следует думать, что эти атомы в каком-то смысле отличаются друг от друга. Тожественность всех атомов в структурах Cu и $\alpha\text{-Fe}$ легко доказывается тем, что они располагаются по узлам соответствующих решеток и могут быть совмещены друг с другом в результате простых трансляций. В структуре магния они также тождественны, хотя и располагаются не только по вершинам примитивных параллелепипедов повторяемости. Все эти атомы связаны друг с другом другими элементами симметрии — осями симметрии, центрами симметрии или плоскостями скользящего отражения, — с помощью которых они могут быть совмещены друг с другом. Все они располагаются по точкам одной правильной системы и потому должны считаться кристаллохимически одинаковыми. Этот результат для начинающего изучать кристаллохимию может показаться само собой разумеющимся и потому излишним. Однако такой поспешный вывод делать не следует, так как в последующих главах книги будут приведены примеры структур простых веществ, в которых атомы действительно кристаллохимически различны. Они, как говорят в кристаллохимии, «нескольких сортов». Так, например, в структурах графита, $\beta\text{-Mn}$ и многих других веществ имеются атомы двух сортов. Любой атом одного сорта не может быть совмещен с атомом другого сорта никакими симметрическими преобразованиями. Они кристаллохимически различны, и, по-видимому, различно и их электронное строение.

§ 4. Структура кристалла и структурный тип

Под *структурой* кристалла мы понимаем конкретное пространственное расположение материальных частиц (атомов, ионов, молекул). На рис. 155, 156 и 157 показаны структуры Cu , $\alpha\text{-Fe}$ и Mg . На каждом рисунке указан масштаб, с помощью которого на пространственных моделях, изображенных на этих рисунках, можно определить расстояние между двумя любыми интересующими нас атомами. Так, для структуры меди кратчайшее расстояние между двумя атомами будет равно $2,55 \text{ \AA}$. Для структуры золота это расстояние будет равно $2,87 \text{ \AA}$. Изменив соответственно масштаб рис. 155, мы получили бы структуру золота. Если нас интересуют не абсолютные межатомные расстояния, а лишь относительное расположение атомов или атомных групп в кристаллах, то мы говорим о *структурном типе*. Рис. 155 мог бы изображать структурный тип меди, для этого пришлось бы только отбросить масштаб. В структурном типе меди кристаллизуются, кроме золота, серебро, γ -железо и многие другие.

Все эти структуры одинаковы с точностью до подобия. Однако это имеет место только для простейших структур кристаллов кубической сингонии. В структурных типах других сингоний сохранение подобия параллелепипедов повторяемости не обязательно, обязательным является сохранение симметрии. Так, например, к структурному типу

магния принадлежит как β -Са ($a=3,98$; $c=6,52\text{\AA}$, $c/a=1,65$), так и α -Ве ($a=2,28$; $c=3,58\text{\AA}$, $c/a=1,57$). Структурный тип именуют обычно по названию одного из веществ, кристаллизующихся в нем. В литературе термин «структура» часто используется как синоним термина «структурный тип».

В следующих параграфах дается описание важнейших структурных типов.

§ 5. Структуры алмаза и графита

Структура алмаза изображена на рис. 160. Ее можно описать следующим образом: элементарная кубическая ячейка мысленно разбивается на 8 малых кубов (октантов) тремя взаимно-перпендикулярными плоскостями, проходящими через центр ячейки параллельно ее граням. Во всей элементарной кубической ячейке алмаза располагаются восемь атомов. Половина из них (4 атома) занимает узлы гранецентрированной кубической решетки, а вторая половина (4 атома) располагается в центрах четырех октантов (из восьми). По каждому

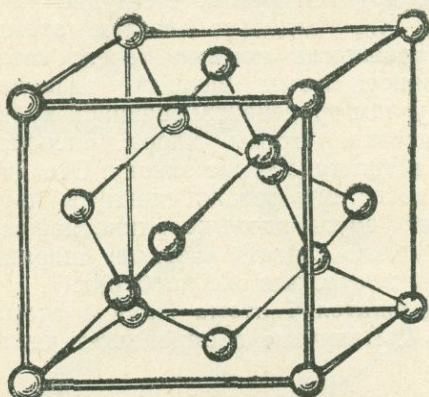


Рис. 160. Структурный тип алмаза

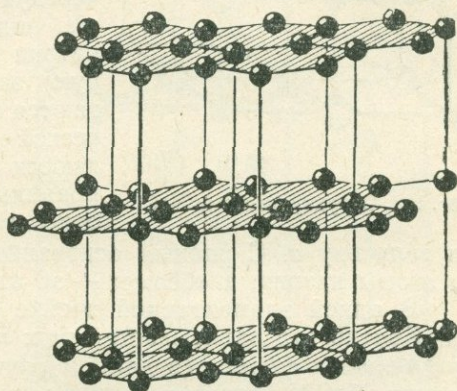


Рис. 161. Структурный тип графита

координатному направлению «заселенные» октанты равномерно чередуются в структуре с «незаселенными». Федоровская (пространственная) группа структуры алмаза — $Fd\bar{3}m$. Все атомы углерода располагаются по точкам одной правильной системы, следовательно, они кристаллохимически тождественны друг другу.

Необходимо отметить, что расстояние между атомами $C-C = 1,54\text{\AA}$ и их тетраэдрическое окружение является аналогичным для всех предельных алифатических и алициклических соединений.

Структура графита показана на рис. 161. Она состоит из отдельных слоев. Атомы углерода в слое расположены по вершинам правильных шестиугольников. Центры шестиугольников остаются пустыми. Взаимная ориентировка слоев такова, что три вершины шестиугольника одного слоя располагаются над центром шестиугольника следующего слоя. Таким образом, полная вертикальная трансляция равна удвоенному расстоянию между слоями. Федоровская группа симметрии графита — $P6/mmc$.

Структуры, подобные графиту, в которых расстояния между атомами в одном слое значительно меньше расстояния между слоями, называются *слоистыми структурами*.

У графита эти расстояния 1,42 и 3,39 Å. По аналогии со структурой алмаза структура графита является прототипом ароматических соединений.

§ 6. Простейшие структуры соединений типа AX

Большинство структурных типов простейших бинарных неорганических соединений с общей формулой AX было определено в первые годы применения рентгеноструктурного анализа, так как кристаллы этих соединений обычно имеют высокую симметрию — кубическую или гексагональную, что, как известно, значительно облегчает полное определение их структуры.

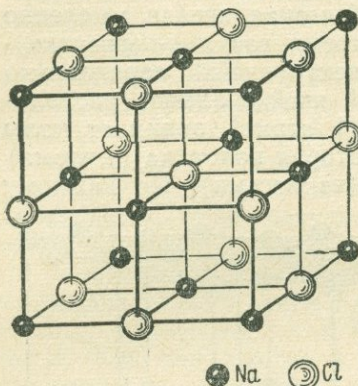


Рис. 162. Структурный тип NaCl

на величину a . С равным основанием можно считать «черные» шарики за атомы натрия, а «белые» — за атомы хлора, или же наоборот.

В одной элементарной ячейке содержатся 4 атома Na и 4 атома Cl. Кратко это записывается так: $n=4$. Величина n определяет число *формульных единиц* (в данном случае единиц NaCl) в ячейке. В литературе, однако, для выражения этой величины общепринят термин «молекула». В такой терминологии содержится принципиальная ошибка, которая вносит большую путаницу и мешает правильному представлению о строении кристаллических веществ. В кристаллах поваренной соли нет обособленных двухатомных групп NaCl, которые можно было бы назвать молекулами. Исследование показало отсутствие таких молекул у подавляющего большинства неорганических соединений.

В молекулярных структурах термины «формульная единица» и «молекула» совпадают. Так, например, в случае кристаллической структуры бензола $n=4$ означает, что в одной ячейке содержатся 4 молекулы C_6H_6 . Федоровская группа структурного типа NaCl — $Fm\bar{3}m$.

Структурный тип CsCl изображен на рис. 163. Он весьма похож на структурный тип α -Fe. В структуре α -Fe два одинаковых

деление их структуры. На рис. 162 изображена структура NaCl, строение которой становится легко понятным, если мысленно разбить элементарную кубическую ячейку на восемь малых кубов (октантов) и распределить атомы (ионы) натрия и хлора по вершинам всех малых кубов, строго чередуя их друг с другом. Нетрудно также видеть, что отдельно взятые атомы натрия (правильная система точек, которую занимают атомы натрия) располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки. Атомы хлора располагаются по точно такому же закону. Эти две правильные системы только сдвинуты друг относительно друга вдоль координатной оси

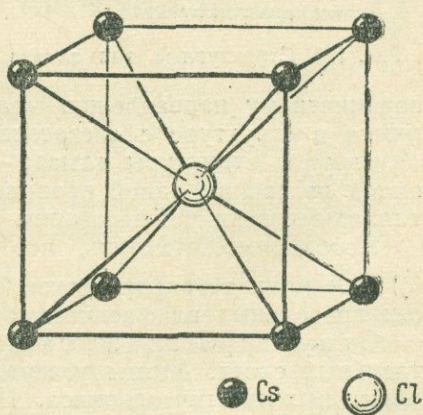


Рис. 163. Структурный тип CsCl

атома располагаются по вершинам кубической ячейки и в центре ее. В структуре CsCl эти места заняты разными атомами (ионами). Оба эти положения эквивалентны. С одинаковым основанием «белые» и «черные» шарики можно считать как атомами цезия, так и атомами хлора. Если совместить начало координат с центром тяжести атома цезия, то его координаты будут (000), а координаты атома хлора $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$. Ничего не изменится, если мы поместим начало координат в центре тяжести атома хлора. Тогда координаты атома цезия будут $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$.

Несмотря на большое внешнее сходство структурных типов α -Fe и CsCl, они существенно отличаются друг от друга. В структуре α -Fe имеется трансляция от вершины элементарного куба в центр его. В структуре же CsCl такой трансляции нет. По этой причине элементарная ячейка в первой структуре будет объемноцентрированной, а у второй — примитивной. Различны, конечно, и федоровские группы симметрии: $Im\bar{3}m$ у α -Fe и $Pm\bar{3}m$ у CsCl.

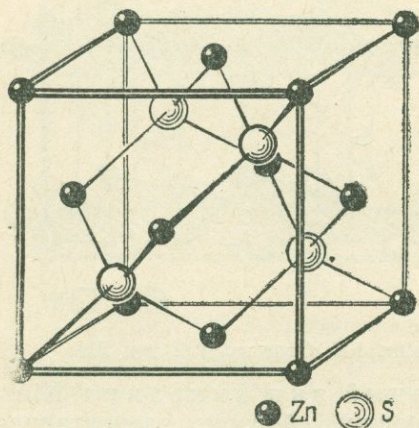


Рис. 164. Структурный тип сфалерита ZnS

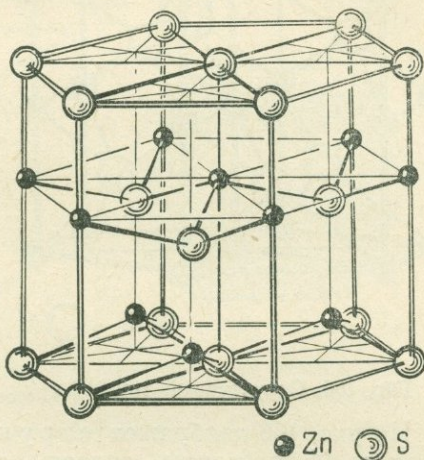


Рис. 165. Структурный тип вюртцита ZnS (или цинкита ZnO)

Химическое соединение состава ZnS в природе обычно встречается в двух модификациях: кубической (цинковая обманка, или сфалерит) и в гексагональной (вюртцит).

Структура цинковой обманки (рис. 164) очень сходна со структурой алмаза. Атомы одного элемента (безразлично, цинка или серы) занимают узлы гранецентрированной кубической ячейки, а атомы второго элемента — центры четырех (из восьми) малых кубов. Пустые октанты чередуются с заселенными во всех трех координатных направлениях. Оба положения так же эквивалентны друг другу, как эквивалентны положения, занимаемые атомами натрия и хлора в структуре NaCl или атомами цезия и хлора в структуре CsCl. Структура сфалерита и структура алмаза характеризуются одинаковой решеткой Браве — гранецентрированной кубической. Однако их пространственные группы симметрии различны: $Fd\bar{3}m$ у алмаза и $F\bar{4}3m$ у сфалерита.

На рис. 165 изображена структура вюртцита. Атомы одного элемента располагаются так же, как атомы магния в структуре метал-

лического магния, т. е. по вершинам гексагональной призмы, в центрах базисных граней и в центрах трех (из шести) тригональных призм, на которые мысленно можно разбить элементарную гексагональную ячейку. Атомы второго элемента располагаются в тех же трех, уже занятых атомами первого элемента, тригональных призмах и на всех вертикальных ребрах примитивных параллелепипедов. Они занимают такие положения в структуре, что оказываются на равных расстояниях от четырех ближайших атомов первого элемента. Все положения, занятые атомами каждого элемента, составляют одну правильную систему точек. Обе системы, занятые атомами цинка и серы, эквивалентны между собой так же, как и в случае поваренной соли, CsCl и др. Федоровская группа симметрии $R6mc$. Этот структурный тип иногда называется структурным типом цинкита ZnO .

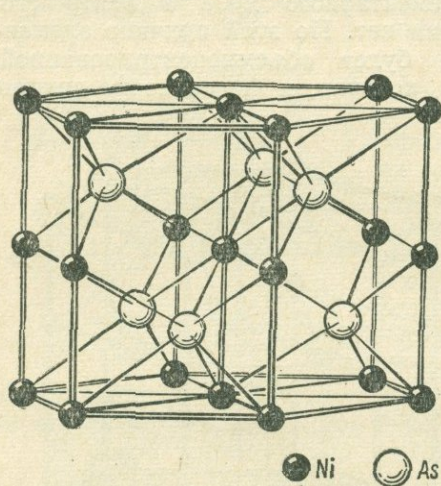


Рис. 166. Структурный тип NiAs

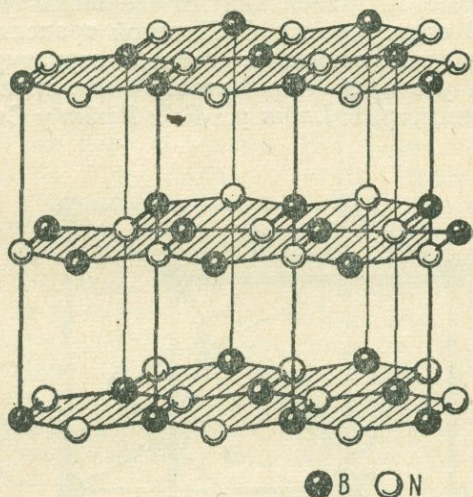


Рис. 167. Структурный тип BN

На рис. 166 изображен структурный тип никелина NiAs. Строение NiAs можно описать следующим образом: элементарная ячейка состоит из двух коротких гексагональных призм, составленных основаниями (такие ячейки часто называют «двухэтажными»); атомы никеля занимают все вершины и центры базисных граней каждой из этих коротких гексагональных призм. Всю ячейку, как обычно, мы мысленно разбиваем на шесть тригональных призм. Атомы мышьяка располагаются во всех шести призмах, по три в каждом этаже. Таким образом, в каждом этаже оказывается три призмы заселенных и три пустых. Под (и над) каждой заселенной призмой располагается пустая призма другого этажа, и наоборот — под (и над) каждой пустой призмой первого этажа располагается заселенная призма другого этажа. Правильные системы точек, занимаемые атомами никеля и мышьяка, не эквивалентны друг другу, поэтому белые шары на рисунке символизируют положения, занимаемые атомами мышьяка, а черные — атомами никеля. В этом существенное отличие структурного типа NiAs от предыдущих. Федоровская группа симметрии $R6/mmc$.

Последней структурой, рассматриваемой в этом параграфе, будет структура нитрида бора BN (рис. 167). Она весьма сходна со структурой графита. В ней имеются бесконечные плоские слои гек-

сагональных колец. В каждом кольце три вершины заняты атомами одного элемента, а три другие вершины — атомами другого элемента.

В отличие от структуры графита кольца из разных слоев расположены точно друг под другом, при этом по вертикали (вдоль оси третьего порядка) атомы бора и азота чередуются. Следовательно, период повторяемости вдоль оси c равен толщине двух слоев. Федоровская группа $R\bar{6}m2$.

§ 7. Координационное число и координационный многогранник

Координационным числом данного атома называется число ближайших соседних атомов. Если речь идет о координационном числе иона, то подразумевается число ближайших окружающих его ионов противоположного знака. Если эти ближайшие атомы или ионы соединить друг с другом прямыми линиями, то в общем случае получится многогранник, носящий название *координационного многогранника*. Атом или ион, для которого производится подсчет координационного числа, располагается в случае высокой симметрии структуры в центре координационного многогранника, по вершинам которого расположены координированные атомы или ионы.

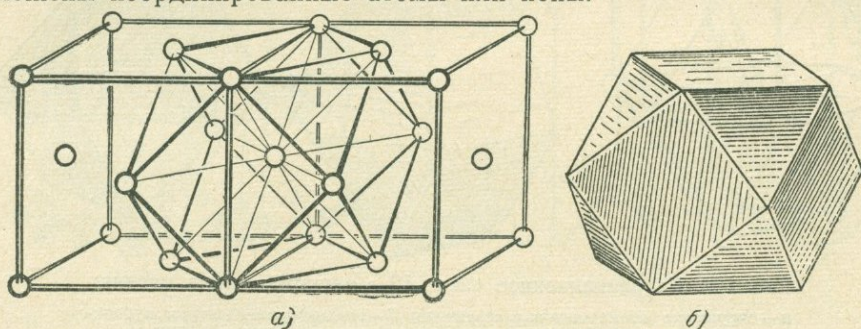


Рис. 168. Координационное число 12 в структуре типа меди:

a — окружение атома меди в структуре; b — координационный многогранник кубооктаэдр

Легко подсчитать на модели цинковой обманки (см. рис. 164), что число ближайших соседних атомов будет 4. Каждый атом цинка окружен четырьмя атомами серы и каждый атом серы — четырьмя атомами цинка. Структура алмаза также будет характеризоваться координационным числом 4. В обеих структурах ближайшие соседние атомы будут располагаться по вершинам *тетраэдра*, т. е. координационный многогранник для обоих типов будет тетраэдром.

В структуре NaCl (рис. 162) мы встречаемся с координационным числом 6. Каждый ион Na окружен шестью ионами хлора, расположенными по вершинам *октаэдра*. То же окружение характерно для ионов хлора относительно ионов натрия. Структура NiAs также характеризуется координационным числом 6. На кратчайшем расстоянии от каждого атома никеля находятся шесть атомов мышьяка, и наоборот. Координационные же многогранники у них различны: у атома никеля — октаэдр, у атома мышьяка — *тригональная призма*.

Структура CsCl характеризуется координационным числом 8. Ионы противоположного знака, окружающие данный ион, располагаются по вершинам *куба*. Тем же координационным числом и многогранником характеризуется структурный тип $\alpha\text{-Fe}$.

В структурном типе меди каждый атом имеет координационное число 12 (рис. 168, a), форма координационного многогранника —

кубооктаэдр (рис. 168, б). Координационным числом 12 характеризуются также структуры типа магния (рис. 157). Координационный многогранник этой структуры изображен на рис. 169. Кристаллографически он представляет собой комбинацию двух тригональных дипирамид и пинакоида с такими же углами между гранями, как в кубооктаэдре. Рядом с этим многогранником для сравнения изображен кубооктаэдр, поставленный на ось третьего порядка (в). Совершенно очевидно, что оба многогранника получаются один из другого поворотом одной половины фигуры (например, нижней относительно верхней) на угол в 60° . Многогранник (б) специального названия не имеет. Часто его по аналогии с кубооктаэдром называют *гексагональным кубооктаэдром*.

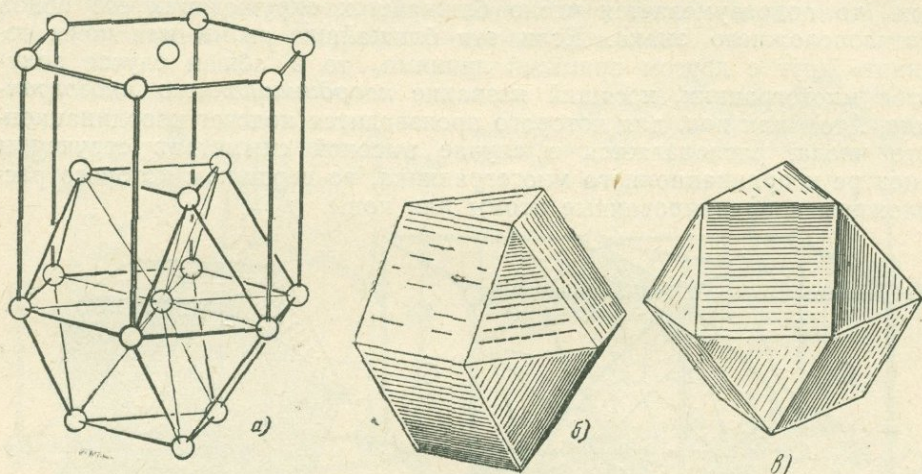


Рис. 169. Координационное число 12 в структуре типа магния:

а — окружение атома магния в структуре; б — гексагональный аналог кубооктаэдра; в — кубооктаэдр, поставленный на ось третьего порядка

Структуры графита и борнитрида могут служить примером структур с координационным числом 3. Каждый атом располагается в центре *равностороннего треугольника*.

Совершенно ясное в применении к кубическим структурам понятие координационного числа теряет свою простоту и наглядность, как только мы переходим к более сложным и менее симметричным структурам. Так, например, структурный тип Mg в идеальном случае, т. е. в предположении, что атомы имеют шаровую форму, имел бы отношение осей $c/a = 1,633$. Однако даже металлический магний имеет константы решетки $a = 3,202 \text{ \AA}$ и $c = 5,199$, откуда $c/a = 1,624$. Следовательно, шесть атомов из 12 находятся на кратчайшем расстоянии — 3,190, а шесть следующих — на расстоянии 3,202. Сходную с магнием структуру имеет кадмий. Однако отклонение от идеального отношения c/a в структуре Cd достигает уже значительной величины: $a = 2,973 \text{ \AA}$, $c = 5,607$ и $c/a = 1,886$. В такой структуре, строго говоря, считать координационное число равным 12 нельзя, так как расстояния разбиваются на две группы — 2,97 и 3,29. Обычно в этих случаях пишут, что координационное число равно $(6+6)$. Такой способ записи указывает, что шесть атомов находятся на кратчайшем расстоянии от атома, избранного за начало координат, а следующие шесть — на несколько большем.

Еще сложнее становится вопрос при определении координационных чисел в структурах графита и борнитрида. В первом приближении коор-

динационное число каждого атома в этих структурах равно 3. Это кратчайшее расстояние в структуре графита равно 1,42, в структуре BN — 1,45 Å. Но координационное число 3 не может образовать замкнутого координационного многогранника, поэтому ясно, что при «втором приближении» необходимо будет учесть также и атомы, находящиеся в смежных слоях. Оказывается, что в структуре графита атомы разобьются на «два сорта». Один сорт атома (I) будет иметь координационное число 5 ($3 + 2$) с расстоянием 1,42 и 3,39, а второй (II) — координационное число 15 ($3 + 12$). Однако и это не будет окончательным решением, так как атом, избранный за начало, имеет в своем же слое 9 атомов на расстояниях более коротких, чем расстояния до ближайших атомов из соседних слоев (3, 39); шесть на расстояниях 2,46 и три на расстоянии 2,84 Å (рис. 170).

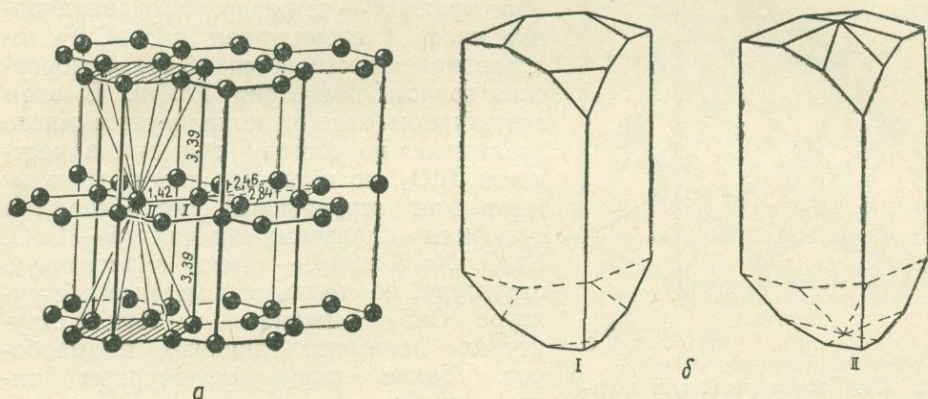


Рис. 170. К определению координационных чисел в структуре графита (а); б — два многогранника, соответствующие двум различным атомам углерода I и II в структуре графита

В структуре BN мы встречаемся со всеми теми же затруднениями и, кроме того, к ним присоединяются еще и другие. Ближайшими тремя атомами у бора будут атомы азота, и наоборот. Но на следующем по величине расстоянии находятся уже одноименные атомы. Возникает новый вопрос, учитывать эти отношения атомов или нет. Различные авторы решают этот вопрос по-разному. А. В. Шубников предложил находить координационное число следующим образом. Атом, избранный за начало координат, мысленно соединяют линиями со всеми остальными атомами в структуре и затем проводят плоскости, перпендикулярные к этим линиям. Если определяется координационное число в структуре простого вещества, то плоскости проводятся на середине расстояния между двумя атомами, в случае ионного соединения это расстояние делится пропорционально радиусам ионов, между которыми проведена линия. В результате пересечения плоскостей вокруг избранного атома образуется выпуклый многогранник, число граней которого и будет характеризовать координационное число его.

На рис. 170, б изображены две такие фигуры, соответствующие двум различным атомам углерода в структуре графита.

Чтобы довести высказанную идею до конца, следует указать, что, кроме числа, можно учитывать величины отдельных граней, выражая их, например, в процентах по отношению ко всей площади поверхности фигуры.

Все эти вопросы подняты для того, чтобы продемонстрировать трудности, возникающие при попытке уточнить понятие координационного числа. В большинстве случаев для наших целей достаточно первого приближения, которого и будем придерживаться в дальнейшем.

§ 8. Простейшие структуры типа AX_2 и A_2X

На рис. 171 изображен структурный тип флюорита CaF_2 . Атомы (ионы) кальция располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки, атомы (ионы) фтора — в центрах каждого октанта. Координационное число атомов кальция — 8, координационный многогранник — куб; координационное число атомов фтора — 4, координационный многогранник — тетраэдр. Координационные числа в структурном типе CaF_2 сокращенно записываются (8,4). Федоровская группа симметрии $Fm\bar{3}m$. В этом структурном типе кристаллизуется много различных по составу веществ, в частности ThO_2 , по которому иногда и называют этот структурный тип. Окислы и сульфиды щелочных металлов — Li_2O , Na_2O , Na_2S и др. — имеют аналогичную структуру, но места, занимаемые в структуре CaF_2 катионами, в этих структурах занимают анионы, и наоборот. Такие пары структурных типов часто называют *антиизоморфными*.

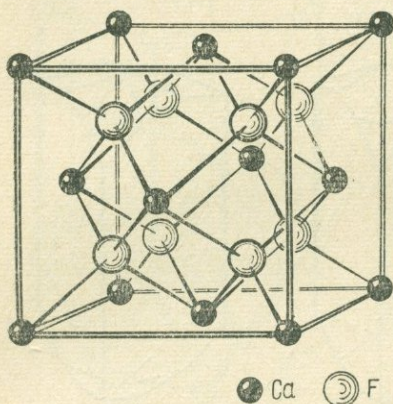


Рис. 171. Структурный тип флюорита CaF_2

На рис. 172 изображен структурный тип рутила — одной из модификаций TiO_2 . Атомы титана расположены по вершинам и в центре ячейки, атомы кислорода — по одной из диагоналей базисных граней ячейки и по перпендикулярной к ней диагонали в плоскости, параллельной базису и проходящей через центр ячейки. Координационное число (6,3). Координационные многогранники — октаэдр и треугольник. Федоровская группа симметрии $P4/mnm$.

Примером структурных типов с координационными числами (4,2) могут служить многочисленные кристаллические модификации SiO_2 . Опишем наиболее симметричную из них — тип кристобалита (рис. 173). Атомы кремния располагаются в кубической ячейке так же, как атомы углерода в структуре алмаза. В промежутке между каждой парой ближайших атомов кремния находится атом кислорода. Координационный многогранник у кремния — тетраэдр, у кислорода — *гантель*.

Далее рассмотрим структурный тип CO_2 (рис. 174). Кристаллическая двуокись углерода имеет кубическую решетку, атомы углерода в которой занимают узлы гранецентрированной ячейки. Атомы кисло-

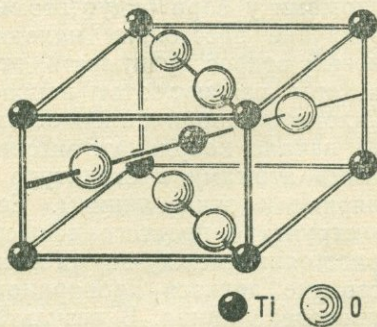


Рис. 172. Структурный тип рутила TiO_2

рода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода. Координационные числа (2, 1). Если разбить ячейку на 8 малых кубов и в каждом малом кубе выбрать по одной пространственной диагонали (по одной тройной оси) так, чтобы эти диагонали при продолжении до

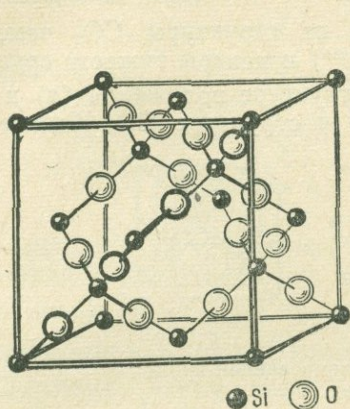


Рис. 173. Структурный тип кристобалита SiO_2

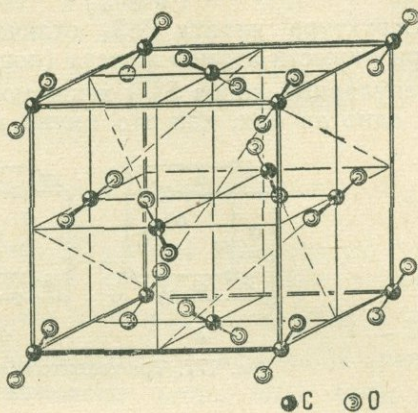


Рис. 174. Структурный тип двуоксида углерода CO_2

бесконечности не пересекали бы друг друга (см. рис. 175), то мы получим представление о направлении молекул $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ в кристалле. Этот тип (мотив) расположения материальных частиц удлиненной формы встречается во многих структурных типах. Кратко мы будем его

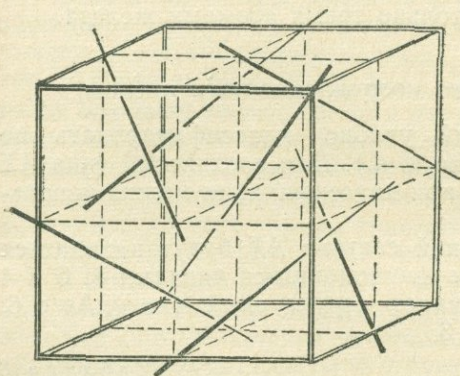


Рис. 175. Кубическая ячейка с четырьмя тройными не пересекающимися друг с другом осями симметрии третьего порядка

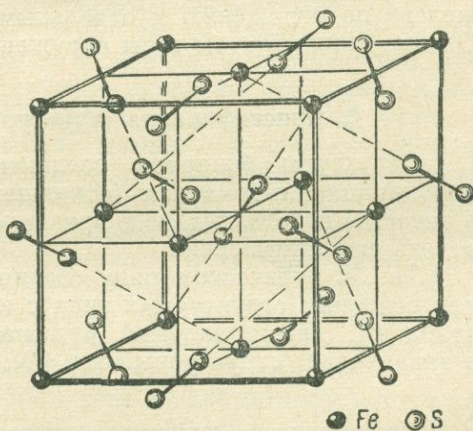


Рис. 176. Структурный тип пирита FeS_2

называть «расположением по четырем тройным непересекающимся осям».

Структуры, подобные CO_2 , в которых можно выделить отдельные молекулы, носят название *молекулярных структур*.

Геометрически весьма сходна со структурой CO_2 структура пирита FeS_2 (рис. 176). Как было сказано выше, ячейку гранецентрированной кубической решетки (равно как и соответствующую ей правильную систему точек) можно рассматривать в различных аспектах. На рис. 177 показана гранецентрированная ячейка в трех аспектах.

В случае (а) исходная точка правильной системы помещена в начало координат и имеет координаты (000); в случае (б) такого совпадения нет и координаты исходной точки $(\frac{1}{2}00)$; в случае (в) координаты исходной точки $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$.

Структура пирита FeS_2 отличается от структуры CO_2 тем, что центры тяжести атомов железа (ионов Fe^{2+}) и центры тяжести групп S_2 (молекулярных ионов S_2^{2-}) занимают в структуре положения (а) и (б), а не одно из них, как это имело место в структуре CO_2 . Симметрия

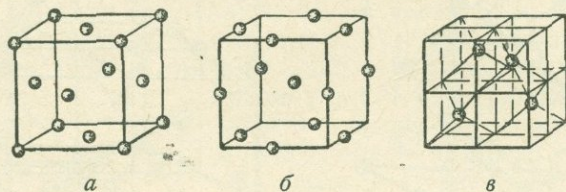


Рис. 177. Три аспекта гранецентрированной кубической ячейки

обеих структур остается, конечно, одинаковой (федоровская группа $Pa\bar{3}$), ибо прямая, соединяющая оба атома серы в каждой группе S_2^{2-} , совпадает с одной из тройных осей малых кубов. Все группы S_2^{2-} в структуре расположены по четырем тройным непересекающимся осям. Если группу S_2^{2-} считать за одну структурную единицу, то структура FeS_2 будет аналогична структуре NaCl . Координационное число атома железа по отношению к отдельным атомам серы также равно шести. Однако каждый атом серы окружен только тремя атомами железа.

§ 9. Классификация структур по координационным числам

Структуры бинарных соединений удобно классифицировать по координационным числам (сокращенно к. ч.). Для соединений типа AX в качестве дополнительного признака при классификации можно использовать еще симметрию.

Так, в кубическом ряду соединений состава AX будут находиться три основных структурных типа с координационными числами 8, 6 и 4 (табл. 8). Гексагональный ряд начинается структурный тип NiAs с 6, а заканчивает структурный тип BN с 3.

Таблица 8

Классификация структурных типов AX по координационным числам

Координационное число	8	6	4	3
Структурные типы кубического ряда	CsCl	NaCl	ZnS сфалерит	—
Структурные типы гексагонального ряда	—	NiAs	ZnO	BN

Структуры соединений AX_2 и более сложных бинарных соединений также удобно классифицируются по координационным числам (см. табл. 9).

Таблица 9

Классификация структурных типов AX_2 по координационным числам

Координационное число	(8,4)	(6,3)	(4,2)	(2,1)
Структурный тип	CaF_2	TiO_2 рутил	SiO_2 кristобалит	CO_2

§ 10. Структуры с параметрами и без параметров

Структурный тип рутила TiO_2 (рис. 172) имеет федоровскую группу симметрии $P4/mnm$ и $n=2$. Два атома титана в ячейке занимают места одной правильной системы точек с координатами $(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Четыре атома кислорода также расположены по точкам одной правильной системы. Точки этой системы имеют координаты $(x\bar{x}0; \bar{x}\bar{x}0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2})$. Величина x может изменяться, но симметрия структуры при этом сохраняется. Разные вещества, кристаллизующиеся в этом структурном типе, могут иметь различные значения выраженного в долях ячейки параметра x . Для точного знания расположения атомов требуется определение не только структурного типа и констант решетки, но еще и параметра (в нашем примере параметра x). Структуры такого типа называют *структурами с параметрами*.

Структура рутила является структурой с одним параметром. Более сложные структуры, характеризующиеся несколькими параметрами, называются *многопараметрическими*. В отличие от параметрических структур, структуры типа NaCl , NiAs , CsCl , ZnS и др. называются *структурами без параметров*. В этих структурах знания структурного типа и констант решетки достаточно для определения положения всех атомов в пространстве. Изменение хотя бы одной координаты одного из атомов, например координат атомов Na в структурном типе NaCl с сохранением координат другого атома, привело бы к резкому изменению симметрии структуры и, следовательно, к появлению другого структурного типа.

В структурах без параметров расстояние между атомами, выраженное в долях ячейки, всегда остается постоянным. В структуре с параметрами оно меняется в зависимости от значений параметров.

Изменение параметра в структурном типе с параметрами влечет за собой изменение формы координационных многогранников. В табл. 10 приведены константы решетки и величины параметров x , найденные Н. В. Беловым и В. И. Мокеевой для трех соединений, кристаллизующихся в структурном типе рутила.

Таблица 10

Вещество	a	c	c/a	x	$A-X$	
					к. ч. 4	к. ч. 2
Рутил TiO_2	4,58	2,95	0,64	0,33	1,86	2,14
Селлаит MgF_2	4,87	3,30	0,68	0,31	1,98	2,04
Касситерит SnO_2	4,72	3,17	0,67	0,26	2,25	1,74

Координационный многогранник у атома металла только в структуре MgF_2 является достаточно близким к идеальному октаэдру, в чем можно убедиться, подставляя параметр $x=0,31$ в формулы, определяющие расстояния между атомами $\text{Me}-\text{O}$. Для двух атомов кислорода, лежащих в плоскости XY , эта зависимость выражается формулой

$$d_{\text{Me}-20} = xa\sqrt{2},$$

для четырех остальных

$$d_{\text{Me}-40} = \sqrt{a^2\left(2x^2 - 2x + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4}c^2}.$$

В структуре SnO_2 два атома кислорода из шести, окружающих атом олова, оказываются ближе, чем четыре остальных. Вследствие этого в структуре намечается обособление молекул SnO_2 . В структуре TiO_2 четыре атома кислорода из шести оказываются ближе к атому Ti , чем два остальных. Такое значение параметра x обуславливает в этой структуре обособление цепочек $[\text{TiO}_2]_{\infty}$.

Величина параметра у параметрических структур может меняться с изменением термодинамических условий при кристаллизации, например с температурой.

§ 11. Вычисление межатомных расстояний и валентных углов в структурах

Всякую структуру кристалла удобно описывать математически, если принять за направление координатных осей системы X , Y и Z ребра элементарной ячейки. Тогда положение каждого атома в пространстве можно описать координатами x, y, z , выраженными в долях ячейки. При этом атом принимается за математическую точку и расстояние между атомами является на самом деле расстоянием между их центрами тяжести или между точками федоровских правильных систем.

Вычисление межатомных расстояний в ортогональной системе координат весьма просто. Вычисление производится по формуле, выражающей расстояние между двумя математическими точками с известными координатами:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2,$$

где x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 — координаты первого и второго атомов. Обычно координаты атомов даются в долях ячейки. Перед расчетом межатомных расстояний их необходимо перевести в ангстремы.

Эта формула применима для расчета расстояний между атомами в кристаллах кубической, тетрагональной и ромбической сингоний.

В случае гексагональной, моноклинной и триклинной структур определение межатомных расстояний усложняется, поскольку их система координат косоугольная и в расчет входит угол между осями.

В общем случае (триклинная сингония) расчет производится по формуле

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + 2(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)\cos\gamma + \\ + 2(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)\cos\beta + 2(y_2 - y_1)(z_2 - z_1)\cos\alpha,$$

где α , β и γ — углы между соответствующими координатными осями.

Для гексагональных и моноклинных кристаллов формула несколько упрощается, так как два косинуса становятся равными нулю. Так, для моноклинных решеток формула будет иметь вид

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + 2(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)\cos\beta;$$

для гексагональных

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - (x_2 - x_1)(y_2 - y_1).$$

Знание атомных координат в структуре дает возможность вычислять валентные углы атомов. Связь между координатами атомов и валентными углами φ в общем случае выражается формулой (см. справа)

где

$X_1 = (x_2 - x_1)$, $Y_1 = (y_2 - y_1)$, $Z_1 = (z_2 - z_1)$, $X_2 = (x_3 - x_1)$, $Y_2 = (y_3 - y_1)$, $Z_2 = (z_3 - z_1)$; α , β , γ — углы между соответствующими координатными осями, a , b , c — параметры ячейки.

Расчет валентных углов в структурах моноклинных и гексагональных кристаллов значительно упрощается, так как исчезает часть слагаемых. В случае же ортогональных систем формула принимает совершенно простой вид. Так, для кубических решеток

$$\cos \varphi = \frac{a(X_1X_2 + Y_1Y_2 + Z_1Z_2)}{\sqrt{(X_1^2 + Y_1^2 + Z_1^2)(X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2)}}.$$

Практически удобнее вести расчет отдельными этапами, вычисляя прежде нужные расстояния между атомами. Определение валентного угла в этом случае производится по тригонометрической формуле, дающей нужный угол, если известны три стороны треугольника (три межатомных расстояния):

$$\cos \varphi_{1,2} = \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_3^2}{2r_1r_2},$$

где $r_1r_2r_3$ — межатомные расстояния. Эта формула имеет ряд преимуществ перед предыдущей, так как расчет по ней более прост, особенно, если известны некоторые межатомные расстояния в структуре. Кроме того, наглядность формулы позволяет без труда сделать однозначный выбор между тупым и острым углом ($\cos \varphi$ может быть со знаком плюс или минус) в то время как предыдущая формула требует дополнительного анализа.

§ 12. Структура кристалла, кристаллическая решетка и правильная система точек

Из теории кристаллических решеток — параллелепедальных систем точек — известно, что исходный (т. е. любой) параллелепипед повторяемости, а с ним и всю параллелепипедальную систему можно мысленно переносить в кристаллическом пространстве параллельно самому себе. При таком переносе конечная система ничем не будет отличаться от исходной. Начало координат, т. е. вершину параллелепипеда, или, что то же самое, узел решетки, можно представлять себе помещенным в любой точке кристаллической структуры. Часто бывает удобно поместить его в центре тяжести атома, тогда этот атом получает координаты (000), крайне упрощающие все вычисления. В структуре соединения более или менее сложного химического состава, допустим AX, атомы одного элемента (A) иногда можно совместить с узлами решетки, но тогда атомы другого элемента (X) обязательно окажутся в промежутках между узлами, и в общем случае их координаты будут иметь отличные от нуля значения (xyz). Можно поместить узел на середине расстояния между атомами A и X, тогда координаты A — (xyz), а координаты X — ($\bar{x}\bar{y}\bar{z}$). Такое расположение осей координат может оказаться более удобным при вычислении. Так, например, в структуре пирита (рис. 176) узел решетки удобно

$$\cos \varphi = \frac{X_1X_2a^2 + Y_1Y_2b^2 + Z_1Z_2c^2 + ab \cos \gamma (X_1Y_1 + X_2Y_2) + ac \cos \beta (X_1Z_1 + X_2Z_2) + bc \cos \alpha (Y_1Z_1 + Y_2Z_2)}{\sqrt{(X_1^2a^2 + Y_1^2b^2 + Z_1^2c^2 + 2ab \cos \gamma \cdot X_1Y_1 + 2ac \cos \beta \cdot X_1Z_1 + 2bc \cos \alpha \cdot Y_1Z_1) \cdot (X_2^2a^2 + Y_2^2b^2 + Z_2^2c^2 + 2ab \cos \gamma \cdot X_2Y_2 + 2ac \cos \beta \cdot X_2Z_2 + 2bc \cos \alpha \cdot Y_2Z_2)}}$$

бывает расположить в середине промежутка между атомами серы. Хотя в этом случае в узле нет никакого атома, но в нем располагается центр тяжести группы S_2 .

Из сказанного ясно, что с узлами решетки могут быть связаны материальные частицы структуры, но совершенно не обязательно считать, что они располагаются непосредственно в узлах. Решетка кристалла есть математическое абстрактное понятие, аналогичное понятию элемента симметрии, употребляющемуся при описании конкретных кристаллических многогранников. С помощью понятия решетки математически удобно описывать периодичность кристаллической структуры. Число различных типов решеток — 14, число различных структур или структурных типов — бесконечно велико.

Структуры меди, алмаза, $NaCl$, CaF_2 (рис. 155, 160, 162, 171) имеют одинаковый тип решетки — гранецентрированный куб, хотя структуры их существенно отличаются друг от друга. С другой стороны, близкие структуры α -Fe и $CsCl$ (рис. 156 и 163) имеют различные решетки — центрированную кубическую и примитивную кубическую.

Нельзя путать понятия решетки кристалла и структуры кристалла. В литературе часто приходится встречать такие термины, как например, «алмазная решетка». Это неправильно, ибо решетка в структуре алмаза — гранецентрированная кубическая, такая же, как у многих других упомянутых выше кристаллических веществ. Термин «алмазная решетка» не имеет никакого смысла.

Следует также отличать понятие правильной системы точек от понятия решетки. Путаница здесь часто происходит вследствие того, что одна и та же модель служит нам для демонстрации структуры кристаллов, решетки Бравэ и правильной системы точек. Рис. 155 может изображать структуру меди, тогда каждый шарик в нем символизирует один атом меди. Но тот же рисунок может изображать и решетку Бравэ — гранецентрированный куб, тогда каждый шарик будет символизировать узел решетки. В этом случае можно сказать, что такую же решетку имеет структура $NaCl$ (рис. 162), или цинковой обманки (рис. 164), или CaF_2 (рис. 171), или алмаза (рис. 160). Вместе с тем этот же рисунок может демонстрировать одну из федоровских правильных систем точек. Можно сказать, что в этой правильной системе располагаются атомы в структуре меди, или атомы кальция в структуре CaF_2 , или атомы углерода в структуре CO_2 , или атомы железа в структуре FeS_2 , или атомы платины в структуре K_2PtCl_6 и т. д. Но во всех перечисленных структурах атомы второго элемента — фтора в структуре CaF_2 , кислорода в структуре CO_2 и т. д. — располагаются по точкам другой федоровской правильной системы. Следовательно, могут быть разными и решетки у этих структур, например гранецентрированная кубическая у CaF_2 и примитивная кубическая у CO_2 и FeS_2 , хотя правильная система точек, по которой располагаются атомы кальция, атомы углерода и атомы железа в этих трех различных структурных типах, одна и та же.

§ 13. Основные выводы, сделанные на основании первых определений структуры кристаллов

Важный вывод, который оказалось возможным сделать после первых прямых определений кристаллических структур, касается экспериментального подтверждения теории Федорова. То, что до 1912 г. каза-

лось лишь догадкой, математической абстракцией, полностью подтвердилось и наполнилось материалистическим содержанием. Это был период величайшего триумфа теории. Не все предусмотренные Федоровым возможные расположения атомов в твердых телах были в те годы найдены. Многие из них не найдены и до сих пор. Важно то, что не было найдено ни одного случая, который противоречил бы закону Федорова, хотя сейчас определено уже около 10 000 структур. Нет сомнений в том, что через несколько лет будут найдены представители всех предусмотренных Федоровым случаев. Уместно вспомнить, что когда А. В. Гадолин в 1867 г. вывел все случаи симметрии кристаллов (32), то известно было только 20, а в настоящее время мы знаем примеры веществ для всех 32 видов симметрии.

Важнейшим выводом для химии явилось установление факта отсутствия молекул в кристаллах подавляющего большинства неорганических веществ. Из всех разобранных нами в этой главе структур лишь в структуре CO_2 мы смогли констатировать наличие молекул. Во всех остальных случаях выделить молекулы в структуре оказалось невозможным. Каждый атом натрия в структуре NaCl оказался связанным равноценными связями с шестью атомами хлора, а каждый атом хлора — с шестью атомами натрия, т. е. ни о каком обособлении молекул NaCl не может быть и речи. Столь привычные для нас представления химии оказались неверными. Дальнейшие работы показали, что у большинства органических веществ молекулы сохраняются и в кристаллической структуре. Но вывод об отсутствии молекул в кристаллах подавляющего большинства неорганических соединений остается справедливым и надежно подтвержденным результатами исследования нескольких тысяч структур. С другой стороны, кристаллохимия полностью подтвердила существование комплексных радикалов в неорганических соединениях, например CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , PtCl_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и т. п.

Глава X

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Установление различных типов химической связи

После того как было определено некоторое количество различных структур бинарных соединений, возник вопрос об определении размеров атомов. Естественно было считать форму атомов в первом приближении шаровой и характеризовать ее радиусом определенной величины. Метод рентгеноструктурного анализа позволяет достаточно точно определять межатомные расстояния, но он не может дать сведений о размерах отдельных атомов. Так, например, было твердо установлено, что расстояние между атомами натрия и хлора в структуре поваренной соли равно 2,81 *. Однако знания только типа структуры и межатомных расстояний недостаточно для установления размеров отдельных атомов, в данном случае натрия и хлора, так как сумма $r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}} = 2,81$ может удовлетворять бесконечному числу значений величин слагаемых. Прямое же решение n уравнений с n неизвестными типа $r_{\text{K}} + r_{\text{Cl}} = 3,14$; $r_{\text{Na}} + r_{\text{F}} = 2,31$; $r_{\text{K}} + r_{\text{F}} = 2,66$ и четвертое, выписанное выше, невозможно, так как получается неопределенная система уравнений.

Вместе с тем совершенно ясно, что достаточно знать размер хотя бы одного атома, чтобы узнать величины всех остальных.

Первая попытка определения размеров атомов была сделана в 1920 г. Для этого предполагалось воспользоваться радиусом атома, определенным из межатомного расстояния в чистом металле.

Полученную таким способом систему атомных радиусов очень скоро пришлось оставить, так как обнаружилось большое количество противоречий, приведших к мысли о полной несостоятельности идеи, положенной в основу системы. В самом деле, радиус атома меди, определенный из структуры металлической меди, оказывается равным 1,27. Вычитая

* Размеры решеток и межатомных расстояний приводятся всегда в кХ (кристаллографических ангстремах), поэтому часто значок кХ или Å опускается. В тех случаях, когда расстояние дается в абсолютных ангстремах, ставится значок А. $1\text{А} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 1,00203 \text{ кХ}$ (или Å).

эту величину из найденного значения межатомных расстояний в структуре CuCl (2,35), получают для атома хлора радиус 1,08. Если проделать аналогичные определения размера атома хлора в структуре NaCl , воспользовавшись размером атома натрия (1,86), определенного из структуры металлического натрия, то легко получить значение 0,95. Отклонение от предыдущего значения для атома хлора превышает 0,15, что, конечно, недопустимо, так как точность определения межатомных расстояний даже в те годы была порядка 0,01. С другой стороны, непонятным казался и тот факт, что размеры анионов получались меньшими, чем размеры катионов.

Теория электростатической валентности была создана за несколько лет (Коссель, 1916 г.) до описываемых работ по кристаллохимии (1920 г.) и к этому времени достаточно прочно вошла в химию. С позиции электростатической теории строения неорганических веществ более естественным было ожидать, что размер анионов (например, хлора) будет больше, чем катионов (например, натрия), так как порядковый номер натрия — 11, а хлора — 17. Кроме того, атом натрия потерял один электрон и, следовательно, удерживает остальные прочнее, чем атом хлора, получивший лишний электрон.

Все высказанные выше соображения привели, с одной стороны, к выводу о несостоятельности указанной идеи определения размеров атомов, с другой стороны, они послужили толчком к развитию новых идей, так как показали, что представление об атомах, как о шарах определенного размера, может быть использовано только для определенных групп соединений. Атом одного и того же химического элемента может находиться в различных электронных состояниях, в зависимости от типа химического соединения, и иметь, следовательно, различные размеры. Размеры атомов натрия или меди в металлических кристаллах могут существенно отличаться от размеров их ионов в структурах соединений типа NaCl и CuCl . Характер связи атомов в металлических кристаллах, очевидно, может существенно отличаться от характера связи атомов в солях.

Надо сказать, что до рентгеноструктурных исследований химиками почти не изучались вещества с металлической связью (исключением являлись работы Н. С. Курнакова и его школы). Одной из причин было то, что интерметаллические соединения совсем не подчиняются правилам валентности. Кроме того, в химии в это время господствовала гипотеза о молекулярном строении всех сложных веществ. Считалось, что в молекулах действуют химические силы, а между молекулами — физические. Под химическими связями подразумевались силы, связывающие атомы в молекулы, а под физическими — силы, обуславливающие кристаллизацию веществ. Интерметаллические соединения не считались поэтому химическими.

Изучение кристаллических структур различных веществ привело, с одной стороны, к более дробному подразделению межатомных сил связи, с другой стороны, стерло границы между физическими и химическими силами. Кроме металлической и ионной связей, были установлены ковалентная (гомеополярная) и остаточная связи. Гомеополярная связь, первая теория которой была разработана в 1916 г. Льюисом, проявляется между атомами большинства молекул органических соединений и между атомами в таких кристаллах, как алмаз. Остаточная, или вандерваальсова, связь обуславливает сцепление между атомами в кристаллах инертных газов и между молекулами в кристаллах органических соединений. Из приведенных выше примеров видно, что силы связи одного и

того же типа могут связывать атомы как в молекулы (например, CO_2), так и в кристаллы (например, алмаз).

Ионные силы могут быть межатомными силами как в молекулах, так и в кристаллах (например, в случае паров NaCl и кристалла).

§ 2. Гетеродесмические и гомодесмические структуры

В некоторых структурах между атомами могут действовать различные по типу связи. Такие структуры называются *гетеродесмическими*. В отличие от них структуры, в которых между всеми атомами действуют силы одного типа, называются *гомодесмическими*. Примером структур первого типа может служить структура CO_2 , второго типа — структура NaCl . Гетеродесмические структуры характеризуются низкими координационными числами и резкой разницей в межатомных расстояниях — кратчайшее расстояние до одного-трех ближайших атомов резко отличается от следующего по величине расстояния между аналогичными атомами. Так, например, кратчайшее расстояние между атомом углерода и каждым из атомов кислорода в кристаллической структуре CO_2 равно 1,06 кХ, ближайшее расстояние от этого же атома углерода до атомов кислорода из других молекул равно 3,14. Резкая разница в этих расстояниях объясняется различным типом связи и различной силой взаимодействия между указанными атомами. Между атомами углерода и кислорода в молекуле действуют ковалентные силы, между молекулами — остаточные.

Вторым примером гетеродесмических структур может служить ранее описанная структура графита. Расстояние между двумя ближайшими атомами углерода в слое равно 1,42, кратчайшее расстояние между атомами из разных слоев равно 3,39.

§ 3. Эффективные радиусы ионов

Еще Ломоносов в 1749 г. предложил считать молекулы («корпускулы») шарами. Кристаллы он представлял себе как совокупность шарообразных соприкасающихся друг с другом молекул. Но первые модели структуры кристаллов NaCl и других веществ из шарообразных «атомов» различных размеров были построены только в 1906—1907 гг. Барлоу и Попом. Эти представления получили дальнейшее развитие после работ по строению атома.

Многочисленные опыты показали, что в кристаллах типа NaCl структурные частицы, слагающие кристалл, являются ионами. Атом натрия, после отщепления от него валентного электрона, становится положительно заряженным ионом с устойчивой внешней электронной оболочкой, аналогичной электронной оболочке благородного газа (неона). Атом хлора, присоединяя один электрон, заряжается отрицательно и получает аналогичную устойчивую конфигурацию внешних электронов. Состояние равновесия между ионами натрия и хлора наступает в результате уравнивания сил притяжения между разноименными ионами и сил отталкивания, возникающих между отрицательно заряженными электронными оболочками обоих ионов. При симметричном окружении каждого иона в кристалле ионами противоположного знака можно с большой степенью точности считать эти ионы несжимаемыми шарами

и размер их характеризовать величиной радиуса. Не следует, однако, смешивать этот *эффективный радиус* с расстоянием наружной оболочки атома (иона) от ядра.

§ 4. Определение ионных и атомных радиусов

Как было сказано выше, с помощью рентгеновского анализа нельзя определить размеры ионов в кристаллических структурах. Измеряя межплоскостные расстояния, можно получить сумму радиусов катиона r_a и аниона r_x *. Так, например, расстояние $\text{Na} - \text{Cl} = 2,81$. Какая часть из этого расстояния приходится на долю r_{Na} , какая на долю r_{Cl} — сказать нельзя. Заранее можно предполагать, что размер анионов будет, в общем, больше размера катионов, так как анионы имеют, по сравнению с нейтральными атомами, лишние электроны, в то время как катионы содержат меньшее число электронов, чем нейтральные атомы. Кроме того, очевидно, что при переходе от одного элемента к другому внутри одной подгруппы периодической системы элементов будет иметь место увеличение размеров ионов с возрастанием атомного номера. Об этом можно судить по кривым атомных объемов.

Определить размеры радиусов анионов можно следующим способом. Если взять вещества с малыми катионами и большими анионами, то можно ожидать, что межплоскостные расстояния кристаллов будут обусловлены только размерами анионов. Маленькие же катионы будут располагаться в пустотах между анионами. Этот случай будет иметь место тогда, когда анионы касаются друг друга (рис. 178). Сравнивая межатомные расстояния двух соединений, кристаллизующихся в структуре хлористого натрия, $\text{Mg} - \text{O} = 2,10$ и $\text{Mn} - \text{O} = 2,24$, можно сделать вывод, что ион марганца больше, чем ион магния.

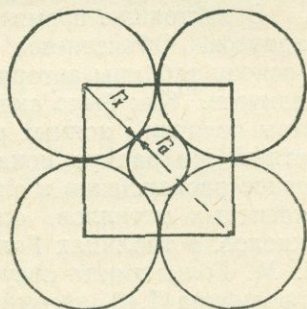


Рис. 178. Схема определения радиуса иона

Возьмем анион большего размера, чем кислород, например селен. Тогда соответствующие межатомные расстояния будут: $\text{Mg} - \text{Se} = 2,73$ и $\text{Mn} - \text{Se} = 2,73$.

Очевидно, что в этих структурах межатомные расстояния обусловлены только размерами иона селена. Отсюда можно вычислить радиус иона двувалентного селена. Он равен $2,73 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 1,92$ (см. рис. 178). Зная же размеры хотя бы одного аниона, можно определить радиусы других ионов. Для этого надо выбрать структуры, в которые входит известный анион и у которых межатомные расстояния обусловлены суммой радиусов $r_a + r_x$. Таким путем можно определить радиусы всех ионов. Так, например, $\text{Ca} - \text{Se} = 2,96$, откуда $\text{Ca}^{2+} = 1,04$; $\text{Ca} - \text{O} = 2,38$, откуда $\text{O}^{2-} = 1,34$.

Эта работа была проделана для большинства химических элементов В. М. Гольдшмидтом в 1926 г. Он воспользовался не радиусом селена $\text{Se}^{2-} = 1,92$, определенным этим способом, но радиусами ионов фтора и

* Начальными буквами алфавита обычно обозначаются катионы, последними — анионы.

кислорода: $F^- = 1,33$ и $O^{2-} = 1,32$, полученными в 1928 г. Вазашерна из рефрактометрических данных. Оба метода дают хорошо совпадающие между собой результаты. Так, например, Гольдшмидтом получены значения радиусов ионов для $Se^{2-} = 1,91$, для $Ca^{2+} = 1,06$.

Атомные же радиусы металлов могут быть определены непосредственно из данных рентгеноструктурного анализа. Для этого достаточно поделить пополам найденное экспериментально межатомное расстояние. Так, например, кратчайшее расстояние между двумя атомами в структуре меди равно 2,55, откуда радиус атома меди равен 1,27. Кратчайшее расстояние между атомами в структуре магния равно 3,20. Радиус атома магния равен 1,60.

§ 5. Ионные радиусы химических элементов

Ниже приведена таблица ионных радиусов большинства химических элементов периодической системы Менделеева.

В настоящее время в литературе имеется несколько таблиц ионных радиусов. Объясняется это обстоятельство главным образом тем, что в основу таблицы авторами кладутся разные величины исходных ионных радиусов. Как было сказано выше, Гольдшмидт положил в основу таблицы величины ионных радиусов фтора (1,33) и кислорода (1,32). Расчетный же радиус иона кислорода, по Полингу, равен 1,40. Отсюда резкое расхождение в значениях ионных радиусов двувалентных и трехвалентных металлов, определяемых главным образом из структур их окислов, в таблицах Гольдшмидта и Полинга. Нет сомнения в том, что В. М. Гольдшмидт преуменьшил значение радиуса иона кислорода, но и величина 1,40, несомненно, слишком велика.

Н. В. Белов и Г. Б. Бокий приняли среднюю величину для иона кислорода (1,36) и, учтя новые данные по структурам простейших бинарных соединений, составили сводную таблицу ионных радиусов (табл. 11). В основу ее положена экспериментальная система Гольдшмидта (1926 г.). В тех случаях, когда расхождение с гольдшмидтовскими значениями меньше 0,02, оставлена прежняя величина. Теоретически вычисленные значения ионных радиусов помещены в таблице только в том случае, если неизвестна экспериментальная. В таблице они поставлены в скобки. Радиусы ионов приведены для координационного числа 6. Объяснение этому будет дано в последующих параграфах.

При составлении этой таблицы учтены все те валентные состояния элементов, которые приведены в таблицах предшествующих авторов, т. е., в частности, и многовалентные, например шестивалентная сера и др. Здесь значок S^{6+} следует рассматривать как указание на величину валентности, а не зарядности. Характер связи $S-O$ в ионе SO_4^{2-} является ковалентным, а не ионным. Сказанное относится в известной мере также и к переходным металлам. Так, например, расстояние $Fe-S$ в пирите можно вычислить как сумму соответствующих ковалентных радиусов.

На рис. 179 воспроизведена периодическая таблица Менделеева с указанием размеров ионов для многих химических элементов. Из рассмотрения этого рисунка и из данных табл. 11 легко сделать вывод о том, что размеры катионов в общем случае меньше размеров анионов. Радиусы ионов редкоземельных элементов равномерно уменьшаются от $La^{3+} = 1,04$ до $Lu^{3+} = 0,80$, несмотря на возрастание порядкового номера. Это явление было открыто Гольдшмидтом и носит название

«лантаноидного сжатия». Объяснение его следует искать в электронном строении атомов редкоземельных элементов.

Во всех группах периодической системы радиусы одинаково построенных ионов возрастают с увеличением атомного номера элемента, но за счет лантаноидного сжатия радиусы элементов 3-го большого

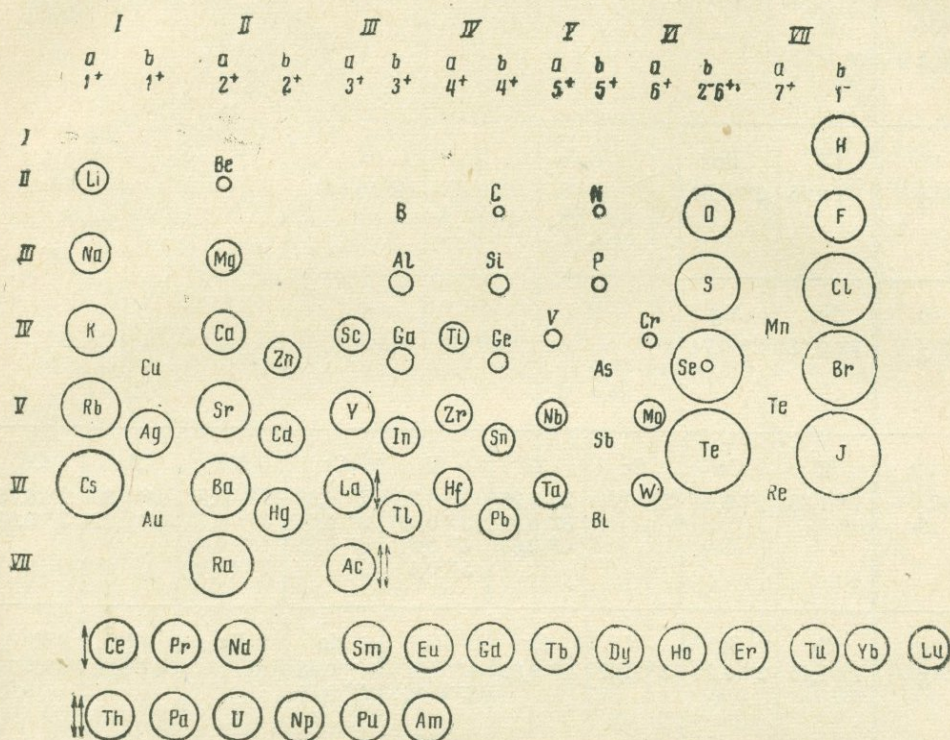


Рис. 179. Величины ионных радиусов химических элементов

периода оказываются приблизительно равными радиусам элементов 2-го большого периода, например:

$$r_{Zr^{4+}} = r_{Hf^{4+}}; r_{Nb^{5+}} = r_{Ta^{5+}}; r_{Mo^{4+}} = r_{W^{4+}}.$$

Внутри одного ряда периодической системы при переходе к следующему по номеру элементу, ион которого имеет больший положительный заряд, размеры катионов уменьшаются:

$$Na^{+} = 0,98; Mg^{2+} = 0,74; Al^{3+} = 0,57; Si^{4+} = 0,39.$$

В последние годы эффект, аналогичный лантаноидному сжатию, был найден для последних тяжелых элементов, начиная от № 89 — актиния. Этот эффект по аналогии можно назвать «актиноидным сжатием».

§ 6. Метод изображения кристаллических структур шарами разных размеров

Как только были определены размеры ионов большинства химических элементов, сразу же возник новый метод изображения структур кристаллов. Структура, изображенная по этому методу, представляет

ТАБЛИЦА ИОН

Периоды	Под								
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	
1									
2	Li 1 ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34							
3	Na 1 ⁺ 0,98	Mg 2 ⁺ 0,74							
4	K 1 ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Sc 3 ⁺ 0,83	Ti 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,69 4 ⁺ 0,64	V 2 ⁺ 0,72 3 ⁺ 0,67 4 ⁺ 0,61 5 ⁺ 0,4	Cr 2 ⁺ 0,83 3 ⁺ 0,64 6 ⁺ 0,35	Mn 2 ⁺ 0,91 3 ⁺ 0,70 4 ⁺ 0,52 7 ⁺ (0,46)	Fe 2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	Co 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,64
5	Rb 1 ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 4 ⁺ 0,67 5 ⁺ 0,66	Mo 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Tc	Ru 4 ⁺ 0,62	Rh 3 ⁺ 0,75 4 ⁺ 0,65
6	Cs 1 ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La 3 ⁺ 1,04 4 ⁺ 0,90	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ (0,66)	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 6 ⁺ 0,52	Os 4 ⁺ 0,65	Ir 4 ⁺ 0,65
7	Fr	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac 3 ⁺ 1,11						
Лантаноиды				Ce 3 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,88	Pr 3 ⁺ 1,00	Nd 3 ⁺ 0,99	Pm 3 ⁺ (0,98)	Sm 3 ⁺ 0,97	Eu 3 ⁺ 0,97
				Th 3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,95	Pa 3 ⁺ 1,06 4 ⁺ 0,91	U 3 ⁺ 1,04 4 ⁺ 0,89	Np 3 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,88	Pu 3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,86	Am 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,85
Актиноиды									

В скобках приведены значения вычисленных радиусов.
Для благородных газов даны значения атомных радиусов.

группы								
Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	
						H 1 ⁻ 1,36 1 ⁺ 0,00	He 0 1,22	
		B 3 ⁺ (0,20)	C 4 ⁺ 0,2 4 ⁺ (0,15) 4 ⁻ (2,60)	N 3 ⁺ 5 ⁺ 0,15 3 ⁻ 1,48	O 2 ⁻ 1,36	F 1 ⁻ 1,33	Ne 0 1,60	
		Al 3 ⁺ 0,57	Si 4 ⁺ 0,39	P 3 ⁺ 5 ⁺ 0,35 3 ⁻ 1,86	S 2 ⁻ 1,82 6 ⁺ (0,29)	Cl 1 ⁻ 1,81 7 ⁺ (0,26)	Ar 0 1,92	
Ni 2 ⁺ 0,74	Cu 1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	Zn 2 ⁺ 0,83	Ga 3 ⁺ 0,62	Ge 2 ⁺ 0,65 4 ⁺ 0,44	As 3 ⁺ 0,69 5 ⁺ (0,47) 3 ⁻ 1,91	Se 2 ⁻ 1,93 4 ⁺ 0,69 6 ⁺ 0,35	Br 1 ⁻ 1,96 7 ⁺ (0,39)	Kr 0 1,98
Pd 4 ⁺ 0,64	Ag 1 ⁺ 1,13	Cd 2 ⁺ 0,99	In 1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	Sn 2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	Sb 3 ⁺ 0,90 5 ⁺ 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 2 ⁻ 2,11 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ (0,56)	J 1 ⁻ 2,20 7 ⁺ (0,50)	Xe 0 2,18
Pt 4 ⁺ 0,64	Au 1 ⁺ (1,37)	Hg 2 ⁺ 1,12	Tl 1 ⁺ 1,36 3 ⁺ 1,05	Pb 2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	Bi 3 ⁺ 1,20 5 ⁺ (0,74) 3 ⁻ 2,13	Po	At	Rn
Gd 3 ⁺ 0,94	Tb 3 ⁺ 0,89	Dy 3 ⁺ 0,88	Ho 3 ⁺ 0,86	Er 3 ⁺ 0,85	Tu 3 ⁺ 0,85	Yb 3 ⁺ 0,81	Lu 3 ⁺ 0,80	
Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv			

собой совокупность шаров разных радиусов, у которых соблюдены относительные размеры. При этом разноименные шары соприкасаются друг с другом. На рис. 180 показана структура CaF_2 . В ней сохранены относительные размеры радиусов Ca^{2+} (1,04) и F^- (1,33).

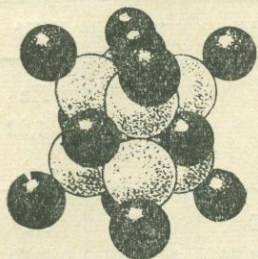


Рис. 180. Структура CaF_2
размеры ячейки и ионов даны
в одном масштабе

Очевидно, что этот способ изображения структур точнее отражает внутреннее строение кристалла, чем обычный способ изображения структур одинаковыми шарами значительно меньшего размера, чем полусумма межатомных расстояний. Однако при новом способе изображения большие, соприкасающиеся друг с другом шары заслоняют внутренние участки ячейки и делают всю структуру мало наглядной. По этой причине такой метод изображения структур редко используется в кристаллохимии.

§ 7. Геометрические пределы устойчивости структур с различными координационными числами

Координационное число зависит от относительных размеров центрального иона и соседних с ним. Устойчивой структура кристалла будет тогда, когда каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. Такой случай в проекции на плоскость показан на рис. 181, а. Если размер центрального иона (допустим, катиона) будет уменьшаться, то в момент, когда окружающие анионы соприкоснутся друг с другом, структура станет менее устойчивой (рис. 181, б). Если

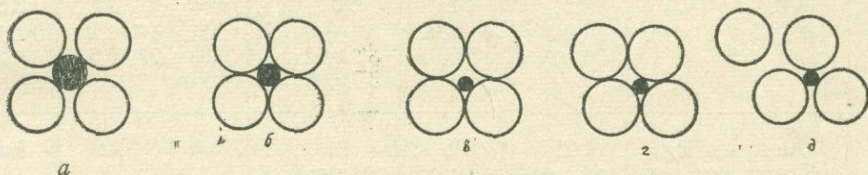


Рис. 181. Схема, иллюстрирующая степень устойчивости структур:

а — устойчивая структура, каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака; б — менее устойчивая структура, анионы касаются друг друга; в, г, д — неустойчивая структура, свободное перемещение катиона приводит к уменьшению координационного числа

заменить катион на другой, меньшего размера, то последний приобретает возможность свободно перемещаться в промежутке между анионами. Такое положение создает неустойчивость структуры и может повлечь за собой перемену координационного числа, т. е. полную перегруппировку ионов. Произойдет это вследствие того, что ион, размер которого меньше, чем размер межанионной пустоты, в какой-то момент времени приблизится к двум анионам, если рассматривать картину в одной плоскости (рис. 181, в), и удалится от двух других. В следующий момент один из двух более удаленных анионов приблизится к катиону, оттолкнув второй анион (г). А это приведет уже к перемене координационного числа (3 вместо 4) и полной перегруппировке ионов в структуре (д).

Пределы устойчивости различных координационных чисел легко вычислить. Рассмотрим предел устойчивости для координационного числа 6. Шесть анионов, окружающих катион, располагаются по вер-

щинам октаэдра. Сечение октаэдра через центры четырех анионов показано на рис. 182. Диагональ квадрата $2r_a + 2r_x = 2r_x \sqrt{2}$, откуда $r_a : r_x = \sqrt{2} - 1 = 0,41$.

Это отношение будет *нижним пределом* устойчивости структур с координационным числом 6. Если радиус аниона будет меньше размера катиона, то предел $r_a : r_x$ будет обратной величиной только что найденного значения, т. е. будет равен $\frac{1}{0,41} = 2,41$. Одновременно это отношение будет *верхним пределом* устойчивости структур с координационным числом 6. Однако в интервале отношений $r_a : r_x$ от 0,41 до 2,41 будут находиться пределы устойчивости структур с координационным числом 8. Нижний предел определяется из

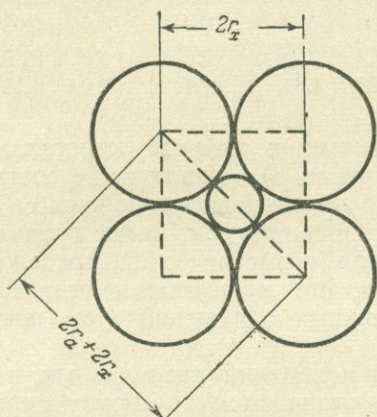


Рис. 182. Определение предела устойчивости структур с координационным числом 6

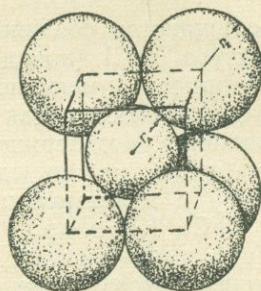


Рис. 183. Определение предела устойчивости структур с координационным числом 8

уравнения $2r_a + 2r_x = 2r_x \sqrt{3}$ (см. рис. 183). Он равен 0,73. Верхний предел устойчивости структур с координационным числом 8 определяется обратной величиной $\frac{1}{0,73} = 1,37$.

В табл. 12 указаны пределы отношений радиусов ионов для различных координационных чисел. Приводятся два предела отношений $r_a : r_x$ — первый, когда катион меньше аниона, и второй — для обратного отношения.

Таблица 12

Предельные значения отношений радиусов ионов для различных координационных чисел

Координационное число	Форма окружения	Отношение $r_a : r_x$
2	Гантель	от 0 до 0,15 и от 6,45 до ∞
3	Треугольник	» 0,15 » 0,22 » » 4,45 » 6,45
4	Тетраэдр	» 0,22 » 0,41 » » 2,41 » 4,45
6	Октаэдр	» 0,41 » 0,73 » » 1,37 » 2,41
8	Куб	» 0,73 » 1,37

Пределы $r_a : r_x$, большие единицы, могут реализоваться только для координационного числа 8, так как максимальный размер катиона 1,65 (Cs^+), а минимальный размер аниона — 1,33 (F^-). В этом случае

$r_a : r_x = 1,25$. Следовательно, вторые пределы отношений радиусов ионов, указанные в последнем столбце таблицы, для одноатомных ионов получены быть не могут. Однако они могут иметь некоторый физический смысл в случае комплексных катионов (например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и т. п.). При некоторых, конечно сугубо ориентировочных, расчетах форма таких сложных ионов может быть принята за шар, и размер их тогда может быть охарактеризован радиусом.

Посмотрим на примере галлоидных солей щелочных металлов, насколько оправдываются эти геометрические пределы:

Вещество	LiJ	LiBr	LiCl	NaJ	NaBr	LiF	NaCl	KJ	KBr	RbJ
$r_a : r_x$	0,31	0,35	0,38	0,45	0,50	0,51	0,54	0,60	0,68	0,68
	KCl	NaF	(Cs J)	RbBr	RbCl	(CsBr)	(CsCl)	KF	RbF	CsF
	0,73	0,74	0,75	0,76	0,82	0,84	0,91	1,00	1,12	1,24

Большинство соединений, приведенных в таблице, кристаллизуется в структуре NaCl (координационное число 6). Исключение составляют три соединения, имеющие структуру с координационным числом 8. Они заключены в скобки. Для всех трех соединений $r_a : r_x$ выше предела 0,73, что является подтверждением правила геометрических пределов. Из этой таблицы можно сделать вывод, что вещества не всегда имеют структуру с максимальным из возможных окружений (см., например, RbBr, RbCl, KF и др.).

Надо иметь в виду, что нижний и верхний пределы для каждого координационного числа существенно отличаются по своему характеру. Так, например, структура типа NaCl (к. ч. 6) геометрически устойчива в пределах от 0,41 до 0,73. Если перейден нижний предел, то структура действительно делается неустойчивой вследствие касания анионов друг с другом. Если же перейден верхний предел, то такого касания нет вплоть до отношения, равного 2,41, но внутри этого интервала (0,41—2,41) будут находиться пределы для следующего (большого) координационного числа (рис. 184). Если отношение радиусов достигнет

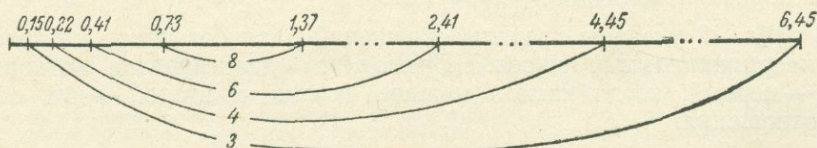


Рис. 184. Пределы устойчивости для различных координационных чисел

значения 0,73, то чисто геометрических представлений будет недостаточно, чтобы обосновать необходимость смены координационного числа. Для этого потребуются привлечение энергетических соображений, о которых речь будет ниже. Поэтому в том факте, что в нашей таблице выше значения 0,73 имеется шесть соединений со структурой типа NaCl, не следует видеть несостоятельности геометрического подхода к решению вопроса о зависимости координационного числа от отношения радиусов ионов. Эти случаи не могут считаться такими же исключениями, какими являются три случая, у которых пределы отношений радиусов лежат ниже значения 0,41. Эти последние исключения легко могут быть поняты после рассмотрения параграфов, посвященных изучению явления поляризации ионов в кристаллах.

§ 8. Поляризация ионов

До сих пор мы представляли себе ионы несжимаемыми шарами, причем считали, что центр тяжести отрицательного заряда совпадает с центром тяжести положительного заряда атомного ядра. В действительности такое представление справедливо лишь в первом приближении. Если ион будет находиться в электрическом поле, то центры тяжести противоположных электрических зарядов разойдутся, образуя *диполь*. Форма иона, следовательно, отклонится от шаровой. Дипольный момент μ пропорционален напряженности поля E и измеряется произведением сдвигаемого заряда Ze на дипольное расстояние d между центрами зарядов: $\mu = \alpha E = Ze d$. Коэффициент пропорциональности α называется коэффициентом деформируемости иона, или поляризуемостью. Его величина приблизительно постоянна для данного иона во всех структурах. Ниже приведены значения $\alpha \cdot 10^{24}$.

Li ⁺ 0,075	Na ⁺ 0,21	K ⁺ 0,87	Rb ⁺ 1,81	Cs ⁺ 2,79	F ⁻ 0,99	Cl ⁻ 3,05	Br ⁻ 4,17	I ⁻ 6,28
Na ⁺ 0,21	Mg ²⁺ 0,12	Al ³⁺ 0,065	Si ⁴⁺ 0,043	O ²⁻ 3,12	S ²⁻ 7,25	Se ²⁻ 8,4	Te ²⁻ 9,6	

В кристаллах каждый ион всегда находится в электрическом поле других ионов. Взаимодействие двух ионов разных знаков схематически показано на рис. 185.

Положительно заряженный ион будет отталкивать ядро аниона и

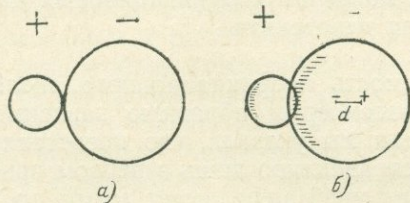


Рис. 185. Взаимодействие двух ионов:

а — без учета эффекта поляризации; б — с учетом эффекта поляризации

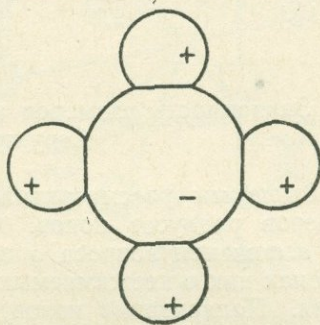


Рис. 186. Поляризация иона в кристалле

индуцировать больше отрицательных зарядов на ближайшей к нему стороне отрицательного иона. Вследствие этого плотность собственного электронного облака с этой стороны у него будет меньше. В результате одностороннего действия поляризации шаровая форма иона будет нарушена. Расстояние между ионами будет уменьшенным по сравнению с суммой радиусов ионов $r_a + r_w$. Чем больше радиус иона и чем меньше его заряд, тем легче он будет поляризоваться. Из таблицы ионных радиусов (табл. 11) видно, что этому условию хорошо удовлетворяют анионы. Катионы же, напротив, характеризуются меньшими размерами и часто большими зарядами. В силу этого они поляризуются значительно слабее, но способность поляризовать соседние ионы тем сильнее, чем они меньше и чем больше их заряд. Катионы с конфигурацией наружной электронной оболочки, отвечающей благородному газу, например Na⁺, Ca²⁺ и т. п., поляризуют соседние ионы и сами поляризуются слабее, чем катионы с 18-электронной внешней оболочкой, например Cu⁺, Ag⁺ и др.

В изолированной ионной молекуле (рис. 185) поляризационное действие имеет односторонний характер и вызывает образование диполя и укорочение расстояния между центрами ионов. В кристаллической решетке необходимо считаться с одновременным действием на один ион нескольких симметрично расположенных ионов (рис. 186). Поэтому образование диполя в кристалле не обязательно, но обязательно сокращение расстояния между ионами и часто также уменьшение координационного числа.

Сокращение расстояний между ионами вследствие поляризации можно проследить на галоидных соединениях серебра (табл. 13). Радиус иона серебра $\text{Ag}^+ = 1,13$. Ион серебра является сильно поляризующим ионом, так как он имеет 18-электронную оболочку. Ионы же галоидов легко поляризуются.

Таблица 13

Поляризация ионов в галоидных соединениях серебра

Соединение	Наблюдаемое расстояние $\text{Ag} - \text{X}$, kX	Сумма радиусов ионов, kX	Сокращение расстояния, %	Тип структуры
AgF	2,46	2,46	0	NaCl
AgCl	2,77	2,94	5,8	NaCl
AgBr	2,88	3,09	6,8	NaCl
AgI	2,99	3,33	10,3	ZnS (сфалерит)

§ 9. Зависимость размеров атомов и ионов от координационных чисел. Структурный тип перовскита

Выше мы рассматривали зависимость координационного числа от размеров радиусов ионов. Сейчас рассмотрим обратную зависимость. При изложении вопроса о поляризации мы указали, что представление об ионах как о несжимаемых шарах справедливо лишь в первом приближении. Поляризация ионов в той или иной мере имеет место во всех кристаллах. Сильнее всего она проявляется в отдельных молекулах. В этом случае мы формально можем считать для обоих ионов A и X координационное число равным 1. С увеличением координационного числа одностороннее уменьшение расстояния $A - X$ затрудняется, и мы априори должны ожидать увеличения этого расстояния с увеличением числа ближайших соседних ионов противоположного знака.

Изменение расстояния $A - X$ с изменением координационного числа удобнее всего исследовать на двух модификациях вещества, отличающихся координационными числами. В качестве примера приведем расстояние между NH_4^+ и Cl^- в двух модификациях хлористого аммония (табл. 14). Возможны также аналогичные изменения расстояний между

Таблица 14

Зависимость межатомных расстояний от координационного числа

Вещество	Структурный тип	Координационное число	Расстояние $A - X$, kX
NH_4Cl	NaCl	6	3,27
NH_4Cl	CsCl	8	3,35

соответственными ионами в двух веществах, различающихся по химическому составу. Такой пример рассмотрен в табл. 15. Из приведенных

Таблица 15

Зависимость межатомных расстояний от координационного числа

Вещество	Структурный тип	К. ч. по отношению к О	Расстояние $A-X, kX$
SrO	NaCl	6	2,57
SrZrO ₈	CaTiO ₃	12	2,89

в таблице двух веществ первое кристаллизуется в структурном типе NaCl, второе — в структурном типе перовскита — CaTiO₃ (рис. 187). Элементарная ячейка CaTiO₃ примитивная, кубическая. Федоровская группа *Pm3m*. Начало координат обычно выбирают в центре тяжести атомов титана, которые в этом случае занимают все вершины элементарного куба, в центре которого расположен атом кальция. Атомы кислорода распределяются по серединам всех ребер, создавая вокруг атома кальция координационный многогранник в форме кубооктаэдра (к. ч. 12).

В. М. Гольдшмидт в результате анализа ряда структур, аналогичных приведенным в табл. 14 и 15, определил зависимость межатомных расстояний от координационного числа.

Как это следует из табл. 16, величины изменений межатомных расстояний в зависимости от координационного числа для металлов несколько отличаются от соответствующих величин для ионных кристаллов. Для ионных соединений самым распространенным координационным числом является 6. Поэтому в табл. 16 расстояние $A-X$ для к. ч. 6 принято за 100%. Большинство же металлов кристаллизуется в структурах с к. ч. 12, поэтому межатомное расстояние $A-A$ для к. ч. 12

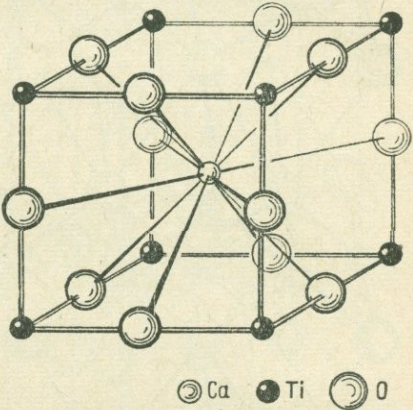


Рис. 187. Структурный тип перовскита CaTiO₃

Таблица 16

Зависимость межатомных расстояний от координационного числа

Для ионных кристаллов		Для металлов	
Координационное число	Расстояние $A-X, \%$	Координационное число	Расстояние $A-A, \%$
12	112	12	100
8	103	8	98
6	100	6	96
4	94	4	88

принято за 100%. По этой же причине в основной таблице ионных радиусов (табл. 11) все приведенные величины относятся к координационному числу 6. Для нахождения расстояний между атомами с иными координационными числами необходимо в полученную (в результате суммирования атомных или ионных радиусов) величину внести поправку на координационное число, пользуясь данными табл. 16.

§ 10. Слоистые структуры

Если анион легко поляризуется, а катион обладает сильными поляризующими свойствами, то среди соединений AX_2 и более сложных появляются структуры совершенно специфического характера. Это так называемые *слоистые структуры*.

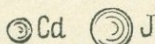
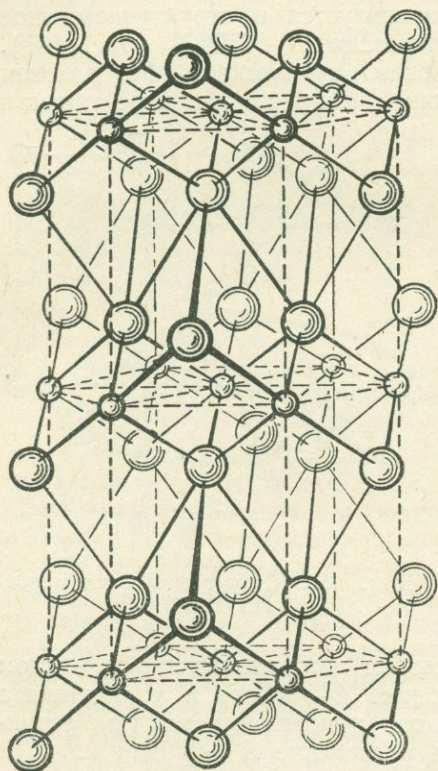


Рис. 188. Структурный тип CdJ_2

Представителями таких структур являются $CdCl_2$, CdJ_2 , MoS_2 и др. Прежде всего остановимся на структуре CdJ_2 * (рис. 188). Она характеризуется координационными числами 6 (октаэдр) и 3 (тригональная пирамида). Слои атомов кадмия располагается между двумя слоями из атомов йода, в результате чего образуются тройные слои. Силы связи внутри тройных слоев значительно больше, чем между двумя тройными слоями, вследствие чего у CdJ_2 наблюдается совершенная спайность, параллельная базису (гексагональная ячейка Бравэ в структуре CdJ_2 показана пунктиром). Каждый третий слой анионов повторяет первый, каждый четвертый — второй и т. д. Федоровская группа симметрии $\bar{C}3m$. Подобную структуру имеют также TiS_2 , SnS_2 , $TiSe_2$, PbJ_2 , $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ и др.

Структурный тип $CdCl_2$ очень близок к описанному только что структурному типу CdJ_2 . В обоих случаях координационные числа — 6 и 3, координационный многогранник у кадмия — октаэдр. Тройные слои из анионов и катионов также одинаковы. Отличаются оба

типа различной взаимной ориентацией тройных слоев. В структуре $CdCl_2$ тройные слои располагаются друг над другом так, что только четвертый слой анионов повторяет первый, пятый — второй и т. д. (рис. 189). Вследствие этого элементарная ячейка структуры $CdCl_2$ не гексагональная, а ромбоэдрическая. Федоровская группа $R\bar{3}m$.

* CdJ_2 кристаллизуется в трех полиморфных модификациях. Здесь описана одна из них.

Структурный тип молибденита MoS_2 (рис. 190) также имеет координационные числа 6 и 3 и состоит из тройных слоев. Однако, в отличие от CdCl_2 и CdJ_2 , металлический атом имеет координационный

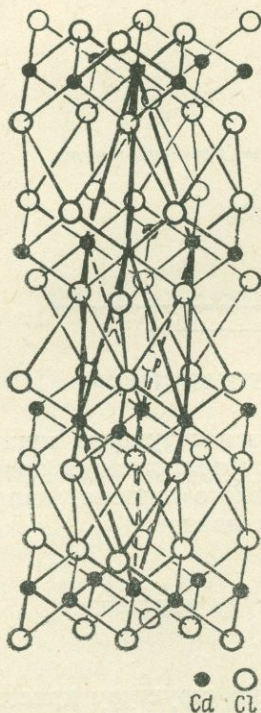


Рис. 189. Структурный тип CdCl_2

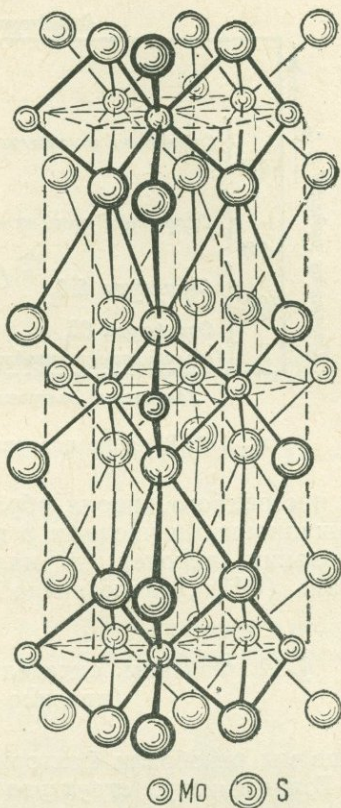


Рис. 190. Структурный тип MoS_2

многогранник не октаэдр, а тригональную призму. Федоровская группа $C6/mmc$. Подробнее этот структурный тип будет описан в следующей главе.

§ 11. Влияние поляризации на структуру кристаллов

Разбирая типы структур различных соединений, мы касались вопроса о влиянии поляризации на структуру кристаллов лишь попутно. Более детально это влияние можно проследить на схеме В. М. Гольдшмидта для соединений AX_2 .

Из схемы (рис. 191) можно сделать вывод, что возрастание поляризации и параллельное уменьшение координационного числа влечет за собой переход от типичных ионных (координационных) структур к молекулярным. Внутри группы соединений с отношением $r_a : r_x$, лежащим в одних и тех же пределах критических значений, увеличение поляризации ведет к появлению слоистых структур $\text{CdCl}_2 \rightarrow \text{CdJ}_2 \rightarrow \text{MoS}_2$ и структур типа пирита FeS_2 .

Влияние поляризации выражается также в уменьшении координационных чисел. Это особенно наглядно можно проследить на $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Радиус $\text{Ca}^{2+} = 1,04$, радиус $(\text{OH})^- = 1,4$. Отношению $r_a : r_x = 0,74$ должна бы соответствовать структура типа флюорита (8,4), но из-за

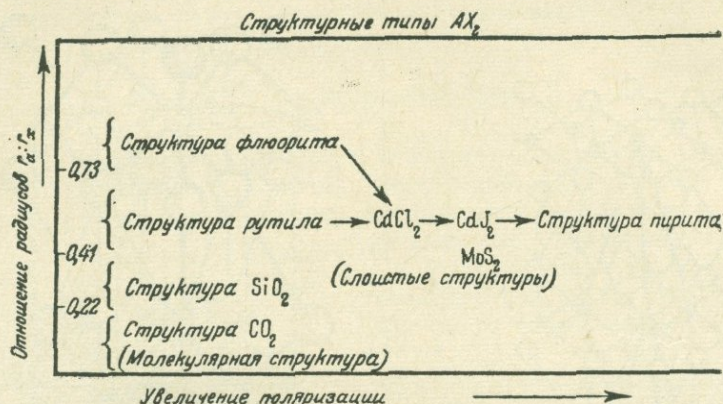


Рис. 191. Влияние поляризации на структуру кристаллов

наличия постоянного диполя образуется слоистая структура типа CdJ_2 с координационными числами 6 и 3. Поскольку поляризация приводит к образованию диполей, то наличие постоянного диполя, например у радикала $(\text{OH})^-$, равнозначно сильной поляризации.

§ 12. Факторы, определяющие структуру кристаллов (правило Гольдшмидта)

Выше мы разобрали факторы, влияющие на структуру кристаллов.

По Гольдшмидту, структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами.

Под структурной единицей следует понимать атом или ион, а иногда также группу атомов — молекулу или же комплексный ион. В ионных соединениях атомный номер элемента и его валентность не являются факторами, сколько-нибудь существенно влияющими на структуру кристалла (иллюстрацию к правилу см. § 7—11 настоящей главы).

Глава XI

ТЕОРИЯ ПЛОТНЕЙШИХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК

§ 1. Гексагональная и кубическая плотнейшие шаровые упаковки

Геометрическая задача о максимальном заполнении пространства шарами имеет бесконечное множество решений. Из них два решения, о которых сейчас только и будет идти речь, имеют для кристаллографии наибольшее значение.

Плоский слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу, представлен на рис. 192. Чтобы наложить плотнейшим образом на первый слой второй, каждый шар второго слоя следует поместить в углубление между тремя шарами первого слоя. Это показано на рис. 193, б. Для большей ясности шары несколько раздвинуты. При наложении третьего слоя шаров возможны два варианта. В варианте *а* каждый шар третьего слоя лежит на трех шарах второго слоя таким образом, что под шаром третьего слоя нет шара в первом слое. В варианте *б* каждый шар третьего слоя также лежит на трех шарах второго слоя, но под каждым шаром третьего слоя оказывается шар в первом слое. Плотность заполнения пространства шарами в обоих вариантах, конечно, одинакова, одинаково и координационное число шаров (12), но симметрия в расположении шаров различна.

Вариант *а* отвечает кубической сингонии (гранецентрированной решетке Бравэ), *б* — гексагональной сингонии.

Процент занятого шарами пространства, при условии их касания, для обоих вариантов равен 74,05. Промежутки составляют, следовательно, немногим более одной четверти общего объема. На рис. 194 изображены плотнейшие упаковки.

Между описанными упаковками существует и практически важное различие. В гексагональной структуре имеется лишь одно направление,

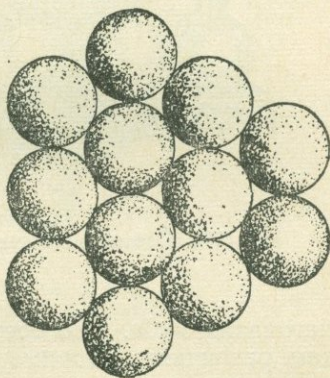


Рис. 192. Слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу

нормально к которому расположены плотнейшие плоские слои, тогда как в кубической таких направлений 4, соответственно четырем объемным

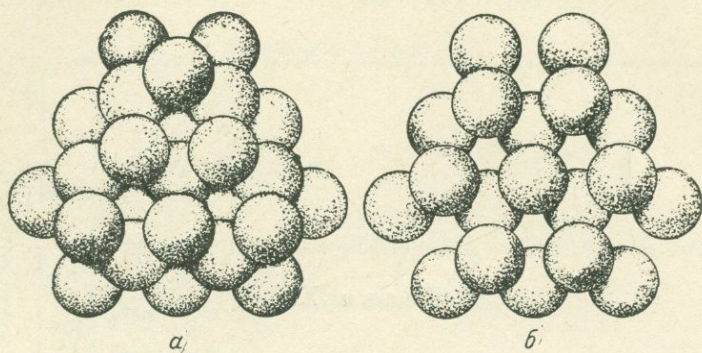


Рис. 193. Проекция двух основных плотнейших упаковок шаров:

a — кубическая; *б* — гексагональная

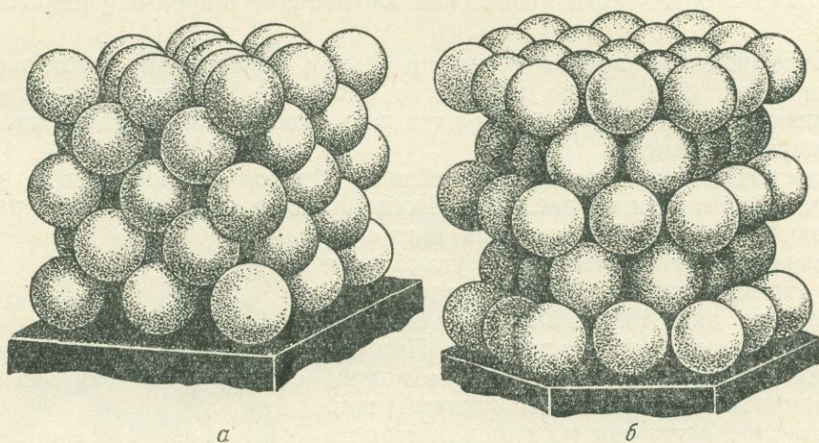


Рис. 194. Плотнейшие упаковки шаров по кубическому (*a*) и гексагональному (*б*) законам

диагоналям куба. Это обстоятельство приводит к существенным физическим различиям, например, у металлов, кристаллизующихся в том или другом типе структур.

§ 2. Типы пустот в шаровых упаковках

Свободное пространство между шарами в плотнейших упаковках соответствует пустотам двух родов. Одни окружены четырьмя шарами и имеют, следовательно, координационное число 4, другие располагаются между шестью шарами, т. е. имеют координационное число 6 (рис. 195).

Центры четырех шаров, между которыми образуется пустота первого рода, располагаются по вершинам тетраэдра, поэтому пустоты с координационным числом 4 носят название *тетраэдрических* пустот.

Центры шести шаров, замыкающих пустоту второго рода, расположены по вершинам октаэдра и называются *октаэдрическими*.

Размеры этих пустот обусловлены нижними критическими значениями отношений радиусов для координационных чисел 4 и 6 (см. табл. 12, стр. 167). Если радиус шаров упаковки принять за единицу, то радиусы шаров, которые могут быть помещены в тетраэдрические и октаэдрические промежутки, будут выражаться числами 0,22 и соответственно 0,41. На n шаров, уложенных плотнейшим образом, приходится n октаэдрических пустот и $2n$ тетраэдрических, т. е. на 1 шар плотнейшей упаковки приходится 1 октаэдрическая и 2 тетраэдрические пустоты. Это относится как к кубической упаковке, так и к гексагональной. Обе структуры отличаются друг от друга не числом и размерами пустот, а их взаимным расположением. На рис. 196, *а* показан один шар из структуры плотнейшей кубической упаковки и окружающие его 6 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустот в виде шариков, которые могут быть помещены в эти пустоты. Рис. 196, *б* изображает шар из

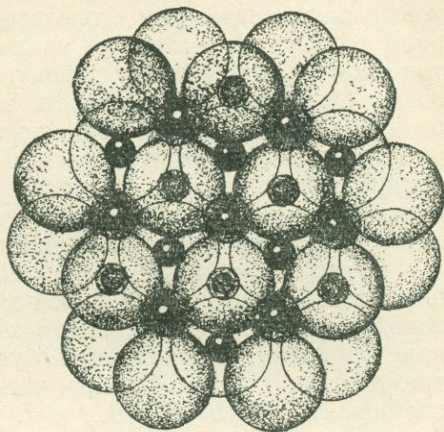


Рис. 195. Тетраэдрические и октаэдрические пустоты между шарами в плотнейших упаковках

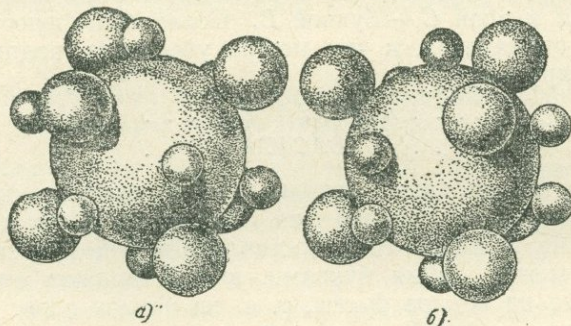


Рис. 196. Шар из плотнейших кубической (*а*) и гексагональной (*б*) упаковок, окруженный малыми шарами из тетраэдрических и средними — из октаэдрических пустот

структуры плотнейшей гексагональной упаковки в аналогичном окружении.

§ 3. Многослойные упаковки. Способы обозначения плотнейших шаровых упаковок

Зная строение двух простейших плотнейших упаковок шаров, легко понять, что число различных упаковок бесконечно велико. В самом деле, в гексагональной плотнейшей упаковке третий слой повторяет первый, следовательно, упаковка двухслойная. В кубической упаковке четвертый

слой повторяет первый, и упаковка, следовательно, трехслойная. Четырехслойную упаковку можно получить укладкой первых трех слоев шаров по «кубическому» закону, а четвертый уложить таким образом, чтобы он повторял второй (иначе говоря, второй, третий и четвертый слои будут уложены по гексагональному закону). Четырехслойную упаковку иногда называют «топазовой», впервые она была открыта у минерала топаза. Пятислойную упаковку можно получить, наложив первые три слоя по кубическому закону, а последующие два — по гексагональному. Очевидно, что плотность всех этих упаковок одинакова, а число разнообразных случаев, отличающихся друг от друга, в первую очередь числом слоев, повторяющихся в направлении главной оси упаковки (направление, перпендикулярное плотнейшим слоям), будет бесконечно велико. Так, легко себе представить не только двух-, трех-, четырех- и пятислойные упаковки, но и шести-, семислойные и т. д.

Обозначив каждый слой упаковки буквами *A*, *B* или *C* и условившись слой, повторяющий какой-либо из предыдущих, обозначать одинаковой с ним буквой, мы придем к весьма простому и удобному обозначению упаковок. Двухслойная будет обозначаться рядом ...*ABABAB*..., трехслойная ...*ABCABC*..., четырехслойная ...*ABCBABCB*..., пятислойная ...*ABCSABCSAB*..., и т. д. Трех букв достаточно, чтобы изобразить любую многослойную упаковку. Начальный, т. е. любой, слой мы можем обозначать какой угодно из этих букв. Важно соблюдать последовательность букв. Так, например, четырехслойную упаковку мы можем обозначить не только так, как выше было указано, но и иначе, а именно ...*ABACABAC*... и этот способ записи тождественен с предыдущим. Слой *A* при первом варианте записи четырехслойной упаковки обозначен во втором варианте через *C*, соответственно слой *B* обозначен теперь буквой *A* и слой *C* — буквой *B*. Последовательность слоев осталась, конечно, одинаковой, в чем можно убедиться, подписав оба ряда букв друг под другом:

...	<i>A</i>	<i>BCBA</i>	<i>BCB</i>	...
...		<i>ABAC</i>	<i>ABAC</i>	...

Расстояние между двумя вертикальными чертами указывает величину трансляции вдоль главной оси, выраженную числом слоев упаковки. Первая черта может быть поставлена в любом месте, в частности на букве или между двумя буквами, вторая должна отстоять от нее в данном случае на четыре буквы, т. е. на четыре слоя. Среди многослойных упаковок могут быть разные упаковки с одинаковым числом слоев. Так, например, имеются две шестислойные упаковки ...*ABCACB*... и ...*ABABAC*... Перейти от одной упаковки ко второй, аналогично тому как это мы сделали для двух вариантов написания четырехслойной упаковки, нельзя. Эти упаковки не могут быть совмещены друг с другом. Относительное расположение слоев в них различно. Это — две различные упаковки, в то время как четырехслойная упаковка одна.

Внимательно рассматривая буквенные выражения (формулы) плотнейших шаровых упаковок, нетрудно видеть, что любой шар (буква) может находиться или между повторяющимися друг друга слоями шаров, как в гексагональной плотнейшей упаковке, т. е. между одинаковыми буквами, или между двумя слоями шаров, не повторяющимися друг друга, как в кубической плотнейшей упаковке, т. е. между разными буквами. Расположение пустот вокруг избранного шара и любого шара рассматриваемого слоя будет в первом случае такое же, как вокруг шара в плот-

нейшей гексагональной упаковке, а во втором случае — как вокруг шара в кубической упаковке. Поэтому эти шары (или, точнее, слои) удобно обозначать соответственно буквами *г* и *к*. Таким образом, мы приходим к новому обозначению шаровых упаковок, предложенному Г. С. Ждановым.

Ниже даются сопоставления обозначений для первых шести упаковок:

$n = 2$	. . . <i>АВАВАВ</i> . . . <i>г г г г г г</i>
$n = 3$	. . . <i>АВСАВС</i> . . . <i>к к к к к к</i>
$n = 4$	. . . <i>АВАСАВ</i> . . . <i>к г к г к г</i>
$n = 5$	. . . <i>АВСАВАВС</i> . . . <i>г к к г г г к к</i>
$n = 6$ (1)	. . . <i>АВСАСВАВС</i> . . . <i>г к к г к к г к к</i>
(2)	. . . <i>АВАВАСАВА</i> . . . <i>к г г г к г к г г</i>

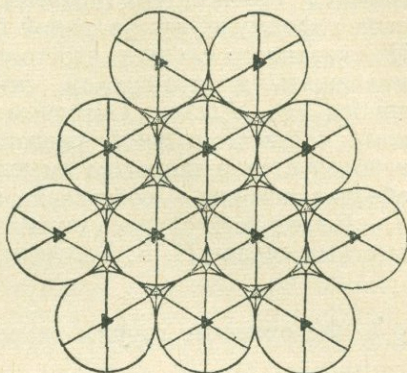


Рис. 197. Элементы симметрии плотнейшего слоя шаров

Семислойных упаковок — три, восьмислойных — шесть и т. д.

Недостатком обозначения упаковок буквами *к* и *г*, в отличие от обозначения буквами *А*, *В* и *С*, является то, что непосредственно из формулы не виден порядок упаковки («слоистость»). Преимущество нового способа заключается в более легком обнаружении элементов симметрии упаковки.

§ 4. Предварительные замечания о симметрии шаровых упаковок. Кубическая плотнейшая шаровая упаковка

В слое плотно упакованных шаров (рис. 197) через центр каждого шара перпендикулярно к слою проходит ось шестого порядка и шесть плоскостей симметрии. Через каждую пустоту проходят оси третьего порядка и по три плоскости симметрии. Если перейти ко второму, третьему и т. д. слоям и помещать над пустотами шары новых слоев, то легко видеть, что ось шестого порядка, присутствующая в изолированном (первом) слое, превратится в ось третьего порядка в любой трехмерной плотнейшей упаковке. При этом исчезнут три плоскости симметрии из шести. Оси третьего порядка и плоскости симметрии, проходившие через пустоты в первом слое, никаких изменений не претерпят. Таким образом, в любой многослойной упаковке мы будем иметь три системы осей третьего порядка (проходящие через центры шаров и центры пустот обоих типов) с проходящими через них плоскостями симметрии. Каждая из плоскостей симметрии является общей для всех трех осей. Эти оси симметрии в частных случаях могут быть шестерными зеркально-поворотными, инверсионными или шестерными винтовыми осями, но при всех обстоятельствах они будут включать в себя поворотную ось третьего порядка и три плоскости симметрии, проходящие через нее.

До сих пор рассматривались элементы симметрии, перпендикулярные к плоскости исходного слоя шаров. В действительности же, кроме этих элементов симметрии, разные плотнейшие упаковки будут иметь и другие элементы симметрии. Выше, говоря о типах пустот в плотнейших

упаковках, мы указывали, что шары плотнейших упаковок могут быть двух типов — g и k . При этом симметрия их различна. В частности, шар типа g будет иметь только одну ось третьего порядка, а шар типа k — четыре оси третьего порядка. Единственная поворотная ось высшего порядка в шаре типа g будет обязательно совпадать с главной осью упаковки, а вся упаковка будет иметь одну главную ось третьего порядка (точнее, три системы параллельных осей третьего порядка), если в формуле, составленной буквами g и k , есть хотя бы одна буква g . Из сказанного следует, что только одна упаковка ... $kkkk$... будет принадлежать к кубической сингонии. Федоровская пространственная группа ее — $Fm\bar{3}m$. Остальные плотнейшие упаковки будут принадлежать к гексагональной сингонии. Термин «гексагональная сингония» используется в широком смысле слова, т. е. под ним подразумеваются обе подсингонии — собственно гексагональная и тригональная.

Вывод всех случаев симметрии плотнейших шаровых упаковок впервые был сделан Н. В. Беловым.

§ 5. Федоровские группы симметрии гексагональных шаровых упаковок

Помня о том, что любая плотнейшая шаровая упаковка обязательно имеет в качестве главной оси ось третьего порядка, через которую проходят три плоскости симметрии, нетрудно выбрать из 12 видов симметрии гексагональной сингонии пять, удовлетворяющих этому свойству. Таковыми видами симметрии будут следующие:

$$L_66L_27PC = 6/mmm, \quad L_66P = 6mm, \quad L_33L_24P = \bar{6}2m, \\ L_33L_23PC = \bar{3}m, \quad L_33P = 3m.$$

Дальнейший вывод может быть сведен к выбору пространственных групп у этих пяти видов симметрии. Очевидно, что симметрия групп должна удовлетворять тому же требованию. Ниже собраны все пространственные группы указанных видов симметрии. Подчеркнуты те группы, которые имеют зеркальные плоскости симметрии, проходящие через оси третьего порядка всех трех систем. Это и будут 7 пространственных групп плотнейших упаковок гексагональной сингонии:

- 1) $3m$: $\underline{P3m1}$, $P3c1$, $P31m$, $P31c$, $\underline{R3m}$, $R3c$
- 2) $\bar{3}m$: $\underline{P\bar{3}m1}$, $P\bar{3}c1$, $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}1c$, $\underline{R\bar{3}m}$, $R\bar{3}c$
- 3) $\bar{6}2m$: $\underline{P6m2}$, $P6c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$
- 4) $6mm$: $P6mm$, $P6cc$, $\underline{P6_3mc}$, $P6_3cm$
- 5) $6/mmm$: $P6/mmm$, $P6/mcc$, $P6_3/mcm$, $\underline{P6_3/mmc}$

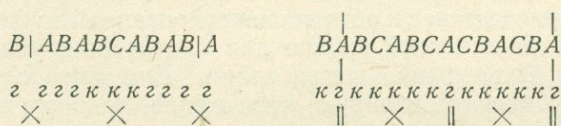
Остальные группы отпадают, так как некоторые из них имеют не зеркальные плоскости симметрии, а плоскости скользящего отражения; затем, зеркальные плоскости проходят не через все оси третьего порядка, и, наконец, вследствие наличия поворотных осей шестого порядка, которых не может быть в плотнейших упаковках.

До 8-слойных упаковок включительно встречаются только 4 группы: $D_{3d}^3 = \underline{P3m1}$, $D_{6h}^4 = P6_3/mmc$, $D_{3h}^1 = P\bar{6}m2$ и $Q_h^5 = Fm\bar{3}m$. Группы $D_{3d}^5 = R3m$ и $C_{3v}^1 = P3m1$ встречаются впервые в 9-слойных упаковках. Группа $C_{6v}^4 = P6_3mc$ встречается впервые только в 12-слойных упаковках. Группа $C_{3v}^5 = R3m$ встречается первый раз только среди 21-слойных упаковок.

§ 6. Элементы симметрии плотнейших шаровых упаковок

Выше мы указали 8 федоровских (пространственных) групп симметрии, возможных в плотнейших упаковках.

Поскольку к кубической сингонии принадлежит только одна упаковка — трехслойная ...*ABCABC*... или ...*кккк*..., имеющая пространственную группу *Fm3m*, то не представляет труда разобраться в том, где и какие элементы симметрии будут проходить в пространстве, заполненном шарами по этому закону. Переходя же к гексагональным упаковкам, мы встречаемся с тем обстоятельством, что в каждую группу попадает бесконечное множество упаковок с различными периодами идентичности. Вопрос, следовательно, сводится к тому, чтобы найти, в каких слоях или между какими слоями располагаются дополнительные (к основному комплексу *P3*) элементы симметрии: плоскости, перпендикулярные к главной оси, и центры симметрии. Производные двойные оси, конечно, легко могут быть найдены в результате сложения плоскостей симметрии. Обозначение плотнейших упаковок при помощи букв *г* и *к* позволяет без чертежа и модели находить эти дополнительные элементы симметрии. Так, через центры шаров каждого слоя, обозначенного буквой *г* и разбивающего всю упаковку на две симметричные части, проходит плоскость симметрии, перпендикулярная к главной оси. Если буква *к* разбивает всю формулу упаковки на две симметричные части, то в центрах шаров этого слоя будут располагаться центры симметрии. Центры симметрии будут находиться также и между слоями в тех случаях, когда пара одинаковых букв *кк* или *гг* делит формулу упаковки на две зеркально равные части. В качестве примера приведем одну из 9-слойных и одну из 12-слойных упаковок:



Вертикальной чертой обозначена граница периода, двойной чертой — плоскость симметрии, крестиком — центр симметрии.

§ 7. Правильные системы точек в плотнейших шаровых упаковках

В упаковках двух- и трехслойных все шары располагаются по точкам одной федоровской правильной системы, т. е. они кристаллохимически тождественны. Однако для упаковок высоких порядков слойности эта особенность может не соблюдаться. Этот факт легко показать на примере пятислойной упаковки, имеющей федоровскую группу *P3m1*. В примитивном параллелепипеде решетки этой упаковки содержатся 5 атомов, а кратность 5 невозможна ни в одной федоровской группе. В группе *P3m1* имеются кратности: 1, 2, 3, 6 и 12. Следовательно, шары плотнейшей пятислойной упаковки кристаллохимически не могут быть тождественными, они различаются физически, в частности своей симметрией. Такие упаковки следует считать упаковками из двух (или более) типов шаров одного размера. Условно станем считать такие шары окрашенными в разные цвета, а всю упаковку — упаковкой разноцветных шаров. Разноцветные шары не могут быть совмещены друг с другом

никакими симметрическими преобразованиями, мыслимыми в данной пространственной группе. Так как шары в n -слойных упаковках обязательно нескольких типов «цветов», то их, очевидно, можно распределить по местам упаковки разными способами и, в частности, так, что симметрия ее станет иной, например повысится до кубической.

Высота слоя в шаровой упаковке равна $\frac{\sqrt{6}}{3}d$, где d — диаметр шара.

Отношения длины трансляции вдоль пространственной диагонали куба к длине трансляции вдоль диагонали грани (т. е. в слое плотнейшей упаковки) для трех типов кубических решеток P , I и F равны соответственно: $\frac{\sqrt{6}}{2}$, $\frac{\sqrt{6}}{4}$ и $\sqrt{6}$.

Если в слое имеется трансляция между двумя ближайшими шарами, т. е. ее длина равна d , то может осуществиться только одно из выписанных выше трех отношений, именно в трехслойной упаковке — $3\frac{\sqrt{6}}{3}$.

Отсюда можно сделать однозначный вывод, что из тождественных («одноцветных») шаров можно сложить одну плотнейшую упаковку — трехслойную (т. е. кубическую) с пространственной группой $Fm\bar{3}m$.

Однако, если взять шары двух цветов и распределить их таким образом, чтобы они, чередуясь друг с другом, обеспечивали трансляцию в слое, равную $2d$, то при трехслойной упаковке мы получим соотношение $\frac{\sqrt{6}}{2}$, удовлетворяющее примитивной решетке, и придем, следова-

тельно, к новой пространственной группе для этой упаковки. Для этого случая можно привести и реальный пример — структура Cu_3Au .

Если взять в слое трансляцию, равную $4d$, то отношение в трехслойной упаковке приведет нас к объемноцентрированной кубической решетке и к новой пространственной группе для плотнейших упаковок. Полная диагональ куба будет равна шести слоям. Для этого случая мы будем иметь четыре упаковки: двойную кубическую, тройную гексагональную и две шестислойных. Симметрия последних трех упаковок, конечно, останется гексагональной, хотя элементарный ромбоэдр у них будет иметь форму куба. Однако двойная кубическая упаковка с шарами двух цветов может сохранить кубическую симметрию при объемноцентрированной ячейке, т. е. будет принадлежать к еще одной новой пространственной группе. Процесс усложнения можно, очевидно, продолжить до бесконечности.

Из сказанного легко прийти к выводу, что кубических плотнейших упаковок из разноцветных шаров одного размера может быть бесконечно много. Разноцветные шары можно закономерным образом распределить по местам плотнейших кубических n -слойных упаковок (где n кратно трем) таким образом, что сохранится кубическая симметрия, но не обязательно гранецентрированная решетка.

Упаковки с высокими значениями n , как было показано выше, обязательно построены из разноцветных шаров. С этой точки зрения новые кубические упаковки, имеющие две федоровские группы, не являющиеся ни одной из восьми указанных выше групп симметрии, равноценны другим упаковкам с $n > 4$.

Естественна, конечно, возможность получения с помощью разноцветных шаров и других (не кубических) упаковок, в частности иных гексагональных (кроме 7, описанных выше), а также тетрагональных, ромбических, моноклинных и триклинных.

§ 8. Значение теории шаровых упаковок для кристаллохимии

При изучении простейших структур мы уже встретились с тем явлением, что кристаллы многих химических элементов построены по принципу плотнейшей упаковки. Плотнейшая кубическая упаковка характерна для кристаллов: Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Al, Th, Pb, Nb, γ -Fe, α -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt и др. Плотнейшую гексагональную кладку имеют: Be, Mg, β -Ce, Ti, Zr, Hf, β -Cr, β -Co, Ru, Os и др. Кристаллический Sm имеет 9-слойную упаковку ...ABABCBCAC...

Принцип плотнейшей кладки остается справедливым и для ионных химических соединений. Размеры анионов, как правило, значительно больше размеров катионов. В ионных структурах анионы располагаются по одному из законов плотнейшей кладки, катионы же располагаются в промежутках между анионами, в пустотах. Этим объясняется тот факт, что самыми распространенными координационными числами для катионов являются 4 и 6. Но катионы обычно не заполняют всех пустот между анионами.

Идея плотнейшей анионной укладки оказалась очень плодотворной при описании известных структур и при определении новых. Так, например, структура NaCl образована плотнейшей кубической упаковкой ионов хлора с заполнением всех октаэдрических пустот ионами натрия. Тетраэдрические пустоты остаются свободными. Структура NiAs характеризуется плотнейшей гексагональной укладкой ионов мышьяка с заполнением всех октаэдрических пустот ионами никеля. В структуре цинковой обманки мы имеем плотнейшую кубическую кладку из ионов серы; половина тетраэдрических пустот занята атомами цинка. Вторая модификация ZnS_4 — вюртцит — характеризуется плотнейшей гексагональной укладкой ионов серы с заполнением половины тетраэдрических пустот ионами цинка.

Структуры A_2X могут быть получены из плотнейшей анионной упаковки с заполнением половины октаэдрических пустот. Причем это заполнение может происходить различными способами. Например, пустоты могут быть заполнены рядами — через один слой, через два и т. д., слоями — через один слой или зигзагообразно и т. п., что приводит к их большому многообразию.

Структуры A_2X могут быть получены плотнейшей укладкой анионов и заполнением всех тетраэдрических пустот катионами. Это имеет место, например, в структурах Li_2O , Na_2O и т. д.

Структуры соединений A_2X_3 могут быть получены плотнейшей укладкой анионов и заполнением, предположим, $2/3$ октаэдрических пустот катионами, см., например, Al_2O_3 .

Самые сложные структуры силикатов часто могут быть интерпретированы с помощью плотнейшей кислородной упаковки с заполнением катионами промежуточных пустот (пироксены, амфиболы).

Принцип плотнейшей укладки получил подтверждение для веществ с ненаправленными связями между структурными единицами, особенно для металлов и ионных соединений. Он остается справедливым и для структур молекулярных, в частности органических соединений, хотя в этом случае применение его осложняется тем, что форма сложных молекул обычно сильно отличается от шара (см. гл. XIX, § 6). Если же форма структурных единиц шаровая или близкая к шару, то структуры веществ с вандерваальсовыми связями геометрически ничем не отличаются от металлических структур. Так, например, гелий кристалли-

зуются в плотнейшей гексагональной упаковке, а остальные инертные газы — в кубической.

Принцип плотнейшей упаковки явился еще одним подтверждением предложенного Е. С. Федоровым разделения кристаллов на два типа: кубический и гексагональный.

§ 9. Метод изображения структурных типов с помощью многогранников. Структуры из тетраэдров и октаэдров

Поскольку расположение анионов обычно определяется одним из двух вариантов плотнейшей укладки шаров, то нет необходимости показывать это на модели. Достаточно указать только на тип кладки. Положение же катионов, занимающих пустоты между шарами, а также координационные числа катионов необходимо особенно подчеркивать, чтобы показать разницу между теми или иными структурами. Полинг достигает этого тем, что центры анионов, окружающих катион, соединяет линиями. В результате получается многогранник, число вершин которого дает координационное число катиона, а пространственное распределение многогранников наглядно показывает взаимное расположение катионов.

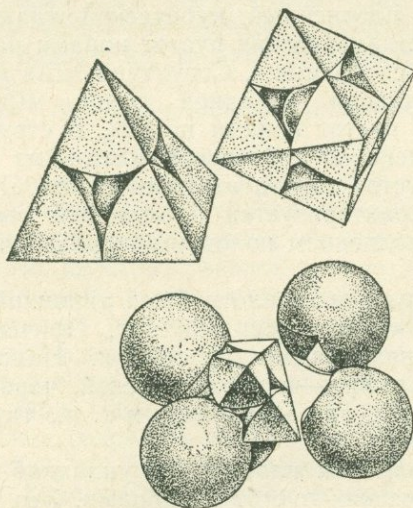


Рис. 198. Типы катионных многогранников: тетраэдров и октаэдров (по Полингу)

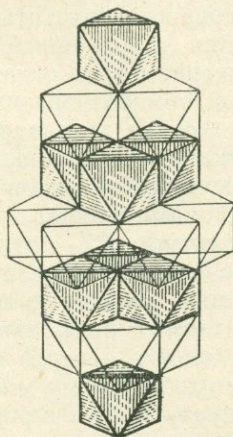


Рис. 199. Структурный тип CdCl_2 , изображенный с помощью координационных многогранников

На рис. 198 показаны катионы с координационными числами 4 и 6 — тетраэдр и октаэдр. Шары являются анионами плотнейшей кладки. На рис. 199 изображена структура CdCl_2 , выполненная по этому методу.

Полиэдрический метод применяется главным образом при описании структурных типов, а не отдельных структур. Ребра тетраэдров, октаэдров и других фигур берутся одинаковыми, а сами фигуры неискаженными, хотя в действительности они часто отличаются от правильных форм. Масштаб модели лишь приблизительно отвечает относительным размерам межатомных расстояний в структуре.

Этот метод особенно удобен при описании структурных типов сложных соединений, например силикатов.

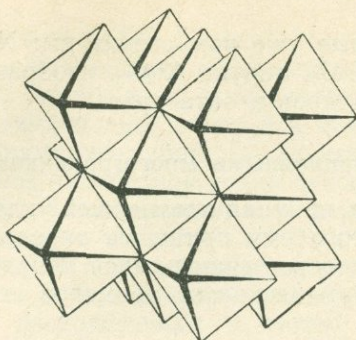


Рис. 200. Структурный тип NaCl

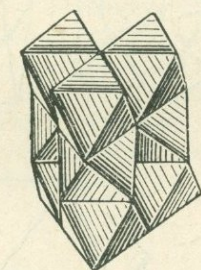
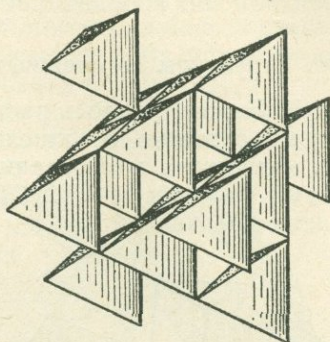


Рис. 201. Структурный тип NiAs

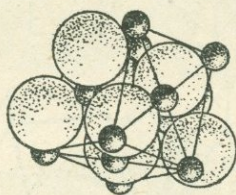


Рис. 202. Структурный тип сфалерита ZnS

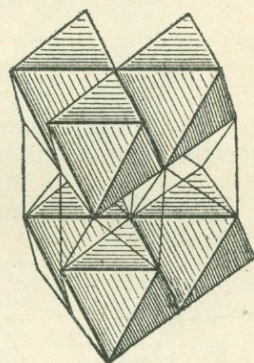
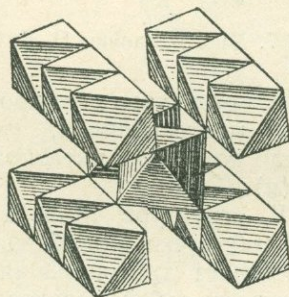


Рис. 205. Структурный тип CdJ_2 (двухслойной модификации)

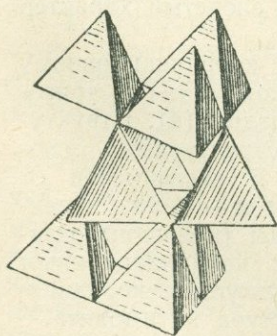


Рис. 203. Структурный тип вюрцита ZnS

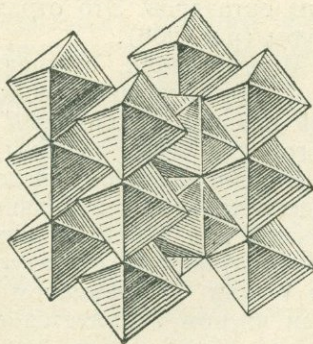


Рис. 204. Структурный тип рутила TiO_2

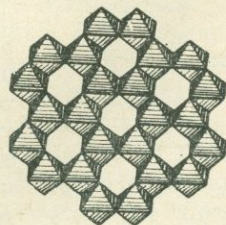


Рис. 206. Структурный тип Al_2O_3

На рис. 200 — 206 показаны известные уже нам структуры: NaCl, NiAs, сфалерит ZnS, ZnO, рутил TiO₂, CdJ₂, корунд Al₂O₃, изображенные при помощи координационных тетраэдров и октаэдров.

§ 10. Структуры со сложными координационными многогранниками

Н. В. Белову удалось распространить принцип плотнейшей укладки на весьма сложные соединения. Для этого ему пришлось определить формы катионных многогранников с редко встречающимися координационными числами (рис. 207). Рассмотрим несколько примеров структур таких соединений.

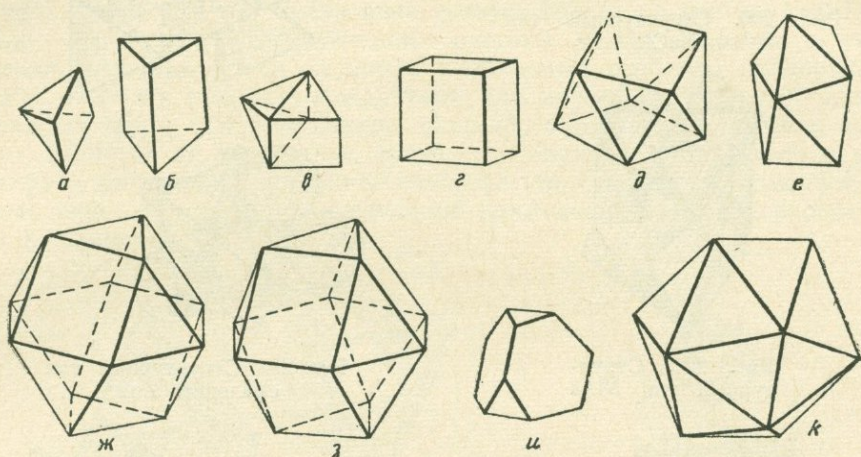


Рис. 207. Многогранники Н. В. Белова

1. Атомы никеля в структуре природного миллерита — NiS располагаются в центре многогранника, имеющего форму, похожую на половину октаэдра (координационное число 5) (а).

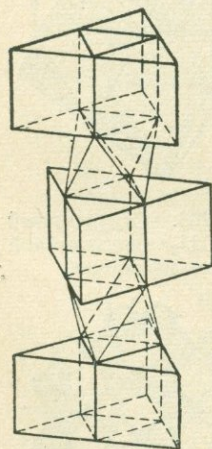


Рис. 208. Структурный тип MoS₂

2. В структуре MoS₂ в силу особенности электронной оболочки молибдена координационному числу 6 отвечает тригональная призма (б). Структура представляет собой чередование слоев тригональных призм, заполненных ионами молибдена, и пустых слоев из октаэдров. Это отражает слоистый характер структуры (рис. 208).

3. Многогранник, отвечающий координационному числу 7, представляет собой комбинацию тригональной призмы с половиной октаэдра (в). Структуры этого типа тесно связаны со структурами, имеющими координационное число 5. В зависимости от того, где находится центральный атом — ближе к центру призмы или к центру пирамиды (половины октаэдра), — получаются структуры с координационным числом 7 или 5. Примером структуры с координационным числом 7 является структура антимонита — Sb₂S₃.

4. В структуре CsCl все ионы цезия занимают центры всех кубов (г). В структуре CaF₂ ионы кальция занимают центры половинного

числа всех кубов. С подобными же кубами из кислородных ионов вокруг Са мы встречаемся в скаполитах.

5. Атомы меди в структуре CuAl_2 и калия в структуре KNF_2 имеют координационное число 8 и помещаются в многограннике, называемом томсоновским кубом. Он может быть получен из куба путем поворота верхней квадратной грани относительно нижней на 30° ($\bar{d}$).

6. Ионы циркония в структуре циркона ZrSiO_4 , ионы кальция в структуре шеелита CaWO_4 и ангидрита CaSO_4 помещаются в многогранниках с координационным числом 8 (e). Вторые «катионы» располагаются в тетраэдрах.

Следующие четыре многогранника характеризуют катионы, имеющие координационное число 12. Эти случаи встречаются у катионов большого размера. Такие катионы сами занимают положение шаров плотнейшей кладки.

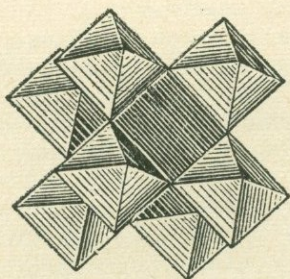
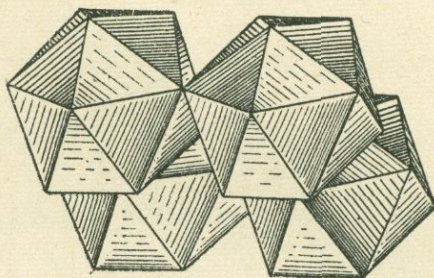


Рис. 209. Структурный тип CaTiO_3

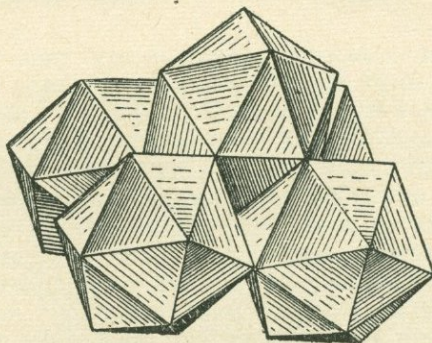


Рис. 210. Структурный тип $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

7. Кубооктаэдр ($ж$) характерен для кальция в структуре CaTiO_3 (рис. 209), для цезия — $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$, для калия — K_2PtCl_6 . В последнем структурном типе кристаллизуется большое количество веществ, в частности одна из модификаций $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

8. Примером гексагонального аналога кубооктаэдра (с плоскостью симметрии, перпендикулярной тройной оси) ($з$) может служить координационный многогранник иона аммония в другой модификации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ или иона натрия в минерале сведенборгите $\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$.

9. Многогранник в форме притупленного тетраэдра (лавесовский полиэдр) ($и$) встречается в металлических структурах таких соединений, в которых радиус атома одного элемента в $\sqrt[3]{2}$ раза больше радиуса атома другого элемента (объем в два раза больше), например в структуре MgCu_2 . Если формулу написать в виде Cu_2Cu_2 , то ей отвечала бы обычная плотнейшая укладка атомов меди. Вместо этого мы имеем MgCu_2 , т. е. в исходной плотнейшей укладке каждая пара отсутствующих атомов меди замещается одним крупным атомом, в данном случае атомом магния. Другие примеры: KBi_2 , PbAu_2 , BiAu_2 , CuBe_2 и минерал мальдонит Au_2Bi . Из тех же многогранников, но наслаиваемых

по несколько другим законам, построены структуры MgZn_2 и MgNi_2 .

10. Ион калия в структуре $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ помещается в центре двадцатигранника (κ). Этот двадцатигранник не представляет правильного икосаэдра, а является комбинацией пентагон-додекаэдра $\{201\}$ с октаэдром $\{111\}$. Он имеет 8 равносторонних и 12 равнобедренных треугольников. Атом кобальта, окруженный шестью атомами азота, имеет тот же многогранник из атомов кислорода. Вся структура представлена на рис. 210.

Глава XII

ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Ионная связь

1. Понятие ионной связи. Тот факт, что инертные газы не способны вступать в химические реакции и образовывать устойчивые химические соединения с другими элементами, говорит о большой устойчивости электронных оболочек их атомов. Из спектральных данных известно, что наружная оболочка атома гелия состоит из двух электронов, а у атомов остальных инертных газов — из восьми. Исследование электронных оболочек атомов других химических элементов в различных состояниях валентности показывает, что они могут быть аналогичны электронной оболочке атома благородного газа в результате потери одного или нескольких электронов с образованием катиона (или приобретения одного или нескольких электронов с образованием аниона). Эти представления были развиты в 1916 г. Косселем.

На рис. 211 показана зависимость числа электронов в атомах (ионах) от их валентного состояния. График составлен на основании изучения многих химических соединений. Хорошо видно, что атомы большинства химических элементов в наиболее характерных для них валентных состояниях имеют электронные оболочки, аналогичные электронным оболочкам инертных газов, т. е. в наружных оболочках ионов (катионов и анионов) число электронов равно восьми. Реже катионы имеют 18-электронную наружную оболочку.

Энергия, которую необходимо затратить, чтобы оторвать один или несколько электронов от нейтрального атома для превращения его в катион, называется *ионизационным потенциалом*. Энергия же, затрачиваемая или получаемая при превращении атома в анион, называется *энергией сродства к электрону*.

Межатомные расстояния в ионных кристаллах определяются уравниванием сил притяжения между анионами и катионами и сил отталкивания их электронных оболочек.

Изучение структур ионных кристаллов указывает на *ненаправленность* ионных сил и на *ненасыщаемость* их. Каждый ион стремится окружить себя максимальным количеством ионов противоположного знака. Это число определяется соотношением размеров ионов, а не их химическими свойствами (см. структуры NaCl — рис. 162 и CsCl —

рис. 163). То обстоятельство, что у приведенных в качестве примера веществ соединяющиеся друг с другом элементы одновалентны, не означает, что структурные химические формулы их будут Na—Cl и Cs—Cl . Такая формула будет неверной, так как в структуре NaCl каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака, в структуре CsCl — восемью. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. XIV.

2. Энергия решетки ионных кристаллов. В кристаллических структурах ионы противоположного знака взаимодействуют друг с другом

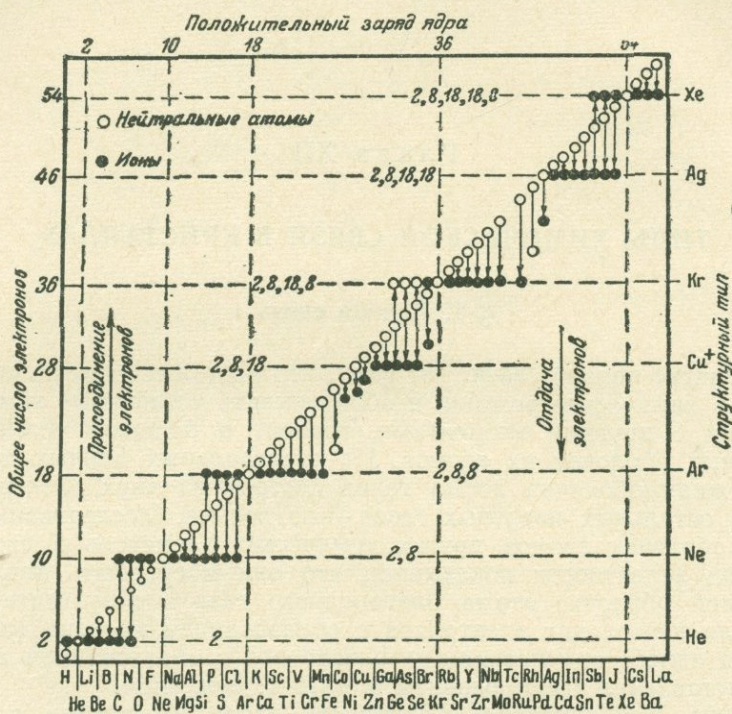


Рис. 211. Электронные оболочки элементов в наиболее обычных валентных состояниях

с определенной силой. Чтобы разрушить кристалл, необходимо затратить энергию, достаточную для преодоления этих сил. Эта энергия (или обратная ей по знаку) носит название *энергии решетки*.

Сила притяжения F двух ионов противоположного знака определяется по закону Кулона:

$$F = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r^2}, \quad (1)$$

где z_1 и z_2 — валентность ионов, e — заряд электрона, r — расстояние между ионами.

Если считать каждый ион несжимаемым шаром, то расстояние между центрами ионов в молекуле будет равно сумме радиусов ионов $r_a + r_x = R$.

Энергия молекулы, освобождающаяся в результате сближения ионов из бесконечности до расстояния R ,

$$U_\mu = \int_{\infty}^R -F dr = \int_{\infty}^R -\frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r^2} dr = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{R}. \quad (2)$$

Для грамм-молекулярного количества N

$$U_M = U_\mu N = N \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{R} \quad (3)$$

в предположении, что молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Можно вычислить энергию кристалла, освобождающуюся в результате сближения N пар ионов из бесконечности до R так называемую *энергию решетки*.

Возьмем какой-либо ион натрия в решетке поваренной соли. Он окружен шестью ионами хлора, отстоящими от него на расстоянии R . Следующая группа из 12 ионов натрия будет находиться от избранного нами иона на расстоянии $R\sqrt{2}$, следующая группа будет состоять из 8 ионов хлора на расстоянии $R\sqrt{3}$, затем 6Na^+ — на расстоянии $R\sqrt{4}$, потом 24Cl^- на расстоянии $R\sqrt{5}$ и т. д. (рис. 212).

Энергия грамм-молекулярного количества кристаллического вещества, если силы взаимодействия между каждой парой одновалентных ионов подчиняются закону Кулона, равна

$$U_K = N \frac{e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) \quad (4)$$

Эта формула отличается от формулы (3) постоянным коэффициентом, отвечающим сумме, стоящей в скобках. Последняя зависит только от взаимного расположения ионов в кристалле и для данного типа структуры является постоянной величиной. Эта константа обычно обозначается буквой a и называется *структурной константой*, или *константой Маделунга*. Для структур типа NaCl константа Маделунга $a = 1,748$.

Следовательно,

$$U_K = N \frac{e^2}{R} a. \quad (5)$$

В табл. 17 собраны значения констант Маделунга, вычисленные для различных структурных типов.

Таблица 17

Зависимость коэффициентов a , Σm и α от типа структуры

Структурный тип	a	Σm	α
NaCl	1,75	2	1,75
CsCl	1,76	2	1,76
ZnS	1,64	2	1,64
сфалерит			
CaF ₂	2,52	3	1,68
TiO ₂	2,40	3	1,60
рутил			
CdJ ₂	2,36	3	1,57
Al ₂ O ₃	4,17	5	1,67
корунд			

Вспомним, что значение U_K вычислено в предположении, что ионы представляют собой несжимаемые шары, вследствие чего отсутствовавшие до момента соприкосновения ионов силы отталкивания внезапно на расстоянии R возрастают до бесконечности. О действительных величинах этих сил можно судить по экспериментальным данным о сжимаемости кристаллов. Их величина очень резко падает с увеличением расстояния, поэтому Борн для потенциала отталкивания вначале предложил простейшую формулу $\frac{B}{R^n}$, где n гораздо больше двух. Оно колеблется у разных кристаллов в пределах от 5 до 12 и зависит от периода в таблице Менделеева и от типа электронной оболочки. Значение n определяется экспериментально. Выражение для энергии решетки с учетом этих некулоновских сил отталкивания имеет следующий вид:

$$U = N \left(\frac{e^2}{R} a - \frac{B\beta}{R^n} \right). \quad (6)$$

Коэффициент β , как и a , учитывает структурные особенности расположения ионов. Все члены сходящегося ряда, входящие в коэффициент β , имеют одинаковые знаки, так как весь дополнительный член $\frac{B\beta}{R^n}$ учитывает энергию отталкивания электронных оболочек ионов обоих знаков. Вычисление его может быть сделано так же, как и вычисление константы Маделунга. Для расчета энергии решетки вычисление коэффициента β обычно не является обязательным, так как его можно исключить вместе со второй, в общем случае тоже неизвестной величиной B , если известно расстояние между ионами. Последнее может быть определено с помощью рентгеновского анализа.

Поскольку в кристалле между силами притяжения и силами отталкивания существует равновесие, а всякое равновесие характеризуется минимумом потенциальной энергии, то первая производная энергии по независимой переменной R равна нулю:

$$\frac{dU}{dR} = 0 = N \left(-\frac{e^2}{R^2} a + \frac{nB\beta}{R^{n+1}} \right), \quad (7)$$

откуда

$$B\beta = \frac{e^2 a R^{n-1}}{n}.$$

Подставляя значение $B\beta$ в формулу (6), получим

$$U = N \frac{e^2}{R} a \left(\frac{n-1}{n} \right). \quad (8)$$

Если заряды ионов отличаются от единицы, то окончательно

$$U = N \frac{az^2 e^2}{R} \left(\frac{n-1}{n} \right). \quad (9)$$

Эта формула не является чисто теоретической, так как величины n , необходимые для расчета, определяются экспериментально из коэффициентов сжимаемости.

Развивая далее теорию ионных кристаллов, Борн и Майер предложили описывать зависимость сил отталкивания от расстояния экспоненциальным выражением вида $Be^{-\frac{R}{\rho}}$. Хотя входящие в это выражение константы B и ρ , так же как и прежде, определяются экспериментально из коэффициентов сжимаемости, но новое выражение теоретически

лучше обосновано и, что самое главное, величина ρ изменяется несравненно меньше, чем величина n . В то время как n меняется в пределах от 5 до 12, ρ не отклоняется от среднего значения более чем на 6%, т. е. величина ρ является почти постоянной величиной.

3. Формулы энергии решетки ионных кристаллов в форме, удобной для расчетов. Энергия решетки ионного кристалла в той форме, которая была дана Борном (9), неудобна для практического пользования ею. Для расчета по этой формуле необходимо определить рентгеноструктурным методом межатомные расстояния, из коэффициентов сжимаемости найти величины для n (или ρ) и произвести весьма сложный расчет структурного коэффициента. А. Ф. Капустинскому удалось значительно упростить формулу энергии решетки ионного кристалла при незначительном снижении точности окончательного результата расчета.

Коэффициент отталкивания (n в формуле Борна) для большинства веществ приблизительно равен 9. Вещества, для которых он должен быть равен 5, пока не исследованы. Отклонения n в пределах от 6 до 12 влекут за собой изменения вычисленных значений энергии только на 3—5%, как это следует из формулы (7). Исходя из этого, Капустинский принимает его равным 9.

Величина константы Маделунга a зависит главным образом от числа ионов в формульной единице Σm . Поэтому можно заменить константу Маделунга a в формуле Борна на приблизительно постоянный коэффициент α :

$$\alpha = \frac{2a}{\Sigma m}$$

(значения α см. в табл. 17).

Величина α изменяется с изменением координационного числа приблизительно так же, как изменяются при перемене координационного числа радиусы ионов (табл. 16, стр. 171). Так, расстояние между ионами при переходе от координационного числа 6 к 8 увеличивается на 3%, коэффициент α при переходе от структуры NaCl к CsCl увеличивается на 1,2%. При перемене координационного числа 6 на 4 радиус уменьшается на 6%, коэффициент α — на 7% и т. д. Поэтому, если в формуле Борна расстояние между ионами R заменить суммой $r_a + r_x$, полученных для координационного числа 6, то коэффициент α станет действительно практически постоянной величиной, равной 1,748.

Если собрать все постоянные величины вместе и подставить их численные значения, формула для энергии решетки (в больших калориях на 1 моль) примет вид

$$U = 256,1 \frac{\Sigma m \cdot z_1 \cdot z_2}{r_a + r_x}. \quad (10)$$

Для расчета энергии решетки по этой формуле необходимо знать состав вещества, т. е. число ионов в молекуле Σm , и их валентности z_1 и z_2 , а также иметь таблицу ионных радиусов для координационного числа 6. Таким образом, эта формула имеет более общее значение, чем формула (9). Она может быть названа бесструктурной, или универсальной.

Еще более точные результаты дает формула, в которой для сил отталкивания принят экспоненциальный закон. Эта формула также была предложена А. Ф. Капустинским (1943 г.). Если ρ — постоянная величина, равная 0,345, то новая формула принимает вид

$$U = 287,2 \frac{\Sigma m \cdot z_1 \cdot z_2}{r_a + r_x} \left(1 - \frac{0,345}{r_a + r_x} \right). \quad (11)$$

Для сложных по составу веществ приблизительный расчет можно осуществить, согласно П. В. Грушвицкому (1941 г.), разбивая формулу на более простые нейтральные группы и суммируя энергии, полученные для этих групп. Так, например, энергия решетки анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ может быть вычислена как сумма энергии

$$U_{\text{CaO}} + U_{\text{Al}_2\text{O}_3} + U_{2\text{SiO}_2}.$$

4. Энергетические константы, предложенные А. Е. Ферсманом, и новая формула А. Ф. Капустинского для расчета энергии кристаллов. Анализируя формулу Капустинского (11), А. Е. Ферсман пришел к заключению, что выражение для энергии решетки может быть дано в следующей форме:

$$U = 256 \left(\frac{B}{r_a} + \frac{C}{r_x} \right).$$

Величина $\frac{B}{r}$ приблизительно равна $\frac{z^2}{2r}$, а последняя приблизительно равна потенциалу полной ионизации. Этой величине А. Е. Ферсман дал название *эк* (сокращение от слов энергетическая константа).

Эк есть та доля энергии, которая вносится данным ионом в кристаллическую решетку. Энергия решетки с помощью *эк*'ов легко вычисляется по формуле $U = 256 \sum \text{эк}$. Если разделить *эк* на валентность, то получится новая энергетическая константа, называемая *вэк*:

$$\frac{\text{эк}}{Z} = \frac{Z}{2r} = \text{вэк}.$$

Энергетическая константа, аналогичная *вэк*, впервые была введена в физическую химию В. К. Семенченко в 1927 г.

С помощью описанных энергетических констант легко вычислить приблизительные значения энергии решеток различных соединений и использовать их при анализе ряда геохимических процессов. В табл. 18 приводятся значения *эк*'ов и *вэк*'ов некоторых ионов.

Заслугой А. Е. Ферсмана является постановка проблемы о вычислении энергии кристалла по двум инкрементам, свойственным катиону и аниону. Им же была дана только что описанная попытка ее решения. Простое суммирование *эк*'ов может рассматриваться, конечно, только как первое приближение расчета энергии решетки. Сама система, по существу, является неправильной, так как она находится в противоречии с очевидным фактом неаддитивности ионных связей.

А. Ф. Капустинскому удалось, введя новую константу χ , названную им *кристаллохимическая электроотрицательность*, получить выражение для энергии решетки, лишенное указанного выше недостатка:

$$U = \sum (\chi_a - \chi_x)^2,$$

где

$$\chi^2 = \frac{e^2}{2r}.$$

В табл. 19 указаны величины кристаллохимических электроотрицательностей для различных химических элементов.

5. Экспериментальная проверка формулы энергии решетки с помощью кругового процесса. Сопоставление величин энергии решетки, вычисленных различными методами. Резюмируя три последних параграфа, можно сказать, что формула Борна дает самое точное выражение для расчета энергии решетки ряда бинарных соединений, но пользование ею возможно только после установления типа структуры и вычисления коэффициентов Маделунга для каждого типа. Первая формула Капустинского позволяет вычислить энергию решетки любого соединения состава $A_m B_n$ без предварительного знания их структуры, но с меньшей точностью. Значительно большую точность дает вторая формула Капустинского. С помощью энергетических констант Ферсмана

Величины эк'ов и вэк'ов

Катионы	эк	вэк	Анионы	эк	вэк
Одновалентные			Одновалентные		
Cs	0,30	0,30	J	0,18	0,18
K	0,36	0,36	NO ₃	0,19	0,19
Na	0,45	0,45	Br	0,22	0,22
Li	0,55	0,55	Cl	0,25	0,25
Ag	0,60	0,60	CN	0,25	0,25
Cu	0,70	0,70	H	0,32	0,32
			F	0,37	0,37
			OH	0,37	0,37
Двувалентные			Двувалентные		
Ba	1,35	0,67	SO ₄	0,70	0,35
Ca	1,75	0,87	CrO ₄	0,75	0,38
Pb	1,65	0,82	CO ₃	0,78	0,39
Cd	2,00	1,00	Te	0,95	0,47
Cu	2,10	1,05	Se	1,10	0,55
Fe	2,12	1,06	S	1,15	0,57
Mg	2,15	1,07	O	1,55	0,75
Zn	2,20	1,10			
Трехвалентные			Трехвалентные		
Cr	4,75	1,58	PO ₄	1,50	0,50
Al	4,95	1,65	AsO ₄	1,53	0,51
Fe	5,15	1,71	BO ₃	1,68	0,56
B	6,00	2,00	As	2,65	0,88
			P	2,70	0,90
			N	3,60	1,20
Четырехвалентные			Четырехвалентные		
Sn	7,90	1,97	ZrO ₄	2,30	0,58
Pb	7,95	1,99	TiO ₄	2,45	0,61
Ti	8,40	2,10	SiO ₄	2,75	0,69
Mo	8,50	2,12			
Si	8,60	2,15			
C	12,20	3,05			
Пятивалентные					
P	14,40	3,39			
V	16,45	3,29			
Шестивалентные					
S	21,90	3,65			
Семивалентные					
Re	28,10	4,01			

Система кристаллохимических электроотрицательностей элементов в ккал при 25° и 1 атм

					H ⁻ 1,8	
Li ⁺ 16,5	Be ²⁺ 21,2	B ³⁺ 24,4	C ⁴⁺ 30,2	O ²⁻ — 1,8	F ⁻ 1,0	
Na ⁺ 15,6	Mg ²⁺ 19,7	Al ³⁺ 23,0	Si ⁴⁺ 26,6	S ²⁻ — 0,4	Cl ⁻ 2,1	
K ⁺ 14,8	Ca ²⁺ 18,6	Sc ³⁺ 21,3	Ti ⁴⁺ 25,0	Cr ³⁺ 22,5	Mn ⁴⁺ 26,1 Mn ²⁺ 19,8	Fe ²⁺ 19,9 Co ²⁺ 20,0 Ni ²⁺ 20,1
Cu ⁺ 17,5 Cu ²⁺ 19,6	Zn ²⁺ 20,0	Ga ³⁺ 22,8		Se ²⁻ — 0,1	Br ⁻ 2,3	
Rb ⁺ 14,5	Sr ²⁺ 18,1					
Ag ⁺ 16,8	Cd ²⁺ 19,0	In ³⁺ 22,2	Sn ⁴⁺ 24,2		J ⁻ 2,7	
Cs ⁺ 14,1	Ba ²⁺ 17,6	La ³⁺ 20,1				
		Tl ³⁺ 15,2	Pb ⁴⁺ 24,8 Pb ²⁺ 18,0			

можно вычислить энергии решеток гетерополярных веществ любого сложного состава, но с очень небольшой точностью.

Проверка формулы энергии решетки делается с помощью кругового процесса Борна — Габера (рис. 213).

Энергия, которая затрачивается извне на то, чтобы процесс произошел, отмечена знаком минус. Если процесс идет самопроизвольно и при этом энергия выделяется, то она обозначается знаком плюс. При образовании NaCl из $\text{Na}_{\text{тв}} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ выделяется энергия $(+Q)$. Следовательно, если процесс идет в обратном направлении (как это показано на схеме стрелкой), то энергия будет затрачиваться $(-Q)$. Если мы «обойдем» круговой процесс в одном направлении, то сумма энергии всегда будет равна нулю:

$$-Q - \sigma - \frac{1}{2}D - I + E + U = 0,$$

откуда

$$U = \sigma + I + \frac{D}{2} - E + Q,$$

где σ — теплота сублимации металла, I — потенциал ионизации металла, D — теплота диссоциации молекулы неметалла, E — сродство к электрону неметалла, Q — теплота реакции.

Все эти величины определяются экспериментально; точность определения 3—5%. Круговой процесс дает возможность проконтролировать правильность теоретических расчетов.

Сопоставление результатов вычисления энергии решетки по различным формулам дано в табл. 20.

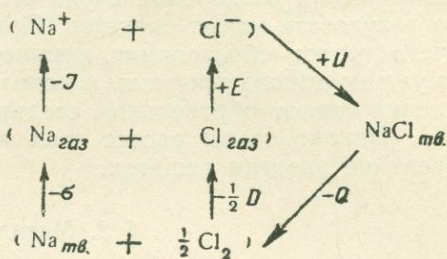


Рис. 213. Круговой процесс Борна — Габера

Таблица 20

Энергия решеток, полученная экспериментально и вычисленная по Борну, Капустинскому и Ферсману

Вещество	$U_{\text{эксп}}$	U_B	U_K	U_F
LiF	240,1		240,6	236
CaF ₂	617,2	617,7	624,7	638
AlF ₃	1440,0	—	1616,0	1408
CdF ₂	661,9	628,7	650,2	701
NaCl	180,4	179	183,6	179
KCl	164,4	163	162,0	156
PbCl ₂	521,3	534	490,6	550
NaBr	171,7	171	174,1	171
NaJ	160,8	158	161,0	161
CdJ ₂	495,5	—	471,1	604
ZnO	970	977	952,5	960
Al ₂ O ₃	3618	3708	4063	3724
SiO ₂	3097	—	3593	2995
Na ₂ S	524	516	564,7	524
ZnS	852	818	796,8	857

Часто круговой процесс используется для определения тех или иных величин, входящих в него. Ясно, что, вычислив энергию решетки по одной из формул, можно определить величину любого члена урав-

нения, если известны величины всех остальных. Действительно, с помощью кругового процесса впервые была определена энергия сродства к электрону. Часть членов — энергия ионизации и энергия сродства к электрону — являются атомными константами, другие — теплота диссоциации или энергия сублимации — характеризуют простые вещества, и только энергии решеток и теплоты образования относятся к сложным веществам. Таким образом, первые четыре величины могут быть заранее найдены экспериментально или вычислены для всех химических элементов. Экспериментальное определение двух последних величин для всех веществ затруднительно ввиду того, что число сложных химических соединений очень велико и с каждым днем увеличивается в результате новых синтезов. Поэтому теоретическая возможность расчета теплот образования химических соединений весьма важна. Формула кругового процесса и используется главным образом для определения теплот образования соединений.

Однако такой расчет стал возможным только благодаря знанию величин энергии решеток.

§ 2. Металлическая связь

1. Понятие металлической связи. Некоторые особые свойства металлов, например электропроводность и теплопроводность, отличают металлы от всех других классов химических веществ. Они косвенно указывают, что характер связи между атомами в металлах резко отличается от характера связи в других соединениях. Для объяснения электропроводности и теплопроводности металлов Друде в 1902 г. была предложена теория свободных электронов в металлах, претерпевшая в дальнейшем большие изменения, но сохранившая в основном значение до настоящего времени. Согласно этой теории, строение металла представляется как совокупность положительно заряженных ионов (атомных остовов), между которыми свободно перемещаются электроны, подчиняющиеся газовым законам, — «электронный газ».

Другой особенностью металлов является то, что обычные представления о валентности элементов не способны объяснить химический состав большинства интерметаллических соединений. Состав интерметаллических фаз часто не подчиняется закону простых кратных отношений и может варьировать в широких пределах. Этот факт говорит о том, что металлическая связь не ограничивает соотношение атомов элементов ни численно, ни пространственно. Каждый атом в металле стремится окружить себя максимальным количеством соседних атомов. Последнее подтверждается тем, что структуры металлов обычно удовлетворяют требованиям, вытекающим из теории плотнейших упаковок, и характеризуются большими координационными числами.

Широкие области гомогенности интерметаллических фаз всегда являлись затруднением при изучении химии металлов. По существу говоря, этот раздел химии успешно стал развиваться лишь благодаря работам Н. С. Курнакова и развитию кристаллохимии, так как ведущим признаком интерметаллического соединения оказался не его состав (который, как сказано выше, варьирует в широких пределах), а кристаллическая структура.

2. Зоны Бриллюэна. Энергия свободного электрона E пропорциональна квадрату момента $K = mv$

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2m} K^2$$

и, следовательно, связана с ним параболической зависимостью (рис. 214, а). Момент K является векторной величиной, поэтому в общем случае его следует рассматривать в трехмерном пространстве, откладывая по осям координат его компоненты K_x , K_y , K_z . Точки K -пространства будут характеризовать величины энергии рассматриваемых электронов. Энергия электрона, состояние которого определяется точкой с координатами K_x , K_y , K_z , пропорциональна квадрату вектора, связывающего эту точку с началом координат.

Все нижние энергетические состояния до какой-то максимальной энергии $E_{\max}$ оказываются занятыми, так как для металлов остается справедливым запрет Паули. Однако потенциальные барьеры для электрона, движущегося в периодическом поле кристалла, значительно

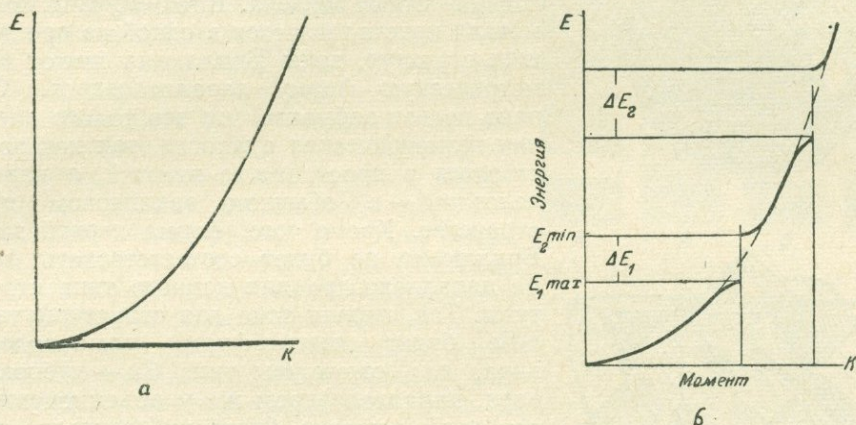


Рис. 214. Кривая зависимости энергии свободного электрона от момента количества движения

ниже барьеров в изолированном атоме, не позволяющих электронам удалиться от него. В металле электрон легко может перейти от одного атомного остова к другому (чем, в частности, и объясняется электропроводность), так как в кристалле имеется огромное число возможных электронных состояний, по которым распределены электроны. Разница в поведении электрона в изолированном атоме и в металлическом кристалле заключается в том, что вместо строго определенных уровней в изолированном атоме в кристалле имеются определенные широкие области близких по значению энергий. Строго говоря, эти области являются тоже прерывными, в силу запрета Паули, но значения отдельных уровней энергии в металле настолько близки, что практически такую область мы можем считать непрерывной.

В широком интервале значений энергии внутри одной области можно считать, что увеличение величины энергии происходит постепенно. Каждая из этих областей может воспринимать лишь ограниченное количество электронов. Первая приданная пара электронов займет самый низкий энергетический уровень. Затем будут заполняться практически непрерывно уровни с большей и большей величиной энергии. В конце концов вся область вплоть до $E_{1\max}$ окажется занятой. Следующая пара электронов должна обладать значительно большей энергией $E_{2\min}$. Область $\Delta E_1 = E_{2\min} - E_{1\max}$ является запрещенной областью, и параболическая кривая при некотором значении K_1 претерпевает разрыв (рис. 214, б).

Если эту зависимость изобразить в трехмерном пространстве моментов, то окажется, что все множество электронов не будет занимать непрерывно весь ряд энергетических состояний K -пространства. Это пространство окажется разбитым на ряд зон — зон Бриллюэна. Внутри зоны будет находиться область дозволённых энергий, между зонами — область запрещённых энергий.

Далеко от верхней границы зоны поверхность одинакового уровня энергий близка к шаровой, как это было бы и в случае свободных

электронов, но вблизи границы зоны эта поверхность претерпевает значительное отклонение от шара и приближается по форме к выпуклому многограннику с плоскими поверхностями раздела. В тех случаях, когда металл кристаллизуется в одной из простейших структур, зоны Бриллюэна имеют геометрическую форму параллелепипедов. Однако нельзя забывать, что это только внешняя геометрическая аналогия, так как зоны строятся в пространстве энергий, а параллелепипеды — в обычном евклидовом пространстве. Кроме того, форма первой зоны Бриллюэна не будет соответствовать форме параллелепипеда для данного типа структуры. Так, первая зона для структуры типа α -Fe будет иметь форму ромбододекаэдра, для структуры типа Si — кубооктаэдра, параллелепипедом же у объемноцентрированной решетки будет кубооктаэдр, а у гранецентрированной — ромбододекаэдр, т. е. как раз обратные по сравнению с формами зон. На рис. 215 показаны первая и вторая зоны для структуры меди. Объем первой зоны равен половине объема куба, получающегося продолжением шести квадратных граней (граней куба). Объем второй зоны равен объему этого куба.

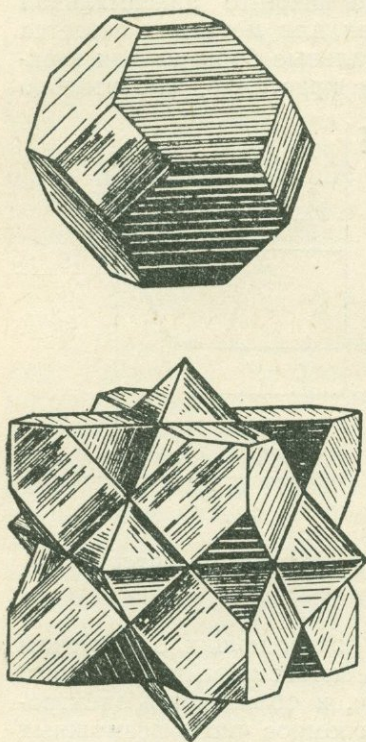


Рис. 215. Первая и вторая зоны Бриллюэна для структуры меди

Оси координат K_x , K_y , K_z следует представить себе тогда направленными «параллельно» кристаллографическим осям. Из волновой механики известно, что с каждым электроном, движущимся с моментом K , связана волна Де-Бройля, у которой длина волны $\lambda = \frac{h}{K}$. Значения моментов K_1 , K_2 и т. д., при которых происходит разрыв кривых, соответствуют длинам волн, удовлетворяющим уравнению Брегга — Вульфа для отражения от системы сеток кристаллической решетки, параллельных границе зоны. Электрон, обладающий энергией в области ΔE и падающий извне в соответствующем направлении на кристалл, претерпевает полное отражение, причем интенсивность отраженного «электронного» луча пропорциональна ΔE .

3. Электропроводность металлов в свете зонной теории. Все вещества с точки зрения теории зон могут быть разбиты, по Эвансу, на четыре основных типа (рис. 216). Наклонной штриховой линией показаны области (зоны) дозволённых энергетических состояний. Области

запрещенных состояний не заштрихованы. Энергетические состояния, занятые электронами, на схеме зачернены.

Первый и третий случаи характеризуются большой областью разрыва между зонами, второй — малой, в четвертом — зоны перекрыты. В первых двух случаях первая зона заполнена до конца, в третьем и четвертом — частично. Третий и четвертый случаи характерны для проводников. Под влиянием электрического поля электроны переходят на следующий энергетический уровень той же зоны, отличающийся от предыдущего на ничтожно малую величину энергии, и приобретают направленную скорость. Первый случай существенно отличается от только что описанного. Чтобы перевести электрон на следующий уровень, нужно затратить огромную энергию. Сила поля для этого недостаточна, и вещество с таким зонным строением будет изолятором.

Мыслим промежуточный случай (второй). Это один из возможных случаев полупроводников. Для них характерна проводимость только при высоких температурах. Вблизи абсолютного нуля они являются изоляторами. Тепловая энергия, подводимая к такому полупроводнику, достаточна для переброса электронов из низшей зоны в следующую, в результате чего вещества начинают вести себя как проводники. Этот процесс может пойти только в том случае, если область разрыва между зонами мала и тепловой энергии достаточно для переброса электронов в пустую зону. Проводимость таких веществ будет возрастать с увеличением температуры.

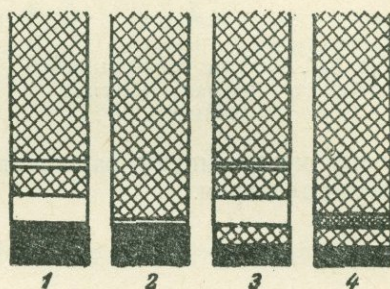


Рис. 216. Типы веществ с точки зрения теории зон:

1 — изолятор; 2 — полупроводник; 3, 4 — проводники

4. Энергия решетки металлического кристалла. Энергия решетки металлического кристалла складывается из кинетической энергии электронов и потенциальных энергий: взаимодействия атомных остовов с электронами (притяжение), энергии взаимного электростатического отталкивания атомных остовов и энергии взаимного отталкивания электронов. Теория энергии решетки металлического кристалла еще не достигла такого состояния, как теория ионных и молекулярных кристаллов. Мы до сих пор не имеем формулы, позволяющей производить аналогичные вычисления энергий для металлов. Поэтому ограничимся рассмотрением одного частного случая — структуры металлического натрия, рассмотренного Вигнером и Зейтцем (1934 г.).

Все пространство в структуре натрия (объемноцентрированная кубическая) можно разбить на многогранники — параллелепипеды. В каждом параллелепипеде будет находиться один ион натрия и один электрон. Последнее обстоятельство связано с тем, что электроны, отталкиваясь друг от друга, будут стремиться равномерно распределиться по всему объему кристалла. Потенциальная энергия решетки будет тогда состояться из энергии взаимодействия катиона с электроном в одном параллелепипеде и энергии взаимодействия параллелепипедов друг с другом. Последней составляющей, очевидно, можно пренебречь, так как каждый параллелепипед будет электростатически нейтральным, а взаимодействие нейтральных многогранников не может быть большим.

Упомянутые выше авторы применили для случая натрия волновое уравнение Шредингера при расчете энергии взаимодействия атомного

остова с электроном в одном параллеледре. Их результаты показаны графически — кривой I — на рис. 217. По оси ординат отложена энергия F в единицах Ридберга ($13,25 \text{ ev}$), а по оси абсцисс — расстояние между

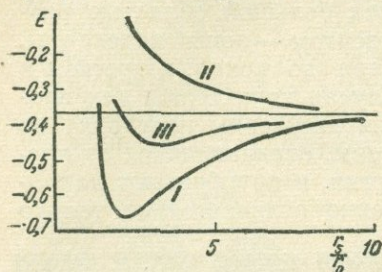


Рис. 217. Энергия решетки металлического натрия (Вигнер и Зейтц)

атомами в атомных единицах $\frac{r_s}{r_0}$, где r_s — радиус шара, равновеликого параллеледру, а r_0 — радиус первой борвской орбиты атома водорода.

Кинетическая энергия электронов в тех же координатах показана кривой II. Суммарная кривая III дает результат вычисления энергии решетки. Справедливость теории проверяется по расположению минимума на кривой III. Этот минимум действительно отвечает кратчайшему межатомному расстоянию в кристаллической структуре металлического натрия.

§ 3. Остаточная связь

1. Понятие остаточной (вандерваальсовой) связи. При выводе законов идеальных газов делается допущение, что молекулы друг с другом не взаимодействуют, т. е. проблема нахождения законов поведения газов искусственно упрощается, идеализируется. Поэтому найденные законы применимы к реальным газам (газам, находящимся в нормальных условиях) лишь в первом приближении. Отклонения в поведении реальных и идеальных газов исследовались, как известно, Ван-дер-Ваальсом (1873 г.). Для объяснения этих отклонений ему пришлось учитывать силы взаимодействия газовых молекул друг с другом. Эти силы названы *остаточными*, или *вандерваальсовыми*.

Единственным примером гомодесмических структур с остаточной вандерваальсовой связью являются кристаллические структуры инертных газов. Число же гетеродесмических структур с вандерваальсовой связью чрезвычайно велико. К этой категории относятся кристаллы большинства органических соединений. Остаточные связи, действующие между молекулами, обуславливают кристаллизацию этих веществ. Тот факт, что все инертные газы и многие молекулярные вещества с простыми симметричными молекулами кристаллизуются в структурах плотнейших упаковок, указывает на *ненасыщаемость* и *ненаправленность* вандерваальсовых сил. Последнее обстоятельство обуславливает применимость теории плотнейших упаковок к кристаллическим структурам веществ со сложными несимметричными молекулами. Однако принцип ее в этом случае претерпевает некоторые осложнения.

Для целого ряда свойств гетеродесмических кристаллов слабейшие силы являются одновременно и важнейшими. В самом деле, изучая температуры плавления, твердость, коэффициенты термического расширения или механического сжатия и тому подобные свойства органических или молекулярных неорганических кристаллов, мы имеем дело только с вандерваальсовыми связями. Значительно более сильные внутримолекулярные связи можно при этом вовсе не принимать во внимание. Так, например, если бы мы захотели изучать вышеуказанные свойства у кристаллического водорода, то мы имели бы дело с силами, удерживающими отдельные молекулы H_2 в кристаллической структуре.

О величине этих сил можно судить по теплоте сублимации. Для водорода она равна 0,5 ккал/моль. Теплота же диссоциации молекулы водорода на два атома составляет около 100 ккал/моль. Внутримолекулярные силы обычно исследуются у вещества, находящегося в растворенном или газообразном состоянии, и методика их изучения отличается от методики, применяемой при изучении кристаллов.

Низкие температуры плавления кристаллов инертных газов и молекулярных соединений, малая твердость, большие коэффициенты термического расширения и механического сжатия говорят о чрезвычайной слабости вандерваальсовых сил по сравнению со всеми другими типами химических связей.

2. Энергия решетки кристалла с вандерваальсовыми связями. В 1912 г. ученик Ван-дер-Ваальса Кезом сделал первую попытку объяснить природу остаточных связей взаимодействием диполей. Вычисление энергии притяжения между диполями привело его к следующей формуле:

$$U_1 = \frac{A}{r^6} \cdot \frac{1}{RT},$$

где константа A зависит от величины дипольного момента следующим образом:

$$A = \frac{2}{3} \mu^4.$$

Сейчас мы знаем, что взаимодействие постоянных диполей обуславливает не всю, а только часть вандерваальсовой энергии, поэтому мы обозначили ее знаком U_1 . Ее величина, как видно из формулы, обратно пропорциональна шестой степени расстояния и зависит от температуры. Эта часть энергии носит название *ориентационного эффекта*.

В 1920 г. Дебай предложил при расчете энергии остаточной связи учитывать не только имеющийся в изолированной молекуле дипольный момент, но и тот дополнительный дипольный момент, который получается в результате способности молекул поляризоваться под действием электрических полей соседних с ним молекул. Этот эффект назван *наведенным*, или *индукционным*:

$$U_2 = \frac{B}{r^6},$$

где B — константа, зависящая от дипольного момента μ и поляризуемости α :

$$B = 2\alpha\mu^2.$$

Введение нового эффекта не позволило, однако, объяснить и тем более рассчитать энергию решеток инертных газов и молекулярных структур с симметричными молекулами, например H_2 , Cl_2 и т. п. Этот эффект скорее следует рассматривать как поправку к ориентационному эффекту. Оба они составляют существенную долю вандерваальсовой энергии только для таких кристаллических структур, которые построены из молекул с большими дипольными моментами. Теория вандерваальсовой связи существенно продвинулась вперед после введения в 1937 г. Лондоном третьей составляющей — *дисперсионного эффекта*, представление о котором можно получить из рассмотрения атома водорода. Если бы можно было зафиксировать в какой-то момент положение электрона в атоме, например, водорода, то в этот момент каждый атом

оказался бы диполем (рис. 218). В следующий момент направление диполя, конечно, изменилось бы и усреднение по очень большому числу таких «моментальных фотографий» не дало бы никакого преимущественного направления для диполей. Эти очень быстро изменяющиеся диполи, обусловленные движением электронов, создают электрическое поле и действуют на поляризуемость другой молекулы, порождая в ней наведенные диполи, которые находятся в фазе и во взаимодействии с моментальными диполями, создавшими их.

Так, на рис. 219 электрон от первого атома в момент нахождения

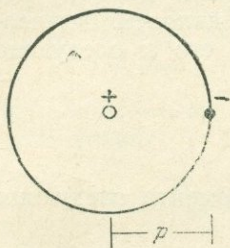


Рис. 218. Схема мгновенного диполя в атоме

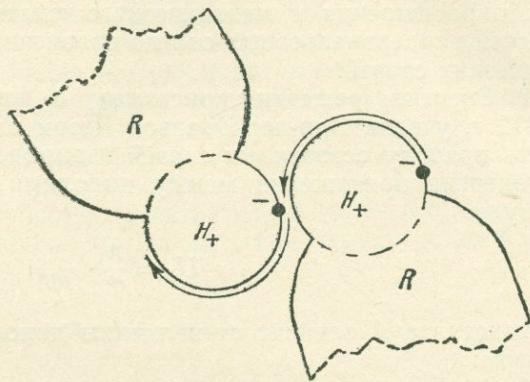


Рис. 219. Схема, иллюстрирующая дисперсионный эффект

между двумя атомами осуществляет связь атомов друг с другом. В следующий момент электрон окажется на противоположной стороне атома, как это показано на рисунке стрелкой. Но зато в этот момент электрон от второго атома окажется в промежутке между двумя атомами, и он тоже на мгновение осуществит связь между ними. Если электроны будут всегда двигаться синхронно, то между атомами или молекулами осуществится постоянное взаимодействие. Лондон получил следующее выражение для дисперсионного эффекта:

$$U_3 = \frac{C}{r^6} - E.$$

Константа первого слагаемого

$$C = \frac{3}{4} h \nu_0 \alpha^2,$$

где ν_0 — собственная частота двух молекул, α — их поляризуемость и h — постоянная Планка. Второе слагаемое

$$E = 3h\nu_0$$

есть энергия двух изолированных молекул при абсолютном нуле. Его можно рассматривать как поправку к первому слагаемому.

Таким образом, все три составляющие энергии притяжения между молекулами обратно пропорциональны межмолекулярному расстоянию в шестой степени.

Для сил отталкивания остается справедливым экспоненциальный закон

$$U_{от} = -be^{-\frac{r}{\rho}},$$

который мы уже приводили при описании энергии решетки ионных кристаллов.

Таким образом, общее выражение энергии решетки молекулярного кристалла:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_{от} = \frac{A}{r^6} \cdot \frac{1}{RT} + \frac{B}{r^5} + \frac{C}{r^6} - be^{-\frac{r}{\rho}} - E.$$

3. Относительные величины различных составляющих энергии вандерваальсовой связи. Проверка формулы энергии решетки молекулярного кристалла. Сравнение различных составляющих энергии вандерваальсовой связи дано в табл. 21. Числа, являющиеся значениями энергии решетки на единицу межмолекулярного расстояния, выражены в $\text{эрг} \cdot 10^{-60}$. Из таблицы следует, что дисперсионный эффект дает самую большую составляющую. Исключение представляет лишь H_2O , имеющая сильно полярные молекулы. Наведенный эффект всегда очень мал.

Таблица 21

Три составляющих энергии вандерваальсовой связи ($\text{эрг} \cdot 10^{-60}$)

Вещество	Ориентационный эффект	Наведенный эффект	Дисперсионный эффект
CO	0,0034	0,057	67,5
HJ	0,35	1,68	382,0
HBr	6,2	4,05	176,0
HCl	18,6	5,4	105,0
NH ₃	84,0	10,0	93,0
H ₂ O	190,0	10,0	47,0

Для сравнения вычисленных значений энергий решеток с экспериментальными нет необходимости прибегать к круговому процессу Борна — Габера, поскольку энергия молекулярных решеток соответствует распадению кристаллов на молекулы и поэтому должна быть сравнима с теплотой сублимации (табл. 22).

Таблица 22

Энергия решеток некоторых молекулярных структур (ккал/моль)

Вещество	Рассчитанная энергия решетки	Наблюдаемая теплота сублимации
Ne	0,47	0,59
N ₂	1,64	1,86
Ar	2,08	2,03
CH ₄	2,42	2,70

При сравнении цифр этой таблицы с аналогичными цифрами для ионных кристаллов (см. табл. 20, стр. 197) видно, как малы энергии решеток молекулярных соединений.

§ 4. Ковалентная связь

1. Понятие ковалентной связи. 8- или 18-электронная устойчивая оболочка атома может быть получена не только за счет отдачи избыточных (сверх восьми или восемнадцати) наружных валентных электронов или принятия в наружную оболочку недостающих (до восьми) электронов,

но также и за счет совместного «пользования» парой (или несколькими парами) электронов (Льюис, 1916 г.). Этот способ достижения устойчивых электронных оболочек характерен, например, для молекул галогенов или молекул серы, селена и т. д. (рис. 220). Химическая связь, образуемая при этом, носит название *гомеополярной*, или *ковалентной*.

Существенное отличие ее от ионной связи заключается в том, что число электронов, необходимых для осуществления ковалентных связей, у каждого атома ограничено и, следовательно, эта связь является *насыщаемой*. Элементы последних *b*-подгрупп менделеевской таблицы могут образовать $8 - N$ ковалентных связей, где N — номер группы, причем число связей будет одновременно равно координационному числу атомов этих элементов в молекулах и в кристаллах.

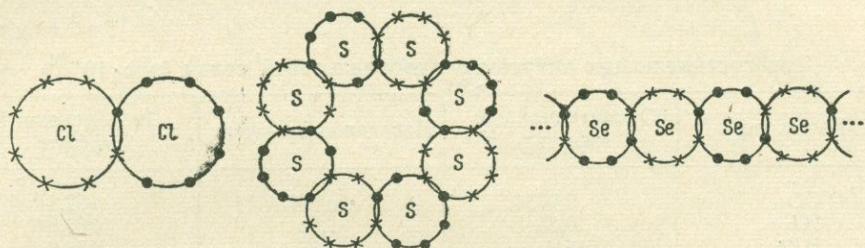


Рис. 220. Схематическое изображение молекул хлора и -серы и цепочки атомов селена

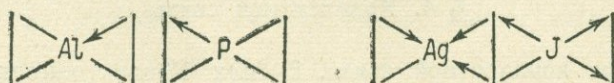
Не обязательно, чтобы один из двух электронов, осуществляющих связь между двумя атомами, принадлежал до образования связи одному атому, а другой — другому. В некоторых случаях для образования связи оба электрона могут быть представлены одним атомом. Такая связь называется *координационной* и обозначается не черточкой, а стрелкой. Так, в структуре алмаза каждый атом образует четыре ковалентные связи, отдавая в общее пользование для каждой связи один из своих валентных электронов и получая второй электрон от соседнего атома. Схематически это можно изобразить так:



В структуре ZnS атом серы отдает для образования четырех ковалентных связей шесть электронов, а атом цинка — только два. Этот случай отмечен стрелками:



Схемы координационной связи в соединениях AlP и AgJ , кристаллизующихся в структурном типе ZnS , изобразятся следующим образом:



Связь такого характера часто встречается в комплексных соединениях. Прочную координационную связь с комплексообразующим атомом

металла типа $\text{Me} : \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{N} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ могут образовать нейтральные молекулы H_2O .

NH_3 и др. (см., например, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$).

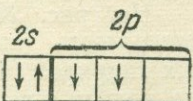
Координационная связь отличается от ковалентной связи только генетически. После образования никакой разницы между ковалентной и координационной связями нет.

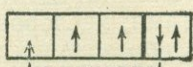
2. Направленность ковалентной связи. Первоначальная теория ковалентной связи достаточно удовлетворительно могла объяснить валентность атомов и, следовательно, предсказать, какое число атомов одного элемента может соединиться с одним или несколькими атомами другого, чтобы образовать устойчивое химическое соединение. Но направленности связи эта теория не объясняет. Между тем эта особенность ковалентной связи является не менее важной, чем ее насыщенность. Отдельные связи всегда ориентированы друг относительно друга под определенными углами (валентные углы).

В частности, этим обстоятельством объясняется то, что структуры с ковалентными связями часто характеризуются *низкими координационными числами и не подчиняются законам плотнейших упаковок*. Позднее было показано, что для описания ковалентной связи недостаточно указания на взаимодействие пары общих электронов с антипараллельными спинами. Необходимо, кроме этого, учитывать и другие квантовые числа электронов, участвующих в связи, в частности тип подуровня. При прочих равных условиях p -электроны дают более сильную связь, чем s -электроны. Показано, что определенному сочетанию электронов, участвующих в связи, соответствует определенное пространственное расположение атомов вокруг центрального. Если в связи принимают участие несколько p -электронов, то такие связи стремятся расположиться друг к другу под прямыми углами. По этой причине валентный угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды близок к прямому (в связи участвуют два p -электрона). Структура аммиака пирамидальная, с большим дипольным моментом, а не треугольная, с моментом, равным нулю, так как в связи участвуют три p -электрона.

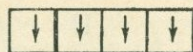
Связь, осуществляющаяся одним s - и тремя p -электронами, приводит к координации по тетраэдру, в то время как участие d -электрона вместо одного из p -электронов приводит к квадратной конфигурации комплекса. Если в связи участвуют электроны с разных подуровней, а энергии электронов близки, то все связи делаются равноценными. При этом каждая связь отличается от той, которая осуществлялась бы отдельно, например s - и p -электронами.

Если энергия, затраченная на возбуждение одного или нескольких электронов, будет меньше энергии, выигрываемой в результате образования химического соединения, то может образоваться повышенное число ковалентных связей. Так, например, атом углерода в нормальном

состоянии «двувалентен»  Для перевода одного

s -электрона на p -подуровень  необходима сравнительно

небольшая энергия порядка 80 ккал/моль. В результате возбужденный



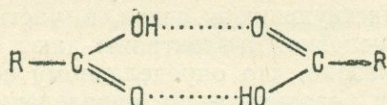
Энергия

возбуждения окупается при образовании атомом углерода четырех ковалентных связей.

§ 5. Водородная связь

1. Понятие водородной связи. Если атом водорода осуществляет притяжение двух электроотрицательных атомов, то такая связь носит название водородной. Водородная связь не является пятым типом химической связи. Для описания ее могут быть использованы уже известные нам понятия и термины. Однако некоторые особенности этой связи заставляют нас излагать ее в отдельном параграфе.

Водородная связь была открыта в конце XIX в. Ильинским в жидкостях и газах. Было установлено, что некоторые органические кислоты, спирты и другие соединения, имеющие активные группы, содержащие водород, очень склонны давать стабильные димеры. Так, например, димеры муравьиной или уксусной кислот являются устойчивыми даже выше температуры кипения. Для объяснения этого явления была предложена следующая схема:



Оба атома водорода осуществляют дополнительную связь с атомами кислорода второй молекулы, в результате чего и образуется димер. Поскольку эти димеры сохраняются в парах и в расплаве, то тем более они должны сохраняться в кристалле. К сожалению, с помощью

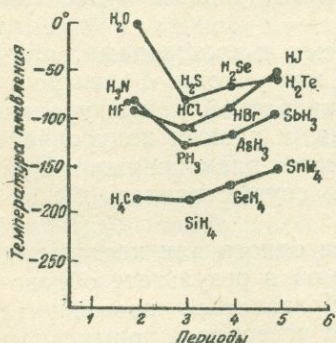


Рис. 221. Зависимость температур плавления гидридов от состава

из общей закономерности. Это — соединения водорода с наиболее электроотрицательными элементами; кислородом, азотом и фтором. Объяснение этому следует искать в образовании водородных связей.

Водородная связь может существенно влиять на физические свойства соединения. Так, например, если экстраполировать кривую, про-

рентгеноструктурного анализа мы не можем непосредственно обнаружить атом водорода, ввиду ничтожно малой рассеивающей способности последнего. Поэтому о водородной связи мы судим по ненормально малому межмолекулярному расстоянию между двумя электроотрицательными атомами, если при этом число таких ненормально малых расстояний совпадает с числом соответствующих атомов водорода в химической формуле исследуемого вещества. Вторым признаком водородной связи является угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, равный 109° .

На рис. 221 графически изображена зависимость температур плавления некоторых гидридов от состава. Из рисунка видно, что только три соединения резко выпадают

веденную через точки плавления H_2Te , H_2Se и H_2S , то можно ожидать температуры плавления воды -100° , а она равна 0° , что значительно превышает температуры плавления всех остальных гидридов неметаллов.

2. Энергетическая и структурная характеристики водородной связи.

Структура льда. Энергия водородной связи варьирует в достаточно широких пределах — от 5 до 10 ккал/моль, соответственно варьируют и межатомные расстояния. Так, расстояние между двумя атомами кислорода, связанными водородной связью, может меняться от 2,54 в KN_2PO_4 до 2,76 в структуре льда. Чем короче межатомное расстояние, тем сильнее связь. Если сравнить энергию водородной связи с энергией вандерваальсовой, ковалентной или ионной связей, то оказывается, что она раз в 10 сильнее первой и во столько же раз слабее второй и третьей. Напомним, что теплота сублимации кристаллического водорода равна 0,5 ккал/моль, а энергия диссоциации молекулы водорода — 102,6 ккал/моль.

Связь атома водорода, присоединившегося к атому кислорода с образованием гидроксила, можно рассматривать как ковалентную $:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ или же как ионную $:\ddot{\text{O}}:^{-}\text{H}^{+}$. Атом водорода, как было сказано в предыдущем параграфе, присоединяется к атому кислорода так, что угол $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ составляет 109° . Однако этот признак недостаточен, чтобы трактовать эту связь как ковалентную, так как основное свойство — насыщенность ковалентной связи — не позволяет присоединить к атому водорода другой атом кислорода, а при водородной связи это всегда имеет место. Ионный тип связи, напротив, хорошо согласуется с характером водородной связи. Атом водорода теряет свой единственный электрон и, превратившись в протон, в стремлении окружить себя возможно большим числом соседних ионов противоположного знака полностью экранируется уже двумя атомами (рис. 222), так как размер его, по сравнению с размерами всех других атомов, практически равен нулю. В этом случае расстояния от протона до центров тяжести кислородных атомов обычно считаются одинаковыми, например в структуре KN_2PO_4 они равны, как было сказано выше, $1,27\text{\AA}$.

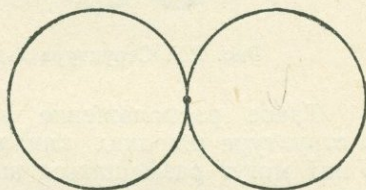


Рис. 222. Экранирование протона двумя атомами кислорода

Однако водородные связи не всегда имеют одинаковую длину. Так, в структуре льда расстояние между двумя атомами кислорода равно 2,76. В таких случаях водородную связь скорее следует считать остаточной связью. В самом деле, в изолированной молекуле воды расстояние от ядра кислорода до протона, как это следует из изучения инфракрасных спектров, равно $0,9\text{\AA}$, т. е. оно почти на $0,4\text{\AA}$ короче самого короткого расстояния в соединениях с водородной связью. В этом случае протон является положительным полюсом одного диполя, а атом кислорода другой молекулы — отрицательным полюсом второго диполя. Притяжение обуславливает димеризацию или же взаимную ориентировку молекул в кристаллах. Поскольку дипольное взаимодействие значительно слабее ионного, то расстояние между двумя атомами кислорода будет больше и нет оснований считать, что протон будет находиться как раз в середине между двумя атомами кислорода. Таким обра-

зом, эта связь будет несимметричной. В таких случаях, например в структуре льда, протон может и не быть связанным с одним каким-либо кислородным атомом, а «перескакивать» от одного к другому. Несимметричные, более слабые водородные связи некоторые авторы предпочитают называть гидроксильными связями.

В обоих крайних типах водородной связи протон имеет координационное число 2, поэтому всякая водородная связь является *направленной* связью, чем формально напоминает ковалентные связи.

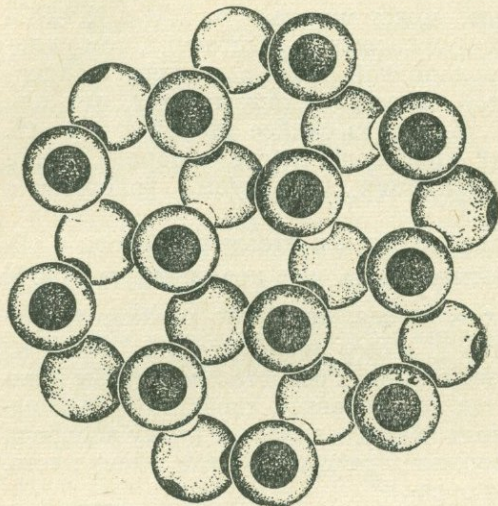


Рис. 223. Структура льда

Рассмотрим структуру кристаллического льда в качестве примера соединения с водородными связями (рис. 223). Ее можно представить себе аналогичной структуре вюртцита, в которой все места атомов цинка и серы заняты атомами кислорода, удерживаемыми друг относительно друга, четырьмя водородными связями, обуславливающими тетраэдрическое окружение. Каждая молекула воды имеет, следовательно, «тетраэдрическую форму». При этом две вершины тетраэдра будут нести положительные заряды и две — отрицательные. Федоровская группа симметрии — $P6/mmc$.

Такое расположение атомов кислорода обуславливает наличие в структуре широких каналов. Пустоты в этих каналах таковы, что в них могут размещаться шары, диаметр которых равен диаметру шаров, из которых построены «стенки» канала. Начало плавления льда есть процесс, при котором молекулы воды «проваливаются» в каналы. Этим обстоятельством объясняется всем известная аномалия удельного веса льда и воды.

§ 6. О классификации веществ по типам химической связи

В предыдущих параграфах были описаны четыре типа химической связи. Отсюда, однако, не следует делать выводы о том, что между этими типами химических связей нет переходов; напротив, указанные четыре типа являются крайними случаями. В реальных веществах мы имеем в лучшем случае только приближение к тому или иному из описанных типов. В большинстве же случаев связь будет носить переходный, промежуточный характер.

Так, например, галогидные кислоты HX можно рассматривать, как ковалентные соединения $H:\ddot{X}:$ или же как ионные $H^+:\ddot{X}:^-$. Очевидно приближение к одному из этих двух крайних случаев у разных кислот будет различным. Поскольку поляризация ионов не бывает равна нулю, то нельзя говорить о чисто ионном характере связи. Так, HF будет более ионной, чем HCl , а последняя более ионной, чем HBr ; наиболее гомеоплярная связь у HI . Существуют взаимные переходы между ковалентной

и металлической связями, с одной стороны, и между ионной и металлической — с другой. Промежуточный характер между ионной и вандерваальсовой связями типичен для водородной связи.

Некоторые авторы (например, Р. Эванс) считают возможным положить тип химической связи в основу кристаллохимической классификации веществ. Несостоятельность подобной классификации вытекает из того, что все сказанное нами выше о промежуточных типах связи в реальных структурах может быть целиком отнесено к типичным гомодесмическим веществам, а ведь большинство веществ имеет гетеродесмические кристаллические структуры. Объективного критерия для выбора из двух или трех типов связи одного, определяющего группу, в которую следует отнести гетеродесмическое соединение, нет, а следовательно, отнесение таких соединений в ту или иную группу не является объективным. Надо также иметь в виду, что мы до сих пор не имеем простых, хорошо разработанных методов, позволяющих надежно определять тип химической связи. Это еще больше затрудняет применение классификации, основывающейся на типах химической связи.

Сказанное, однако, не должно умалять той огромной роли, которую играет теория химической связи в кристаллохимии.

Глава XIII

ИЗОМОРФИЗМ И ПОЛИМОРФИЗМ

§ 1. История открытия

Явление *изоморфизма* было открыто в 1819 г. Э. Митчерлихом. Материалом ему послужили кристаллы KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Им было обнаружено, что эти близкие по составу вещества кристаллизуются в одинаковых формах. Митчерлих назвал их изоморфными. В буквальном переводе термин «изоморфизм» означает «равноформенность». Через год он установил, в результате более точных измерений, что кристаллы изоморфных веществ не строго одинаковы, а лишь близки друг к другу по форме. Так, для трех указанных солей углы между главной осью и нормалью к грани (101) будут соответственно $43^\circ 12'$, $43^\circ 10'$ и $45^\circ 12'$. Таким образом, изоморфными веществами можно назвать твердые вещества, сходные по химическому составу и имеющие близкие по форме кристаллы.

Явление изоморфизма привлекло к себе внимание Д. И. Менделеева. Исследованию его была посвящена первая диссертация Д. И. Менделеева «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1856 г.).

Явление *полиморфизма* было также открыто Э. Митчерлихом (1822 г.). Сущность его заключается в том, что некоторые вещества* в различных условиях способны образовывать разные по симметрии и по форме кристаллы. Общеизвестным примером являются две кристаллические формы углерода: графит и алмаз. Каждая из этих форм называется *полиморфной модификацией*. Отдельные полиморфные модификации иногда очень резко отличаются друг от друга по своему атомному строению и физическим свойствам. Так, например, графит принадлежит к гексагональной сингонии, алмаз — к кубической; графит черного цвета, непрозрачен, хорошо проводит электрический ток; алмаз прозрачен, электрического тока не проводит; графит является одним из самых мягких минералов, алмаз — самый твердый из всех известных веществ; удельный вес графита 2,22, алмаза — 3,51. Митчерлиху был известен полиморфизм серы и углекислого кальция. Сера кристалли-

* Термином «полиморфизм» мы будем пользоваться как для сложных, так и для простых веществ, не вводя для последних специального термина *аллотропия*.

зуется при одних условиях в ромбических, а при других — в моноклинных кристаллах. CaCO_3 известен в гексагональной модификации (кальцит) и в ромбической (арAGONIT).

Явление полиморфизма чрезвычайно распространено. Почти все вещества при известных условиях могут быть получены в различных полиморфных модификациях.

§ 2. Дорентгеновские работы по изоморфизму

В качестве примера явления изоморфизма можно привести ряд углекислых солей двувалентных металлов. Многие из них кристаллизуются в одном и том же классе симметрии и имеют кристаллы, характерной формой которых является ромбоэдр (рис. 224). Ромбоэдр, как известно, с геометрической точки зрения характеризуется одним углом. Для разных веществ изоморфной группы угол α имеет различные значения:

Вещество	ZnCO_3	MgCO_3	FeCO_3	MnCO_3	CdCO_3	CaCO_3
α	$103^\circ 28'$	$103^\circ 21'$	$103^\circ 04'$	$102^\circ 50'$	$102^\circ 30'$	$101^\circ 55'$

Было обнаружено, что многие изоморфные вещества могут образовывать друг с другом однородные кристаллические фазы переменного состава. По аналогии с жидкими системами они были названы Вант-Гоффом твердыми растворами (1890 г.). В то время многие считали, что способность образовывать твердые растворы является неперменным свойством изоморфных веществ, поэтому до сих пор термины «изоморфные вещества», «смешанные кристаллы», «твердые фазы переменного состава», «твердые растворы» нередко употребляются как синонимы.

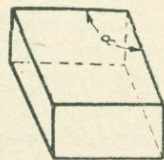


Рис. 224. Ромбоэдр кальцита

Существенным моментом явилось установление близости молекулярных объемов у изоморфных веществ (Ю. В. Вульф). Физические свойства смешанных кристаллов зависят от свойств чистых компонентов и от относительного содержания их в изоморфной смеси. Так, по Ретжерсу (1889 г.), удельный вес смешанного кристалла

$$d = d_1 + \frac{V_2}{100} (d_2 - d_1),$$

где d_1 и d_2 — удельные веса компонентов, а V_2 и $100 - V_2 = V_1$ — их молекулярные объемы. Следует отметить, что линейная зависимость между удельным весом и молекулярным объемом смешанного кристалла дает, по Ю. В. Вульфу, возможность открывать полиморфные модификации, не существующие при обыкновенных условиях, и определять их удельные веса.

По мере дальнейших исследований выяснилось, что не все вещества, имеющие близкие по форме кристаллы (или даже одинаковые, как например все кристаллы кубической сингонии), обладают способностью давать твердые растворы. Для обозначения таких веществ был предложен термин *изогонизм*, т. е. равноугольность. Близок к этому понятию и термин *изотипия* *. Изотипными веществами называются такие, у которых при совершенно различном химическом составе симметрия кристаллов одинакова и очень близки геометрические константы и формы

* Термин «изотипия» иногда используется некоторыми авторами в ином смысле — как синоним термина «изоструктурность».

кристаллов. Примером таких веществ могут служить металлический магний и окись цинка. Теперь хорошо известна причина такого необычайного сходства кристаллов этих веществ. Магний кристаллизуется в гексагональной плотнейшей упаковке. В окиси цинка атомы кислорода располагаются по точкам той же упаковки, а атомы цинка — в тетраэдрических пустотах.

Не всегда два изоморфных вещества могут смешиваться друг с другом в любых пропорциях. Растворимость может быть ограниченной. Это обстоятельство подчеркивается терминами *совершенный* и *несовершенный изоморфизм* (А. К. Болдырев). На рис. 225 показаны диаграммы состояния для пар веществ: а) не дающих ни твердых растворов, ни соединений; б) дающих непрерывные твердые растворы и в) с ограниченной смешиваемостью в твердом состоянии (промежуточный случай). Последняя диаграмма интересна еще и тем, что на ней отчетливо видно изменение (уменьшение) растворимости с понижением

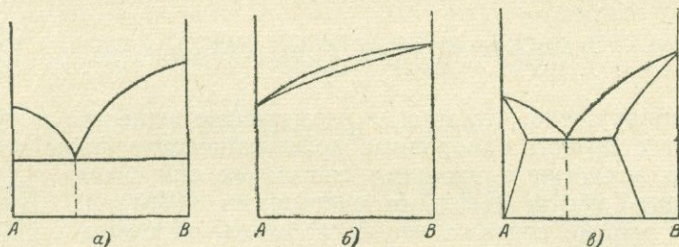


Рис. 225. Диаграммы состояния систем:

а — компоненты не образуют твердых растворов; б — компоненты дают непрерывные твердые растворы; в — случай ограниченной смешиваемости

температуры одного компонента в другом в твердом состоянии. Очень интересная система NaCl—KCl была изучена Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (1901 г.). При высоких температурах эти соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов. С понижением температуры начинается распад твердых растворов, а при комнатной температуре оба вещества совсем не смешиваются друг с другом.

К этому же времени было найдено немало случаев, когда вещества, далекие друг от друга по химическим и кристаллографическим свойствам, образовывали друг с другом фазы переменного состава в более или менее широком интервале составов, например углерод в железе.

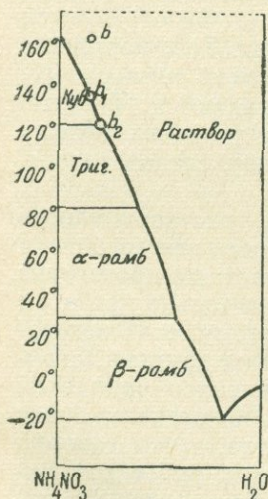
Все эти новые факты не укладывались в старые понятия и приводили нередко к большой путанице в терминологии. Говоря по существу, понятие изоморфизма включает в себя два совершенно различных явления: 1) способность некоторых химически сходных веществ кристаллизоваться в сходных формах и 2) способность образовывать твердые фазы переменного состава. Некоторые изоморфные вещества одновременно обладают обоими свойствами, но, вообще говоря, это не обязательно и одно свойство закономерно не вытекает из другого. Имеется много изоморфных веществ, которые обладают только одним из них и вовсе лишены другого.

§ 3. Дорентгеновские работы по полиморфизму

Развитие термодинамической теории фазовых равновесий (Дж. В. Гиббс) и последовавшее за ним чрезвычайно бурное развитие экспериментальных исследований систем обусловило более глубокое изучение явлений изоморфизма и полиморфизма.

Каждая полиморфная модификация имеет свою область существования на фазовой диаграмме. Переход от одной модификации к другой, например ромбической серы в моноклинную (рис. 226), связан со скачкообразным изменением свойств. Взятый пример будет характеризоваться, в частности, изменением (увеличением) удельного объема $\Delta V = 0,014$ и термическим эффектом в $3,12 \text{ кал/г.}$

Примером монотропных превращений может служить полиморфизм углерода. Алмаз легко может быть превращен в графит, обратный переход пока неосуществим. Примером энантиотропных превращений может служить переход серы от ромбической к моноклинной и обратно. Не всегда такой переход осуществляется легко, часто наблюдается задержка превращения, в результате чего фаза становится термодинамически метастабильной. Однако на практике метастабильные фазы могут быть чрезвычайно устойчивыми и внешне не про-



выпадает кубическая модификация NH_4NO_3 . При дальнейшем охлаждении раствора фигуративная точка будет двигаться по кривой вниз до точки b_2 . В этой точке система инвариантна, так как в равновесии находятся три фазы (две твердых и раствор). При продолжающемся отнятии теплоты температура системы остается постоянной, пока кубическая модификация не перейдет в тригональную. После исчезновения кубической фазы продолжается кристаллизация тригональной модификации.

Рис. 226. Диаграмма состояния серы

Как было сказано выше, некоторые вещества имеют много полиморфных модификаций. В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 227). Кривая имеет несколько точек излома, отвечающих определенным температурам перехода одной модификации в другую. Этими точками кривая разделяется на участки, которыми определяются границы устойчивости данной модификации. Азотнокислый аммоний имеет четыре модификации: в пределах температур от 18 до 32° устойчива β -ромбическая модификация, от 32 до 84° — α -ромбическая, от 84 до 125° — тригональная и выше 125° — кубическая.

Если исходное состояние раствора изобразить фигуративной точкой b , то при охлаждении раствора кристаллизация начнется в точке b_1 , причем

ции, фигуративная точка перемещается вниз по кривой растворимости. Следующие остановки происходят при 84° (переход тригональной модификации в α -ромбическую) и при 32° , когда α -ромбическая модификация переходит в β -ромбическую. При -18° процесс заканчивается кристаллизацией эвтектической смеси β -модификации NH_4NO_3 со льдом.

§ 4. Первые рентгеноструктурные исследования изоморфных веществ

Применение рентгеновских лучей для определения внутренней (атомной) структуры кристаллов (1913 г.) позволило установить, что изоморфные вещества обычно имеют сходное пространственное расположение атомов (или ионов). NaCl , KCl и RbCl имеют одну и ту же структуру, т. е. ионы металла и ионы хлора располагаются в кристаллическом пространстве одинаковым образом друг относительно друга. Однако расстояния между аналогичными атомами у этих веществ несколько различны. Так, например, кратчайшее расстояние между атомами натрия и атомами хлора $a/2$ в структуре NaCl равно $2,81 \text{ \AA}$, а аналогичное расстояние между атомами калия и атомами хлора равно $3,14 \text{ \AA}$. В структуре RbCl оно равно $3,27 \text{ \AA}$.

Выяснилось, что твердые растворы могут образовываться только в том случае, когда аналогичные межатомные расстояния у нескольких веществ, имеющих одинаковую структуру, несильно отличаются друг от друга. Если же отличие велико, то твердые растворы не образуются вовсе или образуются только в определенных условиях. Так, например, NaCl и KCl дают твердые растворы только при высокой температуре, при обычных температурах твердые растворы распадаются. Твердые растворы KCl — RbCl могут существовать при обычных условиях. Между тем все три вещества кристаллизуются в кубах и имеют, следовательно, одинаковые по форме кристаллы.

У веществ, образующих друг с другом твердые растворы такого типа, некоторые физические свойства сходны, в частности всегда близки их молекулярные объемы. Замещающие друг друга частицы производят в кристаллах одинаковое физическое действие, так как только при этом условии возможна устойчивость всего кристалла. Поэтому, если некоторые составные части структуры (ионы) будут заменены другими, сходными с ними по физическому действию, то получающаяся при такой замене форма кристаллов по своим геометрическим константам будет весьма близка к форме кристаллов исходного вещества, о чем говорил еще Митчерлих. После первых же рентгеноструктурных работ выяснилось подчиненное значение сходства внешней формы кристаллов и важность принадлежности изоморфных веществ к *одному структурному типу*. Такие вещества логичнее называть изоструктурными веществами, а не изоморфными.

Замещающие друг друга атомы (ионы) A и B располагаются в структуре твердых растворов $(A, B)X$ статистически. Это значит, что в данном объеме на n частиц A приходится m частиц B , причем частицы обоих сортов занимают одинаковые места в структуре. Любое количество частиц A может быть заменено частицами B . Твердые растворы состава $50\% AX + 50\% BX$ отличаются от химического соединения ABX_2 . В соединении ABX_2 атомы A и B закономерно чередуются между собой во всей структуре, тогда как в твердом растворе $(A, B)X$ каждое из по-

ложений (A , B) может быть замещено как A , так и B по закону вероятности, т. е. в этом случае вероятность того, что положение (A , B) будет замещено ионом A или B , равно 0,5; при 30% AX и 70% BX соответствующие вероятности будут 0,3 и 0,7. Чтобы выразить эту мысль в терминах теории структуры Е. С. Федорова, надо сказать, что в твердых растворах атомы A и B располагаются по точкам одной правильной системы, а в химическом соединении — по двум разным.

Изменение констант решеток изоморфных веществ с составом (рис. 228) происходит в первом приближении линейно (правило Вегарда). Это правило математически, конечно, противоречит правилу аддитивности молекулярных объемов изоморфных веществ (см. § 2). Однако, поскольку и молекулярные объемы, и линейные размеры кристаллических ячеек у изоморфных веществ чрезвычайно близки, то обоими этими правилами практически можно пользоваться для проведения приблизительных расчетов молекулярных объемов или констант решеток смешанных кристаллов.

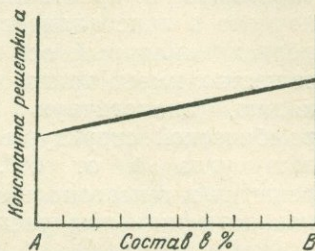


Рис. 228. Изменение констант решеток изоморфных веществ с составом

§ 5. Структурная классификация типов полиморфизма

Результаты рентгеновских исследований различных полиморфных модификаций многих веществ позволяют предложить следующую структурную классификацию типов полиморфизма.

1. Структуры полиморфных модификаций отличаются друг от друга по *координационным числам*. Примером может служить полиморфизм хлористого аммония. Одна из модификаций кристаллизуется в структурном типе $CsCl$ (к. ч. 8), вторая — в структурном типе $NaCl$ (к. ч. 6). К этому же типу относятся структуры β - и γ -железа (β -модификация имеет к. ч. 8, γ — 12) и, конечно, полиморфизм углерода — алмаз и графит.

2. Структуры отличаются *типом плотнейшей упаковки*, но координационное число остается одним и тем же у всех модификаций. Например, 5 модификаций ZnS , 8 модификаций карборунда, 3 модификации CdJ_2 и т. п. Три модификации TiO_2 — рутил, брукит и анатаз — отличаются друг от друга типом упаковки: гексагональная у рутила, кубическая у анатаза и четырехслойная (топазовая) у брукита. При такой смене упаковки может, конечно, иметь место и небольшой поворот некоторых атомных групп в структуре. Однако в данном случае это будет второстепенным фактом.

3. Тип упаковки и координационные числа в структурах сохраняются, но меняется *мотив расположения атомов* одного из элементов: колумбит и моосит $FeNb_2O_6$.

4. Менее заметная разница в структурах полиморфных веществ наблюдается в тех случаях, когда одна из модификаций отличается от другой небольшим *поворотом некоторых структурных групп* в процессе полиморфного превращения. Это имеет место в различных модификациях SiO_2 . У β -кristобалита угол $Si-O-Si$ 180° , а у кварца 160° . Еще меньшим поворотом отличаются друг от друга структуры α - и β -кварца. К этому типу следует отнести и полиморфизм некоторых

органических алифатических соединений, являющихся результатом изменения наклона длинноцепочечных молекул в момент полиморфного превращения.

5. Особый тип полиморфизма связан с *вращением молекул или радикалов* в кристаллической решетке. Вращение молекул детально изучено в кристаллических парафинах. На рис. 229 изображен разрез, перпендикулярный оси c ромбической ячейки кристаллов $C_{29}H_{60}$. Это вещество имеет также высокотемпературную гексагональную модификацию, аналогичную по структуре ромбической. Об отклонении ромбической структуры от гексагональной можно судить по отклонению угла ψ от 60° . Удалось осуществить переход ромбической решетки в гексагональную при медленном повышении температуры, так как коэффициенты расширения в направлении осей a , b и c довольно

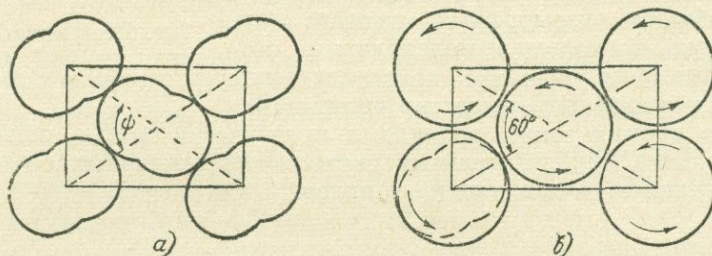


Рис. 229. Полиморфизм парафина $C_{29}H_{60}$

сильно отличаются. Кристалл при нагревании расширяется, так что угол ψ приближается к 60° . Когда он становится равен 60° , появляется возможность вращения молекул около их длинной оси (рис. 229, б). В этот момент кристаллы становятся гексагональными, что доказано как рентгеновскими, так и оптическими исследованиями. Оптическая индикатриса в этот момент делается одноосной. Гексагональная структура соответствует плотной укладке свободно вращающихся цилиндрических молекул.

Дж. Дж. Бернал исследовал вращение молекул в кристаллических спиртах, в частности в $C_{12}H_{25}OH$. Это вещество при 24° кристаллизуется в гексагональной структуре. При понижении температуры до 16° оно переходит в моноклинную модификацию. В моноклинной ячейке углеродные цепи наклонены к базису под некоторым углом. Если нагревать моноклинную модификацию до температуры плавления, то не происходит перехода вещества в гексагональную модификацию. Последняя может быть получена только из расплава. Необратимость здесь связана с тем, что одного вращения недостаточно для получения гексагональной структуры; необходимо изменить также угол наклона к базису.

Вращение молекул повышает симметрию решетки. Вещества с небольшими изометричными молекулами часто имеют высокосимметричные модификации, связанные с вращением молекул. Таковы, например, N_2 , HCl и др. Вращение молекул в органических кристаллах — очень распространенное явление. В неорганических кристаллах с ионной связью также имеет место вращение ионов; так, например, в структуре NH_4NO_3 в интервале температур от 84 до 125° ион $[NO_3]^-$ вращается вокруг тройной оси. Рассчитанные интенсивности отраженных рентгеновских лучей совпадают с наблюдаемыми на рентгенограммах, если предположить, что рассеивающая масса кислородных атомов рас-

положена по тору, бесконечная ось симметрии которого совпадает с тройной осью кристалла. В интервале от 125° до температуры плавления ион $[\text{NO}_3]^-$ принимает шаровую форму вследствие беспорядочного вращения около одной точки, а не около оси, как в предыдущем случае. Высокотемпературная модификация (кубическая) NH_4NO_3 обусловлена беспорядочным вращением обоих ионов $[\text{NH}_4]^+$ и $[\text{NO}_3]^-$.

При изменении структуры всегда меняется в той или иной степени тип химической связи. Последнее обстоятельство сказывается на изменении физико-химических свойств, причем тем значительнее, чем резче меняется тип связи, и особенно сильно в том случае, когда одна из модификаций имеет гомодесмическую структуру, а вторая — гетеродесмическую (например, алмаз и графит). Изменение валентного угла кислорода в структурах кварца и тридимита, конечно, тоже связано с изменением характера химической связи от более ковалентной к более ионной.

6. Наш обзор был бы неполным, если ничего не сказать о «полиморфизме», не связанном с изменением структуры. Этот тип превращения характеризуется тепловым эффектом и скачкообразным изменением других свойств и по этой причине, следовательно, может быть причислен к полиморфным превращениям. Известным примером такого рода превращения является потеря магнитных свойств у железа при $\alpha \rightarrow \beta$ превращении при температуре 770°C . Структуры обеих модификаций — объемноцентрированный куб — совершенно одинаковы.

Многие примеры таких гомеоморфных полиморфных превращений у веществ, содержащих водород, по-видимому, только случайно отнесены к этой категории. Изменение направления или характера водородных связей, или, тем более, вращения протонов констатировать методом рентгеноструктурного анализа нельзя. Поэтому превращения, связанные с этими явлениями, только кажутся гомеоморфными. В действительности они относятся к одной из предыдущих категорий.

§ 6. Условия, необходимые для проявления изоморфизма

Многочисленные исследования изоморфных веществ показывают, что образование смешанных кристаллов возможно тогда, когда замещающие друг друга частицы производят в кристаллах одинаковое физическое действие, так как только при этом условии возможна устойчивость всего кристалла. *Близость размеров* замещающих друг друга частиц является первым необходимым условием для проявления изоморфизма. Однако к этому условию нельзя подходить чисто механически и заранее предвидеть, какие элементы с какими будут давать твердые растворы. Вопрос этот гораздо сложнее. На замещаемость одного химического элемента другими большое влияние оказывают «молекулярные» объемы, или размеры элементарных ячеек, в структурах обоих компонентов.

Ион натрия, например, не может заменить в простейших структурах ион лития, так как разница в размерах радиусов ($\text{Na}^+ = 0,98$, $\text{Li}^+ = 0,68$) этих ионов сильно сказывается на размерах элементарных ячеек: a для NaCl равно $5,63 \text{ \AA}$, для LiCl — $5,13$. Но те же ионы могут заменить друг друга в сложных соединениях LiMnPO_4 и NaMnPO_4 , так как относительная разница в размерах элементарных ячеек в этом случае будет значительно меньшей. Вещества, образующие друг с другом твердые фазы переменного состава, обычно кристаллизуются в одном

классе симметрии и имеют сходные решетки с близкими параметрами. Но самое понятие сродства, близости и т. п. не может быть определено точно. Так, например, если вещество *A* кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке, а вещество *B* — в ромбоэдрической, с острым углом ромбоэдра, близким к 60° , то, казалось бы, между ними не может существовать твердых растворов, так как слишком велико различие по симметрии этих решеток. Однако известны случаи образования твердых растворов таких соединений. Объяснить это можно очень легко, если вспомнить, что всякая гранецентрированная кубическая решетка будет иметь примитивный параллелепипед повторяемости в форме острого ромбоэдра с углом в 60° . Поэтому если размеры такого ромбоэдра у вещества *A* близки к размерам ромбоэдра у вещества *B*, то твердые растворы состава (*A*, *B*) могут наблюдаться, несмотря на кажущееся столь резким различие по симметрии. Сходство решеток надо понимать в федоровском смысле, т. е. гораздо шире, чем понимал это Гримм и др. Очень показательны в этом отношении непрерывные твердые растворы индия, имеющего тетрагональную решетку с отношением осей $c/a = 1,08$, и металлов, кристаллизующихся в гранецентрированных кубических ячейках, размеры которых близки к константам решетки индия, например таллия (работа Е. С. Макарова).

Из сказанного следует, что симметрия кристаллов не играет большой роли при образовании смешанных кристаллов. Гораздо более важным фактором являются размеры и формы ячеек кристаллических решеток.

Большую роль играет поляризация замещающих друг друга компонентов. Для образования смешанных кристаллов поляризационные свойства замещающих друг друга частиц должны быть близкими (Гольдшмидт). В настоящее время необходимо расширить трактовку этого пункта и говорить не только о поляризации, но и вообще о сохранении типа химической связи.

Ион одновалентной меди и ион натрия имеют одинаковые размеры (0,98), однако, в силу резкой разницы в типах химической связи у соединений меди и натрия, изоморфные смеси натриевых и медных солей практически не встречаются. Соли натрия являются ионными соединениями, соли меди — ковалентными. Атом меди, кроме того, образует, как правило, небольшое число (3—4) ковалентных связей. Так, NaCl — структура ионная с координационным числом 6, а CuCl — структура ковалентная с координационным числом 4 (тип сфалерита ZnS). Для нее справедливо все то, что сказано относительно структуры AgI в § 4 главы XII о типах химической связи.

Для образования смешанных кристаллов среди ионных соединений необходимо, конечно, чтобы знаки зарядов замещающих друг друга компонентов совпадали. Геометрически, однако, мыслим случай, когда у разных веществ с одним и тем же структурным типом места расположения анионов и катионов взаимно заменены. Так, например, мы хорошо знаем структурный тип CaF_2 . Но в этом же структурном типе кристаллизуется и Na_2O . Места, занятые катионами кальция в структуре CaF_2 , в структуре Na_2O занимают анионы кислорода, и наоборот, места, занятые анионами фтора, в структуре Na_2O занимают катионы натрия. Такое явление называется *антиизоморфизмом*. Ясно, что антиизоморфные вещества никогда не образуют фаз переменного состава.

§ 7. Предел изоморфной заместимости. Морфотропия и полиморфизм

Как было сказано выше, изоморфное замещение в химически аналогичных веществах возможно только при том условии, что типы химической связи замещающих друг друга частиц близки, а размеры не выходят за известные пределы. Если пределы перейдены, то изоморфизм не проявляется. Гольдшмидтом установлена серия рядов, подтверждающих сказанное. Возьмем, например, BaZrO_3 , кристаллизующийся в структурном типе перовскита CaTiO_3 . В этом соединении цирконий ($\text{Zr}^{4+} = 0,82$) можно заменить на олово ($\text{Sn}^{4+} = 0,67$) или титан ($\text{Ti}^{4+} = 0,64$), при этом структурный тип сохраняется. Можно барий ($\text{Ba}^{2+} = 1,38$) заменить на стронций ($\text{Sr}^{2+} = 1,20$) или на кальций ($\text{Ca}^{2+} = 1,04$). Все производные вещества будут составлять одну изоморфную группу. Однако, если заменить кальций на магний ($\text{Mg}^{2+} = 0,74$), то изменение радиусов будет настолько велико, что предел возможности изоморфного замещения будет перейден, и мы получим вещество новой структуры (*морфотропия*).

Под морфотропией понимается резкое, но закономерное изменение кристаллической формы и структуры в зависимости от закономерного изменения химического состава. Гольдшмидт рассматривает полиморфизм как частный вид морфотропии. В данном случае сравниваются между собой две структуры одного и того же вещества в двух состояниях, отвечающих разным термодинамическим условиям. До тех пор, пока изменения условий невелики и не переходят известных границ, вещество остается изоморфным самому себе в первоначальном состоянии, но как только граница дозволенных деформаций перейдена, происходит полиморфное превращение (*автоморфотропия*).

Приведенное рассуждение показывает, что явления полиморфизма, изоморфизма и морфотропии тесно связаны друг с другом и являются следствием общих причин. Очень хорошим примером могут служить карбонаты двувалентных металлов и изоструктурные с ними нитраты щелочных металлов.

Вещество . .	MgCO_3	CoCO_3	FeCO_3	ZnCO_3	MnCO_3	CdCO_3
r катиона . .	0,74	0,78	0,80	0,83	0,91	0,99
	CaCO_3	CaCO_3	SrCO_3	PbCO_3	BaCO_3	
	1,04	1,04	1,20	1,26	1,38	
Вещество . .	LiNO_3	NaNO_3	KNO_3	KNO_3	RbNO_3	CsNO_3
r катиона . .	0,68	0,98	низкотемп. 1,33	высокотемп. 1,33	1,49	1,65

В таблицу внесены вещества в порядке возрастания размеров изоморфно замещающих друг друга ионов. Граница изоморфного замещения у карбонатов проходит как раз на кальциевой соли. Слева от этой границы вещества имеют структуру типа кальцита, справа — арагонита. Для нитратов эта граница проходит по калиевой селитре. Ее высокотемпературная модификация имеет структуру арагонита, низкотемпературная — кальцита. Оба вещества, CaCO_3 и KNO_3 , полиморфны. Вторая смена структурного типа в нитратах происходит между KNO_3 и RbNO_3 . Эта граница морфотропная, так как RbNO_3 известен в одной полиморфной модификации. Такой границы нет в карбонатах, поскольку размеры бария не превышают предела существования структурного типа арагонита.

Изучение изоморфных рядов, пределов изоморфизма и морфотропии дает нам прекрасную иллюстрацию закона перехода количественных изменений в коренные качественные.

§ 8. Влияние изотопного состава на кристаллическую структуру

Идеальным примером изоморфизма замещения должны явиться системы, содержащие переменное количество изотопов какого-либо химического элемента. Заранее можно предвидеть, что эффект изменения констант решеток в таких системах должен быть весьма незначительным. Однако это изменение, как показывает опыт, вполне надежно может быть определено с помощью современных рентгеновских прецизионных методов измерения межатомных расстояний в кристаллах. Лучшее всего изучены структуры, в которых водород замещен на дейтерий, поэтому только о таких структурах мы и будем здесь говорить.

Водород в химических соединениях, как известно, может быть в нескольких существенно различных состояниях и, следовательно, выполнять весьма разные функции. Крайними случаями будут соединения водорода типа гидридов щелочных металлов, где водород является анионом, и соединения, в которых водород образует водородную связь, являясь, как было сказано выше, катионом.

Первый случай, насколько о нем можно судить на примере гидрида лития, характеризуется уменьшением межатомных расстояний при замене водорода на дейтерий. Обратное соотношение получается при замене водорода, образующего водородную связь. Так, константа решетки LiH , кристаллизующегося в структурном типе поваренной соли, равна $4,085 \text{ \AA}$, а для LiD эта величина равна $4,065$. В тетрагональных структурах KN_2AsO_4 , KN_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, являющихся классическими примерами структур с короткими водородными связями (расстояние $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ у KN_2PO_4 равно $2,54$), при замене водорода на дейтерий происходит увеличение длин водородных связей на $0,0080$, $0,0097$ и $0,0100 \text{ \AA}$ соответственно.

В структурах с гидроксильными связями изотопный эффект того же знака, что и у коротких водородных связей, но по величине он значительно меньше.

Чрезвычайно интересный случай полиморфизма KN_2PO_4 при замене водорода на дейтерий наблюдал Убелодэ в 1939 г. При некоторых условиях соединение KD_2PO_4 кристаллизуется в моноклинных кристаллах с восемью молекулами в элементарной ячейке: $a = 7,37$; $b = 14,73$; $c = 7,17 \text{ \AA}$ и $\beta = 92^\circ$, в то время как структура KN_2PO_4 гексагональная с $a = 7,43$ и $c = 6,97 \text{ \AA}$. Этот пример оправдывает рассмотрение изотопного эффекта в главе об изоморфизме, так как служит наглядным доказательством наличия у химических веществ полиморфных (морфотропных) превращений, связанных с заменой в структуре одного изотопа другим. Поскольку методика измерений межатомных расстояний из года в год совершенствуется и точность измерений возрастает, то в ближайшее время придется, видимо, в некоторых случаях учитывать изотопный состав веществ, особенно для тех из них, которые употребляются в качестве стандартов, например NaCl . Для этого соединения учет изотопного состава особенно важен, так как хлор имеет очень большое, по сравнению с другими элементами, содержание неглавного изотопа.

§ 9. Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм

Первые исследователи изоморфизма придавали большое значение валентности замещающих друг друга компонентов в изоморфной смеси. Равенство их валентности считалось обязательным условием. Например, в изоморфных соединениях KH_2PO_4 и KH_2AsO_4 как фосфор, так и мышьяк пятивалентны, в соединениях $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ двухвалентный цинк замещается двухвалентным железом. Позднейшие работы, однако, показали, что валентность не играет определяющей роли в образовании изоморфных веществ и что весьма часто заменяющие друг друга ионы имеют различную валентность. Случаев такого *гетеровалентного* изоморфизма очень много, например FeCO_3 — ScBO_3 . Двухвалентное железо замещается трехвалентным скандием, четырехвалентный углерод — трехвалентным бором. Замещающие друг друга ионы имеют близкие размеры, и это оказывается достаточным для образования смешанных кристаллов.

В. И. Вернадский задолго до начала рентгеноструктурных исследований кристаллов высказал идею замещения трехвалентным алюминием четырехвалентного кремния в силикатах, что впоследствии блестяще оправдалось на опыте.

В полевых шпатах Na^+ и Si^{4+} замещаются на Ca^{2+} и Al^{3+} с образованием непрерывного ряда твердых растворов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (альбит—анортит). В разобранных примерах сумма валентностей замещающих элементов одинакова. Это не обязательно. Изоморфные смеси образуют, например, CaTiO_3 с KMgF_3 , BaSO_4 с KBF_4 и др.

Во всех этих случаях изоморфизм обусловлен близостью размеров замещающих друг друга компонентов.

Одинаковой «потребностью в объеме» (Гольдшмидт) объясняется также замещение некоторых элементов друг другом в природных минералах; способные замещать друг друга элементы располагаются в периодической системе Менделеева по диагонали (закон диагональных рядов А. Е. Ферсмана). Так, литиевые минералы часто содержат примесь магния, магниевые — скандия, кальциевые — иттрия и т. д.

Существенный шаг в вопросе изучения гетеровалентного изоморфизма был сделан В. Г. Хлопиным и Б. А. Никитиным. Им удалось обнаружить у таких систем новое явление — *нижний порог смешиваемости*, сущность которого заключается в том, что при образовании смешанных кристаллов в системах KClO_4 и BaSO_4 или KBF_4 и SrSO_4 наблюдается разрыв смешиваемости. Если концентрация одного из компонентов становится очень малой, то смешанные кристаллы не образуются — явление, которое никогда не наблюдается при образовании истинных изовалентных смешанных кристаллов. Объяснить подобное явление можно тем, что такие пары изоструктурных веществ дают «смешанные кристаллы», в которых не происходит замещения атом за атом, а один из компонентов «вкраплен» в кристаллы другого, образуя нечто вроде «коллоидного» твердого раствора, а не истинного.

§ 10. Изоморфизм с заполнением пространства

Выше мы говорили, что анионы в ионных кристаллах обычно занимают места шаров при плотнейшей их укладке. Однако для таких структур, как NaCl , формально можно считать, что эти места заняты с равным правом либо ионами натрия, либо ионами хлора.

Вопрос о том, какой из компонентов (анионы или катионы) следует считать лежащим на местах центров шаров плотнейшей укладки, теряет смысл, когда размеры катионов и анионов близки друг к другу. Обычно анионы больше катионов, и тогда логичнее считать упаковку анионов с заполнением пустот в ней катионами. Но в таких соединениях, как KF ($K^+ = 1,33$ и $F^- = 1,33$), кристаллизующихся в структурном типе NaCl, этот вопрос уже несуществен. В редких случаях, когда катион превышает по размеру анион, например CsF ($Cs^+ = 1,65$), можно говорить о катионной плотнейшей упаковке.

Аналогичный случай имеет место в структурном типе CaF_2 . Некоторые представители этого структурного типа имеют обратное отношение $r_a:r_x$, например BaF_2 ($Ba^{2+} = 1,38$). Поэтому есть основание считать, что в структуре CaF_2 места шаров плотнейшей упаковки занимают катионы кальция, а анионы фтора располагаются в тетраэдрических пустотах. Так как на n шаров приходится n октаэдрических пустот и $2n$ тетраэдрических, то в структуре CaF_2 заняты все тетраэдрические пустоты, а октаэдрические остаются свободными. Этим объясняется странный, на первый взгляд, факт образования изоморфных смесей между CaF_2 и YF_3 . Ионы иттрия весьма близки по размерам к ионам кальция ($Y^{3+} = 0,97$; $Ca^{2+} = 1,04$), поэтому в смешанных кристаллах ионы обоих элементов могут замещать друг друга. При распределении ионов YF_3 в структуре CaF_2 иттрий замещает положение ионов кальция; две трети ионов фтора заполняют все тетраэдрические пустоты, а одна треть их располагается в оставшихся до этого пустыми октаэдрических пустотах. Этот случай изоморфизма называется *изоморфизмом с заполнением пространства*.

§ 11. Твердые растворы второго рода. Структуры внедрения

Твердые растворы замещения иначе называются *твердыми растворами первого рода*. В отличие от них, фазы переменного состава, в которых атомы одного элемента не заменяют в структуре атомы второго, а располагаются в промежутках между ними, называются *твердыми растворами внедрения*, или *твердыми растворами второго рода*. Этот тип твердых растворов встречается в тех случаях, когда размеры атомов обоих компонентов резко отличаются друг от друга. Он особенно характерен для систем, в которых один компонент является металлом, а второй — неметаллом, причем размер атома неметалла значительно меньше размера атома металла. Наименьшие атомы будут у следующих элементов: H (0,46), N (0,71) и C (0,77). Они часто образуют с металлами твердые растворы второго рода, носящие соответственно названия гидридов, нитридов и карбидов. Эти вещества играют очень важную роль в технике, являясь основой промышленности тугоплавких сплавов.

Типичным твердым раствором внедрения является сталь — раствор углерода в железе. Твердый раствор углерода в γ -модификации железа, имеющей структуру плотнейшей упаковки, называется *аустенитом*. Температура превращения β -модификации железа в γ -модификацию равна 920° . Однако аустенит претерпевает превращение при гораздо более низкой температуре. А при закалке или при добавлении третьего компонента (легированные стали) можно вовсе избежать превращения аустенита. При медленном охлаждении до 700° он превращается в *перлит* — механическую смесь феррита и цементита. Феррит есть

твердый раствор внедрения углерода в структуру α -, β -железа. Максимальное содержание углерода в нем 0,06%. Избыточное количество углерода образует с железом определенное химическое соединение — цементит, состава Fe_3C .

Если задержать превращение аустенита до 150° , то при этой температуре превращение пойдет иным путем. В данном случае образуется твердая сталь, которая называется мартенситом. Мартенсит есть пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe. Эта фаза может содержать до 1,6% углерода. Она характеризуется тетрагональной решеткой с отношением осей $c/a = 1,07$.

Взятый пример характеризуется небольшой растворимостью неметаллического компонента в металле. Есть, однако, много примеров, когда растворенные атомы занимают все пустоты какого-либо типа в упаковке (часто плотнейшей) металлических атомов. Ясно, что в этом случае отношение компонентов оказывается простым стехиометрическим и такие фазы по своей структуре уже не отличаются от нормальных химических соединений. Они часто называются *структурами внедрения*. Примером структур внедрения может служить ScN и многие другие. У названного вещества атомы металла располагаются по точкам плотнейшей кубической упаковки, а атомы неметалла занимают все октаэдрические пустоты. В результате образуется структурный тип NaCl .

Под влиянием растворения неметаллического компонента металл в структуре внедрения может иметь структуру, не свойственную ему в чистом виде. Так, например, металлический тантал кристаллизуется в центрированной кубической упаковке, а в структуре внедрения TaC атомы тантала располагаются по точкам кубической плотнейшей упаковки. Это явление, следовательно, сходно с явлением своеобразного полиморфизма.

Иногда пустоты между металлическими атомами занимают двухатомные «молекулы» неметалла H_2 или C_2 . В этих случаях структура внедрения, очевидно, в пределе оказывается отвечающей составу MeX_2 . Примером могут служить LaC_2 , ThC_2 , ZrH_2 и др. Конечно, структура внедрения того же состава может получиться и при заполнении всех тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке, но тип структуры будет уже иной (CaF_2 , а не NaCl).

Твердые растворы внедрения встречаются не только у металлов. Хорошим примером для неорганических соединений является раствор натрия в окиси вольфрама, так называемые натрий-вольфрамовые бронзы. Структура WO_3 геометрически сходна со структурой перовскита CaTiO_3 . Атомы кислорода располагаются у обоих веществ одинаково, а атомы вольфрама распределены по местам, занятым в структуре перовскита атомами титана. Места же кальция в структуре CaTiO_3 остаются в случае структуры WO_3 свободными. В эти места и внедряются атомы металлического натрия. В предельном случае, при заполнении всех пустых мест, получается стехиометрическое соотношение, и состав твердого раствора становится точно NaWO_3 . В этом случае его можно считать определенным химическим соединением, таким же, как CaTiO_3 . Очевидно, что фазы переменного состава такого типа обусловлены переменной валентностью, в данном случае вольфрама. При замещении атомами натрия известного процента пустот часть атомов вольфрама из шестивалентного состояния переходит в пятивалентное. Таким образом, твердые растворы внедрения делают возможным непрерывный переход от одного структурного типа — WO_3 к другому — CaTiO_3 , от одного определенного химического соединения к другому.

Это — новое представление в химии, сущность которого стала понятной в результате развития кристаллохимии. В данном явлении можно видеть пример диалектической связи — непрерывного перехода между двумя узлами (определенными химическими соединениями) на непрерывной кривой составов.

Заканчивая настоящий параграф, можно еще раз указать на различие между твердыми растворами первого и второго рода. В твердых растворах первого рода понятие растворителя и растворенного вещества теряет смысл, в твердых растворах второго рода эти понятия сохраняют свое значение. Парадоксальным примером могут служить структуры цеолитов, содержащие, как известно, переменное количество воды. Здесь растворителем будет сам цеолит, а растворенным веществом — вода. Этот тип твердых растворов внедрения получается в том случае, когда пустоты в структуре располагаются «столбами», образуя «трубы», в которые и могут попадать молекулы воды. Вторым существенным отличием будет то, что для твердых растворов замещения необходимо сходство типов химической связи у замещающих компонентов. В твердых растворах внедрения тип связи обоих компонентов заведомо должен быть совершенно иным.

§ 12. Твердые растворы вычитания. Дефектные структуры

Известны многочисленные примеры веществ, у которых содержание одного из компонентов отклоняется от стехиометрического состава. Так, давно уже было известно, что пирротин всегда содержит избыточное количество серы по сравнению со стехиометрическим составом FeS . Поэтому химиками предлагались многочисленные варианты формул типа Fe_6S_7 или $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, имеющих целью подчеркнуть наблюдающиеся аномалии состава. Однако химических методов было недостаточно, чтобы объяснить причину этого явления или хотя бы отдать себе отчет в этом вопросе со структурной точки зрения. Предположение о том, что в таких структурах имеет место внедрение избыточного количества атомов серы в промежутки между другими атомами, было опровергнуто непосредственным экспериментом.

Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что структура пирротина (тип NiAs) не представляет собой твердого раствора внедрения. Атомы серы располагаются по местам шаров гексагональной плотнейшей упаковки независимо от того, имеется ли их равное количество с числом атомов железа или избыточное. В случае избытка атомов серы появляется некоторое количество свободных октаэдрических пустот, которые в нормальных структурах все заняты атомами металла. Следовательно, если в соединении увеличивается избыточное содержание серы, то в структуре такого соединения происходит увеличение числа незанятых октаэдрических пустот. Таким образом, формулу пирротина следует скорее писать не $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, а $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ или Fe_{1-x}S . Последняя гораздо лучше передает сущность аномалии состава *.

Фазы переменного состава такого типа часто называются *твердыми растворами вычитания*, а их структуры — *дефектными*, или дефицитными. Появление их, очевидно, так же как и в некоторых случаях твердых

* Если характер дефектов в структуре не установлен, то могут быть употреблены оба способа написания формулы, так как они в этом случае выражают только пределы области гомогенности фазы переменного состава.

растворов внедрения, связано с переменной валентностью одного из элементов. Так, в пирротине при избыточном содержании серы против нормального стехиометрического соотношения 1:1 часть атомов железа из двухвалентного состояния переходит в трехвалентное.

Большую работу по изучению твердых растворов вычитания и дефектных структур проделал Е. С. Макаров. Результаты его работы представлены на рис. 230. В верхней части рисунка изображены три структурных типа Ni_2In , $\text{NiAs}(\text{NiSb})$ и $\text{CdJ}_2(\text{NiTe}_2)$. Пунктирными вертикальными прямыми указаны составы, отвечающие этим структурам. Заштрихованные прямоугольники показывают области существования фаз переменного состава в системах $\text{Ni}-\text{In}$, $\text{Ni}-\text{Sn}$, $\text{Ni}-\text{Sb}$ и $\text{Ni}-\text{Te}$. Так, например, фаза NiSb может существовать в области составов, на несколько процентов превышающих состав 1:1 как в ту, так и в другую сторону. Слева от пунктирной прямой фаза содержит избыток никеля и является структурой внедрения. Избыточное количество атомов никеля располагается в промежутках между атомами сурьмы. Заполнение всех пустот этого типа привело бы к появлению нового структурного типа Ni_2In . Однако в системе $\text{Ni}-\text{Sb}$ этот структурный тип не реализуется. Вправо от пунктирной прямой в системе $\text{Ni}-\text{Sb}$ образуется твердый раствор вычитания, который в пределе привел бы к структурному типу CdJ_2 (верхний правый рисунок). Он действительно реализуется в системе $\text{Ni}-\text{Te}$. Между двумя структурными типами $\text{NiAs}(\text{NiTe})$ и $\text{CdJ}_2(\text{NiTe}_2)$ осуществляется непрерывный переход.

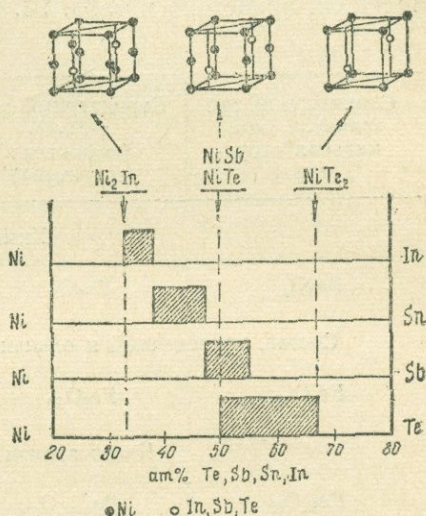


Рис. 230. Области существования твердых фаз переменного состава в системах $\text{Ni}-\text{In}$, $\text{Ni}-\text{Sb}$, $\text{Ni}-\text{Te}$, $\text{Ni}-\text{Sn}$

Твердая фаза переменного состава в системе $\text{Ni}-\text{Sb}$ показывает, что между твердыми растворами внедрения и вычитания нет принципиальной разницы, — это две стороны одного и того же явления.

Некоторые фазы (например, в системе $\text{Ni}-\text{Sn}$, а также FeS и Cu_2S) могут существовать только в дефектном состоянии. Область составов фазы в системе $\text{Ni}-\text{Sn}$ не пересекает ни одной пунктирной прямой, отвечающей простому рациональному составу и чистому, не дефектному структурному типу.

§ 13. Структуры с дробным количеством атомов в элементарной ячейке

Имеется много веществ, которые могут существовать только в дефектных структурах, например $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изучение этого соединения показало, что его структура весьма близка к структуре шпинели MgAl_2O_4 .

Элементарная ячейка шпинели содержит 8 атомов Mg , 16 Al и 32 атома O . В структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в элементарной ячейке тоже 32 атома кислорода и они занимают те же места, но в этой же ячейке только $21\frac{1}{3}$ атомов алюминия. Последние статистически занимают места

магния и алюминия в структуре шпинели, причем в среднем $2\frac{2}{3}$ этих мест на одну элементарную ячейку остаются свободными. Изучение дефектной структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ объяснило давно известный факт образования непрерывных твердых растворов шпинели с окисью алюминия.

Те же взаимоотношения имеют место в структурах окислов железа: Fe_3O_4 имеет структуру шпинели, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — дефектную структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вторым примером дефектных структур такого же типа является структура Ce_3S_4 . Сопоставление структур $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ce_3S_4 и шпинели приведено в табл. 23.

Таблица 23

Структурный тип шпинели (нормальная структура)	Структурный тип $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (дефектная структура)	Нормальная структура	Дефектная структура
Химический состав			
Fe_3O_4	Fe_2O_3	Ce_3S_4	Ce_2S_3
Состав, приведенный к одинаковому количеству кислорода (или серы)			
Fe_9O_{12}	Fe_8O_{12}	Ce_9S_{12}	Ce_8S_{12}
Число атомов в элементарной ячейке			
$\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$	$\text{Fe}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{32}$	$\text{Ce}_{12}\text{S}_{16}$	$\text{Ce}_{10\frac{2}{3}}\text{S}_{16}$

В дефектном структурном типе Ce_2S_3 кристаллизуются многие сульфиды актиноидов, например Ac_2S_3 , Pu_2S_3 , Am_2S_3 .

§ 14. Внутренние твердые растворы (автоизоморфные вещества)

Совсем не обязательно, чтобы характер дефекта в дефектных структурах сводился к наличию в структурах пустот, не занятых атомами. Дефекты могут быть и иного характера. Лучшее всего это можно продемонстрировать на структурах различных шпинелей.

Некоторое своеобразие структуры шпинели заключается в том, что больший по объему ион магния (0,74) располагается в меньшей тетраэдрической пустоте, а меньший ион алюминия (0,57) — в больших октаэдрических пустотах. Как показали работы Барса и Позняка (1932 г.), в галлиевой шпинели MgGa_2O_4 ($r_{\text{Ga}} = 0,62$) половина атомов галлия располагается в тетраэдрических пустотах, заменяя, следовательно, места, занятые в обычной шпинели атомами магния. Вторая половина атомов галлия и все атомы магния занимают октаэдрические пустоты, располагаясь статистически, по закону случая, т. е. так же, как располагаются замещающие друг друга компоненты в твердых растворах первого рода. Поэтому такой случай дефектных структур удобно называть *внутренним твердым раствором*, или *автоизоморфными веществами*. По химическому составу такие фазы будут соответствовать истинному химическому соединению, но по своему строению будут аналогичны твердым растворам замещения.

Автором совместно с М. А. Порай-Кошицем при изучении структур комплексных соединений было обнаружено, что структура $K_2[PtCl_4Br_2]$ -*транс* представляет собой внутренний твердый раствор. Ось комплекса $Br—Pt—Br$ располагается в структуре по закону случая во всех трех координатных направлениях, обуславливая кубическую симметрию кристаллов.

Соединение $LiFeO_2$ имеет структуру $NaCl$. Все катионы вследствие близости размеров ($Li^+ = 0,68$ и $Fe^{3+} = 0,67$) занимают статистически места атомов натрия в структуре поваренной соли.

Оба типа дефектов — с незанятой частью пустот и со статистическим распределением нескольких элементов по одной правильной системе точек — могут встретиться в структуре одновременно. Так, например, Ag_2HgJ_4 кристаллизуется в структурном типе, близком к ZnS , с пропуском 25% октаэдрических пустот и при статистическом заполнении атомами серебра и ртути остальных 75%.

Дефектные структуры и внутренние твердые растворы могут, конечно, образовывать с другими соединениями фазы переменного состава, в частности твердые растворы замещения, например непрерывные твердые растворы Al_2O_3 со шпинелью или твердые растворы $LiFeO_2$ и Li_2TiO_3 с MgO .

Глава XIV

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

§ 1. Предварительные замечания о классификации структурных типов

Всякая классификация, и в частности классификация структурных типов, должна обязательно учитывать, что отдельные индивидуумы являются лишь «узлами», часто связанными друг с другом непрерывными переходами. Проведение между ними определенных границ вызывает большие затруднения, ибо резкая разница в одних признаках может оказаться совсем нерезкой или даже условной и случайной — в других. Следовательно, в самой природе классифицируемых объектов лежит отсутствие резких границ, а между тем всякая классификация обязательно включает в себя момент резкого разграничения. Выше мы видели, как отдельные объекты, отдельные структурные типы непрерывно переходят один в другой. Несколько примеров такого рода было описано нами в параграфах, посвященных твердым растворам внедрения, вычитания и дефектным структурам. Тем более нет резкой разницы между разными группами структурных типов. А в нашу задачу как раз и входит разделение структурных типов на определенные группы — категории, т. е. проведение резких границ там, где их нет в действительности. Вынужденно поступая таким образом, мы всякий раз будем указывать на те непрерывные переходы, которые связывают выделенную нами (по тем или иным признакам) группу с соседними. Это, как нам кажется, должно сгладить известный формализм, присущий всякой классификации, и нашей в частности.

По какому же признаку следует группировать структурные типы — типы кристаллических соединений? Кристаллохимия внесла в химию точные знания межатомных расстояний. Этот признак может быть положен в основу классификации.

Пользуясь этим признаком, можно прежде всего разделить все структурные типы на 5 категорий:

1. Координационные структуры
2. Островные »
3. Цепочечные »
4. Слоистые »
5. Каркасные »

Чтобы отнести ту или иную структуру к одной из пяти категорий, можно предложить следующий наглядный способ. Представим себе, что имеется модель структуры, сделанная с соблюдением масштаба в межатомных расстояниях. Тогда, мысленно взяв циркулем расстояние, равное наименьшему межатомному расстоянию в структуре, мы станем поочередно перемещать ножки циркуля с одного «атома» на другой, передвигаясь по всем возможным направлениям в структуре. При этом могут оказаться 5 различных вариантов.

1. Действуя таким образом, мы сможем «обойти» все атомы структуры (например, в структуре α -, β - или γ -Fe или в структуре NaCl и т. п.). Эти структуры мы будем называть *координационными*, так как они будут характеризоваться большими координационными числами с правильными координационными многогранниками.

2. Противоположный результат получится в том случае, если мы сможем «обойти» ограниченное число атомов в структуре, например только атомы одной молекулы. Этот случай может быть иллюстрирован на структуре серы. Кристаллическая ромбическая сера построена из восьмиатомных молекул. Кратчайшее расстояние между атомами в молекуле серы равно $2,10 \text{ \AA}$, а наименьшее расстояние между атомами из разных молекул равно $3,30$. Следовательно, поместив одну ножку циркуля в «атом» серы и передвигая его от атома к атому, циркуль все время будет «кружиться» в пределах одной молекулы и не сможет обойти всех атомов структуры. Эти восемь атомов образуют замкнутую молекулу — «остров», поэтому структуры такого типа мы будем называть *островными* структурами.

3. Может оказаться, что, действуя таким образом, мы сможем передвигать циркуль до бесконечности в одном направлении (например, структура селена) или же в одной плоскости (например, в структуре графита). Структура селена построена из бесконечных цепей с кратчайшим межатомным расстоянием в цепи — $2,34$ и кратчайшим межатомным расстоянием между цепями, равным $3,53 \text{ \AA}$. В структуре графита кратчайшее межатомное расстояние в слое равно $1,42$, а между слоями — $3,39$. Сказанного достаточно, чтобы понять основную характерную черту *цепочечных* и *слоистых* структур.

4. Более сложными будут *каркасные структуры*. Каркасная структура будет у NaWO_3 . Взяв циркулем расстояние W—O , мы сможем обойти все «атомы» вольфрама и кислорода во всей структуре, в трех измерениях, но при этом ножка циркуля ни разу не попадет в «атом» натрия. Мотив структуры $[\text{WO}_3]_n^{2-}$ будет трехмерным. Если бы мы взяли соединение не с пентавалентным вольфрамом NaWO_3 , а с шестивалентным — WO_3 , то у последнего вещества структура оказалась бы не каркасной, а координационной. Выше мы говорили, что в натрий-вольфрамовых бронзах содержание натрия по отношению к содержанию вольфрама в атомных процентах может меняться от 0 до 100. Следовательно, в этом случае имеется постепенный переход от координационной структуры к каркасной.

§ 2. «Ионные» и «молекулярные» группы структурных типов

У гомодесмических веществ из всех пяти категорий структурных типов могут быть только координационные структуры. Все остальные будут характерны для гетеродесмических. Характер связи для последних четырех категорий заведомо должен быть иным внутри мотива

структуры и между мотивами. Напомним, что при описании типов химической связи указывалось, что ковалентную связь по целому ряду признаков, как например по ее направленности и насыщенности, можно противопоставить трем остальным: металлической, ионной и вандерваальсовой. При классификации структурных типов вновь встречаемся с этим противопоставлением. В самом структурном мотиве наиболее характерным типом химической связи будет ковалентная, часто дающая постепенные переходы к ионной. Между структурными мотивами будут действовать остаточная, металлическая или ионная связи, причем из этих трех наиболее характерной будет остаточная. В тех случаях, когда между мотивами осуществляется остаточная (например, в структуре графита), между структурными мотивами нет дополнительных атомов. Эти мотивы уже сами по себе являются валентнонасыщенными и электростатически нейтральными. Их поэтому условно можно назвать «молекулярными». Если же связь между мотивами будет ионной, то в промежутках между ними могут оказаться дополнительные атомы (ионы), усложняющие структуру. В этом случае островные цепочечные, слоистые или каркасные мотивы не будут «молекулярными». Они окажутся заряженными, т. е. будут сложными ионами.

В соответствии с этим последние четыре категории структурных типов можно подразделить на две группы каждую: одна группа объединяет структурные типы, у которых мотивы являются валентнонасыщенными — нейтральными (мы условились их называть «молекулярными»); вторая — структурные типы, мотивы которых представляют сложные ионы («ионные»). В островных структурах форма островов — молекул и ионов — может быть весьма различной, и это может быть положено в основу дальнейшей классификации. В частности, они могут быть с центральным атомом или без него — кольчатые молекулы или ионы. Кроме того, они могут быть изометричными, вытянутыми в одном или в двух направлениях, плоскими или гофрированными и т. д.

Примером цепочечных «молекулярных» структур является селен, примером цепочечных «ионных» — амфиболы и пироксены (см. гл. XVIII, § 6). «Молекулярную» слоистую структуру будут иметь графит и CdJ_2 . Характер связи между слоями у графита — металлический, у CdJ_2 — остаточный (дипольный). «Ионной» слоистой структурой обладает слюда $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$.

Для каркасных структур более характерным будет ионное взаимодействие между самим каркасом и атомами, находящимися вне каркаса, так как нейтральный «молекулярный» каркас ничем не отличается от координационных структур. Хорошим примером ионных каркасных структур может служить приведенная выше структура NaWO_3 или же структура полевых шпатов. Структура ортоклаза $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ похожа на структуру одной из модификаций SiO_2 : расположение атомов в каркасном мотиве $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ очень сходно с расположением их в структуре SiO_2 , так как в полевых шпатах алюминий занимает те же места в структуре, что и кремний. Но замена $1/4$ атомов кремния на алюминий придает каркасу $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ заряд, равный единице.

Есть, однако, каркасные структуры, по своей природе близкие к «молекулярным». Примером последних могут служить цеолиты — анальцит $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ или десмин $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Структура их такова, что при трехмерном расположении атомов, аналогичном каркасу полевых шпатов, включая и внешние ионы Na или Ca, в ней остается еще много пустых промежутков (туб). В них могут попадать полярные молекулы (обычно воды), которые в переменном количестве

всегда присутствуют в структурах цеолитов. Вещества, кристаллизующиеся в структурах такого рода, имеют небольшую плотность, так как они не подчиняются законам плотнейшей упаковки.

Ионные каркасные структуры, как и ионные островные, цепочечные и слоистые, также могут давать постоянные переходы к координационным структурам в зависимости от заряда и размера внешних ионов. Об этом подробнее будет сказано ниже.

§ 3. Границы применимости принятой классификации структурных типов

Принятый нами прием — обход с помощью циркуля мотива структуры — строго справедлив только для простейших веществ, состоящих из одного или двух типов атомов. Как только переходим к структурам более сложных соединений, то сразу же сталкиваемся с неравенством межатомных расстояний между разными атомами в мотиве. Этим неравенством приходится пренебрегать. Так, например, если в кремнекислородном мотиве часть атомов кремния замещается на алюминий ($\text{Si}^{4+} = 0,39$; $\text{Al}^{3+} = 0,57$), как это имеет место в структурах полевых шпатов, то, хотя расстояние $\text{Al}—\text{O}$ будет больше расстояния $\text{Si}—\text{O}$, мы этой разницей пренебрегаем и считаем алюминий входящим

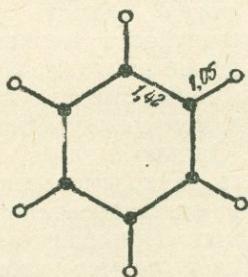


Рис. 231. Молекула бензола

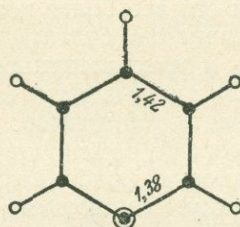


Рис. 232. Молекула пиридина

в алюмокремнекислородный мотив по той причине, что он в структуре играет одинаковую роль с кремнием, имеет ту же тетраэдрическую координацию, размеры его и валентность несильно отличаются от размеров и валентности кремния. Таким образом, положив в основу классификации структурных типов минимальные расстояния, необходимо учитывать при этом размер атомов (ионов) и их валентность.

Структуру бензола мы, конечно, посчитаем молекулярной. Структурную единицу будет представлять вся молекула C_6H_6 (рис. 231), а не группа CH , хотя расстояние $\text{C}—\text{H} \approx 1,05$, расстояние $\text{C}—\text{C} \approx 1,42$. В молекуле пиридина (рис. 232) расстояние $\text{C}—\text{N}$ будет несколько меньше расстояния $\text{C}—\text{C}$, но мы во всех этих и аналогичных им случаях разницей в расстояниях пренебрегаем. Если в молекуле наряду с одинарными

связями —C—C— (1,54) присутствуют двойные $\text{C}=\text{C}$ (1,32) или тройные $\text{—C}\equiv\text{C—}$ (1,20), то мы считаем одним островом всю молекулу, т. е. учитываем укорочение связи с увеличением кратности ее. В островных структурах с ковалентными связями в молекуле и остаточными межмолекулярными в этом отношении недоразумений не будет,

так как межмолекулярные расстояния нередко чуть ли не вдвое больше внутримолекулярных.

В ионных соединениях вопрос сложнее, так как отпадает один критерий — тип связи, а остальные — межатомные расстояния и валентность — могут резко меняться при замене одного атома на другой. В этом случае неизвестно, что считать пределом, где будет проходить граница. Последнее можно показать на примере структуры силикатов. Они изучены наиболее полно. Можно считать, тоже в какой-то мере условно, что если разница в валентностях электроположительных элементов превосходит единицу, а следовательно, и расстояние между их атомами тоже резко отличается (порядка $0,5\text{\AA}$), то эти большие расстояния уже не следует считать входящими в основной мотив структуры. Так, например, ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$ можно без натяжки считать принадлежащим к каркасной ионной структуре. Ион калия и аналогичные ему ионы, не входящие в алюмокремнекислородный мотив, мы будем называть внешними ионами.

Та же картина будет и в слюде. Ионы калия «цементируют» двухмерные листы состава $[(Si_3AlO_{10})Al_2(OH)_2]$. В обоих случаях разница между валентностями электроположительных атомов была равна двум или даже трем, поэтому выделение основного мотива структуры не представляет труда. Но если вместо калия в структуре будут находиться двухвалентные металлы, как быть тогда? Считать ли их ионы внешними или нет? Ведь увеличение валентности меняет характер связи, делая его все более ковалентным. Где же проходит граница?

Есть основание считать, что граница чаще бывает более резкой между двух- и трехвалентными элементами, чем между одно- и двухвалентными или трех- и четырехвалентными. Однако и здесь имеется элемент условности. Например, трехвалентные редкоземельные элементы обычно изоморфно замещают кальций и играют, следовательно, в структурах одинаковую кристаллохимическую роль. При разнице валентности в единицу решающим фактором будет размер атома (иона). Поэтому замена во внешней сфере иона Na^+ (0,98) большим ионом Ca^{2+} (1,04) еще не меняет категории структурного типа. Однако маленький двухвалентный ион Be^{2+} (0,34), соизмеримый с ионом Al^{3+} (0,57), уже не может считаться внешним ионом не только в алюмосиликатах, но и в чистых силикатах.

«Бестелесный» протон, образующий водородную связь, обычно меняет категорию структурного типа. Так, например, $CaCO_3$ является островным структурным типом, ибо комплексы $(CO_3)^{2-}$ цементируются в структуре ионами Ca^{2+} . Структура $NaHCO_3$ является цепочечной, аналогичной $MgSiO_3$, ибо группы CO_3 «скреплены» в цепочку водородной связью. Между этими цепочками располагаются ионы натрия. Структура льда из-за водородных связей является координационной, а структура H_2S — молекулярной, так как водород с атомами серы водородной связи не образует. Структуру льда можно в известном смысле считать и каркасной структурой вследствие наличия в ней «труб», обуславливающих чрезвычайно низкую плотность льда.

§ 4. Метод изображения структурных типов формулами

Существует символика для краткой записи структурных типов. Так, структура $NaCl$ будет записана следующим образом: $[NaCl_6]_6^{3\sim}$.

Это значит, что координационное число в структуре 6 и каждый атом

(ион) Cl разделен между шестью атомами (ионами) натрия. Значок 3∞ показывает, что структура NaCl координационная, т. е. этот мотив распространяется в трех измерениях до бесконечности. Две модификации MnS, кристаллизующиеся в структурных типах сфалерита и повунной соли, получают соответственно символы $[\text{MnS}_{\frac{4}{6}}]^{3 \infty}$ и $[\text{MnS}'_{\frac{6}{6}}]^{3 \infty}$.

Структура CaF_2 будет записана в виде $[\text{CaF}_{\frac{8}{4}}]^{3 \infty}$.

Бесконечная кремнекислородная тетраэдрическая цепочка пироксенового типа состава $[\text{SiO}_3]_n$ получит символ $[\text{SiO}_{\frac{2}{2} + \frac{2}{1}}]^{1 \infty}$. Первая дробь

показывает, что из четырех кислородных атомов (сумма числителей), окружающих атом кремния, два делятся между двумя атомами кремния и два принадлежат только одному атому кремния. Мотив в виде сдвоенного тетраэдра, например Si_2O_7 , получит символ $[\text{SiO}_{\frac{1}{2} + \frac{3}{1}}]_2$.

§ 5. Структурные химические формулы

Структурная химическая формула в отличие от обычной (брутто-формулы) должна отражать строение химических веществ. Впервые структурные формулы были введены в науку А. М. Бутлеровым для органических (молекулярных) соединений. Без них невозможно было бы понять разницу в строении различных изомеров, полимеров и вообще веществ с одинаковым валовым составом.

Идеи Бутлерова в начале XX в. были распространены на область комплексных неорганических соединений (Вернер, Чугаев). Так, хлороплатинат калия вместо записи в форме, отвечающей двойной соли $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$, стали писать $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Физико-химические исследования подтвердили такую структурную формулу. В частности, это вещество при растворении в воде диссоциирует на три иона: 2K^+ и комплексный ион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Кристаллохимия также подтверждает правильность указанной структурной формулы. Кристаллохимическая структура хлороплатината калия построена из упакованных плотнейшим образом ионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, в промежутках между которыми располагаются ионы K^+ . Координационное число атомов калия 12, т. е. каждый атом окружен двенадцатью атомами Cl.

Полное описание структурного типа, наподобие того как это было сделано в предыдущем параграфе, не всегда необходимо при химических исследованиях. В некоторых случаях это может иметь значение, в других — является ненужным усложнением формулы. Однако структурные формулы должны отражать действительное строение соединений и являться краткой записью, по которой можно судить о некоторых важных свойствах соединений.

Важность правильного написания структурных формул особенно хорошо иллюстрируется на примере силикатов.

Отношение Si к O, равное трем, может получаться различным сочетанием кремнекислородных тетраэдров $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ или $\text{Mg}_2[\text{SiO}_3]_2$. Бесконечные радикалы в виде листов состава $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ встречаются, например, в тальке $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2^\infty (\text{OH})_2$ и в слюдах.

Отношение в формуле Si к O как 1 : 4 вовсе не указывает на существование изолированных кремнекислородных тетраэдров. Так, например, ортосиликатную формулу диоптаза $\text{H}_2\text{Si}[\text{SiO}_4]$, которая ему долго

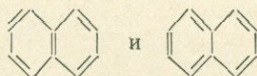
приписывалась, пришлось в результате определения его кристаллической структуры Н. В. Беловым записывать так: $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Часто близкие по составу вещества имеют весьма различные свойства. Последние являются следствием различия их кристаллических структур. Так, например, Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 различаются тем, что у первой соли имеется островной радикал CO_3^{2-} , а у второй — радикал SiO_3 имеет форму цепочки бесконечной протяженности. Эти особенности структур подчеркиваются соответствующим написанием структурных формул: $\text{Na}_2[\text{CO}_3]$ и $\text{Na}_2[\text{SiO}_3]^1 \sim$. Весьма сходные по составу силикаты $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ и KAlSi_2O_6 имеют разные структуры и совершенно различные физические свойства. Их структурные формулы $\text{NaAl}[\text{SiO}_3]_2^1 \sim$ и $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^3 \sim$ объясняют это различие.

Даже в области органической химии имеются случаи, когда правильная структурная формула соединения была определена только в результате рентгеноструктурного исследования. Так была установлена формула адамантана $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, молекула которого представляет собой тетраэдр, в вершинах которого располагаются метиновые группы CH , а в серединах ребер — метиленовые группы CH_2 (см. стр. 331).

Очень часто кристаллохимия, подтверждая структурные формулы органических соединений, вносит существенные дополнения. Так, например, было доказано, что структура политена построена из бесконечных цепочек из CH_2 -звеньев. Структурную формулу этого соединения следует писать $[\text{CH}_2]^1 \sim$.

Во многих учебниках органической химии для нафталина давались две равноценные формулы



Правда, в последние годы на основании косвенных соображений химии органики пришли к симметричной структурной формуле. Между тем точные рентгеноструктурные определения межатомных расстояний в молекуле нафталина (рис. 292, стр. 332) позволяют непосредственно выбрать первую формулу и отбросить вторую как неверную, как не отвечающую характеру распределения двойных и простых связей и как не имеющую центра симметрии, который в действительности в молекуле есть. Однозначность определения структурных формул органических соединений по кристаллохимическим данным в ближайшее время, несомненно, получит признание. Даже простое указание межатомных расстояний в молекулах органических соединений позволяет учитывать взаимное влияние атомов и, следовательно, глубже понимать реакционную способность соединений.

В области комплексных соединений имеются случаи просто неверного определения строения веществ, сделанных на основании химических данных. Так, например, считавшееся *цис*-изомером $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ оказалось на основании прямого рентгеноструктурного определения *транс*-изомером. Соединение, которому химики приписывали формулу $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{OH}]$, оказалось двухъядерным комплексным соединением $\text{K}_4[\text{Cl}_5\text{RuORuCl}_5]\text{H}_2\text{O}$.

Глава XV

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Зависимость физико-химических свойств твердых веществ от типа химической связи в кристаллах

Ряд физических свойств, в том числе термические, механические и электрические, существенно зависят от типа химической связи, как например теплопроводность и электропроводность в металлах. Следует напомнить, что именно по физическим свойствам кристаллов мы обычно судим о типе химической связи.

О прочности кристаллов проще всего можно судить по их механическим и термическим свойствам. Чем прочнее кристалл, тем больше его твердость и тем выше его температура плавления. Если изучать изменение твердости с изменением состава в ряду однотипных веществ и сопоставлять полученные данные с соответствующими значениями для температур плавления, то заметим «параллелизм» в изменении этих свойств. По этой причине некоторые из механических и термических свойств удобно рассматривать одновременно. В гетеродесмических соединениях некоторые свойства, например механическая прочность органических соединений, зависят только от одного (слабейшего) типа связи. Вторым типом связи — гомеополярным — в этом случае можно пренебречь. Оптические свойства органических кристаллов, напротив, будут зависеть главным образом от внутримолекулярных сил, а вандерваальсовы силы при изучении оптических свойств можно не принимать во внимание.

Физические свойства веществ можно подразделить на две группы: структурно чувствительные и структурно нечувствительные свойства. Первые зависят от атомной структуры кристаллов, вторые — главным образом от электронного строения и типа химической связи. Примером первых могут служить механические свойства, примером вторых — электрические и оптические.

Так, хорошая электропроводность металлов, обусловленная наличием свободных электронов, будет наблюдаться не только в кристаллах, но и в расплавленных металлах.

Ионный характер связи проявляется, в частности, в том, что многие соли, например галогенидные соли щелочных металлов, растворяются

в полярных растворителях, диссоциируя на ионы. Однако факт отсутствия растворимости не может еще служить доказательством наличия у соединения неполярной связи. Так, энергия связи, например, у окислов настолько больше энергии связи щелочных галогенидов, что диэлектрическая постоянная воды уже недостаточна для отрыва ионов от кристалла.

Кроме того, некоторые соединения, преимущественно с гомеоплярным типом связи, под влиянием большой диэлектрической постоянной полярного растворителя могут в растворе диссоциировать на ионы, хотя в кристаллическом состоянии ионными соединениями они могут и не быть (например HCl , HBr).

§ 2. Электрические свойства

Наличие в металлах свободных электронов обуславливает их специфические физические свойства: электропроводность, теплопроводность, непрозрачность и блеск (отражательная способность). Электроны, свободно передвигаясь в металле, не могут выйти наружу из-за потенциального барьера. Для преодоления электроном этого барьера необходимо затратить работу. Если при этом затрачивается лучистая энергия, то эффект отрыва электрона вызывает так называемый фотоэлектрический эффект. Аналогичный эффект наблюдается и у гомеоплярных соединений. Вырванный из молекулярной орбиты электрон, оставаясь внутри кристалла, обуславливает у последнего металлическую проводимость (внутренний фотоэлектрический эффект). В нормальных же условиях (без облучения) такие соединения не являются проводниками электрического тока ни в кристаллическом, ни в расплавленном состояниях.

В ионных кристаллах также наблюдается внутренний фотоэлектрический эффект, причем энергия отрыва электрона равна ионизационному потенциалу. Без облучения ионные кристаллы, так же как и гомеоплярные, электрического тока не проводят. Но, в отличие от гомеоплярных веществ, ионные проводят электрический ток в расплаве; проводимость обусловлена переносом электрических зарядов ионами.

Совсем особые свойства имеют вещества с дефектными структурами. Для примера рассмотрим электропроводность AgJ . Это вещество известно в трех модификациях. Две низкотемпературные модификации принадлежат к структурным типам сфалерита и вюртцита. Высокотемпературная модификация, устойчивая от $145,6^\circ\text{C}$ до температуры плавления (552°C), имеет дефектную структуру. Атомы (ионы) йода располагаются по узламцентрированной кубической упаковки, а атомы (ионы) серебра располагаются в пустотах. Поскольку число пустот в ячейке больше числа шаров упаковки, катионы имеют возможность передвигаться по всей решетке, подобно жидкости или газу. Эти особенности структуры и создают особые свойства веществ. Электропроводность модификации AgJ типа ZnS вблизи температуры превращения равна 0,00033 (при $142,4^\circ$). Превращение AgJ в высокотемпературную модификацию сопровождается скачкообразным повышением электропроводности в несколько тысяч раз (1,31, при $146,5^\circ$). Далее, с повышением температуры электропроводность увеличивается, доходя вблизи температуры плавления до 2,64. Интересно отметить, что эта величина превосходит величину электропроводности расплава (2,36 при 554°C).

§ 3. Оптические свойства

Оптические свойства ионных кристаллов весьма близки к свойствам этих веществ в растворе. Электрическая составляющая падающего света деформирует электронную оболочку иона. Мерой этой деформации (поляризации) является рефракция отдельных ионов. Очевидно, что рефракция ионов будет возрастать с увеличением размеров и уменьшением стабильности электронной оболочки, например при увеличении заряда у анионов (см. табл. 24). Из данных таблицы следует, что основная доля в рефракции ионного соединения принадлежит анионам.

Таблица 24

Зависимость рефракции от размера и заряда иона

Ионы	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	
Радиус	1,33	1,81	1,96	2,20	
Рефракция, $см^3$. . .	2,5	9,0	12,6	19,0	
Ионы	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}
Радиус	1,36	1,33	1,60	0,98	0,74
Рефракция, $см^3$. . .	7,0	2,5	1,00	0,5	0,3

В симметричных (координационных) структурах, так же как и в растворах, ионная рефракция является аддитивным свойством поляризуемости данных ионов. В несимметричных структурах рефракция обусловлена не только деформацией ионов электрической составляющей светового луча, но также деформацией за счет электрических полей соседних ионов, вызывающих одностороннюю поляризацию. Этот эффект используется в кристаллохимии для суждения о структуре кристалла.

Ионные кристаллы, за исключением солей редкоземельных и переходных металлов, обычно прозрачны и бесцветны.

Гомеополярные вещества существенно отличаются по оптическим свойствам от ионных вследствие наличия у них электронов, принадлежащих одновременно двум атомам. Прочность такой связи сильно варьирует: у алмаза она весьма прочна, у кремния или ZnS — слабее, у олова настолько непрочна, что это вещество обладает многими металлическими свойствами. Уменьшение прочности связи влечет за собой абсорбцию в более длинноволновой части спектра. Алмаз поглощает только в ультрафиолетовой части спектра, поэтому он прозрачен и бесцветен. Фотоэлектрическая проводимость этих веществ имеет место в том случае, если их освещать лучами с длинами волн, соответствующими их полосе поглощения. Алмаз обладает фотоэлектрической проводимостью в ультрафиолетовой части спектра, кремний — в видимой, а для олова характерна уже металлическая проводимость.

Гомеополярные соединения обладают высокими показателями преломления, что создает характерный смолистый, жирный, алмазный блеск. Они часто бывают окрашены и непрозрачны. В растворах харак-

тер распределения электронов существенно отличен от распределения их в кристаллах, поэтому оптические свойства, в частности поглощение света, будут здесь совершенно иными. Этим гомеополярные соединения существенно отличаются от ионных.

Напротив, молекулярные соединения в твердом, жидком и газообразном состояниях имеют приблизительно одинаковые оптические свойства. Соединения с вандерваальсовой связью обычно прозрачны и часто бесцветны. Если структура построена из длинных или плоских молекул, приблизительно параллельных друг другу, то у кристаллов наблюдается резкая оптическая анизотропия, положительного знака в первом случае и отрицательного — во втором.

Оптические свойства кристаллов широко используются для определения положения неизометрических молекул в структуре.

§ 4. Ковкость металлов

Металл является ковким, если он склонен к пластической деформации. Под пластической деформацией понимают способность отдельных участков кристалла скользить относительно друг друга при внешнем воздействии. Такое скольжение, очевидно, будет осуществляться легче всего, если один плотнейший шаровой слой будет скользить по второму плотнейшему слою. Случай скольжения друг относительно друга двух неплотнейших слоев менее благоприятен для пластической деформации. В этом случае шары одного слоя будут проваливаться глубже в пустоты между шарами соседнего слоя, что будет способствовать их механическому торможению. Поэтому, при прочих равных условиях, металл со структурой централизованного куба будет менее ковким, чем металл со структурой гранецентрированного куба.

Металлические изделия всегда представляют собой мелкокристаллический агрегат с беспорядочным расположением кристаллов. Очевидно, что для характеристики способности металлов к пластической деформации важен второй структурный фактор — число направлений, нормально к которым расположены плотнейшие слои в упаковке. Чем это число выше, тем больше вероятность, что направление скольжения в одном кристаллическом зерне совпадает (или будет близким) с аналогичным направлением в соседнем зерне, ибо для осуществления пластической деформации в куске металла скольжение должно пройти через большое число кристаллов. Выше мы подчеркивали разницу в структурах гексагональной и кубической плотнейших упаковок. В гексагональной имеется только одно направление плотнейших слоев шаров, перпендикулярное главной оси, а в кубической таких направлений четыре — перпендикулярно четырем тройным осям. Таким образом, пластическая деформация, начавшаяся в одном кристалле металла с гексагональной плотнейшей упаковкой, может легко задержаться на границе с другим кристаллом, так как мала вероятность, что и у соседнего зерна плоскость плотнейшей шаровой упаковки будет близка к соответствующей плоскости первого кристалла. Наличие четырех плоскостей с плотнейшей укладкой шаров в каждом кристалле металла с плотнейшей кубической упаковкой значительно увеличивает вероятность совпадения (или близости) двух из них в соседних кристаллах.

Из сказанного следует, что наиболее ковкими металлами будут те, которые имеют структуру плотнейшей кубической упаковки.

§ 5. Спайность

Первая попытка объяснить явление спайности в кристаллах принадлежит О. Бравэ. Исходя из развитой им теории кристаллических решеток, он высказал гипотезу, что плоскости спайности проходят параллельно сеткам с наибольшей ретикулярной плотностью, ибо такие сетки отстоят в решетке друг от друга на максимальных расстояниях. Эта идея была бы верна, если бы структурной единицей в кристаллах являлись изометричные молекулы, как это думал Бравэ. В этом случае, очевидно, максимальное расстояние между ними определяло бы наиболее слабые связи и обуславливало существование по этим направлениям плоскостей спайности. Однако такой упрощенный, с современной точки зрения, подход к явлению спайности может оправдаться только в простейших частных случаях, например в графите.

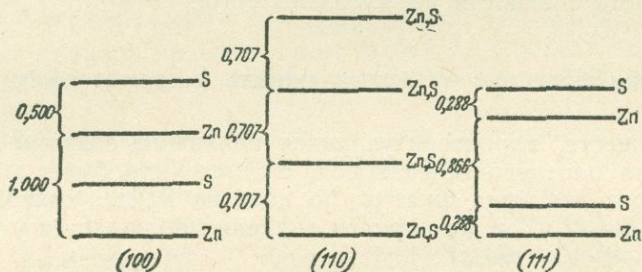


Рис. 233. Разрез структуры сфалерита ZnS нормально к граням куба, ромбодекаэдра и октаэдра

Одним из основных результатов экспериментальной проверки теории структуры кристаллов, о котором мы говорили выше, явилось установление факта отсутствия молекул в кристаллах большинства неорганических соединений. Кристаллы их построены из атомов, не группирующихся, как правило, друг с другом в молекулы, и их, следовательно, нельзя отождествлять с узлами решетки. Атомы связаны с узлами решетки, но располагаются по гораздо более сложным законам — по законам федоровских правильных систем точек.

Так, например, константы гексагональной решетки металлического магния следующие: $a = 3,20$; $c = 5,20 \text{ \AA}$; $c/a = 1,62 \text{ \AA}$. Если бы атомы магния располагались по узлам решетки, то мы вправе были бы, руководствуясь гипотезой Бравэ, ожидать спайности по базису. Однако металлический магний хорошей спайностью не обладает. Атомная структура его построена по типу плотнейшей шаровой гексагональной упаковки с очень близким к идеальному отношению осей c/a , равным 1,633. Это показывает, что никаких резких аномалий в межатомных расстояниях в структуре магния нет и что нет никаких оснований ожидать хорошей спайности по базису. В структурах же цинка и кадмия отношение c/a значительно превосходит идеальное (1,86 и 1,89 соответственно) и, следовательно, силы связи между атомами в направлении главной оси существенно слабее сил связи в любом перпендикулярном направлении. Для рассмотренных металлов можно ожидать спайность по базису. И действительно, эти металлы имеют весьма совершенную спайность по указанному направлению.

Учет новых экспериментальных данных по атомным структурам кристаллов был сделан Ю. В. Вульфом при разработке им теории

спайности. Суть идеи Вульфа легко понять из сравнений спайности у цинковой обманки и алмаза. ZnS имеет спайность по ромбическому додекаэдру {110}, алмаз — по октаэдру {111}.

На рис. 233 показаны разрезы структуры ZnS нормально к граням куба, ромбододекаэдра и октаэдра. Максимальные расстояния между «атомными слоями» будут по октаэдру (0,866, если длину ребра элементарного куба принять за единицу). Очевидно, что для алмаза эти направления и должны явиться направлениями спайности. В структуре ZnS на этом расстоянии располагаются слои из разных атомов (Zn и S). Силы связи между такими слоями, очевидно, должны быть большими, чем силы связи между слоями, находящимися ближе друг к другу, но на которых находятся одновременно оба типа атомов и которые являются поэтому валентно насыщенными, как это имеет место на плоскостях, параллельных граням ромбододекаэдра. Поэтому в сфалерите плоскости спайности параллельны {110}.

§ 6. Коэффициенты механического сжатия и термического расширения

Для веществ, характеризующихся сильными связями и структурными типами плотнейших упаковок, сжимаемость будет минимальной. Для металлов величина сжатия, по данным Рейса, колеблется от 0,3 до $4,5 \cdot 10^{-6}$ $см^2/кг$. Тот же порядок величин наблюдается у тугоплавких окислов $0,5—1 \cdot 10^{-6}$ $см^2/кг$.

Неорганические соли обычно характеризуются структурами плотнейших упаковок, но если в их состав входят одновалентные щелочные металлы со слабыми ионными силами, то они имеют сжимаемость значительно большую, чем в вышеприведенных случаях. Так, для солей щелочных металлов она колеблется от 1 до 6. Сжимаемость самих щелочных металлов, кристаллизующихся в кубическойцентрированной упаковке, характеризуется величинами от 9 до 61. Молекулярные органические соединения имеют сжимаемость в $20—50 \cdot 10^{-6}$ $см^2/кг$.

Ниже показано влияние типа структуры солей щелочных металлов на сжимаемость:

Вещество	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	(CsCl)*
$A - X, \text{\AA}$	2,57	2,81	3,14	3,27	3,57
Козф. сжатия $\alpha \cdot 10^{-6}$.	3,50	4,18	5,65	7,40	5,90
% выполнения пространства ионами . .	78,66	65,66	56,01	50,16	68,44

Для солей, имеющих структуру типа $NaCl$, сжимаемость возрастает с увеличением межатомных расстояний. Для структуры типа $CsCl$ коэффициент сжатия значительно меньше, чем можно было бы ожидать, принимая во внимание монотонное изменение коэффициента для предшествующих $CsCl$ веществ. Это связано с тем, что структуры типа плотнейших упаковок для соединений с большими катионами являются гораздо менее плотными, чем структура типа $CsCl$. Последнее обстоятельство обуславливает переход при высоких давлениях галогенидов рубидия от структурного типа $NaCl$ к структурному типу $CsCl$ с сокращением объема до 15%.

* В скобки взято соединение, структурный тип которого отличается от структурного типа всех остальных соединений, приведенных в таблице. Это относится и к остальным таблицам.

Соединения с сильно поляризующим катионом имеют меньший коэффициент сжатия, так как, несмотря на сравнимые межатомные расстояния, «ионы» ненормально сжаты за счет поляризации. Это можно проследить на галоидных солях серебра:

Вещество	AgCl	NaCl	AgBr	NaBr	(AgJ)	NaJ
$A - X, \text{Å}$	2,77	2,81	2,88	2,98	2,99	3,23
Кэф. сжатия $\alpha \cdot 10^{-6}$	2,40	4,18	2,74	5,09	4,14	7,01

Коэффициенты термического расширения у тех же групп соединений изменяются аналогично коэффициентам сжатия. Металлы, кристаллизующиеся в структурных типах плотнейших упаковок, тугоплавкие окислы и сульфиды имеют коэффициент объемного расширения порядка 0,0001—0,001. Того же порядка коэффициенты у неорганических солей (0,0004—0,001). Коэффициенты объемного расширения у щелочных металлов колеблются от 0,0018 до 0,0025. Самых больших значений они достигают у молекулярных органических соединений — порядка 0,003.

Изменение коэффициента термического расширения с изменением межатомного расстояния можно проиллюстрировать на следующем ряду галоидных солей натрия:

Вещество	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
$A - X, \text{Å}$	2,31	2,81	2,94	3,18
$\alpha \cdot 10^{-6}$	39	40	43	48

§ 7. Твердость и температура плавления

Оба свойства, твердость и температура плавления, характеризуют прочность соединения — механическую или термическую. У металлов и солей твердость и температуры плавления варьируют в широких пределах, однако можно сказать, что вещества этих классов соединений более твердые и характеризуются более высокими температурами плавления, чем органические вещества. Для последних, как известно, характерна их мягкость и низкие температуры плавления, что является следствием слабости вандерваальсовых сил. Удобнее всего проследить влияние отдельных кристаллохимических факторов на твердость и температуры плавления на примере неорганических соединений.

Увеличение межатомного расстояния при сохранении типа структуры у веществ с одинаковой валентностью атомов влечет за собой понижение твердости и снижение температуры плавления:

Вещество	(BeO)	MgO	CaO	SrO	BaO
$A - X, \text{Å}$	1,65	2,10	2,40	2,57	2,77
Твердость	9,0	6,5	4,5	3,5	3,0
Т. пл., °C	2570	2800	2585	2430	1923

В таблице приведены вещества, кристаллизующиеся в структурном типе NaCl, за исключением BeO, кристаллизующегося в структурном типе вюртцита. Твердость дана по шкале Мооса. Характер химической связи в первом приближении можно считать ионным.

Для ковалентных соединений изменение твердости и температур плавления с увеличением межатомных расстояний имеет тот же характер, что и для ионных:

Вещество	C — C	C — Si	Si — Si	Ge — Ge
A — A, Å	1,54	1,89	2,35	2,43
Твердость	10,0	9,5	7,0	6,0
T. пл., °C	3500	2700	1420	958

Все вещества, приведенные в таблице, кристаллизуются в структурном типе алмаза-сфалерита.

Влияние валентности можно проследить на веществах с приблизительно равными межатомными расстояниями, но отличающихся друг от друга валентностью:

Вещество	NaF	MgO	ScN	TiC
A — X, Å	2,31	2,10	2,23	2,23
Твердость	3,5	6,5	7,5	8,5
T. пл., °C	988	2800	—	3180

У взятых веществ характер химической связи с изменением валентности, конечно, существенно меняется.

Замена одного координационного структурного типа на другой, например NaCl на ZnS или CaF₂ на TiO₂, при прочих близких характеристиках слабо сказывается на твердости и на температуре плавления. Напротив, смена координационного типа на слоистый заметно влияет на изменение физических свойств:

Структурный тип	CaF ₂	CdCl ₂
Вещество	SrF ₂	MgCl ₂
A — X, Å	2,58	2,63
T. пл., °C	1280	712

Замена 8-электронного иона на 18-электронный (или вообще на «ион» не типа благородного газа) влечет за собой слабое изменение твердости, но достаточно сильное уменьшение температуры плавления:

Структурный тип	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Вещество	NaCl	AgCl	AgBr	LiCl	AgF
A — X, Å	2,81	2,77	2,87	2,57	2,48
T. пл., °C	840	455	422	614	435

Структурный тип	NaCl	ZnS	NaCl	ZnS	NaCl	ZnS	NaCl
Вещество	NaF	CuCl	SrO	CdS	BaO	CdTe	PbS
A — X, Å	2,31	2,34	2,57	2,52	2,77	2,80	2,97
T. пл., °C	992	422	2430	1750	1923	1041	1120
Твердость	3,0	2,5	3,5	3,0	3,5	3,0	3,0

§ 8. Влияние водородной связи на физико-химические свойства веществ

Водородная связь является слабой связью, ее энергия равна 5—10 ккал/моль, поэтому может создаться неправильное мнение, что влияние водородной связи на физико-химические свойства соединений всегда незначительно. Действительно, в тех случаях, когда мы сравниваем ее с ионными или ковалентными связями, учет водородной связи вносит только незначительную поправку в конечный результат расчета, ибо ее энергия в несколько десятков раз меньше энергии ионной или ковалентной связи. Однако, если мы будем сравнивать водородную

связь с остаточной, то соотношение будет обратным и в этом случае ее влияние может быть весьма существенным. Примером могут служить температуры плавления или кипения молекулярных соединений. В табл. 25 приведены соответствующие данные для различных гидридов.

Таблица 25

Вещество	Т. пл.	Т. кип.	Вещество	Т. пл.	Т. кип.
HF	— 83	+ 20	NH ₃	— 78	— 33
HCl	— 112	— 84	PH ₃	— 134	— 88
HBr	— 88	— 67	AsH ₃	— 116	— 62
HJ	— 51	— 35	SbH ₃	— 88	— 17
H ₂ O	— 0	+100	CH ₄	— 184	— 162
H ₂ S	— 86	— 60	SiH ₄	— 185	— 112
H ₂ Se	— 66	— 41	GeH ₄	— 166	— 88
H ₂ Te	— 51	— 2	SnH ₄	— 150	— 52

Аномалия температур плавления и кипения у соединений фтора, кислорода и азота хорошо объясняется наличием водородных связей не только в твердом, но и в жидком и газообразном состояниях. Из данных таблицы можно было бы ожидать для H₂O температуру плавления порядка —100°, если эту величину попытаться получить экстраполированием кривой, соединяющей температуры плавления H₂Te—H₂Se—H₂S (см. рис. 221). Такое огромное несоответствие экстраполированной и действительной температур плавления льда легко понять, если сопоставить кинетическую энергию молекул, которая имеет значение порядка нескольких десятых долей ккал/моль, с энергией водородной связи. Ясно, что этой энергии будет совершенно недостаточно, чтобы разорвать водородные связи, но достаточно для преодоления вандерваальсовых связей.

§ 9. Эффект экранирования ионов

Молекула с ионной связью, будучи в целом нейтральной, может представлять собой сильный диполь. К отрицательному концу такой молекулы может быть притянут положительный конец второй молекулы; сбоку к ней могут близко подходить и прочно удерживаться другие молекулы. Вещество с такой структурой будет иметь малую упругость пара и легко кристаллизироваться; температура плавления его будет достаточно высока.

Рассмотрим теперь молекулы типа CF₄. В данном случае маленький центральный положительно заряженный атом углерода, окруженный со всех сторон компенсирующими его заряд отрицательно заряженными атомами фтора, не может притягивать отрицательные концы других молекул, поэтому никакой склонности к ассоциации у подобных молекул не будет. Соединения такого типа легколетучи и имеют низкие температуры плавления. Обычно их называют *закрытыми* соединениями, в противоположность *открытым* соединениям типа NaCl.

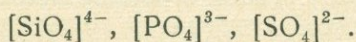
Если центральный ион мал, а наружные (экранирующие) ионы велики, то вещество будет обладать всеми свойствами закрытого соединения. Вещество с тем же типом формулы, но с большим центральным ионом и небольшими экранирующими ионами может обладать

свойствами открытого соединения. Так, например, четыре иона хлора полностью экранируют ион олова: $\text{Sn}^{4+} = 0,67$, $\text{Cl}^- = 1,81$, $r_a : r_x = 0,37$. Температура кипения SnCl_4 равна 114° . Четыре иона фтора не могут полностью экранировать ион олова, и соединение SnF_4 кипит при 705° .

В соединениях AlCl_3 меньший по размеру ион алюминия экранируется тремя ионами хлора, поэтому температура кипения AlCl_3 мала (81°). AlF_3 кипит при температуре выше 1000° , так как экранирование неполное. Ион бора так мал ($\text{B}^{3+} = 0,20$), что его полностью экранируют три иона фтора. Поэтому при обычных температурах BF_3 является газом, температура плавления которого равна -127°C .

Экранирование имеет место, конечно, не только для молекул, но и для комплексных ионов. Однако явления, которые влечет за собой экранирование, в этом случае отличаются от вышеописанных. В частности, мы не можем здесь связывать упругость пара, температуру кипения и некоторые другие свойства с экранированием иона, так как комплексный ион (например, SO_4^{2-}) может весьма прочно удерживать катионы в кристалле электростатическими силами.

Размеры экранирующих ионов обуславливают состав и заряд комплексного иона. Рассмотрим пример комплексных анионов кислотородных кислот. Отношение радиусов $\text{S}^{6+} = 0,29$; $\text{Si}^{4+} = 0,39$ и $\text{P}^{5+} = 0,35$ к радиусу иона кислорода соответственно 0,21; 0,29 и 0,26. Отсюда следует, что окружение будет происходить четырьмя кислородными ионами, поскольку для координационного числа 4 отношение $r_a : r_x$ лежит в пределах от 0,22 до 0,41. Комплексными ионами будут



Невероятен ион $[\text{SO}_6]^{6-}$ и геометрически невероятна конфигурация $[\text{SO}_6]^{6-}$. И действительно, неизвестны ни сама ортосерная кислота, ни ее соли, в то время как имеются соли ортотеллуровой кислоты — $\text{Te}(\text{OH})_6$, например Ag_6TeO_6 ($\text{Te}^{6+} = 0,56 \text{ \AA}$, $r_a : r_x = 0,41$), и ортойдной — H_5JO_6 , например Ag_5JO_6 ($\text{J}^{7+} \approx \text{Te}^{6+}$).

Отношение радиуса иона $\text{C}^{4+} = 0,2 \text{ \AA}$ к радиусу кислорода равно 0,15, что удовлетворяет координационному числу 3. Отсюда следует возможность существования иона $(\text{CO}_3)^{2-}$ и невозможность существования иона $(\text{CO}_4)^{4-}$.

§ 10. Растворимость

В предыдущих параграфах были рассмотрены некоторые свойства, характеризующие прочность кристаллических веществ, — твердость, температура плавления и др. Растворимость также в какой-то мере характеризует прочность и поэтому может быть рассмотрена в общих чертах.

Соль будет растворима в воде, если притяжение ионов молекулами воды будет больше энергии решетки.

Растворимость галоидных солей щелочных металлов при 0° в молях на литр воды показана в табл. 26. Если данных для 0° в литературе нет, то в скобках указана другая температура. Из данных таблицы видно, что прямой зависимости от величины ионных радиусов нет. Это очевидно, так как растворимость зависит не только от величин энергии решетки, но и от величин теплоты гидратации. Последняя же зависит от размеров ионов иначе, чем энергия решетки. Приблизитель-

ные данные для теплот гидратации можно получить путем измерения теплот растворения L :

$$H = U - L.$$

Таблица 26

Растворимость галоидных солей щелочных металлов

Катионы	Анионы			
	F	Cl	Br	J
Li	0,1 (18°)	16	—	11
Na	1,0 (15°)	6,1	11	10
K	16 (18°)	3,7	4,5	7,6
Rb	12 (18°)	6,4	5,8	6,5 (7°)
Cs	24 (18°)	9,6	6,0 (25°)	1,7

Повышенная растворимость LiCl , LiJ , NaBr , NaJ может быть объяснена ослаблением сил связи между ионами в решетке, так как отношение их радиусов $r_a:r_x$ близко к критическому для структуры типа NaCl (0,41). В этих структурах резко возрастают силы отталкивания соприкасающихся или почти соприкасающихся анионов. Повышенная растворимость KF , RbF и CsF объясняется малой плотностью (рыхлостью) структур. Все они, если судить по отношению $r_a:r_x$, должны были бы иметь структурный тип CsCl , а в действительности кристаллизуются в структурном типе NaCl .

Увеличение валентности влечет за собой резкое снижение растворимости, так как энергия решетки с увеличением валентности возрастает значительно быстрее, чем энергия гидратации. Поэтому окислы и сульфиды двувалентных металлов практически почти не растворимы в воде.

Влияние валентности катиона и эффект экранирования ионов ясно видны из следующих данных:

Вещество	NaF	CaF_2	AlCl_3	ThCl_4
Растворимость	1,0	0,0002	6,0	Хорошо растворим
$r_a + r_x$	2,31	2,37	2,38	2,76
Вещество	NaCl	BaF_2	PrCl_3	SnJ_4
Растворимость	6,1	0,009	4,2	Хорошо растворим
$r_a + r_x$	2,79	2,71	2,81	2,87

Влияние электронного строения ионов на растворимость весьма интересно. Стилвелл считает, что здесь, по-видимому, решающую роль играет деформация катионом аниона в решетке или молекул воды в растворе. Можно различать четыре случая в зависимости от того, поляризуется анион легче или труднее, чем молекула воды, и от того, является ли катион слабо поляризующим (т. е. имеет большие размеры, малый заряд и 8-электронную оболочку) или же сильно поляризующим (малые размеры, большой заряд и не 8-электронную оболочку). Эти четыре случая представлены на средней части схемы на рис. 234. Легче воды поляризуются Cl^- , Br^- , J^- , OH^- , труднее F^- и комплексные ионы типа SO_4^{2-} , ClO_4^- , PtCl_6^{2-} и т. п.

Если анион поляризуется легче, чем вода, то для веществ, содержащих сильно поляризующие катионы, энергия решетки будет возрастать быстрее, чем энергия гидратации, поэтому вещества, содержащие легко поляризующиеся анионы и малые по размеру катионы с большими

зарядами или с 18 электронами в наружной оболочке, будут иметь растворимость значительно меньшую, чем аналогичные соли, но с большими катионами, имеющими 8-электронную оболочку (случай $A \rightarrow C$, рис. 234). Стрелка указывает направление увеличения растворимости.

Если сравнить растворимость солей А и В, т. е. двух соединений с сильно поляризующими катионами, например Ag^+ , но у одного анионы будут деформироваться легче, чем молекулы воды (например, Cl^-), то растворимость солей фтора будет больше растворимости солей хлора. В солях хлора дополнительная (за счет деформации аниона) энергия будет энергией решетки, а в солях фтора — энергией гидратации.

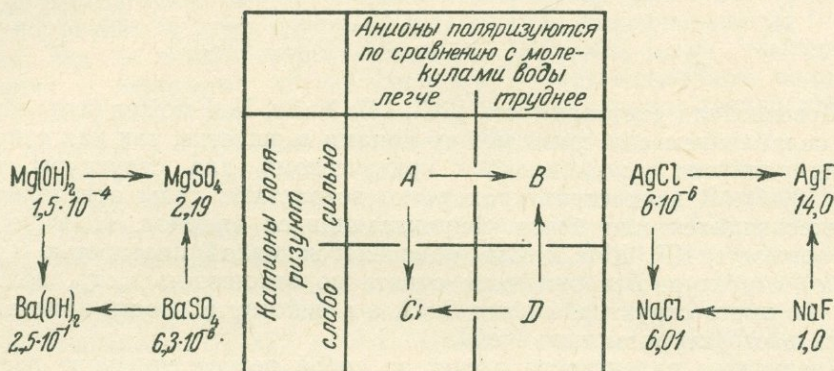


Рис. 234. Схема, иллюстрирующая влияние различных факторов на растворимость

Ион Na слабо поляризует, поэтому дополнительной энергии за счет поляризации не будет ни в структуре NaF, ни в воде. Ион Ag, напротив, поляризует сильно. Поскольку молекулы воды поляризуются сильнее, чем F^- , то Ag^+ будет стремиться перейти в растворитель. Поэтому растворимость AgF будет больше растворимости NaF ($D \rightarrow B$).

Направление растворимости $D \rightarrow C$ будет определяться величиной энергии решетки. Расстояние Na—Cl больше, энергия решетки соответственно меньше, и растворимость больше, чем в NaF. Дополнительная энергия за счет поляризуемости ионом Na анионов в кристалле и молекул воды в растворе очень мала и на процесс растворимости практически не влияет.

Ниже приведены значения растворимости некоторых солей в молях на литр воды, иллюстрирующие сказанное выше:

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Na+	1,0	6,1	11,3	10,6
Ag+	14,0	$6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Tl+	3,6	$9 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
SO_4^{2-}	2,19	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
2OH^-	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$

Поскольку O^{2-} и S^{2-} поляризуются легче, чем вода, их соединения с b-металлами (например, Zn, Cd и т. д.) менее растворимы, чем окислы и сульфиды a-металлов (Mg, Ca и т. д.).

Растворимость, как было показано выше, сильно зависит также от типа структуры. Вещества, имеющие слоистые и молекулярные структуры, растворяются лучше, чем вещества, имеющие координационные структуры. На этом основано в качественном анализе отделение при помощи иона хлора (добавления HCl) b -катионов одновалентных (Ag^+) и самых крупных двувалентных (Pb^{2+}) от остальных b -двувалентных (Zn , Cd) и других b -катионов с большей валентностью. Первые образуют с хлором нерастворимые координационные структуры (AgCl , PbCl_2), а вторые — легко растворимые слоистые и молекулярные структуры ZnCl_2 , CdCl_2 . Последние элементы осаждаются ионом S^{2-} после добавления сероводорода (например, ZnS).

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРОСТЫХ
ВЕЩЕСТВ И ХИМИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Глава XVI

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. Предварительные замечания

В качестве основы для систематического обзора структур простых веществ мы приняли развернутую форму менделеевской таблицы (рис. 235). Эта форма удобна тем, что в левой части таблицы группируются элементы с типичными металлическими свойствами, а в правой — с неметаллическими. Распределение на подгруппы, принятое в таблице, наиболее обосновано как с точки зрения общности химических свойств элементов, так и с точки зрения кристаллохимических особенностей, что будет показано ниже.

Первый взгляд, брошенный на таблицу, убеждает читателя в том, что работа по определению кристаллических структур химических элементов в основном закончена. Число «белых пятен» в таблице очень невелико. Уже одно это обстоятельство само по себе должно побуждать исследователей к отысканию каких-то общих закономерностей.

Все многообразие типов структур химических элементов можно свести всего лишь к шести основным случаям, указанным в условных обозначениях. Элементы левой части таблицы имеют простые структуры плотнейших шаровых упаковок и близких к ним, вследствие ненаправленности металлической связи. Кристаллические структуры элементов правой части таблицы значительно разнообразнее и сложнее, вследствие направленности и ограниченности числа ковалентных связей. Выделять среди них отдельные структурные типы нецелесообразно. В их многообразии трудно будет заметить общие черты.

Обозначения, принятые в таблице, объединяют структуры элементов в более крупные группы с общими важными структурными признаками.

С этой точки зрения первые три структурных типа следовало бы также объединить в одну группу структур типичных металлов. В этом случае число условных знаков сократилось бы до четырех. Однако, поскольку самые структурные типы в этой группе весьма резко отличаются друг от друга и каждый структурный тип представлен многочисленными примерами, то нам казалось целесообразным дать в этой части таблицы более детальное подразделение.

Некоторые значки элементов в таблице окружены двумя или даже тремя окружностями или многоугольниками. Эти условные обозначения относятся к полиморфным модификациям. Низкотемпературной модификации соответствуют внутренний многоугольник или круг, высокотемпературной модификации — наружный.

Если для того или иного элемента известны несколько модификаций, но структуры окончательно установлены, скажем только для двух,

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1																	(H) (He)
2	(Li)	(Be)											(B) (C) (N) (O) F (Ne)				
3	(Na)	(Mg)											(Al) (Si) (P) (S) (Cl) (Ar)				
4	(K)	(Ca)	(Sc)	(Ti)	(V)	(Cr)	(Mn)	(Fe)	(Co)	(Ni)	(Cu)	(Zn)	(Ga)	(Ge)	(As)	(Se)	(Br) (Kr)
5	(Rb)	(Sr)	(Y)	(Zr)	(Nb)	(Mo)	(Tc)	(Ru)	(Rh)	(Pd)	(Ag)	(Cd)	(In)	(Sn)	(Sb)	(Te)	(I) (Xe)
6	(Cs)	(Ba)	(La)	(Hf)	(Ta)	(W)	(Re)	(Os)	(Ir)	(Pt)	(Au)	(Hg)	(Tl)	(Pb)	(Bi)	(Po)	85 Em
7	87	Ra	Ac	(Th)	(Pa)	(U)											

Лантаноиды	(Ce)	(Pr)	(Nd)	61	(Sm)	(Eu)	(Gd)	(Tb)	(Dy)	(Ho)	(Er)	(Tm)	(Yb)	(Lu)
Актиноиды	(Th)	(Pa)	(U)	(Np)	(Pu)	Am	Cm	Bk	Cf	An	Ct			

1
2
3
4
5
6

Рис. 235. Кристаллические структуры простых веществ

1 — гексагональная плотнейшая упаковка; 2 — кубическая плотнейшая упаковка; 3 — кубическая центрированная упаковка; 4 — молекулярная структура; 5 — структура с координационным числом $K=8-N$; 6 — прочие структуры

то приводятся данные, относящиеся к этим двум модификациям. Кроме того, моноотропные модификации не выделяются особо, а включаются в таблицу наряду с энантиотропными, если структура их надежно определена. В этих случаях относительное расположение многоугольников в одной клетке таблицы становится, конечно, несколько произвольным.

Незаконченные исследования структур приводятся только тогда, когда нет литературных данных, по которым можно было бы судить о законченном исследовании структуры хотя бы одной модификации этого простого вещества (см., например, исследование структуры кристаллического кислорода).

§ 2. Кристаллические структуры истинных металлов

Обратимся к левой части таблицы. Здесь наиболее распространенными типами структур являются: 1) тип гексагональной плотнейшей упаковки; 2) тип кубической плотнейшей упаковки; 3) тип кубической объемноцентрированной упаковки.

Процент заполнения пространства шарами для первых двух 74,05, для третьей — 68,01.

Как для гексагональной, так и для кубической плотнейших упаковок координационное число равно 12, для центрированной кубической — 8. Высокие координационные числа обусловлены ненаправленностью металлической связи, следствием чего является стремление металлических атомов окружить себя максимально возможным числом соседних атомов.

Элементы левой части таблицы, как правило, имеют структуру одного из указанных трех типов. Исключением являются α - и β -U, Ra, все три модификации марганца и α - и β -Mn.

На примере α -Mn можно убедиться в том, что равноценность всех атомов в кристаллической структуре простого вещества не обязательна. В самом деле, 58 атомов Mn, приходящихся на одну ячейку, распадаются на четыре группы, или четыре «сорта»: по 2, 8, 24 и 24 атома. Никакими симметрическими преобразованиями нельзя совместить атомы одного сорта с атомами других сортов. Это обстоятельство позволяет предполагать, что электронное состояние у этих атомов тоже различное. Как ни своеобразен структурный тип α -Mn, все же видно большое сходство его с нормальными структурами металлов: та же высокая симметрия (кубическая), те же большие координационные числа. Структура α -Mn имеет усложненный структурный тип объемноцентрированной кубической решетки.

Условное обозначение в виде точечного пунктира отвечает сложным структурам. Однако, если такая сложная структура близка к какому-либо простому структурному типу, то форме фигуры, окружающей значок элемента, придается соответственно фигура этого структурного типа. В разобранным случае условным обозначением для структуры α -Mn будет пунктирный восьмиугольник.

Структура α -U принадлежит к ромбической сингонии. Но она весьма близка к нормальной структуре гексагональной плотнейшей упаковки, что и отмечено пунктирным шестиугольником.

β -Mn кристаллизуется в кубической решетке. Его структура весьма близка к структурному типу плотнейшей кубической упаковки. Атомы в структуре β -Mn двух сортов, но оба имеют координационные числа 12 с несколько различными расстояниями (от 2,36 до 2,67). К этому же структурному типу приближается структура γ -Mn. Ее решетка весьма близка к гранецентрированной кубической, но отличается от последней деформацией по оси четвертого порядка. Вследствие этой деформации симметрия структуры тетрагональная. Отношение осей $c/a' = 0,93$, т. е. весьма близко к единице.

Разобрав так все структуры элементов, расположенных в левой части таблицы, можно сделать заключение о большом сходстве структур между собой. Имеющиеся отклонения от простейших трех типов не так значительны, чтобы повлиять на этот вывод.

§ 3. Особенности структурных типов γ -Mn, Hg и Zn

Структуру γ -Mn, несмотря на большое сходство ее со структурой плотнейшей кубической упаковки, необходимо считать новым структурным типом. При самой незначительной деформации куба, например в направлении оси четвертого порядка, резко (скачком) меняется симметрия элементарной ячейки. В частности, в структуре γ -Mn пропадают две оси четвертого порядка и все оси третьего. Решетка из кубической превращается в тетрагональную. В тетрагональной же структуре, по

правилам Бравэ, нужно выбирать не гранецентрированную ячейку, а объемноцентрированную вдвое меньшего объема. Описание структуры γ -Мп делается обычно в гранецентрированном аспекте только для того, чтобы подчеркнуть большое сходство этой структуры со структурой плотнейшей кубической упаковки.

К тому же структурному типу принадлежит In. Однако по сравнению со структурой γ -Мп знак деформации кубической решетки противоположный, вследствие чего отношение осей в гранецентрированном аспекте получается несколько большим единицы ($c/a' = 1,08$).

Очень интересна структура Hg. Ртуть кристаллизуется в ромбоэдрической решетке, которая, однако, весьма близка к кубической гранецентрированной. Элементарная гранецентрированная кубическая ячейка в качестве примитивного параллелепипеда имеет острый ромбоэдр с углом $\alpha = 60^\circ$. Любая деформация такого ромбоэдра (в данном случае речь идет о деформации вдоль главной оси) влечет за собой исчезновение целого ряда элементов симметрии решетки; в частности, пропадают $3/4$ осей третьего порядка и все оси симметрии четвертого порядка. Это обстоятельство влечет за собой выбор в качестве элементарной ячейки, по правилам Бравэ, уже не этого искаженного куба, превра-

тившегося в ромбоэдр, а примитивного ромбоэдра, имеющего в этом случае ту же симметрию и вчетверо меньший объем. Структура ртути, таким образом, может быть получена из плотнейшей кубической упаковки, если последнюю деформировать (сжать) по оси третьего порядка до тех пор, пока примитивный ромбоэдр не изменит своего угла с 60 до $72^\circ 32'$.

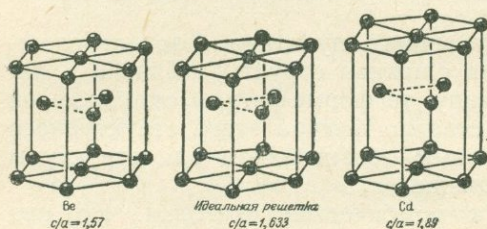


Рис. 236. Идеальная гексагональная шаровая упаковка и максимально отклоняющиеся от нее структуры Be и Cd

нейшей упаковки. Деформация вдоль главной оси шестого порядка не влечет за собой изменения симметрии (отношение c/a , в частности, меняется у одного и того же вещества с температурой) и поэтому нет такого жесткого критерия, каким мы пользовались при описании структур, получающихся в результате деформации куба.

На рис. 236 показаны шаровая гексагональная плотнейшая упаковка и структуры элементов, у которых отношение осей c/a максимально отклоняется от этого идеала. Возникает вопрос, какими отклонениями c/a от идеального значения 1,633 можно пренебречь и какие отклонения следует считать уже выходящими за пределы данного структурного типа. Для ответа на этот вопрос обратимся к рис. 237, представляющему собой распределение по группам периодической системы тех элементов, которые кристаллизуются в подобных гексагональных структурах. По оси ординат отложены значения c/a . Параллельно оси абсцисс проведена линия идеального отношения $c/a = 1,633$.

Легко видеть, что значения c/a для структур 28 элементов располагаются вблизи линии идеального значения, обычно несколько ниже ее. Соответственные значения для Zn и Cd расположены совершенно в стороне. Особенно хорошо это видно, если спроектировать все значения c/a на ось ординат и получить на ней пределы отклонений. Этот график дает возможность сделать вывод, что все элементы, указанные на

рис. 237, за исключением Zn и Cd, принадлежат к одному структурному типу. Zn и Cd только приближаются к нему аналогично тому, как γ -Mn, In и Hg приближаются к структурному типу плотнейшей кубической упаковки.

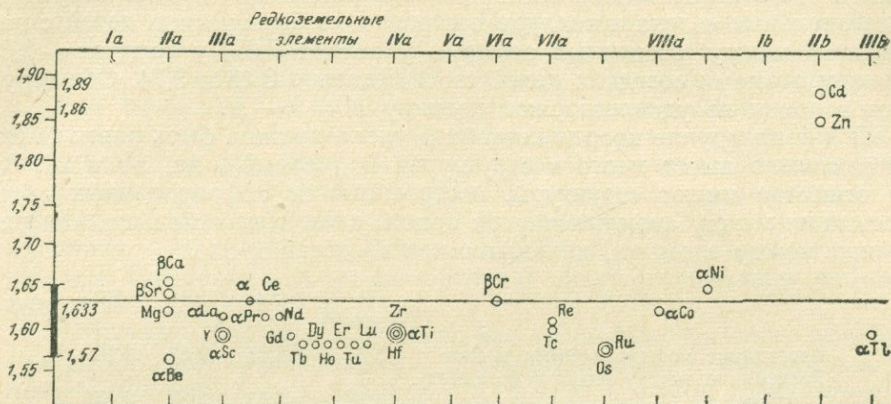


Рис. 237. Распределение элементов, кристаллизующихся в гексагональных структурах, по группам периодической системы

Разобранные выше структуры γ -Mn, In и Hg, а также все рассмотренные гексагональные структуры могут быть удобно интерпретированы, если шары плотнейшей упаковки заменить соответственно эллипсоидами вращения.

§ 4. Кристаллические структуры элементов b-подгрупп

Перейдем теперь к рассмотрению кристаллических структур элементов правой части таблицы.

Руководящим принципом здесь является правило Юм-Розери (1930 г.) о координационном числе атомов в кристаллических структурах неметаллических элементов. Формулировать его можно так: координационное число $K = 8 - N$, где N — номер группы периодической системы элементов. Это правило является следствием тенденции атомов окружать себя октетом электронов за счет образования общих пар электронов с соседними атомами. Каждая пара электронов, принадлежащая одновременно двум соседним атомам, обуславливает ковалентную связь между ними.

Из этого следует, что координационное число атомов галогенов и водорода в кристаллической структуре должно быть равно единице. Действительно, хлор, бром и йод имеют структуры, в узлах решеток которых располагаются двухатомные молекулы и, следовательно, каждый атом имеет одного ближайшего соседа. Расстояние Cl—Cl в кристаллической молекуле равно 2,02, в той же структуре расстояние между ближайшими атомами из разных молекул равно 3,34. Водород кристаллизуется в плотнейшей гексагональной структуре, в узлах которой также располагаются двухатомные молекулы.

В VI-b подгруппе координационное число должно быть равно 2. Оно может быть осуществлено в замкнутых кольцеобразных молекулах или в бесконечных цепях. Оба варианта в действительности и

наблюдаются: так, например, в ромбической сере и в моноклинных сере и селене в узлах решетки располагаются кольцевые восьмиатомные молекулы. Расстояние между соседними атомами в структуре ромбической сере равно 2,10, а между атомами из разных молекул — 3,30. В структуре селена эти расстояния соответственно равны 2,34 и 3,53. Структуры гексагональных селена и теллура построены из бесконечных цепей с расстоянием между соседними атомами у селена 2,32, у теллура — 2,86, а между атомами соседних цепей соответственно 3,46 и 3,74. Обе структуры полония не удовлетворяют правилу $K = 8 - N$.

В V-b подгруппе координационное число должно быть равно 3. Это действительно имеет место в структурах Р (черный), As, Sb и Bi. Все эти вещества имеют структуры, построенные из гофрированных слоев. Расстояния между атомами внутри одного слоя всегда меньше, чем расстояния между атомами, находящимися в соседних слоях.

	Р (черный)	As	Sb	Bi
Расстояние между атомами в слое	2,17	2,51	2,87	3,10
Расстояние между атомами соседних слоев	3,87	3,15	3,37	3,47

В V-b подгруппе могут быть также молекулярные структуры, но они должны быть построены из четырехатомных тетраэдрических молекул, чтобы удовлетворять правилу Юм-Розери. Это действительно имеет место для низкотемпературной модификации фосфора, представляющей собой плотнейшую кубическую упаковку таких молекул.

Типичным представителем элементов IV-b подгруппы является углерод, имеющий в модификации алмаза структуру с координационным числом 4. К тому же структурному типу принадлежат и остальные элементы этой группы: Si, Ge, Sn, за исключением свинца, который кристаллизуется в плотнейшей кубической структуре.

Структуры графита и белого олова построены сложнее, чем это требуется согласно правилу $K = 8 - N$.

Рассматривая с этих позиций структуры элементов подгрупп V-b, VI-b и VII-b, видим, что многие из них, удовлетворяя правилу $K = 8 - N$, одновременно являются молекулярными. На рис. 235 этот факт отмечен тем, что левая половина окружности в условных обозначениях сплошная, а правая изображена черточным пунктиром, соответствующим структурам с $K = 8 - N$. Однако у некоторых элементов этих подгрупп число ковалентных связей меньше, чем можно было бы ожидать по правилу Юм-Розери. В этом случае структуры их молекулярные, но не подчиняющиеся этому правилу (см., например, кислород и азот).

Правило $K = 8 - N$ можно распространить и на элементы VIII-b подгруппы и формально считать, что атомы благородных газов в кристаллических структурах имеют координационное число, равное нулю, т. е. атомы в их молекуле не имеют ближайших соседей, связанных с ними ковалентными связями. Эти вещества имеют «одноатомные» молекулы, которые связаны друг с другом вандерваальсовыми силами. С этой точки зрения структуры благородных газов следует отметить в таблице так же, как и структуры VII-b подгруппы.

В таблице не выделяются специально молекулярные структуры типа плотнейших упаковок. Однако, поскольку вандерваальсовы силы, как и металлические, являются ненаправленными, то мы вправе ожидать, и действительно имеем, среди молекулярных структур химических элементов структуры, в которых молекулы упакованы по одному из типов плот-

нейших упаковок. Такие структуры встречаются во всех группах, где имеются молекулярные структуры. В VII-*b* подгруппе таким примером является структура водорода, который кристаллизуется по типу гексагональной плотнейшей упаковки с идеальным отношением осей $c/a = 1,633$. Это, по-видимому, является следствием вращения молекул в кристаллической решетке при любой температуре вплоть до абсолютного нуля. Типы кубической и гексагональной плотнейших упаковок молекул наблюдаются в кристаллических структурах кислорода, азота и даже фосфора, где низкотемпературная модификация, по-видимому, представляет собой плотнейшую кубическую упаковку молекул P_4 , построенных тетраэдрически. В сводной таблице все подобные структуры показаны как молекулярные. В обозначениях указывается лишь наиболее существенный момент — подчиняется ли данная молекулярная структура правилу $K = 8 - N$. Тип упаковки плотнейшим способом, как второстепенный факт, специально не подчеркивается.

Структуры благородных газов, как выше было указано, можно рассматривать как молекулярные, с «одноатомными» молекулами, формально подчиняющиеся правилу $K = 8 - N$, и с этой точки зрения они обозначаются так же, как структуры галогенов.

Элементы III-*b* подгруппы должны были бы иметь по правилу $K = 8 - N$ координационное число 5, но, как известно из теории кристаллических решеток, в структурах не может быть осей симметрии пятого порядка или многогранников с пятью тождественными вершинами. Поэтому, если бы даже тенденция атомов окружать себя пятью соседними была весьма сильной, то и в этом случае не могли образоваться столь правильные структуры, как в рассмотренных выше случаях для иных координационных чисел. Нужно также иметь в виду, что даже сильно искаженные структуры с координационным числом 5 из-за недостатка валентных электронов не могут быть обусловлены только ковалентными связями. Кроме того, III-*b* подгруппа находится уже достаточно далеко от элементов с ярко выраженными неметаллическими свойствами, и поэтому необходимо наряду с ковалентными тенденциями считаться и с сильно выраженным стремлением к образованию нормальных металлических структур. В результате «борьбы» этих противоположных тенденций в данной подгруппе появляются из ряда вон выходящие, единственные в своем роде «уродливые» структуры, такие, например, как галлий, индий, бор.

Структуры Al и Tl — нормальные металлические. О них будет сказано ниже.

Наконец, остаются элементы II-*b* подгруппы. Их структуры кратко были рассмотрены выше. По правилу $K = 8 - N$ следует ожидать координационного числа 6. Правда, у этих элементов, как и в предыдущей группе, не хватает валентных электронов для образования нужного количества ковалентных связей, да и металлические тенденции выражены у них достаточно ярко. Поэтому их структуры весьма близки к нормальным структурам металлических элементов с координационным числом 12. Однако, как выше указывалось, их все же нельзя отнести к структурным типам плотнейших шаровых упаковок — они лишь приближаются к ним. Вместо координационного числа 12 имеются две группы соседних атомов: 6 на кратчайшем расстоянии и 6 — на несколько большем.

Так, для Zn, Cd и Hg соответствующие значения межатомных расстояний будут: 2,66 и 2,91, 2,97 и 3,29 и, наконец, 3,00 и 3,47.

Это дает формальное право считать структуры Zn, Cd и Hg удовлетворяющими правилу $K = 8 - N$.

Таким образом, подводя итог обзору структур химических элементов правой части менделеевской таблицы, можно сказать, что большинство элементов, находящихся здесь, имеет молекулярные структуры или структуры, подчиняющиеся правилу $K = 8 - N$. Многие из этих структур элементов, удовлетворяя правилу Юм-Розери, одновременно являются молекулярными. Имеющиеся некоторые сложные структуры не нарушают общей гармонии.

§ 5. Особенность элементов III-*b* и IV-*b* подгрупп, имеющих типичные структуры металлов

Четыре элемента, стоящие в правой части менделеевской таблицы, имеют структуры типа плотнейших упаковок: Al, α - и β -Tl, Pb, а также In, имеющий очень близкую к кубической плотнейшей упаковке тетрагональную структуру. Объясняется этот факт известной гипотезой, согласно которой указанные элементы в кристаллическом состоянии не отщепляют всех своих валентных электронов. Соли четырехвалентного

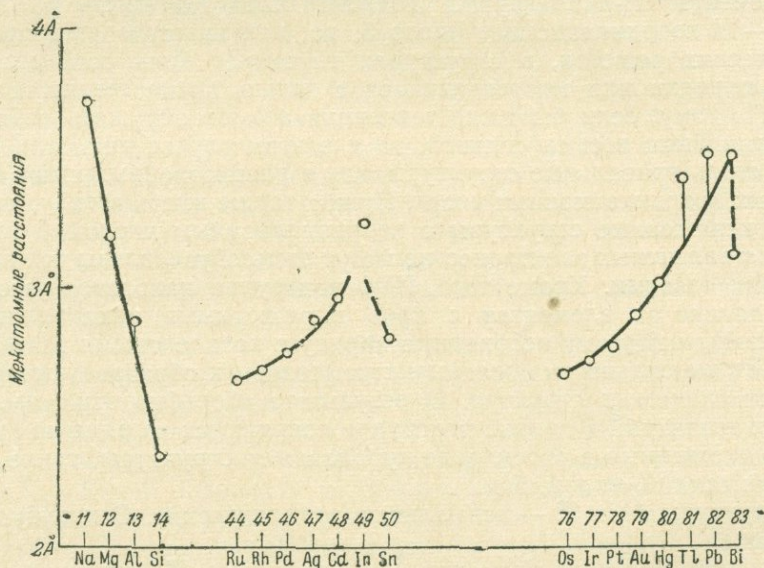


Рис. 238. Аномалия в межатомных расстояниях у Pb, Tl, Al и In

свинца гораздо менее устойчивы, чем двувалентного. Соли трехвалентного таллия менее устойчивы, чем соли одновалентного. Атомы этих элементов, входя в кристаллическую структуру, отдают в общее пользование только часть валентных электронов, которых не может хватить на образование нужного количества ковалентных связей. Подтверждением неполного отщепления электронов могут служить аномальные межатомные расстояния в структурах простых веществ.

На рис. 238 по оси абсцисс отложены атомные номера элементов 3, 5 и 6 периодов таблицы Менделеева, по оси ординат — межатомные расстояния. Как видим, эти расстояния у Pb, Tl, Al и In больше, чем следовало бы ожидать по ходу кривой, соединяющей на диаграмме

точки, отвечающие соответствующим значениям соседних с ними элементов. Недостаточное количество коллективизированных электронов в структурах Pb, Tl, In и Al, по сравнению с соответствующим количеством у других элементов тех же подгрупп, приводит к ослаблению связи. В результате межатомные расстояния получаются несколько завышенными (приблизительно на 0,15 кХ) по сравнению с соседними элементами, полностью отщепляющими в кристаллическом состоянии свои валентные электроны.

Кроме указанных выше ненормальных свойств алюминия, аномалию его можно видеть, по Юм-Розери, из сравнения температур плавления Al и соседних с ним элементов:

Na	Mg	Al	Si
97°	650°	658°	1420°

Увеличение температуры плавления Al по сравнению с магнием всего на 8° противоречит обычному повышению температур плавления элементов коротких периодов с увеличением валентности элемента.

§ 6. Распределение элементов по подгруппам периодической системы на основании кристаллохимических данных

В этом параграфе будет указана возможность использования общих закономерностей кристаллических структур простых веществ для обоснования распределения элементов по подгруппам периодической системы. Дело в том, что в нашей литературе фигурируют до 10 вариантов таблицы Менделеева, причем авторы обычно не считают нужным обосновывать тот или иной вариант разделения на подгруппы. Одни и те же элементы у одних авторов оказываются в главных, у других — в побочных подгруппах. Кроме того, и объем каждой подгруппы не остается постоянным.

Эти варианты сводятся к различному расположению элементов коротких периодов над элементами длинных. Особенно часто «перестановкам» подвергаются элементы коротких периодов II, III и IV групп, а также водород. Иногда элементы коротких периодов размещают посередине между подгруппами элементов длинных периодов. Кроме того, обычно не выделяют подгруппу VIII-*b*, считая ее нулевой группой.

Все это создает большую путаницу в учебной литературе.

В 1942 г. нами была сделана первая попытка использовать кристаллохимические закономерности для обоснования варианта, изображенного на рис. 235. Появившиеся в литературе за последние годы описания новых экспериментальных работ по определению структур простых веществ целиком подтверждают правильность предложенного нами тогда распределения элементов на подгруппы. Преимущества предложенного распределения подтверждаются тем обстоятельством, что это уже третий путь, приводящий почти к тому же варианту, к которому из совершенно других соображений приводят также исследования Абега и Панета (1933 г.) и Б. В. Некрасова (1935 г.).

Полученный нами вариант отличается от варианта Б. В. Некрасова только наименованием подгруппы инертных газов. Мы считаем их VIII-*b* подгруппой, Б. В. Некрасов, как и многие другие, считает нужным выделить их в отдельную — нулевую — группу. С нашей точки зрения для этого нет никаких оснований. Если на внешней оболочке атома находится один электрон, подгруппу называют первой,* два —

второй, ..., семь — седьмой, если же 8 — то ее следует называть восьмой, а не нулевой, как это обычно делают. Благородные газы заканчивают периоды, а не начинают новых. Некоторые авторы идут еще дальше и даже в самой нулевой группе различают две подгруппы. Это уже является принципиальной ошибкой.

Недостатком разделения элементов по подгруппам на основании физических методов исследования является то, что для разных свойств получаются разные варианты таблицы. Так, например, по своим спектральным свойствам водород аналогичен щелочным металлам, а гелий — щелочноземельным. Поэтому оба эти элемента в таблице периодической системы в работах, посвященных спектроскопическим исследованиям химических элементов, помещаются в первой и во второй группах, где по этим свойствам им и надлежит быть. Однако нахождение гелия во второй группе при классификации, учитывающей не спектральные, а какие-либо другие физические свойства, оказывается совершенно неоправданным.

Общим недостатком обычных химических методов разделения элементов по подгруппам является то, что свойства каждого элемента изучаются в процессе реакции, т. е. во взаимодействии с другими элементами, а от характера этих последних и от внешних условий зависит поведение испытуемого элемента. Только кристаллохимический метод лишен этого недостатка. Этим методом изучены кристаллические структуры металлов и неметаллов в состоянии, когда атомы данного элемента находятся «во взаимодействии» только с атомами того же самого элемента, что представляет, конечно, определенное преимущество.

Кроме того, по сравнению с другими химическими методами, которые всегда изучают вещество в процессе превращения и поэтому могут быть названы «динамическими», этот метод является «статическим», так как он изучает вещество в состоянии покоя. Благодаря статичности полученные из изучения структур простых веществ результаты весьма удобно использовать для целей систематики.

Теперь можно перейти к самому распределению элементов по подгруппам.

VIII-*b* подгруппа включает все благородные газы. К VII-*b* подгруппе, кроме всех галогенов, бесспорно относится также и водород. В VI-*b* подгруппе находятся элементы, удовлетворяющие, как и в предыдущих случаях, правилу $K = 8 - N$, а также O и Po. Элементы V-*b* подгруппы характеризуются слоистыми структурами с расстояниями между атомами в слое меньшими, чем между атомами из разных слоев, или молекулярными структурами (N, P). Элементы V-*a* подгруппы — V, Nb и Ta, в отличие от вышеуказанных, кристаллизуются в объемноцентрированных кубических структурах. IV-*b* подгруппу составляют C, Si, Ge, Sn и Pb с характерными алмазными структурами (координационное число 4) для большинства из них. Отнесение углерода и кремния, как это делается некоторыми авторами, к подгруппе Ti, Zr, Hf и Th, имеющих типичные металлические структуры с координационным числом 12, следует признать совершенно неправильным. Как было сказано выше, в подгруппу III-*b* по ряду кристаллохимических соображений мы относим B, Al, Ga, In и Tl. Эти элементы имеют в том или ином отношении аномальные кристаллические структуры. От них отделяем подгруппу III-*a* — Sc, Y, La.

Принадлежность B и Al к подгруппе Ga, а не Sc, можно подтвердить также сходством наружной электронной оболочки, т. е. пользуясь методом, аналогичным методу Некрасова. В самом деле, строение на-

ружной оболочки у В, Al и Ga будет $2s^2 2p^1$, $3s^2 3p^1$ и $4s^2 4p^1$, в то время как у Sc — $3d^1 4s^2$.

Соответствующей разницы у элементов II группы нет, поэтому этот критерий в данном случае не может быть принят во внимание. Во II группе Zn, Cd и Hg как вещества, имеющие аномальные металлические структуры, удовлетворяющие до известной степени правилу $K = 8 - N$, составляют подгруппу *b*; Be, Mg, Ca Sr и Ba составляют подгруппу *a* и характеризуются нормальными металлическими структурами.

I-*b* подгруппа (Cu, Ag и Au) характеризуется гранецентрированными кубическими структурами; I-*a* (Li, Na, K, Rb, Cs) в обычных условиях — объемноцентрированными. Минимальные межатомные расстояния у элементов подгруппы *b* (2,55; 2,88 и 2,87) также резко отличаются от соответствующих расстояний у элементов подгруппы *a* (3,03; 3,71; 4,62; 4,87 и 5,26), что, впрочем, характерно и для других групп.

Таким образом, по структурным кристаллохимическим данным I-*a*, II-*a*, III-*b*, IV-*b*, V-*b*, VI-*b*, VII-*b* и VIII-*b* подгруппы являются главными, остальные — побочными.

§ 7. О классификации химических соединений

Прежде чем говорить о классификации химических соединений, необходимо сгруппировать химические элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, т. е. провести в таблице какие-то «границы» между символами (или по символам) элементов, которые объединили бы более близкие друг другу элементы и разделили бы более далекие.

Проведение любых границ в таблице, конечно, условно. В зависимости от внешних условий и от окружающей среды один и тот же элемент будет проявлять себя по-разному: в одних условиях он может быть близок к одним элементам, в других условиях — к другим. Это — неизбежный недостаток всякой классификации. Может быть по этой причине до сих пор в химии нет одной какой-либо общепринятой классификации химических соединений.

Однако выделение и совместное рассмотрение определенных групп соединений неизбежно. Отдельно рассматриваются всегда соединения металлических элементов с неметаллическими, отдельно рассматриваются и органические соединения.

Некоторые авторы предлагают класть в основу классификации тип химической связи. Недостатки этой системы были выше обсуждены (см. стр. 211). По этой причине мы, читая с 1946 г. курс кристаллохимии, не могли воспользоваться существующей классификацией соединений по типам химической связи и положили в основу классификации периодическую таблицу элементов Д. И. Менделеева. Тот факт, что некоторые из наших групп или областей соединений совпадают с группами, принятыми другими авторами, не может считаться недостатком или слабой стороной классификации. Напротив, поскольку целью всякой классификации является выделение и группировка сходных по свойствам химических соединений, то совпадение (частичное или полное) для определенных групп соединений вполне возможно.

Таблица Менделеева позволяет для подавляющего большинства соединений сразу находить область, в которую входит данное соединение, или же она допускает выбор одной из двух областей для переходных по свойствам соединений. Последнее обстоятельство лежит

в самой природе элементов, составляющих эти соединения. Их «пограничное» положение обуславливает то, что они легче других реагируют на внешние воздействия и, в зависимости от условий и среды, проявляют свойства то одной области соединений, то другой. Ясно, что описывать такие соединения следует в одном месте (с одной группой соединений), но ссылка на это описание обязательно должна иметься и при описании другой группы соединений. Иногда удобно рассматривать группы переходных соединений отдельно, после описания значительно больших по объему групп типичных соединений.

При проведении границ в периодической таблице нужно считаться с особенностями кристаллических структур простых веществ. Однако слишком формальным и поэтому неправильным было бы положить в основу классификации структурные типы. Один и тот же структурный тип может быть обусловлен различными причинами и поэтому может быть характерен для совершенно разных по своей природе простых или сложных веществ. Так, например, металлическая медь и аргон кристаллизуются в структурном типе плотнейшей кубической упаковки; NaCl и SnSb имеют весьма близкие структуры; одним и тем же структурным типом характеризуются CsCl, BeCu, LaCd и т. д. Правда, сходные между собой химические соединения кристаллизуются обычно в одинаковых или близких структурных типах, поэтому игнорировать структурные типы при классификации нельзя, но необходимо помнить, что число структурных типов во много раз меньше числа химических соединений и поэтому одни и те же структурные типы могут встречаться у разных по своей природе химических соединений. Ясно также, что сходные по своей природе химические соединения, особенно те, которые кристаллизуются в одинаковых или близких структурных типах, будут иметь, в частности, один и тот же или, по крайней мере, близкий тип химической связи. Но этот факт будет уже вторичным, подчиненным. Он будет являться следствием принятой классификации соединений, а не ее основой. Это не значит, конечно, что природа химической связи будет игнорироваться. Этому вопросу необходимо уделить при описании определенных областей или групп химических соединений должное внимание.

§ 8. Классификация двойных (бинарных) и более сложных химических соединений

Какие же границы можно провести в периодической таблице химических элементов? Какие имеются в таблице области, объединяющие наиболее близкие между собой химические элементы?

Важнейшая вертикальная граница в таблице проходит через элементы IV-*b* подгруппы (рис. 235). Структуры большинства элементов IV-*b* подгруппы подчиняются правилу $K=8-N$, но в отличие от элементов, стоящих от границы справа, структуры их гомодесмические и в этом отношении они сходны с металлическими элементами, находящимися слева от границы.

Итак, справа от границы располагаются элементы с гетеродесмическими структурами, подчиняющиеся правилу $K=8-N$, слева — элементы с гомодесмическими или почти гомодесмическими структурами, не подчиняющиеся строго правилу $K=8-N$. Сами же элементы IV-*b* подгруппы имеют черты тех и других: с одной стороны, их структуры являются гомодесмическими, с другой стороны, большинство из них подчиняется правилу $K=8-N$. Двойственность природы этих элемен-

тов сказывается, конечно, не только в структурах их простых веществ, но и в ряде других химических свойств. Так, например, в таких соединениях, как SnO_2 и PbO_2 , кристаллизующихся в структурном типе рутила, или PbF_2 — в структурном типе флюорита (CaF_2), элементы IV-*b* подгруппы играют электроположительную роль. В таких же соединениях, как, например, Mg_2Sn или Mg_2Pb , кристаллизующихся в структурном типе антифлюорита (Na_2O), те же элементы IV-*b* подгруппы играют электроотрицательную роль.

Граница на уровне углерода обозначена пунктиром, так как для углерода гораздо более характерной будет структура графита, а не алмаза. Все же сказанное выше относится к структуре алмаза.

Справа от этой границы уже не встречается «металлических» структурных типов.

Следовательно, граница, проходящая через IV-*b* подгруппу, отделяет металлические элементы (металлы) от неметаллических (неметаллов). Установления одной вертикальной границы уже достаточно для проведения первого деления бинарных химических соединений на три большие области:

1) Область интерметаллических соединений, т. е. соединений элементов, находящихся слева от границы, между собой.

2) Область соединений металлических элементов с неметаллическими. Эти соединения обычно подчиняются правилам валентности и составляют главный предмет изучения неорганической химии и минералогии. Поэтому мы будем называть эти соединения неорганическими, пользуясь этим термином в более узком смысле слова, чем это обычно принято.

Объединение этих двух групп в одну, как это делается многими авторами, на том только основании, что все эти соединения не являются органическими соединениями, не выдерживает критики.

3) Третью область соединений по аналогии с предыдущими можно было бы составить из неметаллических элементов. Однако по свойствам эти элементы значительно резче отличаются друг от друга, чем металлы. Поэтому для выделения более однородных частей приходится провести еще «диагональную границу», идущую от бора к астату (№ 85). Справа от этой границы расположены элементы, у которых кристаллические структуры хотя бы для одной модификации молекулярные (или сложные, где $K < 8 - N$, например графит). Некоторые авторы называют их элементами-органогенами. Соединения этих элементов составляют область молекулярных, или органических, соединений в более широком смысле слова, чем это обычно принято, т. е. в эту область попадают соединения элементов-органогенов не только с углеродом, но и друг с другом. Область этих соединений мы будем называть областью органических соединений и их аналогов.

Для элементов, стоящих ниже диагональной границы (Sb, Bi, Te, Po), сохраняем старый термин — «полуметаллы». Если их структуры не подчиняются правилу Юм-Розери, то $K > 8 - N$. Соединения этих элементов друг с другом не составляют особой области соединений, так как по своим свойствам они приближаются то к первой, то ко второй, то к третьей группам более типичных соединений. Рассматривать соединения полуметаллических элементов, так же как и элементов, через которые проходят «границы», удобнее отдельно, после того как рассмотрены области типичных соединений. Для структуры бора, находящегося на самой диагональной границе, $K \approx 8 - N$.

Для первой области соединений будет характерна металлическая

связь. Вторая область будет характеризоваться постепенным переходом от типичных ионных связей (типа NaCl) к типичным ковалентным (типа PtS). Соединения третьей области обычно имеют гетеродесмические структуры с ковалентной связью внутри молекул и остаточной — между молекулами. Соединения полуметаллических элементов по своему характеру будут приближаться то к одной, то к другой, то к третьей из этих областей в зависимости от свойств соединяющихся элементов и внешних условий.

В свою очередь в рамках отдельных областей могут быть выделены и более мелкие «семейства» элементов. Это особенно важно сделать для металлов, составляющих около трех четвертей всех элементов. Металлы удобно делить на *a*-металлы (M_a) и *b*-металлы (M_b) и отделять среди первых щелочные и щелочноземельные (M_s) от переходных (M_d) с выделением из последних лантаноидов и актиноидов (M_f), которые удобно рассматривать вместе с металлами III-*a* подгруппы.

Менее важна вторая вертикальная граница, идущая между I-*b* и II-*b* подгруппами. Она отделяет истинные металлы от остальных.

Третья, еще менее важная граница отделяет инертные газы от прочих неметаллических элементов.

Типичные неметаллические элементы будем обозначать буквой *X* или вообще последними буквами алфавита, полуметаллы — буквой *T*.

Самую простую систематику бинарных соединений, которая позволила бы обозреть все многообразие их, можно развить, если выписать через равные промежутки на двух координатных осях символы всех химических элементов (например, в порядке атомных номеров) и разделить затем всю площадь координатного полуквадрата на клетки. Тогда каждая клетка будет отвечать определенной паре химических элементов. Эта пара элементов может вовсе не давать друг с другом химических соединений или же может иметь одно или несколько соединений. Если в каждой клетке выписать все бинарные соединения между соответствующими элементами, то получим полную и весьма простую систематику двойных соединений. Недостаток такой системы не только в ее громоздкости. Она нехороша и тем, что близкие по характеру строения и свойствам соединения окажутся разобщенными между собой. На площади координатного полуквадрата нельзя будет выделить областей близких между собой химических соединений.

Однако, если объединить заранее химические элементы и выписывать их не в порядке атомных номеров, а по подгруппам (сверху вниз) периодической системы, то такая систематика будет в значительной мере лишена обоих указанных недостатков (см. табл. 27). В такой последовательности и целесообразно давать обзор соответствующих групп бинарных соединений с описанием их физико-химических свойств. Причем тройные и более сложные соединения элементов, принадлежащих одной области, будут иметь много общего с соответственными бинарными соединениями, и обзор их поэтому можно давать вслед за соответствующими бинарными соединениями, т. е. описание проводить не по строкам, а по столбцам.

Таблица 27

Схема классификации веществ

Простые вещества . . .	<i>A</i>					<i>X</i>
Двойные соединения . .	<i>AB</i>	<i>AX</i>				<i>XY</i>
Тройные	<i>ABC</i>	<i>ABX</i>	<i>AXY</i>			<i>XYZ</i>
Четверные	<i>ABCD</i>	<i>ABCX</i>	<i>ABXY</i>	<i>AXYZ</i>		<i>WXYZ</i>

Тройные соединения металлических элементов с неметаллическими следует разделить на две части: в первую войдут соединения с двумя металлическими и одним неметаллическим элементом, например FeCuS_2 , во вторую — с одним металлическим и двумя неметаллическими, например BaSO_4 .

Более сложные соединения типа $\text{FeCu}_2\text{SnS}_4$ или $\text{K}_2\text{VF}_5\text{O}$ будут при-
мыкать соответственно к указанным группам тройных и могут быть опи-
саны сразу после них.

Отдельную группу составят, конечно, сложные соединения с ней-
тральными частицами, например кристаллогидраты.

В каждой группе соединений описание можно вести по структурным
типам.

Глава XVII

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Система «металлических» радиусов атомов

Величины «металлических», или атомных, радиусов получают делением пополам кратчайших межатомных расстояний в структурах чистых металлов, характеризующихся координационным числом 12. Если структура металла характеризуется иными координационными числами, то для получения величины атомного радиуса недостаточно знания половины кратчайшего межатомного расстояния. В это значение должна быть внесена поправка на координационное число. Величины поправок были указаны в табл. 16 на стр. 171.

На основе значений межатомных расстояний была составлена таблица атомных радиусов (Г. Б. Бокий, 1953 г.) для всех металлов подгруппы *a* и первых трех подгрупп *b* периодической системы элементов и для Pb (см. табл. 28).

Для металлов Al, Ti и Pb радиусы, вычисленные из межатомных расстояний их кристаллических структур, по-видимому, завышены приблизительно на 0,15 кХ вследствие того, что атомы этих элементов в чистом металле неполностью отщепляют свои валентные электроны. Однако в твердых растворах и интерметаллических соединениях они могут быть полностью ионизированы.

Данные для элементов IV—VI-*b* подгрупп и для Ga взяты из справочников. Определение атомных радиусов полуметаллических элементов производится обычно на основании величин межатомных расстояний в соединениях этих элементов с металлами, если соответствующие структуры относятся к одному из структурных типов, характерных для нормальных интерметаллических соединений.

§ 2. Типы взаимодействия металлических атомов в двойных системах

Атомы разных металлов могут взаимодействовать между собой различным образом. В одном случае они могут химически не реагировать друг с другом ни в твердом, ни в жидком состояниях. Такая бинарная система будет представлять собой два не смешивающихся друг с другом жидких слоя. Другим крайним случаем будет образование определен-

ТАБЛИЦА АТОМНЫХ РАДИУСОВ

Периоды	Подгруппы																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	
1																H 0,46	He 1,22	
2	Li 1,55	Be 1,13											B 0,91	C 0,77	N 0,71	O	F	Ne 1,60
3	Na 1,89	Mg 1,60											Al 1,43	Si 1,34	P 1,3	S	Cl	Ar 1,92
4	K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,6	Br	Kr 1,98
5	Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Te 1,7	J	Xe 2,18
6	Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	↕ Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po	At	Rn
7	Fr 2,80	Ra 2,35	Ac 2,03	↕ ↕														

↑ ↓	Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm	Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
--------	------------	------------	------------	----	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

↑ ↓	Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu 1,62	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv
--------	------------	------------	-----------	------------	------------	----	----	----	----	---	----	----

ного химического соединения между двумя взятыми металлами. Между этими предельными случаями будут располагаться системы, в которых два металла, смешиваясь в жидком состоянии, образуют эвтектику в твердом, и системы, в которых металлы образуют непрерывный ряд твердых растворов. Таким образом, если распределить системы в порядке увеличения химического взаимодействия компонентов, получится следующий ряд: а) металлы не взаимодействуют друг с другом ни в твердом, ни в жидком состояниях; б) металлы смешиваются в жидком состоянии, а в твердом образуют эвтектику; в) металлы образуют друг с другом твердые растворы во всем интервале составов; г) металлы образуют между собой одно или несколько интерметаллических соединений.

Между этими случаями, конечно, не существует резких границ. Металлы могут не реагировать при одних условиях, но реагировать при других или же реагировать друг с другом только в более или менее узкой области составов. Твердые растворы могут быть не только непрерывными, но охватывать более широкую или узкую область составов. Интерметаллические соединения могут быть устойчивыми или же образовываться в результате распада твердых растворов (сверхструктуры). Интерметаллические фазы могут иметь узкую область гомогенности и в этом отношении быть весьма сходными с обычными неорганическими соединениями или же иметь очень широкую область гомогенности, т. е. давать широкую область твердых растворов с обоими компонентами или с одним из них.

Все эти случаи стирают резкие границы между указанными выше типами взаимодействия. Тем не менее методически удобнее рассмотреть их раздельно, иллюстрируя сказанное типичными примерами и указывая на возможные отклонения, на постепенные переходы к другим типам и их перекрывание между собой.

§ 3. Системы металлов, образующих два жидких слоя или эвтектику

Металлы, не смешивающиеся друг с другом ни в твердом, ни в жидком состояниях или же смешивающиеся в жидком состоянии, но в твердом не дающие ни твердых растворов, ни соединений, а только эвтектику, обычно имеют *резко отличающиеся по размерам атомы*. Если радиусы атомов металлов близки, то это способствует образованию твердых растворов. Так, например, K и Li образуют два жидких слоя, а K с Rb и Cs дает непрерывный ряд твердых растворов ($r_{Li} = 1,55$; $r_{Na} = 1,89$; $r_K = 2,36$; $r_{Rb} = 2,48$; $r_{Cs} = 2,68$). Магний ($r = 1,60$) дает в широких пределах твердые растворы с Li, а в системах с Na и K образует два жидких слоя.

Резкая разница в *электронном строении* двух атомов также препятствует образованию твердых растворов и способствует появлению двух жидких слоев, или эвтектик. Так, например, в системах медь — V, Cr, Mo, W образуются два жидких слоя, в системе Cu — Ti — эвтектика. Аналогично меди ведет себя серебро с вышеперечисленными металлами. Та же картина наблюдается в системах Cu и Ag с не соседними с ними металлами VIII-а подгруппы.

Существенную роль играет также *разность температур плавления* металлов.

Элементы, *не полностью отщепляющие свои валентные электроны* (Tl, Pb), вследствие особенности электронного строения, чаще образуют

с другими металлами эвтектики или два жидких слоя. Так, например, в системах, содержащих свинец и металл последних подгрупп *a* (VI-*a* — VIII-*a*) и первых подгрупп *b*, часто наблюдаются два жидких слоя (Pb с Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и др.) или эвтектика (Pb с W, Ag, Cd и др.).

С металлами первых подгрупп *a*, вследствие их сильной электроположительности, свинец образует много прочных интерметаллических соединений, структуры которых нередко принадлежат к обычным структурным типам бинарных неорганических соединений — типа NiAs, CaF₂ и др.

§ 4. Структурная характеристика твердых растворов и интерметаллических соединений

На рис. 239 изображена схема, показывающая различные случаи сочетаний двух типов атомов в кристалле. Относительное количество «белых» и «черных» атомов на всех рисунках одинаково, но расположение их различно. В случае (*a*) распределение атомов совершенно

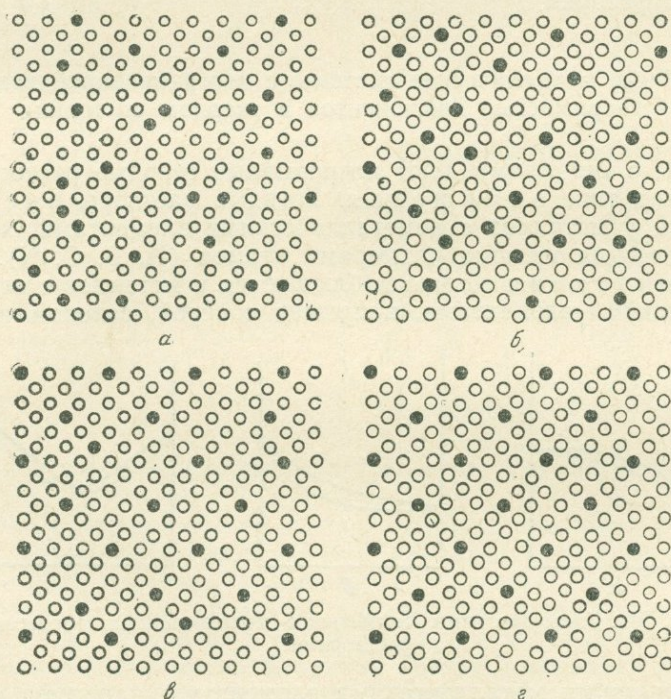


Рис. 239. Схема различных случаев распределения двух типов атомов в кристалле:

a — полностью неупорядоченная структура; *б* — структура с ближним порядком; *в* — неполностью упорядоченная структура; *г* — полностью упорядоченная структура

произвольно, вероятность встретить «белый» и «черный» атомы в любой точке кристаллической структуры пропорциональна относительному количеству тех и других атомов. Этот рисунок соответствует полной неупорядоченности. Предполагалось ранее, что этот случай характеризует истинный твердый раствор. От него резко отличается случай полностью упорядоченного взаимного расположения атомов в пространстве (*г*).

Таковы структуры многих неорганических соединений. Однако между этими двумя случаями можно расположить еще два промежуточных.

В случае (б) имеется упорядоченность в ближайших координационных сферах — упорядоченность ближнего порядка. На рисунке не найдется ни одной пары «черных» атомов, располагающихся на кратчайшем друг к другу расстоянии a или же на расстоянии $a\sqrt{2}$. Все имеющиеся сведения о тонком строении твердых растворов указывают на то, что именно такое расположение характеризует большинство твердых растворов.

Случай (в) характеризуется не только ближним порядком, в нем наблюдается и дальний порядок. Однако он не достигает 100%. Большинство интерметаллических соединений характеризуется именно такой степенью упорядоченности, причем ее часто выражают определенным процентом от идеальной упорядоченности.

Из сказанного ясно, что не существует резких границ между твердым раствором и соединением. Упорядоченные твердые растворы и соединения являются теми самыми случаями, которые реализуются в природе и в лаборатории.

§ 5. Двойные металлические системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Металлы с металлами дают непрерывные твердые растворы почти исключительно типа замещения. Твердые растворы в недрения наблюдаются у металлов с неметаллическими элементами, характеризующимися весьма малыми размерами атомов (H, B, C, N). Твердые растворы вчитания обычно наблюдаются у металлов с некоторыми неметаллическими элементами, например с серой, селеном и, гораздо

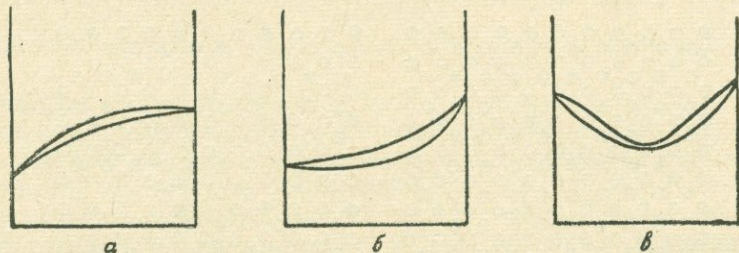


Рис. 240. Типы диаграмм состояния с непрерывными твердыми растворами

реже, между двумя металлическими элементами, например в системе Ni — Al. Об этом типе твердых растворов будет сказано позже.

В настоящем параграфе будет разобран самый типичный для металлов случай — твердые растворы замещения. Необходимым условием образования непрерывных твердых растворов является принадлежность кристаллических структур обоих металлов к *одному структурному типу* или, в исключительных случаях, к двум очень близким, например In и Tl. Кроме этого условия, необходима *близость размеров атомов*. Отклонение значений атомных радиусов не должно превышать 10—12%*. Типы диаграмм состояния непрерывных твердых растворов представлены на рис. 240.

* Во всех последующих расчетах больший радиус атома принимается за 100%.

Примером для случая (а) являются системы Ag—Au, Co—Ni, Co—Pd, Co—Pt, Co—Rh. Тип диаграммы (б) наблюдается в системах Fe—Pt, Co—Fe, Ni—Pt и др. Среднее отклонение значений атомных радиусов в обоих типах непрерывных твердых растворов порядка 5% (см. табл. 29).

Таблица 29

Условия образования непрерывных твердых растворов

Система	Величина отклонения атомных радиусов, %	Система	Величина отклонения атомных радиусов, %
Co—Ni	1,0	Mo—W	1,0
Co—Pd	9,0	Mn—Fe	3,0
Co—Pt	9,5	Fe—Co	1,0
Rh—Pt	3,0	Fe—Ni	1,5
Ni—Cu	3,0	Fe—Pt	8,5
Pd—Ag	5,0	Ni—Pt	10,0
Pd—Au	5,0	Mg—Cd	2,5
Ag—Au	0	Pd—Cu	6,5
		Pt—Au	4,0
		In—Ti	3,0
		In—Pb	5,0
Отклонение от 0 до 9,5%		Отклонение от 1 до 10%	
K—Rb	5,0	Ca—Sr	2,0
K—Cs	12,0	Ti—Zr	8,5
Rb—Cs	7,5	Zr—Hf	0,5
V—Fe	6,0	Fe—Rh	6,0
Cr—Fe	1,0	Fe—Ir	6,5
Mn—Co	4,0	Rh—Pd	2,0
Mn—Ni	4,5	Ir—Pt	2,0
Fe—Pd	8,0	Pd—Pt	0,5
Cu—Au	11,0		
Отклонение от 1 до 12%		Отклонение от 0,5 до 8,5%	

Промежуточный между случаями (а) и (б) тип диаграммы имеется в системах Ir—Pt, Zr—Hf и т. д. (табл. 29).

Для всех примеров систем с непрерывными твердыми растворами, помимо вышеупомянутых двух условий, накладывается и третье — условие *химической близости элементов*, образующих твердый раствор (Н. С. Курнаков). Оба элемента, образующие непрерывные твердые растворы, обычно находятся в одной подгруппе периодической системы элементов или в одном периоде, причем обычно в соседних подгруппах.

Большой химической близостью индия и таллия можно объяснить образование между ними непрерывных твердых растворов с постепенным переходом от тетрагональной структуры индия к кубической структуре таллия. Твердые растворы In—Tl были изучены методом рентгеноструктурного анализа Е. С. Макаровым.

Диаграмма с минимумом (рис. 240, в) встречается в системах K—Rb, Co—Cr, Co—Mn, Ni—Pd, Fe—Cr, Fe—V и др. Среднее отклонение значений атомных радиусов порядка 6% (см. табл. 29). По-видимому, системы, с таким типом диаграмм приближаются к системам с ограниченными твердыми растворами или к системам с эвтектикой. В эту группу попадают системы с максимальным значением отношения радиусов атомов: K—Cs (12%) и Cu—Au (11%). В эту же группу попадают две известные системы с непрерывными твердыми

растворами, в которых оба элемента не принадлежат соседним подгруппам, но находятся в одном периоде: V—Fe и Cr—Fe.

Интересно отметить, что *T*-элементы (полуметаллы) никогда не образуют непрерывных твердых растворов с *M_b*- и тем более с *M_a*-металлами.

Необходимость химической близости элементов для образования непрерывных твердых растворов подтверждается также фактом наличия твердых растворов в системах Pt—Au, Pd—Au, Ni—Cu и отсутствием их в системах Co—Cu и Fe—Cu, несмотря на близость размеров атомов и принадлежность Fe, Co и Cu к одному структурному типу. Только с соседним по периоду элементом — никелем — медь дает непрерывные твердые растворы.

Резюмируя все сказанное, можно сформулировать следующие три правила, необходимые для образования непрерывного ряда твердых растворов:

1. Оба металла должны принадлежать к одному структурному типу (или, как исключение, к двум весьма близким).
2. Относительные размеры атомов обоих компонентов не должны превышать 10—12%.
3. Оба элемента должны быть химически близкими друг к другу.

§ 6. Влияние полиморфизма металлов на тип диаграммы с твердыми растворами. Твердые растворы железа с другими металлами

Первым условием возможности образования непрерывных твердых растворов между двумя металлами является принадлежность их к одному структурному типу. Однако, если

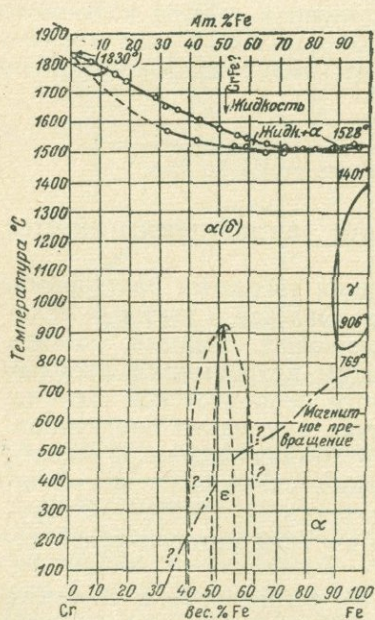
один из компонентов (или оба) в зависимости от температуры (или других термодинамических факторов) может существовать в двух или более структурных типах, то это обстоятельство может существенно изменить характер диаграмм, простейшие случаи которых были рассмотрены в предыдущем параграфе.

Учитывая возможные случаи полиморфизма (аллотропии) металлов, все металлические системы можно подразделить на три следующие категории:

1. Высокотемпературные модификации обоих металлов принадлежат к одному структурному типу, например Co—Ni, Ag—Au, Ti—Zr, Cr—Fe и др.

2. Одна из модификаций одного компонента принадлежит к тому же структурному типу, который имеет одна из модификаций другого компонента. Эти модификации обоих металлов не должны быть высокотемпературными, т. е. система не должна принадлежать к первому типу, например Fe—Mn.

Рис. 241. Системы с непрерывным твердым раствором на базе раздельно α -, β - и δ -Fe



3. Оба элемента не имеют ни одной модификации с одинаковым типом, например Ru—Pt, V—Co и др. Очевидно, что в таких системах

могут быть широкие области твердых растворов, но непрерывными они быть не могут.

Сказанное лучше всего может быть проиллюстрировано на примере систем, содержащих в качестве одного из компонентов железо. Эти системы представляют большой промышленный интерес и поэтому изучены наиболее полно. Железо, как известно, имеет 4 полиморфные модификации, из которых α , β и δ принадлежат к одному структурному типу, а γ — к другому.

Все бинарные системы железа с металлами можно разделить на 4 категории:

1. Системы с непрерывными твердыми растворами на базе α -, β -, и δ -модификаций: V—Fe, Cr—Fe (рис. 241).

2. Системы с непрерывными твердыми растворами на базе γ -модификации: Fe—Pd, Fe—Pt и др. (рис. 242).

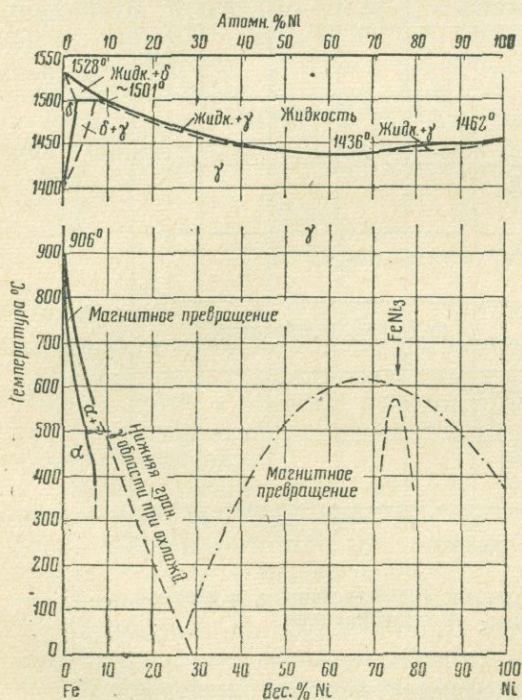


Рис. 242. Система с непрерывным твердым раствором на базе γ -Fe

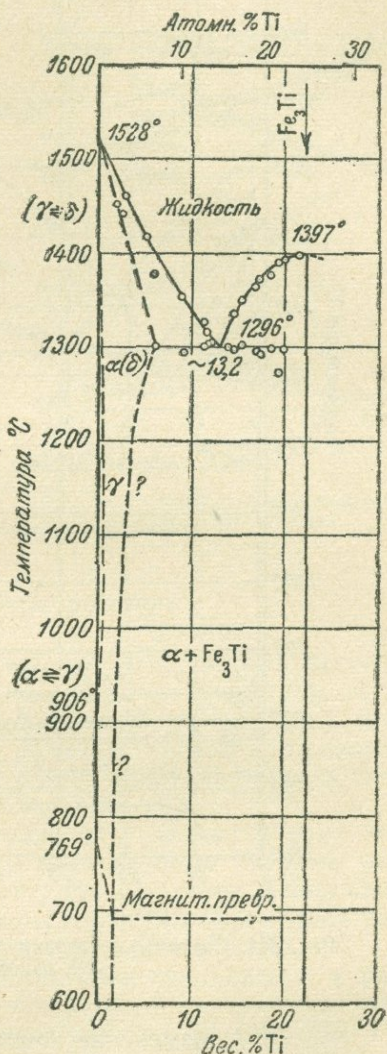


Рис. 243. Система с ограниченным твердым раствором, в которой α -, β - и δ -Fe объединены в одну фазу

3. Системы с ограниченными твердыми растворами, в которых α -, β - и δ -модификации объединены в одну фазу: Ti—Fe, Mo—Fe и др. (рис. 243).

4. Системы с ограниченными твердыми растворами, в которых α - и β -модификации разобщены с δ -модификацией: Zr—Fe и др. (рис. 244).

Системы железа с металлами подробно рассмотрены в монографии И. И. Корнилова (1951 г.), к которой мы и отсылаем интересующегося читателя.

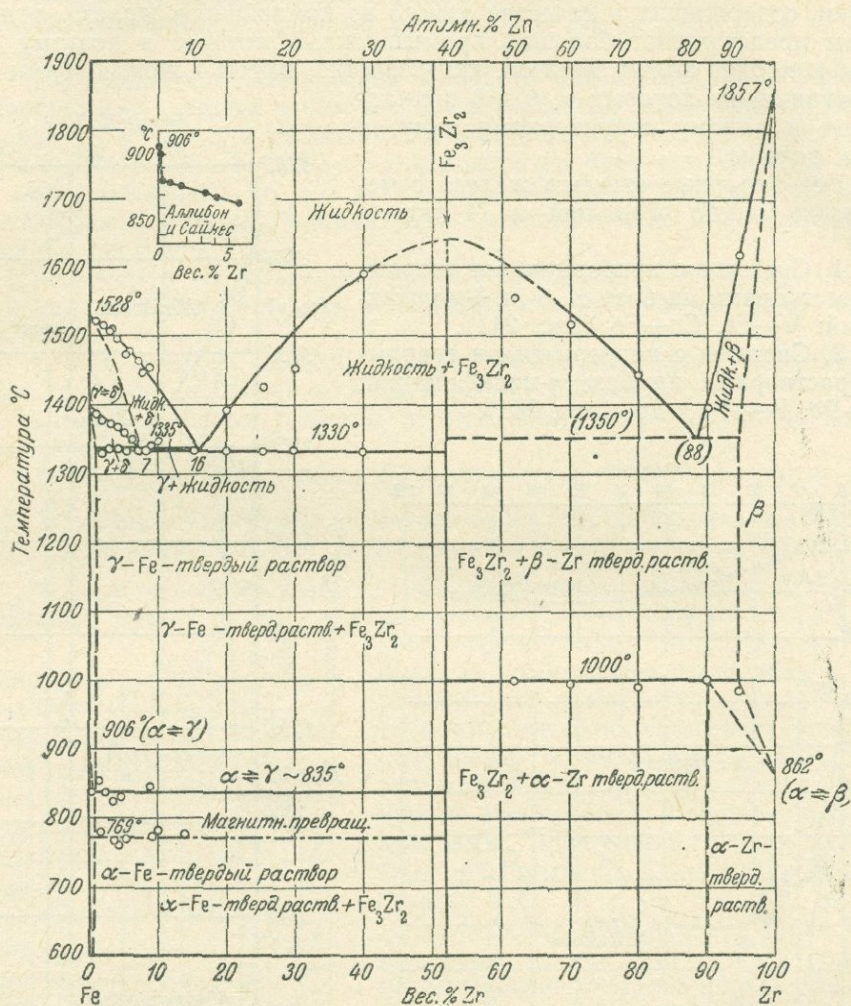


Рис. 244. Система с ограниченным твердым раствором, в которой α - и β -Fe разобщены с δ -модификацией

§ 7. Изменение констант решеток твердых растворов

Поскольку структура непрерывного ряда твердых растворов замещения двух металлов такая же, как у чистых компонентов, то естественно ожидать равномерного изменения констант решетки твердого раствора в зависимости от состава. Простейшая зависимость величины константы решетки от состава выражается прямой линией. Эта зависимость часто называется *правилом Вегарда*.

Константа твердого раствора какого-либо промежуточного состава

$$\alpha = \frac{a_1 c_1 + a_2 c_2}{100},$$

где a_1 и a_2 — константы решеток чистых компонентов, а c_1 и c_2 — молярные концентрации в процентах обоих компонентов в сплаве.

К такому идеальному случаю приближаются системы Pt—Au, Pd—Au и др. Обычно же кривая реальных значений констант решеток отклоняется от прямой и проходит выше нее (Cu—Pd, Cu—Au) или ниже (Ag—Au). Первый случай соответствует положительному отклонению, второй — отрицательному.

На рис. 245 изображено несколько кривых, показывающих зависимость констант решеток твердых растворов от состава.

Как правило, сплавы с выпуклой линией ликвидуса дают отрицательные отклонения, а сплавы с вогнутой линией ликвидуса — положительные.

Если известна кривая зависимости константы решетки от состава, то можно легко определить состав сплава, используя результаты рентгенографического измерения. Этим методом часто пользуются в металлографии для определения границ растворимости твердых растворов.

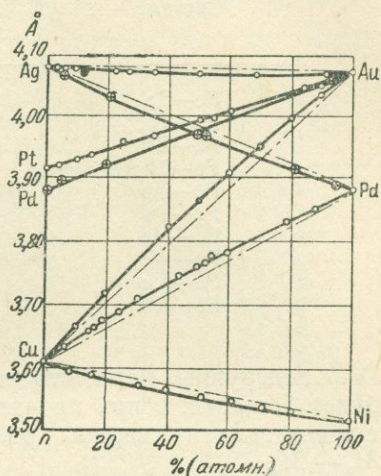


Рис. 245. Зависимость константы решетки от состава

§ 8. Ограниченные твердые растворы

Как было сказано выше, для образования непрерывных твердых растворов между металлами необходимы три условия: кристаллы обоих компонентов должны принадлежать к одному структурному типу (или к двум очень близким); относительные размеры атомов компонентов не должны превышать величину в 10—12%; оба элемента должны быть химически близкими.

Несоблюдение одного из этих трех условий приводит к тому, что между компонентами образуются только ограниченные твердые растворы. Ширина области существования твердых растворов может варьировать в очень широких пределах. Причины большей или меньшей растворимости компонентов друг в друге будут разобраны ниже.

Примерами систем, в которых оба компонента принадлежат к разным структурным типам, но имеют более или менее благоприятный объемный фактор и химическое сходство, могут служить Li—Mg, Os—Pd, Cd—Hg, Ag—Cd, Ag—Hg, Cu—Zn, Zn—Al. Все они характеризуются широкой областью существования твердых растворов.

Неблагоприятный объемный фактор отрицательно влияет на образование твердых растворов. Если отклонение размеров атомов лежит в пределах 10—15%, то области твердых растворов еще достаточно широки. В качестве примера см. данные для систем, содержащих железо (табл. 30). Дальнейшее увеличение разницы в атомных размерах приводит к резкому снижению взаимной растворимости компонентов.

Влияние химической близости элементов на образование между ними твердых растворов можно проследить по данным табл. 31. В ней собраны растворимости металлов I-а, II-а и I-б подгрупп в металлах

Таблица 30

**Влияние объемного фактора на растворимость
(одинаковые структурные типы)**

Система	Величина отклонения атомных радиусов, %	Максимальная растворимость в железе, %
Fe—Sc	23	нет
Fe—Ti	13,5	6,9
Fe—Zr	21	< 1
Fe—Th	30	нет
Fe—Nb	13	8,2
Fe—Ta	13,5	2,0
Fe—Mo	9,5	23
Fe—W	10	13
Fe—Au	12,5	4,76
Fe—Al	12	52,8

IV-*b* подгруппы. Ясно, что химическая близость у металлов подгрупп *b* будет большей, и при прочих приблизительно равных условиях область существования твердых растворов будет большей, чем в системах $M_s—M_b$.

Таблица 31

Влияние химической близости элементов на растворимость

Тип металлов	Системы	Объемный фактор, %	Максимальная раство- римость элементов IV- <i>b</i> подгруппы, ат. %
$M_s—M_b$	Li—Pb	11,5	< 1 Pb
	Mg—Sn	1,0	3,5 Sn
	Mg—Pb	8,5	3,9 Pb
$M_b—M_b$	Cu—Si	4,5	14,0 Si
	Cu—Ge	8,0	12,0 Ge
	Cu—Sn	19,0	9,26 Sn
	Ag—Ge	3,5	6,5 Ge
	Ag—Sn	9,0	12,2 Sn

Влияние относительной валентности можно проследить по данным табл. 32. Здесь выбраны системы $M_s—M_b$ и $M_b—M_b$, так как валентность элементов M_d в металлическом состоянии далеко не всегда ясна.

Данные этой таблицы, за редким исключением, подтверждают ту мысль, что атому с высшей валентностью легче «имитировать» атом с низшей валентностью, чем наоборот. Более вероятно, что атом с высшей валентностью не будет использовать всех своих валентных электронов для образования металлической связи, чем то, что атом с низшей валентностью будет образовывать связь за счет невалентных электронов.

Предел образования ограниченного твердого раствора определяется электронной концентрацией; под электронной концентрацией подразумевается отношение числа свободных валентных электронов к числу атомов. С нею связана величина свободной энергии кристалла, которая минимальна, если сплав находится в состоянии равновесия. Каждой

Влияние относительной валентности на растворимость

Типы металлов	Система	Объемный фактор, %	Граница растворимости в металле с низшей валентностью, ат. %	Граница растворимости в металле с высшей валентностью, ат. %
$M_s - M_b$	Be—Cu	11,5	16,6 Be	< 2,0 Cu
	Be—Ag	21,5	3,5 Be	10 Ag
	Mg—Cu	20,0	6,5 Mg	0,01 Cu
	Mg—Ag	10,0	30,0 Mg	3,9 Ag
$M_b - M_b$	Cu—Zn	8,0	38,4 Zn	2,3 Cu
	Cu—Cd	18,0	1,7 Cd	0,12 Cu
	Cu—Al	10,5	20,4 Al	2,5 Cu
	Cu—Si	4,5	14,0 Si	< 2,0 Cu
	Cu—Sn	19,0	9,26 Sn	0,4 Cu
	Ag—Zn	3,5	37,8 Zn	6,3 Ag
	Ag—Cd	8,0	42,5 Cd	6,2 Ag
	Ag—Al	0,8	20,4 Al	18,7 Ag
	Ag—Sn	9,0	12,2 Sn	< 0,1 Ag

кристаллической решетке сплава отвечает свое специфическое зонное строение, а зона Бриллюэна может вместить только определенное количество электронов. При заполнении зоны наступает момент, когда дальнейшее прибавление электронов приводит к очень резкому увеличению энергии. В этот момент может наступить изменение кристаллической структуры сплава. Новая структура по своему зонному строению будет более благоприятна для большей электронной концентрации. Так, для гранецентрированной решетки первая зона в пространстве энергий имеет форму кубооктаэдра. Эта структура остается устойчивой до значения электронной концентрации, равной приблизительно 1,4.

Справедливость сказанного выше можно проверить сопоставлением предельных значений растворимости металлов с разной валентностью в одном и том же металле. Очевидно, чем выше валентность растворяемого элемента, тем меньшее количество его может быть растворено. Для примера возьмем сплавы меди с Zn, Ga, Ge, As и серебра с Cd, In, Sn, Sb. Зная предельную величину электронной концентрации для гранецентрированной кубической решетки (1,4), можно рассчитать пределы растворимости вышеуказанных многовалентных элементов (табл. 33).

Таблица 33

Влияние электронной концентрации на предельную растворимость

Растворитель	Предельная растворимость (в атомных процентах)				
	Zn	Ga	Ge	As	
Cu	40	20	13,3	10	рассчитанная экспериментальная
	38,4	20	12	7	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	рассчитанная экспериментальная
	40	20	13,3	10	
	40	20	12	7	

Вполне удовлетворительное совпадение рассчитанных и определенных из опыта величин предельной концентрации твердых растворов подтверждает справедливость приведенных выше соображений.

§ 9. Явление «старения» сплавов

Некоторые сплавы обладают способностью заметно изменять физические свойства во времени. Это явление носит название «старения».

Хорошим примером могут служить сплавы алюминия с медью (основа так называемого дюралюминия). При высоких температурах алюминий растворяет медь. Максимальное содержание меди при 548° равно 5,65%. При комнатной температуре эта величина падает приблизительно до 0,2%. Однако с помощью закалки можно сохранить большое содержание меди и при низких температурах. При этом выяснилось, что, если закалка проведена при температуре ниже 100° , то такой сплав начинает со временем изменять свои свойства. Прочность его возрастает.

Детальные исследования этого процесса показали, что в этих условиях по плоскости куба кристаллов твердого раствора начинают собираться атомы меди, образующие участки толщиной в один-два слоя и протяженностью в несколько десятков ангстрем. Эти «двухмерные» участки создают в сплаве каркас и обуславливают повышенную прочность.

В нормальных условиях процесс на этом заканчивается, хотя получающаяся структура сплава в термодинамическом отношении не является стабильной.

Можно искусственно создать условия, позволяющие проследить дальнейшие изменения в сплаве на пути к достижению термодинамического равновесия. Так, закалка при 200° дает начало существованию новой метастабильной фазы θ' , имеющей состав CuAl_2 и структуру типа CaF_2 . Размеры ячейки этой фазы таковы, что плоскости, в которых располагаются атомы Al, по форме и размерам соответствуют плоскостям из атомов Al в твердом растворе. Таким образом, твердый раствор может непрерывно переходить через общие плоскости из атомов Al в θ' -фазу. Эта фаза самостоятельно существовать не может, и если связь с твердым раствором нарушается, то она превращается в стабильную форму CuAl_2 , имеющую специфическую структуру, описываемую ниже (стр. 290).

§ 10. Твердые растворы вычитания

Твердые растворы вычитания в интерметаллических фазах подробно изучены в системах Co—Al и Ni—Al. Фаза Ni—Al, имеющая область гомогенности от 40 до 55 ат. % Al, кристаллизуется в структурном типе CsCl. В области с содержанием Al менее 50 ат. % эта фаза представляет собой нормальные твердые растворы замещения. Атомы Ni, находящиеся в фазе сверх 50%, статистически замещают атомы Al.

Если исследовать в этой области константы решетки твердых растворов и их плотности в зависимости от состава (рис. 246), то, как и следует ожидать, по мере увеличения содержания Al константа решетки будет возрастать ($r_{\text{Al}} = 1,43$ и $r_{\text{Ni}} = 1,24$), а плотность падать (ат. вес. Al — 26,97, Ni — 58,69). Плавный ход кривых нарушается вблизи состава 50%. На кривой параметров решетки обнаруживается максимум, а на кривой плотностей — резкий излом. Кривая в этом месте идет го-

раздо круче вниз, чем экстраполяционная кривая (пунктирная линия), вычисленная в предположении, что в области от 50 ат. % Al и выше существуют твердые растворы замещения. Такой ход кривых однозначно указывает, что в области высоких концентраций алюминия имеют место твердые растворы вычитания. При избыточном (сверх 50%) количестве Al структура делается дефектной — часть мест, которые должны были бы быть заняты в соединении NiAl атомами Ni, остаются пустыми. Эти пустоты статистически распределяются по всему объему кристалла.

Как показал С. Т. Конобеевский, для твердых растворов вычитания остается справедливым правило пределов электронной концентрации, если последнюю относить не к числу атомов, а подсчитывать число электронов, приходящихся на каждую ячейку. В самом деле, если по вершинам ячейки расположены атомы алюминия, а в центре — атом никеля, то электронная концентрация будет $\frac{3}{2}$, так как валентность Al равна трем, а никеля — нулю. Если же ячейка пустая, то на одну такую ячейку все равно приходится три электрона.

Пустоты в дефектных структурах не всегда распределяются статистически — они могут быть упорядочены. В этом случае элементарная ячейка и симметрия кристаллов могут измениться. Как впервые указали Р. Эвальд и К. Герман (1931 г.), структуры γ -фаз являются, по существу, дефектными упорядоченными сверхструктурами типа CsCl.

В системе Ni—Al в области, прилегающей к точке состава 60 ат. % Al, имеется фаза Ni_2Al_3 . В структуре ее $\frac{1}{3}$ «никелевых» мест остается незанятой. Все эти незанятые места определенным образом располагаются в плоскостях (111). Структура из кубической (NiAl) становится тригональной (Ni_2Al_3).

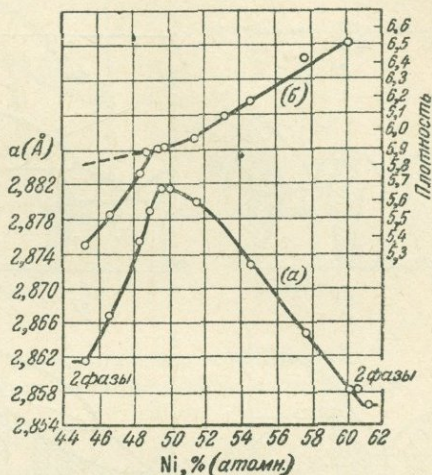


Рис. 246. Зависимость константы решетки (а) и плотности (б) твердого раствора NiAl от состава

§ 11. Двойные металлические системы с тремя и с большим количеством твердых фаз

Если в двойной металлической системе из расплава кроме компонентов может кристаллизоваться третья твердая фаза — химическое соединение*, то соответствующие диаграммы относятся к одному из основных двух типов (рис. 247, а, б). Случай (б) отличается от случая (а) тем, что соединение состава A_mB_n на диаграмме плавкости имеет скрытый максимум (пунктирная кривая) в отличие от явного максимума в случае (а). Промежуточное соединение A_mB_n может образовывать твердые растворы с обоими компонентами или с одним из них. Диаграммы, соответствующие случаям (а) и (б), но с твердыми

* Такие соединения называются интерметаллическими или металлическими.

растворами, показаны соответственно на рис. (в) и (г). Случай (в) отличается от (г) еще и тем, что в последнем вся область существования

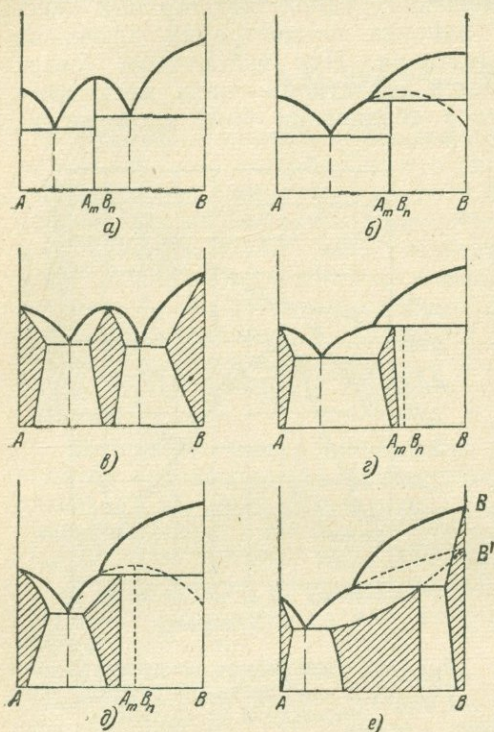


Рис. 247. Типы двойных металлических систем с тремя твердыми фазами

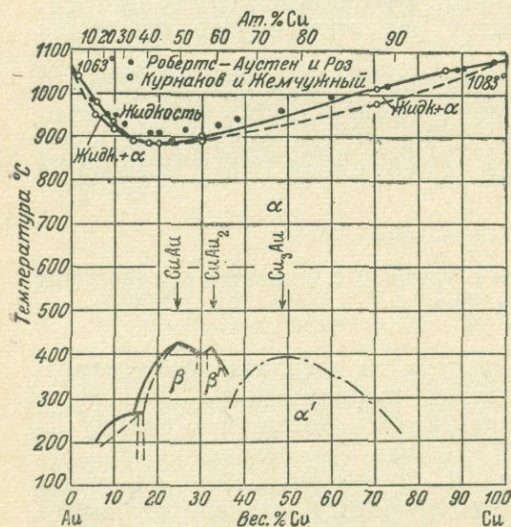


Рис. 248. Диаграмма состояния системы Cu—Au

(рис. 249) и Pt—Ag (рис. 250)]. Выпадающие новые твердые фазы могут или сохранить в основном структурный тип «материнского» твер-

третьей твердой фазы лежит за пределами ординаты химического соединения A_mB_n . Н. С. Курнаков рассматривает две возможные трактовки этого случая — (д) и (е). Экспериментальные кривые в обоих случаях одинаковы. Разница между ними заключается только в пунктирных (теоретических) кривых. В первом случае третью фазу он трактует как твердый раствор компонента А в соединении A_mB_n . Во втором случае — как твердый раствор компонента А в не осуществляющейся в чистом виде на опыте B' -модификации компонента В.

Вовсе не обязательно, чтобы третья фаза имела бы упорядоченную структуру. Она может быть твердым раствором с кристаллической структурой, отличной от структур чистых компонентов. Этот случай имеем в системах Cu—Zn, Cu—Ga, Cu—Ge, когда вследствие достижения предельного значения электронной концентрации наряду с твердым раствором меди с другим компонентом (α -фаза) появляется новый твердый раствор — β -фаза с иной кристаллической структурой (в приведенном примере — объемно-центрированной кубической). Между двумя твердыми растворами α и β располагается двухфазная область ($\alpha + \beta$). Естественно, конечно, что в двухкомпонентных системах таких промежуточных фаз постоянного и переменного состава может быть несколько.

До сих пор мы рассматривали случаи выпадения третьих твердых фаз только из жидкого расплава. В действительности они могут выпадать также из твердых растворов одного, двух или нескольких [см. диаграммы состояния Cu—Au (рис. 248), Ni—Au

дого раствора (Cu_3Au , рис. 251), или дать слегка искаженную, связанную с понижением симметрии, структуру (CuAu , рис. 257), или могут принадлежать к другому структурному типу (NiAu).

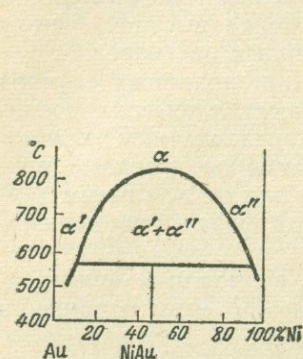


Рис. 249. Диаграмма состояния системы Ni—Au

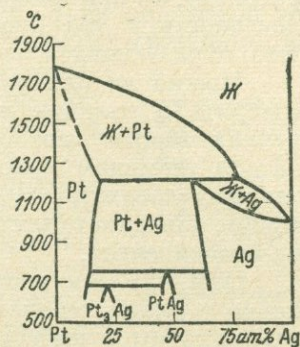


Рис. 250. Диаграмма состояния системы Pt—Ag

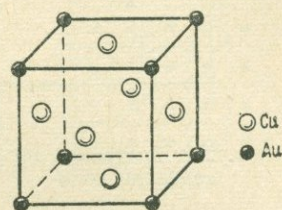


Рис. 251. Структура Cu_3Au

§ 12. Особенности строения интерметаллических соединений.

Отношения между интерметаллическими соединениями и твердыми растворами

Для неорганических соединений характерна весьма высокая степень упорядоченности. Так, в структуре NaCl трудно себе представить, что в каком-то участке атом хлора окажется окруженным атомами хлора. Вследствие ионного характера связи в кристалле поваренной соли попавший «не на свое место» ион будет в процессе кристаллизации вытолкнут одноименными ионами. Поэтому структуру NaCl можно представить построенной из строго чередующихся между собой ионов противоположного знака, и упорядоченность ее должна быть равна 100%.

В интерметаллических соединениях картина иная. Очень часто ближайшими соседними атомами в структуре могут оказаться одноименные атомы. Так, например, в структурном типе Cu_3Au (рис. 251) даже в идеальном случае у каждого атома меди из двенадцати ближайших соседних атомов восемь будут атомами меди и только четыре — атомами золота. Поскольку в системе Cu—Au имеют место непрерывные твердые растворы, то при составе 75 ат. % Cu и 25 ат. % Au каждый атом меди будет окружен в среднем девятью атомами меди и тремя атомами золота. Проявление химизма между медью и золотом приводит, очевидно, к тому, что в структуре соединения понижается число однородных атомов в первой координационной сфере.

Меньший антагонизм между одноименными атомами в соединениях с металлической связью по сравнению с соединениями с ионной связью приводит к тому, что даже в химическом соединении не все места одной правильной системы точек в структурном типе оказываются занятыми атомами одного химического элемента. Так, например, места в центрах граней в структуре Cu_3Au заняты не на 100% атомами меди, а приблизительно на 80—90%. Аналогично, не все места в вершинах элементарных параллелепипедов заняты атомами золота. В реальной структуре часть атомов золота располагается в центрах граней ячейки и, соответственно часть атомов меди располагается в ее вершинах. Степень упорядоченности не достигает 100%, а составляет лишь большую или

меньшую часть. Степень упорядоченности зависит от нескольких причин: от химической близости компонентов, от скорости кристаллизации соединения и т. п. Если интерметаллическая твердая фаза образовалась из расплава, то при прочих равных условиях упорядоченность в ней будет более высокой, чем у фаз, образующихся из твердых растворов.

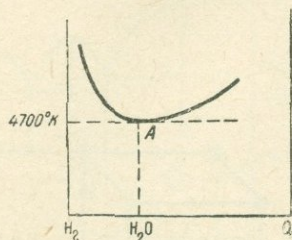


Рис. 252. Диаграмма диссоциации воды

Можно ли при описании подобных случаев говорить о наличии интерметаллических соединений? Многие авторы предпочитают пользоваться термином «упорядоченные твердые растворы», «сверхструктуры» или нейтральным термином «интерметаллическая фаза», избегая слова «соединение».

Нам кажется вполне возможным использование термина «соединение». В этом отношении мы согласны с взглядами Д. А. Петрова, который в качестве аналогии приводит диаграмму диссоциации воды (рис. 252). Выше 4700°K в газовой фазе состава 66²/₃ ат.% H₂ и 33¹/₃ ат.% O₂ присутствуют только молекулы водорода и кислорода. При понижении температуры появляются молекулы H₂O. Никто не станет отрицать появления здесь химического соединения. Три вещества образуют газовую фазу. При дальнейшем понижении температуры мы можем при известных условиях прийти к тому, что вся фаза (на 100%) окажется состоящей из газообразных молекул H₂O. Точно так же фаза состава 75 ат.% Cu и 25 ат.% Au может состоять из соединения Cu₃Au и твердых растворов — (Cu, Au), (Cu₃Au, Cu), (Cu₃Au, Au). В зависимости от условий процентное отношение соединения и твердых растворов может и будет, конечно, меняться. Но ниже какой-то температуры (395°С) вряд ли можно отрицать наличие в фазе интерметаллического соединения Cu₃Au.

Из разобранных примеров видно, что нет и не может быть проведено резкой границы между понятиями «твердый раствор» и «интерметаллическое соединение». Это — разные случаи проявления химизма между двумя элементами. И нет поэтому ничего удивительного в том, что в ряде случаев одна фаза охватывает область от интерметаллического соединения до одного из его компонентов. Примером может служить диаграмма состояния системы Ni—Al (рис. 253). Ниже температуры 1100° однородная фаза распадается на два твердых раствора α' и α'' , осуществляющихся на основе алюминия и Ni₃Al (структурный тип Cu₃Au). Выше этой температуры существуют непрерывные твердые растворы между соединением и одним из компонентов.

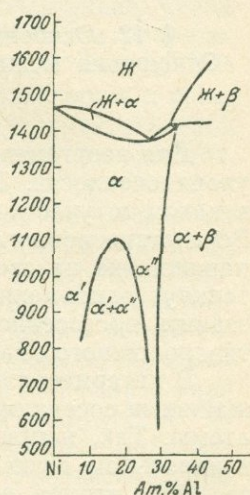


Рис. 253. Диаграмма состояния системы Ni—Al

§ 13. Процесс упорядочения в интерметаллических фазах

Детальные исследования твердых фаз в системе Cu—Zn показали, что в области высоких температур β -фаза CuZn, относящаяся к структурному типу α -Fe, полностью неупорядочена. В области же низких тем-

ператур упорядоченность достигает весьма высоких значений и вполне целесообразно относить ее к структурному типу CsCl. Упорядоченная фаза CuZn обычно обозначается как CsCl. Процесс перехода неупорядоченного состояния в упорядоченное и обратно осуществляется в определенной области температур, а не при одной температуре, как обычно осуществляются фазовые переходы, связанные, например, с полиморфизмом вещества. На рис. 254 схематически показаны полностью неупорядоченная структура (а) и полностью упорядоченная (б). Вероятность найти, например, «белый» атом в вершинах элементарных параллелепипедов или в центрах их одинакова и равна 50% для случая (а). Для случая (б) она равна 100% для вершин параллелепипедов и 0% — для их центров.

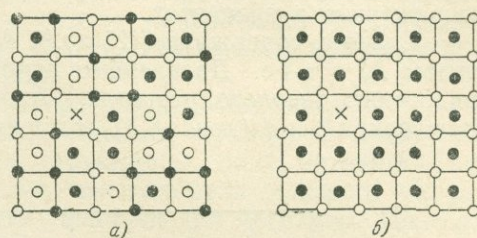
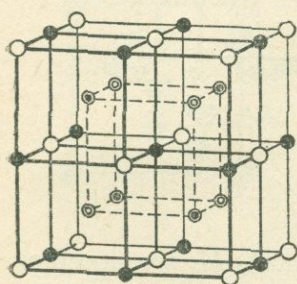


Рис. 254. Схема полностью неупорядоченной (а) и полностью упорядоченной структур (б)

На каждом рисунке одно из мест в структуре оставлено пустым (крестик). Такие «пустоты» в некотором количестве всегда имеются в реальных кристаллах. Если вычислить энергию перескока соседнего с пустотой «белого» атома в случаях (а) и (б), то окажется, что в случае неупорядоченного состояния энергия меньше, чем в случае упорядоченного состояния. Чем меньше упорядоченность, тем легче она нарушается.



○ а ● б
⊙ с ⊙ д

Рис. 255. Четыре эквивалентных положения в ячейке

Высокий порядок препятствует возникновению беспорядка. Если постепенно повышать температуру, то сначала можно наблюдать медленное и незначительное увеличение беспорядка. По мере его увеличения дальнейшее разупорядочение происходит все быстрее, лавинно нарастая, и, наконец, почти внезапно, упорядоченность исчезает в сравнительно узкой области температур. Так, например, интенсивное разупорядочение фазы CuZn начинается при температуре около 390° и заканчивается в интервале 20°. (Детальные рентгенографические исследования процессов упорядочения в системе Cu—Au были проведены Н. В. Агеевым. Количественная теория упорядочения твердых растворов была развита Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем.)

Структурную сторону процесса упорядочения очень детально исследовали Бредлей и Джей (1932 г.) на примере системы Fe—Al.

На рис. 255 изображена ячейка с четырьмя эквивалентными положениями — а, b, c, d. Если все эти положения занимают одинаковые атомы (например, атомы железа), то рисунок будет изображать 8 элементарных ячеек структуры α-Fe. При составе 50 ат. % Fe и 50 ат. % Al атомы Fe занимают положения а и b, а атомы Al — с и d. В этом случае рисунок изображает 8 элементарных ячеек интерметаллического соединения FeAl, кристаллизующегося в структурном типе CsCl. Если к чистому железу постепенно прибавлять все большее и большее количество алюминия, то в закаленных сплавах (соответствующих состоянию сплава при высоких температурах) в интервале от 0 до 25 ат. % Al

наблюдается чисто статистическое распределение атомов алюминия в структуре железа, т. е., иначе говоря, имеет место типичный твердый раствор. Вероятность встретить атом Al в положениях *a*, *b*, *c* или *d* пропорциональна количеству растворенного алюминия. На рис. 256 эта зависимость изображается прямой линией (1, 2). По оси абсцисс отложен состав сплава в атомных процентах Al; по оси ординат — вероятность нахождения атомов Al в каком-либо положении — *a*, *b*, *c* или *d*, выраженная в процентах.

Сплавы, содержащие 25 ат. % Al, представляют собой твердые растворы Al в α -Fe. Дальнейшее прибавление алюминия приводит к упорядочению твердого раствора. Атомы алюминия начинают занимать положения *c* и *d* (кривая 3), вытесняя из них атомы железа в положения

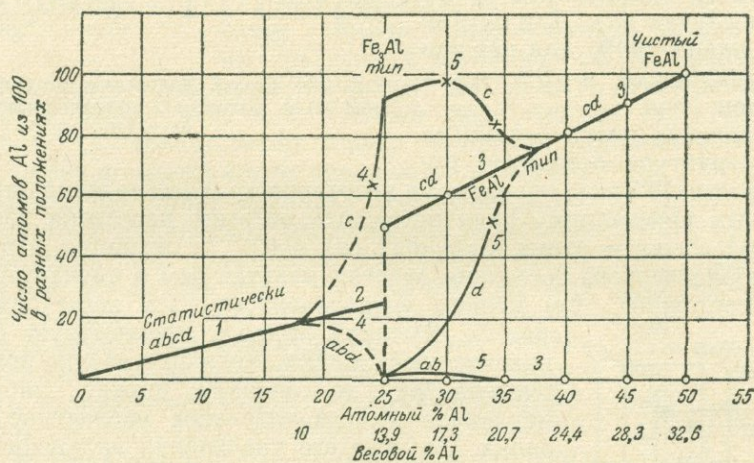


Рис. 256. Процесс упорядочения в системе Fe—Al

a и *b*. Этот процесс заканчивается при составе 50 ат. % Al, при котором получается структура FeAl с упорядочением, близким к 100 %. Таково поведение атомов в структуре α -Fe при высоких температурах.

Если аналогичные исследования производить с отожженными сплавами, т. е. создавать условия, благоприятные для упорядочения, то процесс упорядочения начнется значительно раньше. В отожженных сплавах, начиная уже с состава 18 ат. % Al, происходит резкое упорядочение. Атомы Al начинают занимать одно из положений — *c*, вытесняя атомы железа (кривая 4). При составе 75 ат. % Fe и 25 ат. % Al получается новый структурный тип Fe_3Al (рис. 262). Однако степень упорядоченности не достигает 100 %. Часть положений *c* еще занимают атомы железа. Дальнейшее прибавление алюминия приводит к полному вытеснению атомов железа из этого положения. Однако 100-процентное заполнение положения *c* атомами алюминия осуществляется только при составах, значительно более богатых Al, чем состав Fe_3Al . Начиная с 25 ат. % Al, атомы алюминия начинают занимать также положение *d* (кривая 5), покидая при этом позицию *c* (кривая 5). При 38 ат. % Al вероятность найти атомы Al в положениях *c* и *d* одинакова. В области выше 38 ат. % Al отожженные сплавы не отличаются от закаленных.

§ 14. Важнейшие структурные типы бинарных интерметаллических соединений

Одни и те же по составу сплавы могут в одних условиях иметь упорядоченные структуры, в других — неупорядоченные. Но описывать элементарные ячейки структурных типов приходится в идеализированном виде, т. е. так, как будто бы упорядоченность достигает 100%. В свете всего вышесказанного о процессе и степени упорядочения интерметаллических фаз нам кажется, что такое описание не вызовет путаницы представлений о природе этих соединений.

Ниже рассмотрим наиболее важные структурные типы.

1. Структурные типы интерметаллических соединений, сходных со структурами чистых металлов. Для структурных типов интерметаллических соединений иногда характерна чрезвычайная близость их друг к другу и к некоторым структурным типам чистых металлов. Целесообразно поэтому при описании отдельных типов объединить их в группы — «семейства». Часто детали структурного типа для отдельных соединений определены не до конца. В этом случае можно говорить о принадлежности определяемой структуры только

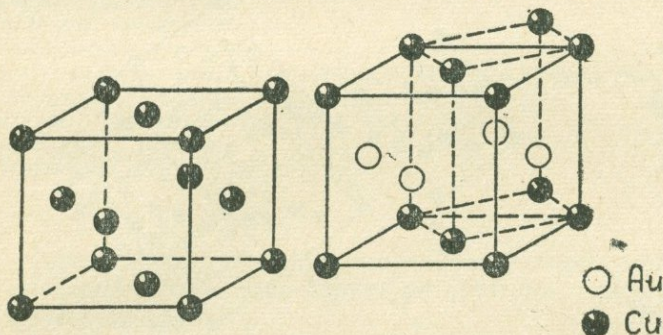


Рис. 257. Структурный тип CuAu

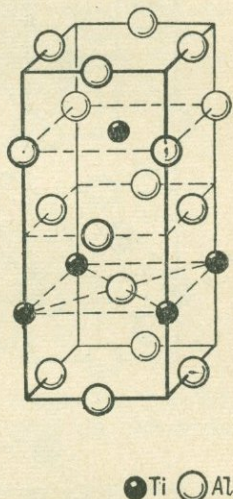


Рис. 258. Структурный тип TiAl₃

к данному семейству, не уточняя вопроса о принадлежности к определенному структурному типу. Описание семейств начнем со структурных типов, у которых в качестве родоначального структурного типа будет тип меди.

Среди структур чистых металлов имеются представители, очень незначительно отличающиеся от структурного типа меди (кубической плотнейшей упаковки). Они получаются в результате незначительной, но заметной деформации. Так, например, структурный тип γ -Mn может быть получен из структурного типа меди в результате небольшого сжатия по оси четвертого порядка, а структурный тип Hg — в результате небольшого сжатия по тройной оси. В этих структурных типах могут кристаллизоваться неупорядоченные бинарные фазы, причем составы их могут заходить за пределы составов 1:1. В случае упорядочения фазы может быть получено несколько новых структурных типов из одного исходного, в зависимости от состава и симметрии ее кристаллов. Причем одна элементарная ячейка новой структуры может соответствовать или одной ячейке старой структуры (см. Cu и Cu₃Au), или нескольким.

Так, из структурного типа Cu получается структурный тип Cu_3Au (рис. 251). Тетрагональный аналог этого структурного типа — SrPb_3 —

воспроизводится аналогичным образом из структурного типа $\gamma\text{-Mn}$. Тетрагональной решеткой характеризуется и структурный тип CuAu (рис. 257). Удвоенную ячейку по сравнению со SrPb_3 с иным мотивом упорядочения имеет структурный тип TiAl_3 (рис. 258). Учетверенная ячейка будет у структурного типа ZrAl_3 (рис. 259), у которого, кроме того, атомы Zr слегка сдвинуты из идеального положения. Структура PtCu_3 аналогична структуре SrPb_3 , но принадлежит к ромбической сингонии; такого структурного типа для простого вещества нет. Структурный тип PtCu получается из структурного типа Hg за счет удвоения ячейки вдоль каждого ребра и упорядочения, как показано на рис. 260.

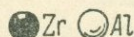
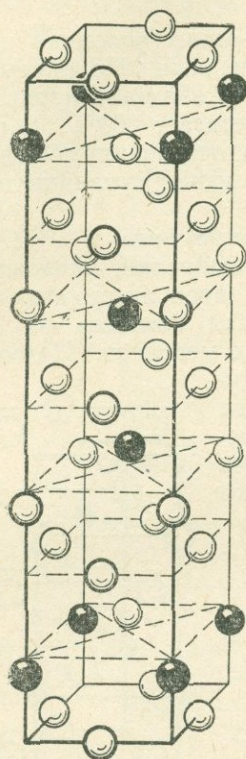


Рис. 259. Структурный тип ZrAl_3

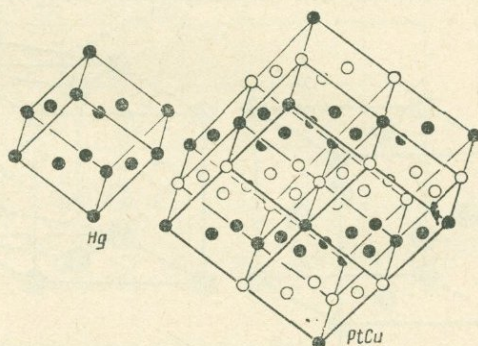


Рис. 260. Структурный тип PtCu

Итак, структурные типы семейства меди могут быть представлены в виде следующей схемы (табл. 34).

Таблица 34

	Кубический ряд	Тетрагональный ряд	Ромбический ряд	Ромбоэдрический ряд
Одна ячейка новой структуры соответствует одной ячейке исходной структуры	Cu Cu_3Au	$\gamma\text{-Mn}$ CuAu SrPb_3	PtCu_3	Hg
Одна ячейка новой структуры соответствует нескольким ячейкам исходной структуры	Pt_7Cu	TiAl_3 ZrAl_3		PtCu

Все тетрагональные структурные типы, и в частности тип CuAu , получающиеся вследствие деформации кубических типов, можно рассматривать как в гранецентрированном, так и в объемноцентрированном аспекте (табл. 35):

Таблица 35

Структурный тип	В тетрагональной установке	
	гранецентрир. аспект	центрирован. аспект
Cu α -Fe	$c/a = 1,00$ $c/a = 0,71$	$c/a = 1,41$ $c/a = 1,00$

Таким образом семейство структурного типа Cu непрерывно переходит в семейство типа α -Fe, которое может быть представлено в виде следующей схемы (табл. 36):

Таблица 36

	Кубический ряд	Тетрагональный ряд	Ромбический ряд	Тригональный ряд
Одна ячейка новой структуры соответствует одной ячейке исходной структуры	α -Fe CsCl	Ra MnAu		
Одна ячейка новой структуры соответствует нескольким ячейкам исходной структуры	NaTi (рис. 261) Fe_3Al (рис. 262)	Cr_2Al (рис. 263)	AuCd	Ni_2Al_3

Аналогичные семейства получаются у структурных типов Mg и α -Mn. К последнему относятся структура γ -латуни и родственные ей вещества с формулой A_xB_{13-x} .

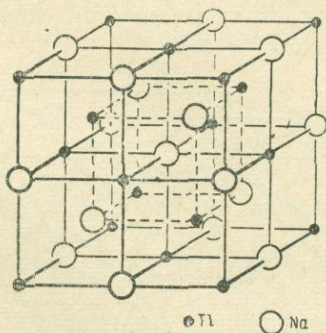
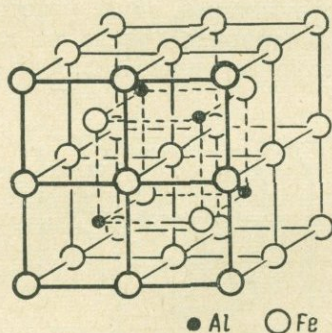


Рис. 261. Структурный тип NaTi

Рис. 262. Структурный тип Fe_3Al

2. Структурные типы с высокими координационными числами, не родственные структурам чистых металлов. Структурные типы, рассматриваемые в этом пункте, характеризуются большими координационными числами. Меньшее координационное число их — не ниже 6. В этом отношении они сходны со структурными типами, рассмотренными выше,

однако отличаются от них тем, что не могут быть выведены из структурного типа чистого металла (простого вещества). Многие из них характеризуются большим процентом заполнения пространства, чем плотнейшие упаковки из шаров одного размера.

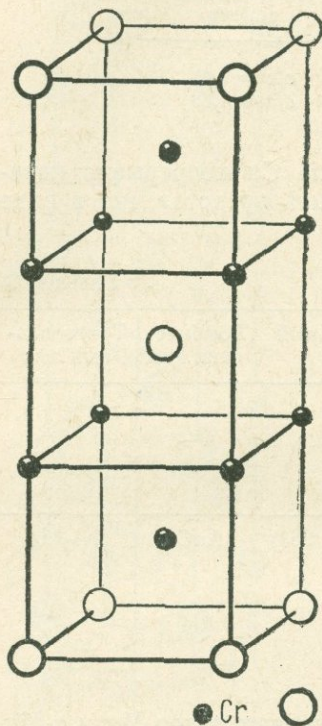


Рис. 263. Структурный тип Cr_2Al

Наиболее важным является структурный тип MgCu_2 (рис. 264). Он имеет кубическую ячейку. Атомы магния располагаются по алмазному закону. В каждом пустом октанте структуры алмаза расположен правильный тетраэдр из атомов Cu, причем центры тяжести Cu_4 -тетраэдров находятся в центрах октантов. Для структуры характерна пространственная тетраэдрическая вязь из атомов Cu. Атом Mg окружен 12 атомами Cu, образующими лавесовский полиэдр (рис. 207, и, стр. 186), и 4 атомами Mg; атом Cu окружен 6 атомами Cu и 6 атомами Mg.

В этом структурном типе кристаллизуется большое число соединений. Для большинства этих фаз характерна узкая область гомогенности.

Близки к этому структурному типу MgZn_2 и MgNi_2 , отличающиеся от него иными типами упаковки. Оба они принадлежат к гексагональной сингонии.

К группе структурных типов с большими координационными числами относятся структурные типы W_6Fe_7 , BaCd_{11} , NaZn_{13} и др.

3. Структурные типы с низкими координационными числами.

Сюда следует отнести структурные типы, у которых атомы одного из компонентов имеют координационное число не выше 6. Для этих соединений характерны структурные типы NiAs , CaF_2 , CuAl_2 (рис. 265) и др.

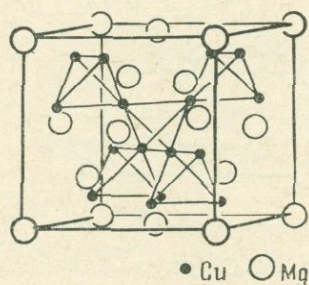


Рис. 264. Структурный тип MgCu_2

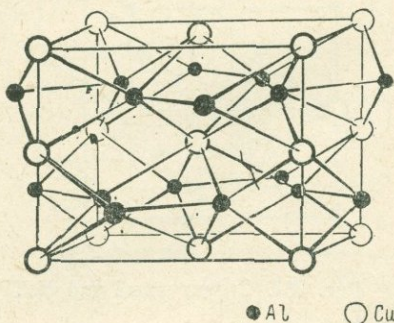


Рис. 265. Структурный тип CuAl_2

CuAl_2 имеет тетрагональную решетку. Атомы Cu окружены 8 Al, образующими томсоновские кубы (рис. 207, д, стр. 186). Они сочленяются друг с другом квадратными гранями, образуя «столбики», тяну-

щиеся вдоль оси c кристалла. Так как томсоновские кубы несколько сплющены, то координационное число у меди оказывается равным 10: 8Al и 2Cu — из центров соседних многогранников. Последнее расстояние является кратчайшим. У Al координационное число 5: 4Cu и 1Al.

Для соединений указанных структурных типов характерен направленный тип связи, т. е. переход от металлической связи к ковалентной.

§ 15. Природа интерметаллических соединений

1. Электронные соединения. Выше говорилось о большой роли электронной концентрации при образовании твердых фаз переменного состава. Указывалось, что превышение известных пределов электронной концентрации приводит к изменению структурного типа. Так, например, увеличение электронной концентрации в твердом растворе (Cu, Zn) за счет прибавления цинка к меди может происходить только до концентрации 1,4. Следовательно, в интервале электронных концентраций от 1 до 1,4 устойчивой будет α -фаза твердого раствора со структурным типом плотнейшей кубической упаковки. Увеличение концентрации сверх значения 1,4 приводит к смене структурного типа. В системе образуется β -фаза, имеющая структуру кубической объемноцентрированной упаковки со статистическим распределением атомов. Этот структурный тип обладает другим зонным строением, позволяющим принять в первую зону большее число электронов. В некоторых системах вместо структуры кубической центрированной упаковки появляются структуры типа β -Mn со статистическим распределением атомов. Подсчет, проведенный Джонсом, показал, что при концентрации 1,5 структура кубической центрированной упаковки делается неустойчивой, что в свою очередь приводит к новой смене структурного типа: β -фаза сменяется γ -фазой. Если электронная концентрация в системе продолжает увеличиваться, то при значениях, близких к 1,62, происходит новая смена структурного типа: γ -фаза заменяется ϵ -фазой, имеющей структуру гексагональной плотнейшей упаковки со статистическим распределением атомов. Эту закономерную смену структурных типов в зависимости от электронной концентрации Г. В. Курдюмов предлагает называть «концентрационной аллотропией» (полиморфизмом).

Все перечисленные выше промежуточные фазы имеют специфическое для них зонное строение и характеризуются следующими электронными концентрациями: β -фаза $3:2=1,5$; γ -фаза $21:13=1,62$ и ϵ -фаза $7:4=1,75$. При подсчете электронной концентрации надо иметь в виду, что в разных соединениях один и тот же элемент может иметь различную валентность. Так, например, элементы VIII-а подгруппы обычно имеют валентность, равную нулю, но в некоторых соединениях они одновалентны (например, BeCo, Ni_3Sn и др.) и даже двувалентны.

2. Соединения, определяющиеся объемным фактором. Ненаправленность металлической связи обуславливает стремление каждого атома окружить себя максимальным числом соседних, что приводит к структурам с большими координационными числами. Было давно установлено, что соединения состава AB_2 имеют структурные типы с тетраэдрической вязью одного из компонентов в тех случаях, когда объем атома A приблизительно в два раза больше объема атома B ; отношение радиусов атомов обоих компонентов $\sqrt[3]{2}:1=1,260$. Н. В. Белов установил, что каждый атом компонента A занимает в структуре этих

соединений сразу два места плотнейшей упаковки и обладает специфическим координационным многогранником типа притупленного тетраэдра (лавесовского полиэдра) (рис. 207, *и*). См. структуры $MgCu_2$ и др.

К этой категории соединений относятся и некоторые интерметаллические фазы, кристаллизующиеся в структурном типе $CsCl$. Для этого структурного типа характерно отношение $r_a : r_x = 0,73 - 1,37$ или, считая всегда размер меньшего атома за 1, возможные отношения размеров будут колебаться от 1 до 1,37. Принимая, однако, во внимание, что в двойных металлических системах при отношении радиусов атомов близком к 1 (до 1,10) образуются твердые растворы, то соединений со структурой типа $CsCl$ следует ожидать в интервале 1,10—1,37. Этот предел почти совпадает с пределом для соединений AB_2 1,09—1,34. Таким образом, определенное соотношение объемов атомов может приводить к образованию в системе соединений AB и AB_2 с указанными структурными типами.

3. Соединения, обусловленные ковалентными силами. Структуры соединений с ковалентными связями характеризуются низкими координационными числами. Эти соединения нередко имеют структуры, типичные для неорганических соединений — CaF_2 и $NiAs$. В структурном типе $NiAs$ оба сорта атомов имеют координационное число 6. Однако атомы более электроположительного элемента занимают места с координационным многогранником в форме октаэдра, т. е. многогранника, часто встречающегося как в соединениях с направленными (ковалентными) связями, так и с ненаправленными (ионными). Более электроотрицательный элемент занимает место, у которого координационный многогранник имеет форму тригональной призмы, характерной только для атомов, образующих ковалентные связи. Интересно, что именно эту позицию занимают наименее электроположительные металлы, расположенные в IV-*b* и III-*b* подгруппах — Ge , Sn , In . Этот факт является лишним подтверждением наличия у этих соединений ковалентных связей между атомами. Для интерметаллических соединений, кристаллизующихся в структурном типе CaF_2 , характерным является то, что элемент, более способный образовывать ковалентные связи (т. е. стоящий правее в периодической системе), всегда имеет координационное число 4 ($PtAl_2$, $AuAl_2$, $AuGa_2$, $AuIn_2$).

4. Соединения, обусловленные ионными силами. Тот же структурный тип CaF_2 может быть обусловлен ионными силами. Для интерметаллических соединений это может иметь место у соединений самых электроположительных металлов M_s с наиболее электроотрицательными M_{IVb} (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb). В этих случаях сохраняются даже нормальные правила валентности. Однако это не обязательно. Поскольку интерметаллические соединения, в отличие от неорганических, почти всегда являются проводниками, а не изоляторами, и имеют, следовательно, свободные электроны, то, очевидно, нельзя ожидать образования в атомах устойчивых групп электронов, удовлетворения правил валентности и сочетаний атомов друг с другом в определенных кратных отношениях. Так, например, в системе $Mg-Au$ в области составов, близких к 50%, образуется фаза, имеющая структуру $CsCl$ и обусловленная электростатическим притяжением между положительно заряженными атомами Mg и отрицательными атомами золота, хотя предположение о существовании в ней ионов типа Mg^{2+} и особенно Au^{2-} совершенно не выдерживало бы критики. Еще в начале XX в. А. А. Байков указывал, что медь в металлических сплавах со щелочными и щелочно-земельными металлами играет роль, аналогичную галогенам в неоргани-

ческих соединениях. Очевидно, речь идет о соединениях разобранного выше типа $MgAu$. Металлы I-*b* подгруппы могут дополнять свою электронную *s*-оболочку до устойчивой двухэлектронной конфигурации, лишь приобретая отрицательный заряд. На роль электростатического притяжения между атомами в интерметаллических соединениях систем, содержащих *b*-металлы (в частности, в системе $Mg - Al$), неоднократно имелись указания в литературе.

В настоящем параграфе были разобраны четыре основных типа интерметаллических соединений: а) электронные соединения; б) соединения, обусловленные объемными соотношениями составляющих их атомов; в) соединения с ковалентными связями и г) соединения с ионными связями. Неправильно было бы думать, что этими четырьмя группами исчерпываются все типы интерметаллических соединений и что существуют резкие границы между ними. Все эти факторы могут играть более важную или более второстепенную роль при образовании соединения и, как правило, присутствуют одновременно. Учет одного из них и пренебрежение остальными может привести к односторонности и несовершенству представлений о природе интерметаллических соединений.

Один и тот же структурный тип может быть обусловлен разными факторами. Этот факт, к сожалению, понят далеко не всеми, работающими в области структуры металлов. Так, структурный тип $CsCl$ встречается среди электронных соединений ($CuZn$); среди соединений, определяющихся в первую очередь объемными факторами ($MgSr$); среди соединений, существование которых обусловлено ионными силами ($MgAu$). Тип CaF_2 может встречаться как у «ионных» соединений (Mg_2Ge), так и у «ковалентных» ($AuIn_2$).

Сказанного достаточно, чтобы понять неправильность отождествления типов интерметаллических соединений со структурными типами, что часто можно видеть в книгах по металлографии. Структурные типы и типы соединений должны обязательно излагаться отдельно.

Интересно, что структурный тип $CsCl$ более характерен для интерметаллических фаз, чем для обычных неорганических соединений, число представителей которых не превышает 15, причем некоторые из них существуют только в необычных состояниях, например при высоких температурах или давлениях. Вероятно, целесообразнее было бы для интерметаллических фаз называть этот структурный тип не $CsCl$, а, например, $CuZn$.

Особая упорядоченность Fe_3Al была описана в § 13. Формально в этом случае мы приходим к структурному типу BiF_3 , в котором все места плотнейшей упаковки заняты атомами алюминия, а атомы железа занимают все тетраэдрические и октаэдрические пустоты.

Из других структурных типов неорганических соединений среди интерметаллических фаз осуществляется тип $NiAs$ и близкие к нему.

Структурные типы ZnS , $NaCl$, TiO_2 и слоистые не имеют представителей среди интерметаллических соединений.

Немногочисленные интерметаллические соединения кристаллизуются в структурных типах, характерных для боридов и силицидов.

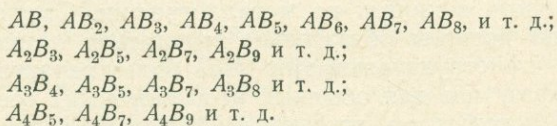
Глава XVIII

КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. О классификации бинарных соединений

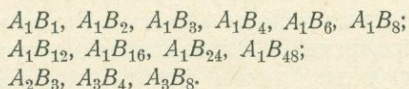
Классификация бинарных соединений постоянного состава проще всего может быть сделана на основе учета относительного количества атомов одного и другого элементов, входящих в данное соединение.

Так, можно рассматривать в определенной последовательности следующие ряды соединений:



Однако не все эти сочетания возможны. Ограничения в эти ряды вносятся теорией структуры кристаллов и теорией валентности.

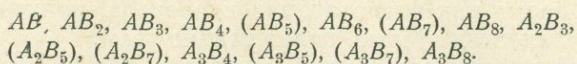
По теории Федорова, в 230 группах симметрии возможны правильные системы точек только с определенным отношением кратностей:



Теория валентности исключает из этих тринадцати отношений четыре (средняя строка). Это обстоятельство необходимо иметь в виду, поскольку в данном разделе мы предполагаем рассматривать только неорганические соединения в узком смысле этого слова, а к большинству из них приложимы правила валентности. Однако реально среди «невалентных» соединений такие случаи встречаются. Так, например, в структуре UB_{12} атомы урана занимают одну правильную систему точек с кратностью 4, а атомы В — вторую правильную систему с кратностью 48.

Отсутствие электроположительной валентности, более высокой чем 8, и электроотрицательной — более высокой чем 4, исключает из перво-

начальной таблицы еще ряд формул; в результате приходим к следующему ряду:



В скобках поставлены формулы с таким соотношением, при котором атомы по крайней мере одного из элементов не могут занимать точки одной правильной системы. Это значит, что такие бинарные химические соединения кристаллизуются в структурном типе одного из тройных (или более сложных) соединений и со структурной точки зрения, строго говоря, и должны были бы рассматриваться среди структур тройных соединений, а не двойных. Возьмем, например, PVg_5 . В структуре этого соединения имеются тетраэдрические комплексы PVg_4^+ и отдельно расположенные ионы Vg^- . Формулу такого бинарного соединения следовало бы писать как тройного, т. е. $[PVg_4]Vg$. То же относится к бинарному соединению, у которого по крайней мере один из элементов имеет различную валентность, например Fe_3O_4 . Правильно написанная формула должна выглядеть так: $Fe^{+2}F_2^{+3}O_4$. Структуры подобных соединений будут принадлежать к одному из структурных типов тройных соединений; во взятом примере — к типу шпинели $MgAl_2O_4$. Соединение типа A_3B_4 могло бы кристаллизироваться в структурном типе бинарного соединения только в том случае, если бы оно составлялось из элементов с валентностью три и четыре. Исключением из этого правила могут служить только соединения, имеющие дефектные структуры. Не следует, однако, думать, что даже простейшие соединения, скажем типа AB_2 , обязательно кристаллизуются в таком структурном типе, в котором атомы элемента A располагаются по точкам одной правильной системы, а атомы элемента B — по другой, с кратностью вдвое большей, чем у первой. В структурах простых веществ мы встречаемся с элементами, атомы которых располагаются в кристаллах по нескольким правильным системам (например, α - и β -Мп, и др.). Тем более, такие случаи возможны в бинарных и более сложных соединениях.

Таким образом, это будет третьим случаем, когда двойное соединение будет иметь структуру тройного. Если первые два случая можно заранее определить из отношения коэффициентов в формуле и из валентности входящих в нее элементов, то третий случай устанавливается только после определения кристаллической структуры.

В третьей части книги описывалось достаточно большое число бинарных неорганических соединений. Поэтому нет необходимости в этой части книги повторяться. Перейдем к более сложным соединениям.

§ 2. Тройные и более сложные неорганические соединения

Из табл. 27 (стр. 266) известно, что тройные неорганические соединения делятся на две группы: ABX и AXY .

В первой группе два металлических элемента образуют соединение с одним неметаллическим, во второй — один металлический элемент с двумя неметаллическими.

В структурном отношении эти группы также существенно отличаются.

Пример первой из них мы уже знаем — это перовскит $CaTiO_3$.

Для структур этой группы характерно то, что координационные числа катионов обычно больше числа анионов в химической формуле и

поэтому никаких особых групп атомов (комплексов) в структуре нет. Так, в структуре перовскита Ca имеет координационное число 12, а Ti — 6, в то время как число атомов кислорода, приходящееся на каждый из металлических атомов, равно только трем.

Для второй группы соединений, напротив, весьма характерно образование комплексов — радикалов. Примером могут служить структура кальцита CaCO_3 (рис. 266) или тенардита Na_2SO_4 (рис. 267).

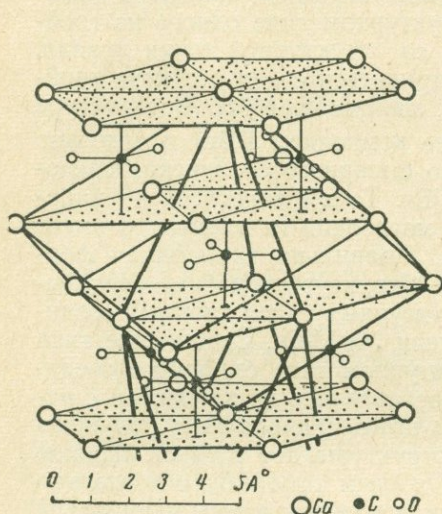


Рис. 266. Структура кальцита CaCO_3

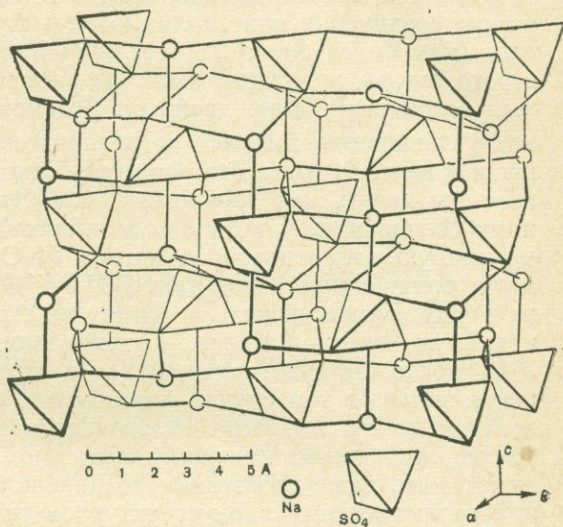


Рис. 267. Структура тенардита Na_2SO_4

В обеих структурах атомы неметаллических элементов образуют радикалы $(\text{CO}_3)^{2-}$ в первом случае и $(\text{SO}_4)^{2-}$ — во втором. Карбонатный ион имеет форму плоского треугольника, сульфатный ион — тетраэдра (рис. 268).

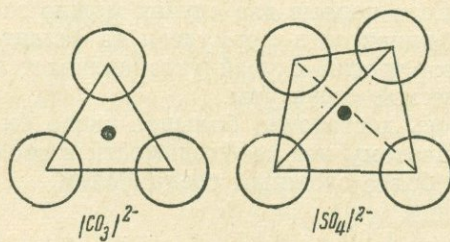


Рис. 268. Конфигурация ионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-}

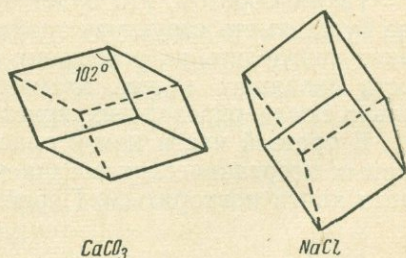


Рис. 269. Ячейки структуры NaCl и CaCO_3

Иногда такого типа структуры удобно описывать как бинарные. Так, например, структура кальцита весьма сходна со структурой типа NaCl . Места, занимаемые в CaCO_3 ионами кальция, аналогичны местам Na^+ в NaCl ; вместо же Cl^- в структуре кальцита расположен ион $(\text{CO}_3)^{2-}$. Так как последний не имеет шаровой формы и скорее может быть аппроксимирован весьма сплюснутым эллипсоидом вращения или овалом, то вся структура CaCO_3 отличается от структуры NaCl тем, что элементарный куб NaCl деформирован (сжат) по оси третьего порядка и превращен в тупой ромбоэдр (рис. 269). Вместо шарового иона Cl^- , через

который проходили 4 оси L_3 , в структуре CaCO_3 сохраняется одна ось L_3 , проходящая через центр иона $(\text{CO}_3)^{2-}$.

В такой же мере и структура NaClO_4 аналогична структуре NaCl .

Более сложные структуры из нескольких металлических элементов и одного неметаллического также сохраняют черты бинарного неорганического соединения. Так, на рис. 270 показаны структуры сфалерита ZnS , халькопирита CuFeS_2 и станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Металлические атомы упорядочены друг относительно друга. Чем они ближе друг к другу по химическим свойствам, тем более вероятна неупорядоченность.

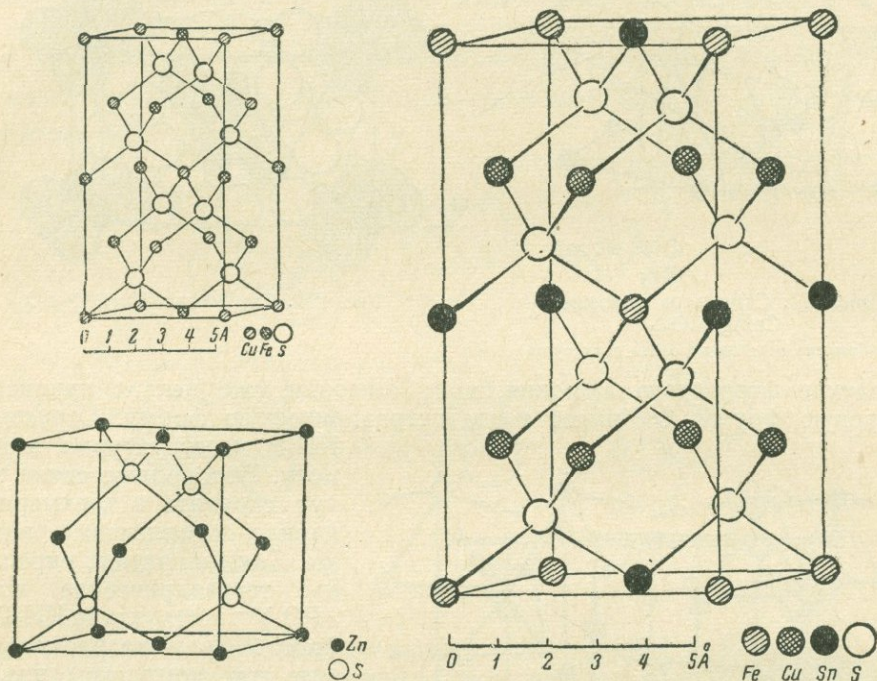


Рис. 270. Структуры сфалерита ZnS , халькопирита CuFeS_2 и станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

Аналогично CaCO_3 и Na_2SO_4 построены и более сложные химические соединения типа ABXY . Например, структуру доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (рис. 271) можно получить из структуры кальцита CaCO_3 , если взять две ячейки по оси Z и атомы Ca в четных горизонтальных слоях заменить на атомы Mg (ср. с рис. 266).

Если вещества имеют анионы нескольких типов, то их находим и в структуре. Так, например, структура $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ (рис. 272) построена из тетраэдрических $(\text{SO}_4)^{2-}$ и сферических $(\text{OH})^-$ анионов. Сферическая симметрия приписывается гидроксилу из-за трудности определения положения протона. Координационное число Th^{4+} равно 8:4 OH^- и 4 O из сульфатных ионов.

До сих пор рассматривались случаи, когда неметаллические атомы образовывали комплексные анионы. Реже они могут образовывать и комплексные катионы, главнейшим из которых является аммонийный ион $(\text{NH}_4)^+$. В этом ионе протоны, по-видимому, вращаются, в результате чего такой ион аппроксимируется шаром. Тогда он становится весьма

похожим на катион щелочного металла K^+ или Rb^+ , которые часто изоморфно замещает. В таком случае вещество, построенное из трех неметаллических элементов, становится похожим на обычную бинарную соль. Так, например, NH_4Cl выше $184^\circ C$ имеет структуру типа $NaCl$, а ниже этой температуры — типа $CsCl$. В тех случаях, когда образуется водородная связь, как например

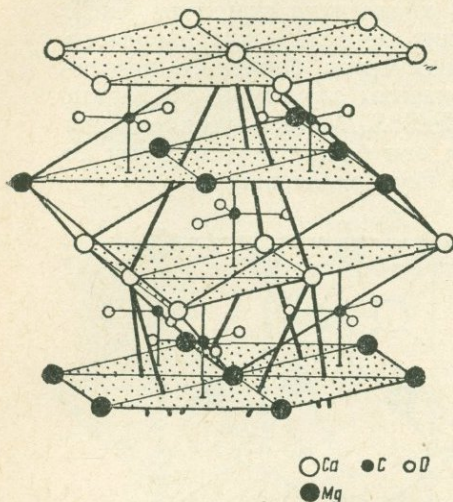


Рис. 271. Структура доломита $CaMg(CO_3)_2$

Изображена верхняя половина структуры

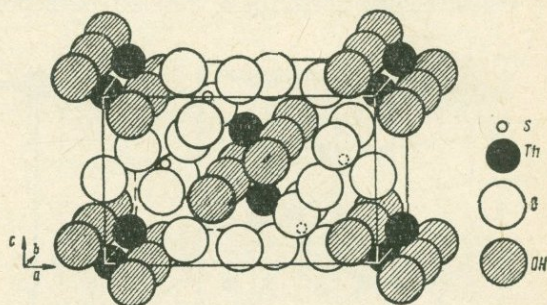


Рис. 272. Структура $Th(OH)_2SO_4$

в случае фтористого аммония, иону аммония уже нельзя приписать шаровую форму. Он имеет тогда тетраэдрическую форму. Структура

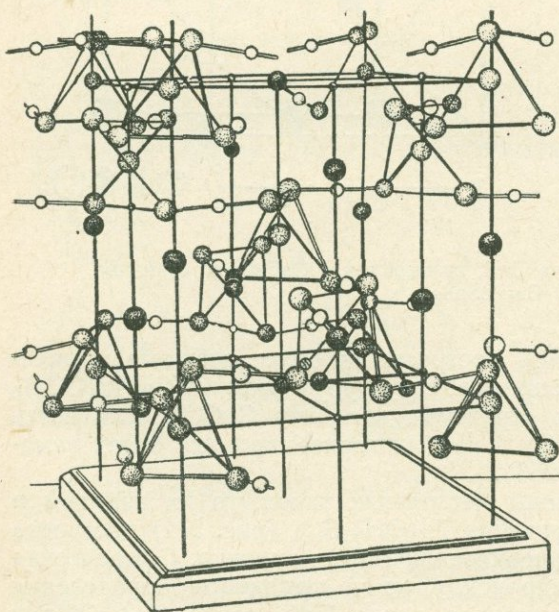


Рис. 273. Структура KH_2PO_4

Положение водорода показано белыми маленькими шариками

а Cr — $(CrO_4)^{2-}$. Оба аниона тетраэдрической формы и изоструктурны с сульфатным ионом. Соединения, содержащие такие ионы, по своим свойствам весьма близки к комплексным соединениям (см. гл. XX).

NH_4F изоструктурна вюртциту. Водородные связи могут скрепить в трехмерный каркас комплексные анионы. Так, например, скреплены тетраэдрические ионы $(PO_4)^{3-}$ в структуре KH_2PO_4 (рис. 273). Если рассматривать эти комплексы изолированно, то они располагаются в структуре так же, как атомы Sn в его белой модификации. Каждый атом O из одной группы PO_4 связан с другим O из другой группы PO_4 водородной связью. Внутри этого трехмерного каркаса расположены ионы K^+ .

Значительно реже центром комплексного аниона являются металлические атомы, хотя для некоторых из них это характерно. Например, Be весьма охотно образует анион $(BeF_4)^{2-}$,

§ 3. Правила Полинга для структур ионных кристаллов

Большинство неорганических соединений подчиняется правилам валентности. Это дает основание считать их построенными из ионов. Для структур таких соединений Л. Полингом было сформулировано несколько правил.

Первое из них является правилом Гольдшмидта, изложенным на стр. 174.

Второе правило, носящее название правила электростатической валентности, гласит, что *в устойчивой ионной структуре валентность каждого аниона точно или приблизительно равна сумме валентных усилий этого аниона с соседними с ним катионами*. Под валентным усилием подразумевается дробь $\frac{Z}{K}$, где Z — валентность катиона, а K — его координационное число.

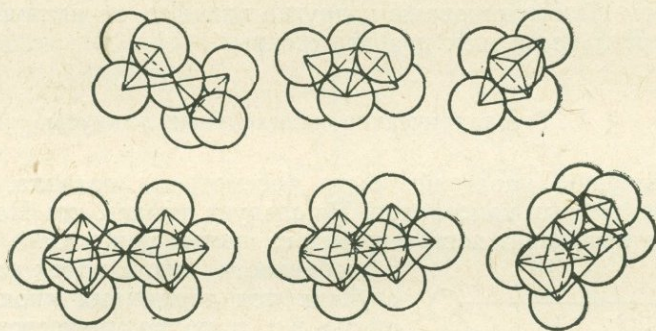


Рис. 274. Возможные сочетания двух тетраэдров и двух октаэдров: вершинами, ребрами и гранями (по Полингу)

Для проверки этого правила необходимо определить координационные числа всех катионов по отношению к анионам и анионов по отношению к катионам и затем составить соответствующее уравнение. Например, в структуре перовскита Ca^{2+} имеет координационное число 12, откуда каждое усилие связи на 1 O^{2-} получается равным $\frac{2}{12} = \frac{1}{6}$. Атомы титана имеют валентность 4 и координационное число 6, откуда усилие связи будет $\frac{4}{6}$. Каждый атом кислорода окружен четырьмя атомами Са и двумя атомами Тi. Отсюда сумма валентных усилий катионов, сходящаяся на каждом атоме кислорода, будет $4 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{4}{6} = 2$, т. е. равна валентности аниона. Следовательно, для структуры перовскита правило электростатической валентности точно выполняется.

В структуре шпинели каждый атом кислорода окружен 3Al^{3+} и 1Mg^{2+} . Римскими цифрами показаны координационные числа этих катионов. Сумма валентных усилий, сходящихся на каждом атоме кислорода, для структуры шпинели будет $3 \cdot \frac{3}{6} + 1 \cdot \frac{2}{4} = 2$, т. е. правило выполняется точно. В более сложных структурах оно выполняется лишь приблизительно, но обычно с точностью до $\frac{1}{6}$.

Третье правило говорит о том, что *наличие в координационной структуре общих ребер и особенно граней для двух соседних координационных полиэдров катионов уменьшает устойчивость структуры.*

Этот эффект особенно существен для многовалентных катионов с низкими координационными числами. На рис. 274 в верхнем ряду нарисованы тетраэдры с общей вершиной, ребром и гранью, в нижнем ряду приведен аналогичный рисунок для октаэдров. Если расстояния между центрами фигур для крайних левых рисунков положить равными единице, то для тетраэдров, соединенных ребром, эта величина будет 0,58, а для соединенных гранью — 0,33. Для ряда октаэдров аналогичные величины будут иметь следующие значения: 0,71 и 0,58. Ясно, что при таком сближении двух многовалентных катионов, которое особенно сильно у тетраэдров, развиваются такие большие силы отталкивания, что структура кристалла делается неустойчивой. По этой причине ион состава (SiO_3) никогда не имеет форму сдвоенных по ребру тетраэдров.

Полингом сформулированы и другие правила, не имеющие, однако, такой универсальности, как два изложенных.

§ 4. Тетраэдрические ковалентные радиусы

В предыдущем параграфе были рассмотрены правила, пригодные для строения ионных кристаллов. Не следует думать, что Полинг представлял себе кристаллы построенными из чистых ионов Ca^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} и

в особенности Si^{4+} . Во всех разобранных случаях под терминами «ион», «ионная связь» и т. п. подразумевается, что связь в значительной степени ионная, но совсем не обязательно предельно ионного типа.

В тех случаях, когда вместо окислов рассматриваются сульфиды, селениды или теллуриды, да еще при этом в качестве электроположительных частиц структуры фигурируют атомы металлов VIII-а и всех b-подгрупп, то связь в таких структурах будет уже весьма далекой от ионной и правила Полинга в применении к ним не всегда будут оправдываться. Так, структуры ZnS , CuFeS_2 и $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ подчиняются всем трем перечисленным выше правилам. Но, например, структура PtS не подчиняется первому правилу, так как квадратная конфигурация у Pt, характерная для PtS , не может осуществляться ни при каком соотношении размеров ионов (рис. 275). Из этого не следует, что перечисленные выше

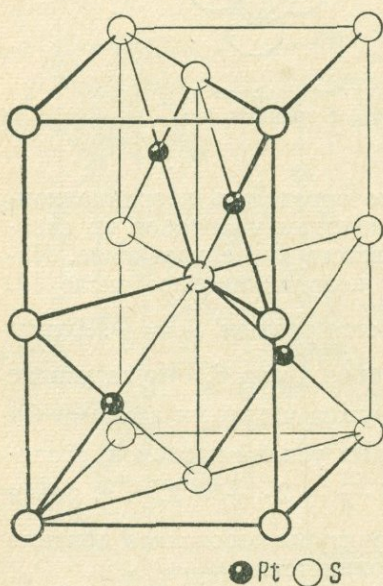


Рис. 275. Структура PtS

структуры ионного типа. Дело в том, что есть координационные многогранники, которые не могут встречаться в ионных кристаллах, например квадрат, но другие координационные многогранники могут в равной степени встречаться как в ионных соединениях, так и в предельно ковалентных, например тетраэдр. В таких структурах форма координа-

ционного многогранника не может служить критерием для суждения о типе связи.

Не может быть структуры типа NiAs у чисто ионных соединений, так как и в этом случае один из координационных полиэдров не октаэдр, а тригональная призма, присущая соединениям с ковалентным характером связи.

Все природные соединения состава SiO_2 имеют координационные структуры, в которых каждый атом Si расположен в центре тетраэдра из 4 O, соединенных друг с другом через общие вершины. Соединение же SiS_2 имеет цепочечную структуру, в которой каждый тетраэдр SiS_4 имеет по два общих ребра с соседними тетраэдрами и, следовательно, для нее третье правило Полинга уже не оправдывается (рис. 276).

Для подсчета расстояний в таких структурах система ионных радиусов становится уже непригодной. Лучше в этом случае пользоваться системой ковалентных «радиусов». Так как большинство металлов *b*-подгрупп имеет в структурах сульфидов и их аналогов координационное число 4 и координационный многогранник — тетраэдр, то соответствующая система «радиусов» называется системой «тетраэдрических радиусов». Их величины, по Полингу и Хаггинсу, представлены в табл. 37.

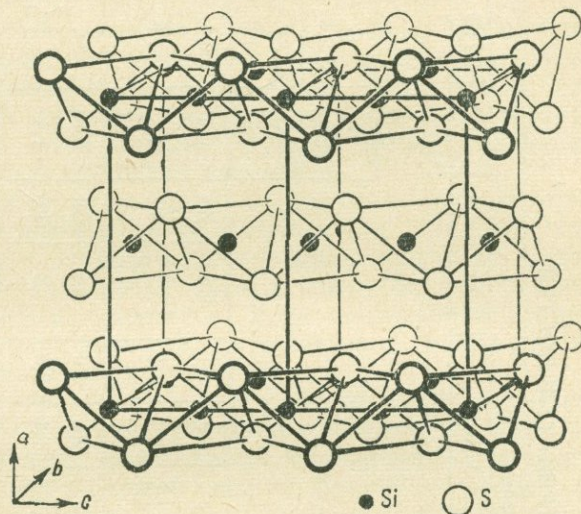


Рис. 276. Структуры SiS_2

Таблица 37

Системы «тетраэдрических радиусов» (Полинг, Хаггинс)

		B 0,88	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64
		Al 1,26	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
Cu 1,35	Zn 1,31	Ga 1,26	Ge 1,22	As 1,18	Se 1,14	Br 1,11
Ag 1,53	Cd 1,48	In 1,44	Sn 1,40	Sb 1,36	Te 1,32	J 1,28
Au 1,50	Hg 1,48	Tl 1,47	Pb 1,46	Bi 1,46		

Там же приведены данные и для неметаллических элементов. Для легких атомов «радиусы» практически совпадают с нормальными ковалентными радиусами для одинарных связей, для тяжелых имеются небольшие отклонения.

ТАБЛИЦА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ

Периоды	Подгруппы																
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	
1																	H 2,15
2	Li 0,95	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3	O 3,5	F 3,95
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,6	V 3+ 1,4 4+ 1,7 5+ 1,9	Cr 2+ 1,4 3+ 1,5 4+ 2,2	Mn 2+ 1,4 3+ 1,2 7+ 2,5	Fe 2+ 1,7 3+ 1,8	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 1+ 1,8 2+ 2,0	Zn 1,5	Ga 1,5	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,7	Mo 4+ 1,6 6+ 2,1	Tc 5+ 1,9 7+ 2,3	Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,0	Ag 1,8	Cd 1,5	In 1,5	Sn 2+ 1,7 4+ 1,8	Sb 3+ 1,8 5+ 2,1	Te 2,1	J 2,55
6	Cs 0,75	Ba 0,9	La $\updownarrow$ 1,1	Hf 1,4	Ta 3+ 1,3 5+ 1,7	W 4+ 1,6 6+ 2,0	Re 5+ 1,8 7+ 2,2	Os 2	Ir 2,1	Pt 2,1	Au 2,3	Hg 1,8	Tl 1+ 1,5 3+ 1,9	Pb 2+ 1,6 4+ 1,8	Bi 1,8	Po 2,0	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac $\updownarrow\updownarrow$ 1,1														
Лантаноиды $\updownarrow$				Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,2	Pm 1,2	Sm 1,2	Eu 1,1	Gd 1,2	Tb 1,2	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tu 1,2	Yb 1,1	Lu 1,2
Актиноиды $\updownarrow\updownarrow$				Th 2+ 1,0 4+ 1,4	Pa 3+ 1,3 5+ 1,7	U 4+ 1,4 6+ 1,9	Np 1,1	Pu 1,3	Am 1,3	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3	E	Fm	Mv		

Для лучшего совпадения межатомных расстояний с суммой ковалентных радиусов можно брать поправку на электроотрицательность (см. след. параграф) соединяющихся элементов по формуле $d_{AB} = r_A + r_B - 0,09(x_A - x_B)$, где r — ковалентные радиусы, а x — электроотрицательности соответствующих атомов.

§ 5. Понятие электроотрицательности химических элементов

Практически не существует веществ с чисто ионным характером связи. Есть химические соединения, в которых характер взаимодействия структурных единиц приближается к ионному или ковалентному, однако большинство веществ принадлежит к промежуточным случаям. Промежуточный характер связи можно оценить путем сравнения *электроотрицательностей* соединяющихся элементов.

Под понятием электроотрицательности подразумевается *сродство к электрону атомов химических элементов в соединении*. При равенстве электроотрицательностей двух атомов, дающих связь, получается ковалентная связь. В чистом виде она имеет место в некоторых простых веществах, например в молекулах галогенов. Если соединяются атомы, имеющие разную электроотрицательность, то увеличение такого различия сопровождается повышением полярности связи.

Существует много способов определения и, соответственно, систем электроотрицательностей. Иногда они существенно отличаются друг от друга по абсолютным значениям, качественный же характер изменения электроотрицательностей в периодической системе химических элементов в общем остается сходным. В 1956 г. Горди и Томас опубликовали сводную таблицу электроотрицательностей, определенных разными методами на основе системы Полинга, которую мы и приводим как наиболее полную (табл. 38).

§ 6. Кристаллохимия силикатов

1. Введение. Силикаты являются одним из наиболее сложных по химическому составу классов неорганических веществ. Они включают вещества, содержащие Si и O вместе со многими другими элементами. Тот факт, что большинство силикатов нерастворимо в воде, весьма затруднял структурно-химическое изучение их обычными химическими методами. Ни для одного из классов веществ не было предложено такого количества различных вариантов гипотетических структурных формул, как для класса силикатов. И можно сказать без преувеличения, что все эти структурные формулы оказались неверными. По этой причине химику весьма важно знать кристаллохимические методы и результаты исследований силикатов, позволившие объективно определить структуры кристаллических веществ и тем самым понять их химическое существо.

Только появление рентгеноструктурного анализа позволило выяснить правильные структурные формулы этих соединений. Расшифровки структур силикатов явились триумфом кристаллохимии, коренным образом изменившим прежние химические представления о природе силикатов.

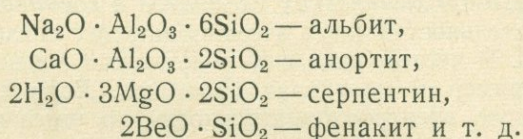
Силикаты составляют более $\frac{1}{3}$ всех минералов. Почти все породообразующие минералы, составляющие земную кору, являются силикатами. Не меньшее значение силикаты имеют и в промышленности. Вся

керамическая промышленность, промышленность строительных материалов, использующая кирпич, цемент и др., целиком базируются на силикатах.

Трудность химического изучения силикатов связана прежде всего со сложностью их химического состава. В силикатах отношение кислотного ангидрида к основаниям колеблется в широких пределах. В силикатах нередко встречаются одновременно 3, 4 и большее число различных катионов. Для силикатов чрезвычайно характерны изоморфные замещения как катионов, так и самого кремния и вхождение в силикаты других анионов (O^{2-} , OH^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.) и нейтральных частиц — H_2O и др.

2. История изучения силикатов. История химии силикатов, если говорить только о ее положительных моментах, может быть представлена в пяти этапах:

а) Эмпирическое написание формул силикатов в виде окислов позволило накопить сведения об их составе. Так, например,



В результате установления состава появилась возможность создать первую классификацию силикатов, основывающуюся на следующем отношении:

$$\frac{\text{Число атомов O, связанных с Si}}{\text{Число атомов O, связанных с прочими элементами}} = n.$$

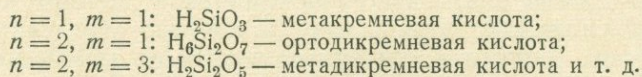
Так, если

- $n = 1$ — моносилкаты: фенакит, анортит;
- $n = 2$ — дисилкаты: диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$;
- $n = 3$ — трисилкаты: альбит и т. д.;
- $n < 1$ — субсилкаты: серпентин.

Недостатком этой классификации явилось то, что весьма близкие вещества (например, альбит и анортит) оказывались в разных разделах, а в один раздел попадали вещества весьма различные.

б) Второй этап связан с представлением о силикатах как о солях поликремневых кислот.

Исходной кислотой считалась ортокремневая H_4SiO_4 . Поликремневые кислоты выводились из нее по уравнению $nH_4SiO_4 — mH_2O$:



Силикаты считались солями этих кислот. В этот этап оказалось возможным еще больше упорядочить экспериментальный материал, но вопрос о природе силикатов оставался нерешенным в той же мере, как и раньше, так как определение типа кислотного радикала оставалось совершенно произвольным, так же как полный произвол существовал и в вопросе о роли водорода и кислорода в химической формуле силиката.

В качестве примера В. С. Соболев приводит трактовку разными авторами химической формулы серпентина, имеющую состав $2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Раммельсберг писал ее $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, трактуя, очевидно, как моногидрат кислой соли ортокремневой кислоты.

Кларк и Шнейдер этот же минерал трактуют как основную соль, придавая формуле следующий вид: $[\text{MgSiO}_4]_2\text{H}_3\text{MgOH}$. По Чермаку, формула серпентина будет $\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{H}_2[\text{MgOH}]_2$.

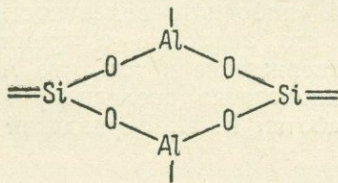
Как видим, одно и то же вещество трактовалось одними авторами как кислая соль, другими — как основная.

В результате рентгеноструктурных исследований Брегга и Уоррена выяснено, что такому составу отвечают два минерала с разной структурой: $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2\infty}(\text{OH})_4$ — антигорит и $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{1\infty}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — хризотил.

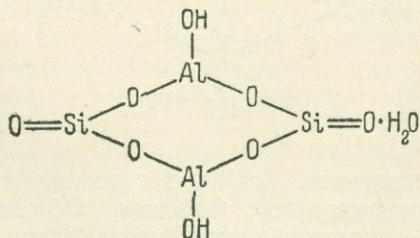
Поскольку сильные основания со слабыми и сильными кислотами дают кислые соли, а слабые основания — основные (в особенности со слабыми кислотами), то силикаты, как соединения в подавляющем числе случаев слабых оснований (Fe, Al, Si), по-видимому, никогда не являются кислыми солями. Сильные основания (Ca, K, Ba), часто находящиеся в силикатах, вряд ли перекрывают действие слабых оснований, обычно присутствующих в большем количестве. Исключением могут явиться, пожалуй, только минералы группы пектолита $\text{HNaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$, исследование структуры которых представляло бы с этой точки зрения большой интерес.

Невозможность однозначного решения вопроса химическими методами о типе радикала, роли кислорода и алюминия в силикатах не позволила продвинуться вперед сколько-нибудь значительно в вопросе о строении и систематике силикатов.

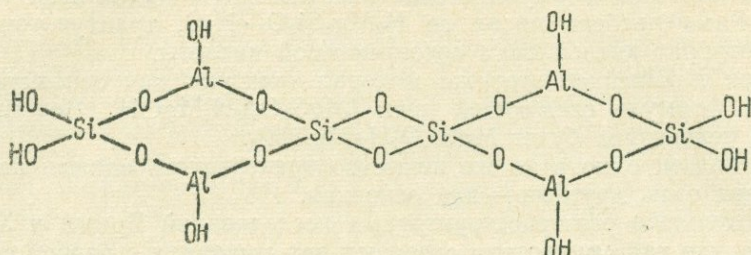
в) В 1891 г. В. И. Вернадский, изучая роль алюминия в силикатах, пришел к заключению, что глинозем в алюмосиликатах играет роль кислотного ангидрида, роль, аналогичную кремнезему. Он пишет: «Данные химии алюмосиликатов и история этих тел в земной коре дают основание придавать каолиновым глинам и всем их производным одно и то же строение, в котором характерно нахождение одного и того же прочного кольцевого ядра атомов



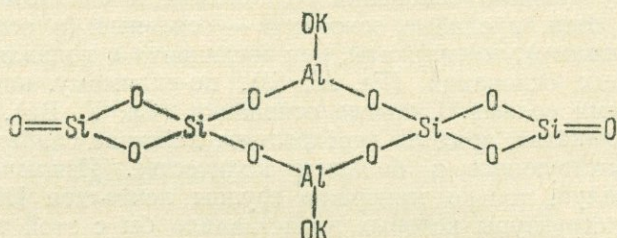
Это ядро я буду называть „каолиновым ядром“ $\gg$. Сам каолин, по Вернадскому, имеет такую структурную формулу:



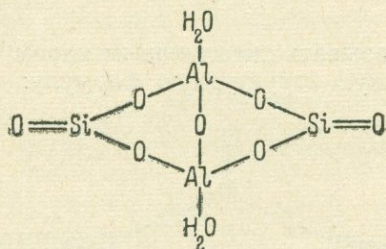
или, по более поздним его работам, такую:



Лейциту В. И. Вернадский приписывал формулу



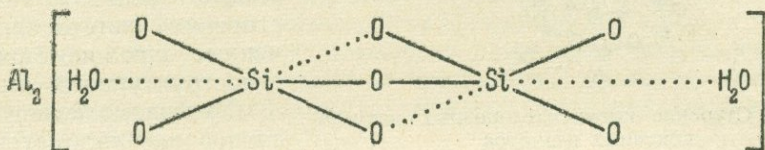
Как видим, эти формулы были навеяны успехами органической химии. В этот период всем неорганическим соединениям приписывалось молекулярное строение, что в общем оказалось неверным. Неверным поэтому оказались и молекулярные формулы силикатов. Однако работы Вернадского имели большое положительное значение, так как выяснение роли алюминия в алюмосиликатах существенно облегчило расшифровку кристаллохимических структур таких сложных веществ, каковыми являются, например, алюмосиликаты. Четырехчленные кольца в каркасах полевых шпатов оказались построенными аналогично каолиновому ядру. Существенная разница заключается в том, что эти кольца не являются изолированными. Во многих позднейших работах В. И. Вернадский говорит о четвертой «побочной» валентности алюминия, подчеркивая этим еще большую его аналогию с кремнием. Эта идея также получила известное подтверждение в том, что Al, изоморфно замещая в алюмосиликатах Si, аналогично последнему имеет координационное число 4. В последних работах В. И. Вернадский структурную формулу каолина писал так:



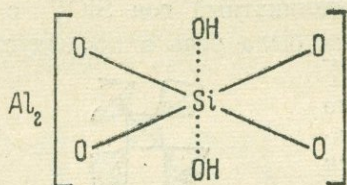
Все точно установленные факты о строении силикатов получены с помощью рентгеноструктурного анализа. Об этом будем говорить ниже. Сейчас следует отметить, что В. И. Вернадский весьма высоко

оценил этот новый метод и во многом способствовал развитию его в СССР. В 1923 г. он писал: «Уже сейчас эти исследования резко меняют наши представления о химическом строении минералов и должны лечь в основу всех представлений в этой области».

г) Если идеи о каолиновом ядре в алюмосиликатах были навеяны главным образом успехами органической химии, то введение в химию силикатов таких понятий, как «побочные» валентности, координационное число и т. п., связаны с успехами стереохимии комплексных соединений, которыми мы обязаны в первую очередь А. Вернеру и Л. А. Чугаеву. Работами этих ученых и их многочисленных последователей было выяснено, что четырехвалентная платина в своих соединениях имеет координационное число 6. По аналогии многие стали приписывать кремнию в силикатах координационное число 6. Так, например, Каль в 1926 г. каолин представлял себе построенным так:



Считалось, что структурная формула топаза вполне отвечает этим представлениям. Ее изображали следующим образом:



Все эти формулы оказались неверными. Причина неудач заключалась в том, что в химию кремния были механически перенесены стереохимические схемы, заимствованные из области комплексных соединений (главным образом платины и кобальта) и молекулярных органических веществ. Как в химии комплексных соединений, так и в органической химии заключения о строении делаются на основании изучения поведения веществ в жидком или растворенном состояниях. Такой подход к силикатам экспериментально не мог быть осуществлен, так как большинство из них не растворимы в обычных растворителях (вода, спирт и т. д.), а плавятся при очень высоких температурах. Основным агрегатным состоянием для силикатов является кристаллическое состояние.

Авторы стереохимии силикатов не имели в своем распоряжении таких опытных фактов, какие имелись в распоряжении исследователей, изучавших химию углерода, кобальта или платины. Это обстоятельство приводило к тому, что структурные формулы силикатов являлись плодом обычно довольно необоснованной фантазии, что со временем окончательно дискредитировало химическое решение проблемы строения и классификации силикатов.

д) Современный этап развития этой проблемы связан с успехами кристаллохимии. В настоящее время рентгеноструктурный и электронографический анализы являются почти единственными средствами экспериментального изучения строения силикатов.

Особые химические свойства кремния определяются его положением в периодической системе элементов (на пересечении двух границ — вертикальной и диагональной, рис. 235, стр. 254).

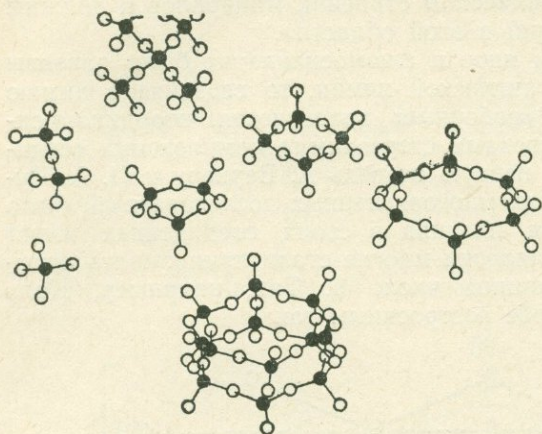


Рис. 277. Строение кремнекислородных мотивов конечных размеров

имеют молекул. Атом кремния всегда имеет координационное число 4, т. е. ближайшими атомами, окружающими его, являются 4 атома кислорода, образующие тетраэдр.

Если сравнить ортосиликатный ион SiO_4^{4-} с другими тетраэдрическими ионами, о которых была речь в предыдущем параграфе, например с PO_4^{3-} или с SO_4^{2-} и др., то выясняется, что он имеет наибольший размер и характеризуется наименьшей внутренней силой связи, т. е. является менее устойчивым. По этой причине силикаты по своим свойствам, по сравнению с другими солями кислородных кислот, приближаются к окислам. Радикалы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ охотно объединяются друг с другом через общие атомы кислорода, нейтрализуя валентность последних. В результате образуются более сложные радикалы поликремневых солей. Такое объединение радикалов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ происходит только путем обобщения вершин тетраэдра, а не ребер или граней. Однако в каждом тетраэдре SiO_4 могут быть обобщены 1, 2, 3 или все четыре вершины. В результате получается большое разнообразие отношений $\text{Si}:\text{O}$ в силикатах. Различные по форме сочетания взаимно связанных SiO_4 -тетраэдров носят название кремнекислородного мотива структуры.

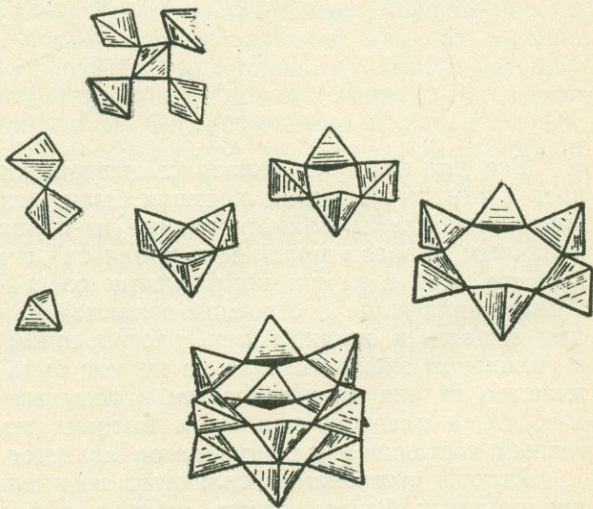


Рис. 278. Изображение кремнекислородных мотивов конечных размеров тетраэдрами

Силикаты занимают промежуточное положение между солями более сильных кислот и двойными оксидами, о структурах которых говорилось в § 2 настоящей главы.

3. Основные черты строения силикатов. В настоящем разделе мы кратко сообщим основные данные строения силикатов, полученные при помощи рентгеноструктурного анализа.

Кристаллохимические исследования силикатов показали, что они *никогда не*

Не все атомы кислорода в силикате обязательно входят в кремнекислородный мотив. Часть из них может оставаться вне этого мотива — это так называемые свободные ионы кислорода. Силикаты такого строения особенно близки к окислам, в которых все ионы кислорода в этом смысле «свободны». Одновалентные ионы OH^- , F^- и нейтральные частицы, например H_2O , никогда не входят в кремнекислородные мотивы.

Al и некоторые другие элементы могут замещать в кремнекислородном мотиве часть атомов Si. При этом образуется алюмокремнекислородный мотив. Сложность строения силикатов определяется тем, что Al отнюдь не всегда имитирует в силикатах кремний. В каждом конкретном случае приходится выяснять его роль.

Кремнекислородные и алюмокремнекислородные мотивы — радикалы — не всегда бывают конечных размеров, как это характерно для других солей кислородных кислот. Они часто образуют бесконечные цепи, листы или трехмерные каркасы. Изучение структур таких силикатов невозможно обычными химическими методами, так как при переводе в другое агрегатное состояние неизбежно разрушение радикалов бесконечной протяженности. Современная систематика силикатов базируется на характере кремнекислородных радикалов. Все силикаты делятся на 2 большие группы:

- а) с кремнекислородными радикалами конечных размеров и
- б) бесконечных размеров.

4. Строение силикатов с Si—O-радикалами конечных размеров.

Строение кремнекислородных мотивов конечных размеров показано на рис. 277 и 278.

Каждому типу кремнекислородного мотива соответствуют группы структурных типов, собранные в табл. 39.

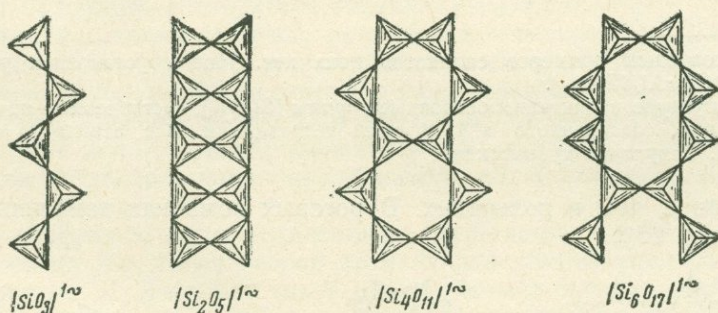


Рис. 279. Типы кремнекислородных цепочек

Изоморфное замещение кремния алюминием в силикатах, имеющих радикалы конечных размеров, не характерно. Оно обычно для силикатов с кремнекислородными радикалами более сложного строения.

В рассмотренной же группе силикатов замещение алюминием части атомов Si наблюдается только в силикатах с самыми крупными кольцами — шестичленным и двоянным шестичленным. Примером первого может служить воробьевит $\text{CsBe}_3\text{Al}_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$, второго — турмалин $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$, в котором бор играет роль, аналогичную алюминию, имитирующему Si.

5. Строение силикатов с Si—O-радикалами бесконечных размеров.

Строение кремнекислородных цепочек и листов показано на рис. 279 и 280. В группе цепочечных соединений алюмосиликаты распространены

Классификация силикатов с Si—О-мотивами конечных размеров

Форма радикала	Химический состав радикала	Заряд радикала	Заряд на 1 атом Si	Силикаты без дополнительных анионов	Силикаты с дополнительными анионами или нейтральными частицами
Тетраэдр	[SiO ₄]	— 4	— 4	MgFe [SiO ₄] оливин Al ₂ Ca ₃ [SiO ₄] ₃ гранат	Al ₂ [SiO ₄] (ОН, F) ₂ топаз
Сдвоенный тетраэдр	[Si ₂ O ₇]	— 6	— 3	Sc ₂ [Si ₂ O ₇] тортвейтит	III II CaFeFe ₂ [Si ₂ O ₇] ООН ильваит
5-сочлененных тетраэдров	[Si ₅ O ₁₆]	— 12	— 2 $\frac{2}{5}$		** Al ₁₃ Si ₅ O ₂₀ (ОН, F) ₁₈ Cl зуннит
Трехчленное кольцо	[Si ₃ O ₉]	— 6	— 2	BaTi [Si ₃ O ₉] бенитоит	
Четырехчленное кольцо	[Si ₄ O ₁₂]	— 8	— 2	*	
Шестичленное кольцо	[Si ₆ O ₁₈]	— 12	— 2	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈] берилл	Cu ₆ [Si ₆ O ₁₈] · 6H ₂ O диоптаз
Сдвоенное шестичленное кольцо	[Si ₁₂ O ₃₀]	— 12	— 1	KCa ₂ Be ₂ Al [Si ₁₂ O ₃₀] миларит	

* Достоверных примеров силикатов пока нет. Мотив установлен у фосфата состава $\text{AlPO}_3 = \text{Al}_4[\text{P}_4\text{O}_{12}]$.

** В структуре характерны островные группы [Si₅O₁₆], составленные из центрального тетраэдра, сочлененного с 4 другими тетраэдрами. Все атомы Al находятся в октаэдрах. Структура кубическая.

гораздо шире, чем в кольчатых. В роговых обманках замещение Si на Al достигает 25 %.

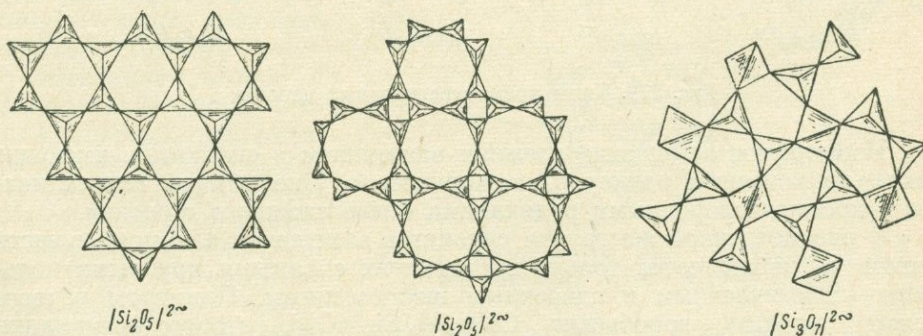


Рис. 280. Типы кремнекислородных слоев

Сдвоенная цепочка (пояс) из четырехчленных колец [Si₂O₅]¹⁰⁰ встречается пока только у алюмосиликатов — силлиманита и муллита. Мотив

$[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{1\infty}$ впервые обнаружен Н. В. Беловым и Х. С. Мамедовым в 1955 г. Примеры соединений с бесконечными цепочечными радикалами собраны в табл. 40.

Рассматривая ряд поясных силикатов по мере усложнения кольца: 4-членное, 6-членное и т. д. (Si_2O_5 , Si_4O_{11} , Si_6O_{17} и т. д.), легко видеть, что в пределе такой пояс разобьется на 2 цепочки состава SiO_3 . Таким образом, пироксеновый мотив является последним членом этого ряда.

В той же таблице приведены структуры с листовыми кремнекислородными мотивами. Имеется очень большое число листовых силикатов с шестичленными кольцами. Это многочисленные слюды, пиррофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, хлорит $\text{AlMg}_5[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_3$ и др. Пример листовых силикатов с четырех- и восьмичленными кольцами известен только один — апофиллит.

Для многих листовых силикатов весьма характерно замещение Si на Al, достигающее иногда 50% и более (см., например, группу слюд). В мусковите это замещение достигает 25%, в маргарите $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]^{2\infty}(\text{OH})_2$ — 50%, а в ксантофиллите $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Al}[\text{Al}_5\text{Si}_3\text{O}_{20}]^{2\infty} \cdot (\text{OH})_4$ количество Al в алюмокремнекислородном листе даже превышает 50%.

Из сказанного в пунктах 4 и 5 следует, что такая замена облегчается по мере усложнения кремнекислородного радикала.

Особое место среди силикатов занимают силикаты группы мелилита. Их алюмокремнекислородный лист имеет пятичленные кольца (рис. 280). Симметрия мотива тетрагональная. Все минералы, имеющие этот мотив, обладают спайностью по (001), что делает их сходными со слюдами. Чисто кремневый мотив имел бы состав $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2\infty}$, однако в этой группе два из трех атомов Si заменены на Al. Такой мотив встречается, в частности, в структуре геленита $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]^{2\infty}$.

Силикаты с таким мотивом являются в некотором смысле уже переходными от слоистых к каркасным. В типичных слоистых мотивах в каждом SiO_4 -тетраэдре три вершины из четырех являются поделенными между двумя атомами кремния. В каркасных силикатах каждая из четырех вершин делится между двумя атомами кремния. В мотиве $[\text{Si}_3\text{O}_7]$ одна треть тетраэдров имеет поделенными все 4 вершины, а $2/3$ — три вершины из четырех.

В тетраэдрах со всеми поделенными вершинами Al может изоморфно замещаться на Mg, тогда второй атом Al для компенсации валентности замещается на Si. До конца такой процесс может быть доведен в искусственном минерале акерманите $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, являющемся уже диорто-силикатом. Природный минерал мелилит представляет собой фазу переменного состава на основе геленита и акерманита.

6. Строение каркасных силикатов. В каркасных силикатах присутствие Al является обязательным, так как в чисто кремневом каркасе валентности Si полностью компенсируются валентностями O и такой каркас становится валентно нейтральным. В этом случае мы приходим к структурам различных модификаций SiO_2 . Эти структуры, как известно, не подчиняются правилам плотнейшей упаковки. Следовательно, каркасные структуры являются «рыхлыми» «ажурными» структурами. Они содержат крупные пустоты, в которых размещаются катионы большого размера и небольшого заряда, способные заполнить объем этих пустот и компенсировать заряд каркаса, получившийся в результате замены части атомов Si на Al или другие элементы, способные имитировать Si (например, В или Be).

Классификация силикатов с Si—О-мотивами бесконечных размеров

312

Форма радикала	Химический состав радикала	Заряд на 1 атом Si	Силикаты без добавочных анионов	Силикаты с добавочными анионами или нейтральными частицами	Al (В, Ве)-силикаты без добавочных анионов	Al (В, Ве)-силикаты с добавочными анионами
Цепочка	$[\text{SiO}_3]^{1\infty}$	— 2	$\text{MgCa} [\text{SiO}_3]_2^{1\infty}$ диопсид	$\text{Na}_2\text{Ti}_2 [\text{SiO}_3]_2^{1\infty} \text{O}_3$ рамзант	$(\text{Mg, Fe}) \text{Ca} [(\text{Si, Al}) \text{O}_3]_2^{1\infty}$ авгит	
Сдвоенная цепочка с 4-членными кольцами	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{1\infty}$	— 1			$\text{Al} [\text{AlSiO}_5]^{1\infty}$ силлиманит	
Сдвоенная цепочка с 6-членными кольцами	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{1\infty}$	$-1 \frac{1}{2}$		$\text{Ca}_2\text{Mg}_5 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^{1\infty} (\text{OH})_2$ тремолит, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^{1\infty} \text{OON}$ базальтическая роговая обманка		$50\% \text{Ca}_2 (\text{Mg, Fe})_5 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^{1\infty} \cdot$ $\cdot (\text{OH, F})_2 + 50\% \text{NaCa}_2 \cdot$ $\cdot (\text{Mg, Fe})_4 (\text{Fe, Al}) \cdot$ $\cdot [\text{AlSi}_3\text{O}_{11}]_2^{1\infty} (\text{O, OH, F})_2$ роговая обманка
Сдвоенная цепочка с 8-членными кольцами	$[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{1\infty}$	$-1 \frac{2}{3}$		$\text{Ca}_6 [\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{1\infty} (\text{OH})_2$ ксонотлит		
Лист с 6-членными кольцами	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2\infty}$	— 1		$\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5]^{2\infty} (\text{OH})_4$ каолинит	$\text{Al} [\text{AlSiO}_5]^{2\infty}$ андалузит	$\text{KAl}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{2\infty} (\text{OH})_2$ мусковит
Лист с 4- и 8-членными кольцами	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2\infty}$	— 1		$\text{KCa}_4 [\text{Si}_2\text{O}_5]_4^{2\infty} \text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ апофиллит		
Лист с 5 членными кольцами	$[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2\infty}$	$-\frac{2}{3}$			$\text{Ca}_2 [\text{Al}_2\text{SiO}_7]^{2\infty}$ геденит	

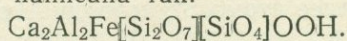
Классифицируются каркасные силикаты по характеру петель. Обычно различают 3 группы:

а) Петли каркаса имеют только шестиугольную форму, как у модификаций SiO_2 — тридимита и кристобалита. По-видимому, сходной со структурой тридимита является структура нефелина $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]^{3\infty}$. Структура чкаловита $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]^{3\infty}$ является производной от высокотемпературного кристобалита. Его ячейка получается в результате утроения ребер a и b в β -кристобалите. Ионы Na^+ располагаются в крупных пустотах, имеющих в каркасе.

б) Во второй группе петли в каркасе четырех- и шестиугольные. Важнейшим представителем является содалит $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6^{3\infty}\text{Cl}_2$. Сюда, по-видимому, относится и ультрамарин $(\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{S})$.

в) В последнюю группу попадают силикаты, в каркасе которых петли имеют четырехугольную и восьмиугольную формы. Эта группа является важнейшей, так как к ней относятся все полевые шпаты, а также некоторые боросиликаты, например данбурит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{3\infty}$.

7. Структурные формулы силикатов. В предыдущих пунктах были рассмотрены основные кремнекислородные мотивы, встречающиеся в структурах силикатов. В некоторых веществах, конечно, возможно и одновременное нахождение нескольких мотивов в структуре. Такой случай, например, наблюдали Н. В. Белов и И. М. Руманова в структуре эпидота $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}\text{OH}$. Оказалось, что в этой структуре присутствуют одновременно как ортосиликатные радикалы, так и диортосиликатные. На основании рентгеноструктурного исследования эпидота его формула должна быть написана так:



Полное рентгеновское исследование силиката, и вообще любого другого сложного вещества, позволяет однозначно написать его структурную формулу и, кроме того, часто и уточнить его состав. Так, например, химики в течение десятков лет спорили о химической природе каламина, имеющего состав $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$. Часть из них считала его ортосиликатом и писала его формулу как $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Другая часть считала этот минерал основной солью метакремневой кислоты и соответственно писала его формулу — $\text{ZnSiO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$. Для подтверждения своей точки зрения каждая группа приводила ряд доводов. Рентгеноструктурное исследование показало, что кремнекислородный мотив в этой структуре $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и формулу вещества следует писать как $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Далеко не всегда при отношении $\text{Si} : \text{O} = 1 : 4$ вещество обязательно будет ортосиликатом. Например, рамзаит, имеющий состав $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, т. е. отношение $\text{O} : \text{Si} > 4$, оказался не ортосиликатом, а щелочным метасиликатом, имеющим структурную формулу $\text{Na}_2\text{Ti}_2[\text{SiO}_3]_2\text{O}_3$ (Н. В. Белов и Л. М. Беляев).

До работы Н. В. Белова и Р. И. Смирновой формула куспидина принималась как $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{Ca}(\text{F}, \text{OH})_2$ и он относился к группе кольчатых силикатов. В результате этой работы выяснилась его структурная формула — $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$. В этом веществе, по-видимому, нет изоморфного замещения F на OH, которое в других силикатах часто наблюдается. Обе формулы близки, что можно усмотреть, если первую из них написать как $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{Ca}_2(\text{F}, \text{OH})_4$, но отнюдь не тождественны.

В качестве последнего примера можно указать на формулу ксонотлита, которую разные авторы писали как $3\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $5\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Оказалась же она $6\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или, точнее, $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$.

8. Элементы, имитирующие кремний в силикатах. До сих пор рассматривался главным образом состав кремнекислородных мотивов, но почти не затрагивался вопрос о других элементах, которые характерны для силикатов. В силикатах весьма часто встречаются следующие элементы: Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe, Zn, B, Al, Si, O, H, F.

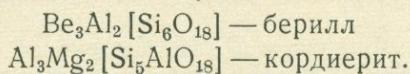
Более всего похожи на структуры силикатов структуры германатов и фосфатов. Однако Р и Ge или совсем не встречаются в силикатах, или находятся там в виде очень небольших примесей и поэтому не играют какой-либо существенной роли.

Из перечисленного выше списка важнейших для силикатов химических элементов некоторые обладают способностью имитировать кремний. Это прежде всего Al, B и Be. Имитация сводится к тому, что эти элементы, как и кремний, имеют координационное число по отношению к атомам кислорода 4 и координационный многогранник — тетраэдр. Размеры таких тетраэдров тоже близки к размерам кремнекислородных тетраэдров. Из этих трех элементов-имитаторов кремния наиболее близки по размерам B и Be, поэтому аналогия между ними и Si более полная. Оба эти элемента в силикатах всегда имеют координационное число 4 и координационный многогранник — тетраэдр, так же как и кремний. Существует мнение, что B в силикатах иногда имеет координационное число 3. Оно основано на том, что в структуре борной кислоты и других боратов бор действительно имеет такое координационное число. Однако у силикатов нет пока ни одной достоверно определенной структуры, в которой бы B имел координационное число 3.

Атом (ион) Al крупнее атома Si, поэтому Al в силикатах встречается как в тетраэдрах, так и в октаэдрах. В первом случае вещества называются алюмосиликатами, во втором — силикатами алюминия. Тетраэдрический Al изоморфно замещает кремний и, может быть, бор; октаэдрический является аналогом Fe, Mg и других металлов. В некоторых силикатах, как например в мусковите, Al играет одновременно обе эти роли и такие вещества называют алюмосиликатами алюминия (и других металлов, встречающихся в них).

Как ни важен геометрический признак для разделения силикатов на алюмосиликаты и силикаты алюминия, он не может претендовать на большую строгость и существующая двойственность в трактовке структуры алюмо-, боро-, бериллосиликатов лежит в самой природе этих веществ.

В некоторых случаях описанные выше координационные критерии не могут играть решающей роли в определении типа структуры. С таким случаем мы встречаемся, например, в кордиерите, являющемся полным структурным аналогом берилла:



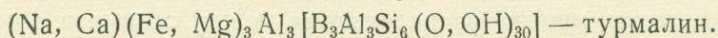
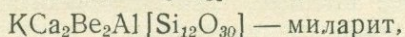
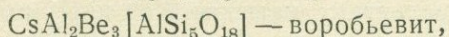
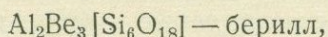
Берилл никогда не может быть назван алюмосиликатом, поскольку Al в этой структуре занимает позицию с координационным числом 6. В кордиерите же Al занимает позицию, аналогичную позиции Be в берилле, т. е. имеет координационное число 4 и координационный многогранник — тетраэдр. В этом случае координация трех атомов Al, находящихся вне кремнекислородного мотива, ничем не отличается от координации того атома Al, который входит в шестичленное кольцо. Если же рассматривать все атомы Al совместно с Si, то вместо кольчатого структурного типа получаем для кордиерита каркасный тип.

При первом подходе мы должны будем назвать кордиерит кольчатым алюмосиликатом магния и алюминия, при втором — каркасным алюмосиликатом магния.

Бериллий как элемент, имеющий в силикатах координационное число 4 и координационный многогранник тетраэдр, также является имитатором кремния. По этой причине сам берилл можно называть кольчатым силикатом бериллия и алюминия или же бериллосиликатом алюминия с каркасной структурой.

Все сказанное в отношении Al может быть распространено и на В. Кристаллохимическое отличие В от Al заключается в том, что Al имеет в силикатах координационные числа 6 и 4, а бор — только 4. Бор, так же как и Al, имитирует кремний. См., например, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{3\infty}$ и данбурит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{3\infty}$, которые имеют весьма сходные структуры. Правда, для данбурита возможна и другая трактовка структуры — $\text{CaB}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}$.

Второй очень хороший пример — турмалин:



В турмалине такие же двухэтажные шестичленные кольца, как и в миларите. Однако один из этажей, по Н. В. Белову, занят изоморфно замещающими друг друга Al и В, имитирующими кремний.

В том случае, когда в радикале часть атомов занята трехвалентными (В, Al) или двухвалентными (Ве) элементами, часть атомов кислорода может замещаться гидроксилами или фтором (см. турмалин и др.), чего никогда не наблюдается в чисто кремневых радикалах.

Среди Al (В, Ве)-силикатов наибольшую группу составляют каркасные. Но в их каркас никогда не входят ионы OH^- и F^- .

Аналоги орто- и диорто-радикалов среди Al, В, Ве-силикатов, содержащие изолированные ионы типа $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{8-}$, неизвестны.

Какой же критерий положить в основу классификации, чтобы однозначно относить Al-(В, Ве)-силикаты в определенную группу? В. С. Соболев в качестве такого критерия предлагает считать сходство структур алюмосиликата с соответствующим силикатом. Например, данбурит считать боросиликатом потому, что его борокремнекислородный мотив аналогичен мотиву анортита.

Согласиться с этим нельзя. Этот критерий заставил бы нас считать данбурит силикатом бора до тех пор, пока структура анортита не была бы определена, и боросиликатом — после определения структуры анортита.

Мы в качестве критерия предлагаем следующее: если все кислородные ионы в структуре силиката могут быть объединены в мотив, включающий только кремний, то элементы-имитаторы кремния остаются вне этого мотива, и такие минералы следует отнести в группу силикатов алюминия, бора, бериллия. Если же при использовании всех атомов кремния остаются свободные (неохваченные) ионы кислорода, а иногда и OH или F , но они могут быть включены в Al-(В, Ве)-кремневый мотив, то это — Al-(В, Ве)-силикаты.

Так, например, берилл — силикат Be и Al, а кордиерит — алюмосиликат Al и Mg, данбурит — боросиликат Ca, миларит — силикат K, Ca, Be, Al, а турмалин алюмоборосиликат с двойным шестичленным кольцом, а не силикат с простым шестичленным кольцом, и т. д.

9. Важнейшие катионы, встречающиеся в силикатах. Тетраэдрическая координация в силикатах встречается также у Ti, Fe и Zn. Однако размеры таких тетраэдров значительно превышают размеры кремнекислородных. Некоторые авторы, однако, считают, что Ti может в небольших количествах изоморфно замещать Si.

Обычным же координационным числом для большинства металлов в силикатах является 6 и координационным многогранником — октаэдр. Такую координацию имеют: Li, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al. Все эти элементы в той или иной степени изоморфно замещают друг друга.

Са крупнее Mg, поэтому он дает координационные многогранники, являющиеся переходными от октаэдра (к. ч. 6) к томсоновскому кубу или другим фигурам, отвечающим координационному числу 8. Координационное число 8 встречается также у Zr^{4+} и редко — у Fe^{2+} .

Крупные одновалентные катионы Na^+ и K^+ имеют координационные числа 8 и более высокие. Они встречаются в каркасных силикатах, например в полевых шпатах или в цеолитах, где имеются крупные полости, или же располагаются между слоями в слоистых силикатах. Например, в слюдах маленький ион Li^+ имеет координационное число 6. Он замещает в слюдах Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и никогда — K^+ .

Выше мы разобрали роль катионов в структурах силикатов, остановимся теперь на роли главнейших анионов.

10. Важнейшие дополнительные анионы в силикатах. Как было сказано раньше, главнейшей анионной частью являются кремнекислородные мотивы. Вне этих мотивов могут оставаться избыточные анионы O^{2-} , OH^- и F^- , имеющие близкие размеры и изоморфно замещающие друг друга. Число свободных (находящихся вне кремнекислородного мотива) O^{2-} непосредственно не определяется химической формулой. Как указывалось выше, рамзаит $Na_2Ti_2Si_2O_9$ не является ортосиликатом с одним свободным ионом кислорода, а является метасиликатом с тремя свободными ионами O^{2-} . Вещества такого типа будем называть *оксисиликатами*. Ионы гидроксила и фтора всегда находятся вне кремнекислородного мотива, но могут входить в алюмо-(B, Be)-силикатный мотив.

В силикатах встречаются некоторые анионы кислородных кислот: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и, значительно реже, MoO_4^{2-} и AsO_3^{3-} . Еще реже наблюдаются некислородные анионы S_2^{2-} , Cl^- и др. Из нейтральных частиц в силикатах чаще всего встречаются молекулы воды, например натролит $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]^{3\infty} \cdot 2H_2O$.

Во всех случаях, где в формуле силиката имеется другая отдельная неорганическая частица, например $NaCl$, $CaSO_4$ и т. п. (см. $3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$ — содалит или $3NaAlSiO_4 \cdot CaSO_4$ — гаюин), таких отдельных частиц в действительности не оказывается. Правильно написанные структурные формулы этих минералов будут $Na_4[AlSiO_4]_3^{3\infty} Cl$ и $Na_3Ca[AlSiO_4]_3^{3\infty} SO_4$.

В сложных силикатах, в состав которых входит несколько типов катионов с различной валентностью, несколько типов анионов с раз-

личной валентностью и нейтральные частицы, замечается следующая закономерность.

Наиболее многовалентные катионы окружены в структуре анионами с максимальной валентностью. Одновалентные же катионы стремятся быть окруженными нейтральными частицами, если таковые имеются. Так, например, в структуре апофиллита $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ атомы кремния окружены 4 атомами кислорода, а $\text{K} - 8$ молекулами воды, Ca имеет к. ч. $7 - 4\text{O} + 1\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Частным случаем этого правила является то хорошо известное обстоятельство, что одновалентные анионы OH^- или F^- почти никогда не входят в кремнекислородный мотив.

Если в структуре нейтральных частиц нет, то одновалентные катионы обычно окружаются теми атомами кислорода из кремнекислородного мотива, которые делятся между двумя атомами кремния или (Si , Al), т. е. валентности которых уже почти полностью насыщены. Примером может служить K^+ в структуре мусковита. Повышение координационного числа катиона эквивалентно понижению валентности. Так, если в структуре имеются два катиона равной валентности, но с разными координационными числами, то катион с меньшим координационным числом будет связан с атомами кислорода, а катион с большим координационным числом может иметь в своей координационной сфере и одновалентные анионы. См., например, два сорта Al в структуре слюд. Эта закономерность, конечно, справедлива не только для силикатов, но и для других сложных неорганических веществ.

11. Плотнейшие упаковки в силикатах. Очень распространено мнение, что к структурам силикатов неограниченно применимы принципы плотнейших шаровых упаковок. В действительности это далеко не так.

В плотнейших упаковках, как известно, есть 2 типа пустот: октаэдрические и тетраэдрические, для которых координационные числа соответственно 6 и 4. Отсюда следует, что структуры, в которых катионы имеют иные к. ч., заведомо не будут подчиняться закону плотнейшей упаковки. Катионы, имеющие к. ч. 4 и 6, обычно больше, чем пустоты, поэтому они раздвигают шары упаковки, не нарушая существенно взаимного расположения шаров упаковки. Сами шары плотнейшей упаковки имеют к. ч. 12, поэтому особенно крупные катионы могут иногда занимать место шара упаковки. В этом случае может образоваться единая анионно-катионная упаковка.

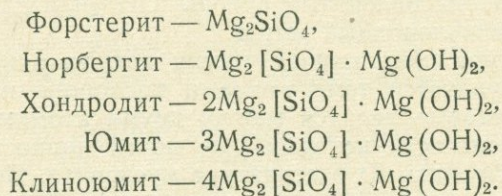
В силикатах плотнейшую упаковку составляют ионы кислорода, гидроксильные ионы или изоморфно замещающие их ионы фтора.

Все структуры силикатов с точки зрения теории плотнейших упаковок можно разделить на 4 группы:

- 1) Структуры подчиняются плотнейшим упаковкам.
- 2) Структуры, в которых плотнейшая упаковка охватывает не все анионы (O^{2-} , OH^- и F^-) силиката. Часть из них располагается в пустотах между шарами плотнейшей упаковки. Это — структуры, являющиеся плотнейшими упаковками с лишними анионными шарами.
- 3) Структуры, в которых анионы распределяются по местам плотнейших шаровых упаковок, но не занимают всех этих мест, т. е. в таких структурах имеются крупные пустоты, соизмеримые по размеру с размерами шаров упаковки. В эти пустоты могут попадать крупные катионы, крупные анионы — одноатомные или комплексные, и нейтральные частицы, например молекулы воды.

4) Структуры в целом не подчиняющиеся законам плотнейших упаковок. Среди этих структур иногда можно выделить участки, например слои, для которых плотнейшая анионная упаковка сохраняется.

В первой группе встречаются структуры, в основе которых лежат разные типы упаковок. Так, гексагональной плотнейшей упаковкой характеризуются минералы группы форстерита — клиноумита:



В основе структуры дистена $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ лежит кубическая плотнейшая упаковка. Такой же упаковкой характеризуются амфиболы: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^{1\infty}(\text{OH})_2$ — тремолит, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^{1\infty}\text{OON}$ — базальтическая роговая обманка. В структурах пироксенов тоже кубическая плотнейшая упаковка, однако координационный многогранник ионов Са представляет уже весьма искаженный октаэдр, приближающийся по форме к томсоновскому кубу, т. е. многограннику, характерному для координационного числа 8, см., например, диопсид $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2^{1\infty}$. Все ионы кислорода и гидроксила в структуре ставролита $\text{FeAl}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ также расположены по местам кубической плотнейшей упаковки.

Четырехслойной упаковкой характеризуется структура топаза $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH})_2$, шестислойной (*ABCACB*) — рамзайта $\text{Na}_2\text{Ti}_2[\text{SiO}_3]_2^{1\infty}\text{O}_3$.

Ко второй группе относятся, например, структуры силлиманита $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]^{1\infty}$ и тортвейтита $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Структура силлиманита сходна со структурой рутила TiO_2 , в основе которой лежит гексагональная плотнейшая упаковка. В отличие от рутила, в структуре силлиманита «лишний» атом кислорода, соединяющий 2 тетраэдра, располагается в октаэдрических пустотах, остающихся в рутиле пустыми. Тот же характер структуры и у тортвейтита. Связующий атом кислорода группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ занимает центр октаэдра.

Силикатов, составляющих третью группу, в структурах которых анионы не занимают всех мест плотнейшей шаровой упаковки, довольно много. Примером гексагональной плотнейшей упаковки, у которой пропущена $1/4$ шаров, может служить гемиморфит $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В эту же категорию попадает большая группа каркасных силикатов, например производных от структуры кристобалита.

В структурах содалита $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3\infty}\text{Cl}$ и гаюина $\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3\infty}\text{SO}_4$ имеются большие пустоты, соответствующие четырем шарам плотнейшей упаковки. В структуре содалита эта пустота занята четырьмя ионами Na, в центре которых расположен ион Cl; таким образом, 4 места упаковки заняты пятью атомами.

Структуру турмалина можно представить себе в виде очень сильно искаженной кубической плотнейшей упаковки с пропусками.

Большинство структур силикатов не подчиняется закону плотней-

ших упаковок, даже с теми оговорками, которые сделаны для предыдущих двух групп.

К этой категории можно было бы отнести и турмалин, так как кольчатые силикаты, вообще говоря, не подчиняются этой закономерности (см., например, берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, бенитоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$).

Слоистые силикаты также могут быть представлены как плотнейшие упаковки, только с большой натяжкой. Например, в мусковите $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{2\infty}(\text{OH})_2$ и других слюдах пакеты могут быть представлены в виде очень сильно искаженной упаковки типа *ABCA*. Ионы калия имеют координационное число 12. Они соединяют два пакета и в упаковку поэтому входить не могут. Приписать им координационное число 6 можно лишь в том случае, если пустые кольца в слое будут иметь не гексагональную форму (рис. 281, *а*), а тригональную (рис. 281, *б*). Вероятно, в действительности реализуется промежуточный случай и такое кольцо принимает дитригональную форму (рис. 281, *в*), но дитригон гораздо ближе к гексагону, чем к тригону.

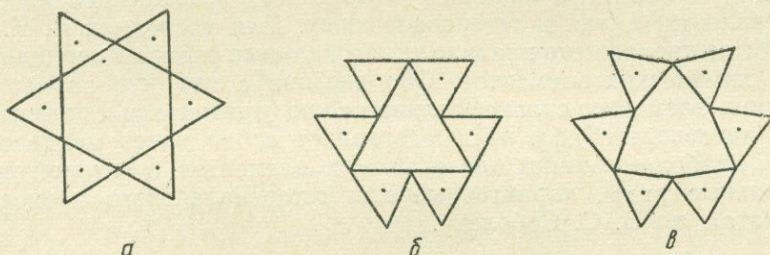


Рис. 281. Три возможные формы шестичленных колец

В других слоистых силикатах нет промежуточных ионов, аналогичных ионам К в слюдах, а сами пакеты, по-видимому, имеют кольца почти строго гексагональной формы. Таковы: тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{2\infty}(\text{OH})_2$, пиррофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{2\infty}(\text{OH})_2$, каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2\infty}(\text{OH})_4$, хлорит $\text{AlMg}_5[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{2\infty}(\text{OH})_8$ и др.

Часто нарушают плотнейшую упаковку крупные катионы Ca^{2+} , Zr^{4+} , K^+ и др. Они не помещаются в октаэдрическую пустоту упаковки из O^{2-} ионов, раздвигают их, образуя координационные многогранники с 8 и большим числом вершин. В эту группу следует отнести циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, гранат $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$ и каркасные силикаты, в частности полевые шпаты, например ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{3\infty}$ и близкий к ним по структуре данбуриит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{3\infty}$ и др.

Строение самих каркасов в каркасных силикатах, как было сказано выше, сходно со строением различных модификаций SiO_2 . Эти же последние, как известно, не подчиняются закону плотнейших упаковок. В некоторых из них (например, в кристобалите) только $1/2$ мест в плотнейшей упаковке занята атомами кислорода. Конечно, и в плотнейшей упаковке можно так занять $1/4$ тетраэдрических пустот, что в заполненных тетраэдрах каждая вершина будет общей для двух соседних заполненных тетраэдров. При этом образуется каркас с плотнейшей упаковкой. Такое расположение, например, характерно для CuS_4 -тетраэдров в структуре халькопирита. Однако такое расположение в SiO_4 -тетраэдрах будет сопряжено с огромным отталкиванием двух атомов Si соседних тетраэдров. Валентный угол кислорода увеличится от 109° до предела — 180° . При этом атомы, занимавшие

первоначально места плотнейшей упаковки, переместятся, объем структуры резко возрастет и плотнейшая упаковка расстроится. Шары в ней будут занимать только половину мест плотнейшей упаковки.

В халькопирите такого процесса «передвижки» анионов не наступает, во-первых, из-за значительно более слабого отталкивания между двумя атомами меди, чем между двумя атомами Si, вследствие меньшего заряда и большего расстояния Cu—S, чем Si—O, и, во-вторых, вследствие того, что в халькопирите каждый атом S имеет тетраэдрическую координацию — $2\text{Cu} + 2\text{Fe}$, а атомы кислорода в SiO_2 — гantтельную — 2Si .

12. Изоморфизм в классе силикатов. В заключение нам хотелось вернуться еще раз к вопросу, затронутому в начале настоящего параграфа, а именно — к освещению причин неудач изучения силикатов чисто химическими методами. Как уже говорилось выше, одной из причин является чрезвычайная сложность состава этого класса веществ, сложность, связанная с наличием в силикатах изоморфных замещений как изовалентных, так и гетеровалентных. Для последних А. Е. Ферсманом было предложено правило «диагональных рядов» в периодической системе химических элементов. Оно связано с тем, что размер ионов у соседних элементов сильнее отличается по горизонтали и по вертикали, чем по диагонали. Табл. 41 представляет собой часть менделеевской таблицы наиболее важных для силикатов элементов, в которой указаны диагональные ряды, характерные для гетеровалентного изоморфизма в силикатах, по В. С. Соболеву.

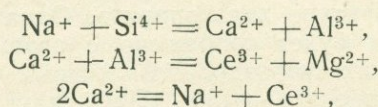
Таблица 41

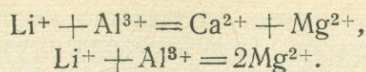
Ряды изоморфного замещения элементов

Li 0,68	Be 0,34	B 0,20		C	N
Na 0,98	Mg 0,74	Al 0,57		Si 0,39	P
K 1,33	Ca 1,04	Sc 0,83		Ti 0,64	V
Rb 1,49	Sr 1,20	Y 0,97		Zr 0,82	Nb 0,66
Cs 1,65	Ba 1,38	La 1,04	P.З. 1,02-0,80	Hf 0,82	Ta 0,66

Для того чтобы произошла замена одного химического элемента на другой с иной валентностью, необходима компенсация заряда.

Ниже собраны важнейшие случаи замещающих друг друга пар химических элементов в силикатах:





Знание изоморфных замещений позволяет правильно составлять структурные формулы силикатов по результатам химического анализа.

Приведем пример расчета анализа силиката и нахождение его правильной структурной химической формулы. Таблица анализа заимствована у В. С. Соболева с небольшими изменениями.

В первых двух графах табл. 42 приведены результаты химического анализа.

Таблица 42

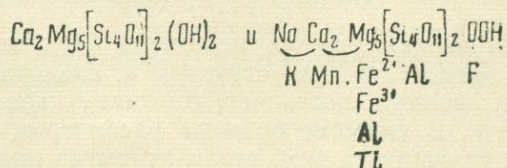
Данные анализа роговой обманки

Состав	Весовые %	Относительные молярные количества *	Атомное количество кислорода	Число атомов кислорода, рассчитанное на 24 **	Атомное количество катионов	Число атомов катионов
SiO ₂	40,26	670	1340	11,9	670	5,95
TiO ₂	3,77	47	94	0,8	47	0,4
Al ₂ O ₃	13,23	129	387	3,44	258	2,30
Fe ₂ O ₃	7,19	45	135	1,2	90	0,8
FeO	6,48	90	90	0,77	90	0,77
MnO	0,18	3	3	0,03	3	0,03
MgO	13,18	327	327	2,9	327	2,9
CaO	12,20	218	218	1,95	218	1,95
Na ₂ O	1,73	28	28	0,25	56	0,5
K ₂ O	0,56	6	6	0,05	12	0,1
F	0,09	4	4	0,05		
H ₂ O +	1,25	70	70	0,65	140	1,3
Поправка на F ₂ = 0	100,12 — 0,04 100,08		2702 — 2 2700	24,025 — 0,025 24,000		

* Множитель $\frac{1000}{M}$.

** Общий делитель 2702 : 24 = 112,6.

Написание правильной структурной формулы прежде всего возможно потому, что по кристаллографическим данным известно, что анализировалась роговая обманка. Атомная структура ее показывает, что анионная часть состоит из кремнекислородного мотива $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{\infty}$ и изолированных гидроксильных ионов и ионов кислорода. Катионы делятся на две группы в отношении 2:5 или на три (в случае базальтической роговой обманки) в отношении 1:2:5. Идеальные формулы для этих случаев соответственно будут



В третьей графе вычислены относительные молярные количества окислов. В качестве множителя взято отношение $\frac{1000}{M}$. В четвертой —

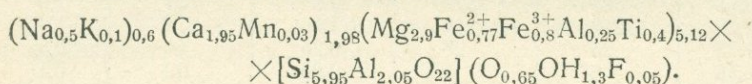
найден относительное атомное количество кислорода. При суммировании первого и третьего столбцов необходимо взять поправку на фтор, который, как известно, в силикатах замещает гидроксил. Для внесения поправки 2 атома F «заменяем» в анализе на атом O.

Дальнейший расчет был бы невозможен, если бы не было известно, что анализируется роговая обманка и что в ее структуре имеется 24 атома O. Поскольку структура роговой обманки подчиняется правилам плотнейшей упаковки, то мы вправе считать, что налицо все 24 атома кислорода и что в анионной части этого силиката нет дефектов.

Для нахождения числа атомов кислорода (графа 5) находим общий делитель $2702 : 24 = 112,6$.

Из данных для атомного количества катионов находим соответственное число атомов катионов (графа 7). По этим числам можно составить структурную формулу анализируемого силиката с учетом возможных изоморфных замещений. При этом прежде всего должны учитываться возможности небольшого изоморфного замещения магнием кальция и кальцием — натрия, что показано в последней формуле изогнутыми стрелками. Ниже этой формулы указаны наиболее вероятные изоморфные замещения тех элементов, которые обнаружены в результате анализа.

По этим данным и данным таблицы можно составить правильную химическую формулу проанализированного силиката:



Весь Si включается в кремнекислородный мотив. Недостающее количество дополняется Al, избыток которого, очевидно, изоморфно замещает Mg.

Из приведенной формулы видно, что восьмое катионное место в структуре базальтической роговой обманки заполняется не всё (на 0,6). Соответственно, «свободного» кислорода тоже меньше единицы, а гидроксила — больше единицы.

Небольшой избыток катионов, замещающих Mg (0,12), может быть обусловлен тем, что часть атомов Mg, как известно, может замещать Ca, а последний может занимать и восьмое катионное место в структуре, т. е. изоморфно замещать Na. Этот небольшой избыток может и просто объясняться ошибками анализа, так как в качестве примера взят конкретный реальный анализ минерала. Как видим из разобранного примера, по данным только химического анализа, без серьезного кристаллохимического анализа невозможно нахождение правильной структурной формулы сложных веществ.

§ 7. Зависимость физических свойств силикатов от их структуры

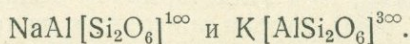
Сходство химических формул не всегда обуславливает сходство свойств. Только знание атомных структур и, следовательно, правильных структурных формул позволяет понимать сходство и различие физических свойств. В качестве примера рассмотрим 2 пары веществ, отличающиеся друг от друга тем, что в одном из них натрий заменен на калий (табл. 43). В первой паре физические свойства почти одинаковы, во второй резко отличаются. Это объясняется тем, что первая пара имеет сходные структуры каркасного типа, вторая же пара харак-

Зависимость свойств силикатов от структуры

Формула силиката	Физические константы		Сингония
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Альбит	$N_g = 1,536$ $N_m = 1,529$ $N_p = 1,525$ $N_g - N_p = 0,011$	Тв. 6—6,5 Сп. (001) и (010) совершенная $\rho = 2,61$ t° пл. 1100—1250	триклинная
KAlSi_3O_8 Микроклин	$N_g = 1,526$ $N_m = 1,524$ $N_p = 1,519$ $N_g - N_p = 0,007$	Тв. 6—6,5 Сп. (001) и (010) совершенная $\rho = 2,57$ t° пл. 1170	триклинная
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ Жадит	$N_g = 1,667$ $N_m = 1,659$ $N_p = 1,654$ $N_g - N_p = 0,013$	Тв. 6,5—7 Сп. (110) сред. $\rho = 3,3—3,4$	моноклинная
KAlSi_2O_6 Лейцит	$N_g = 1,509$ $N_m =$ $N_p = 1,508^*$ $N_g - N_p = 0,001$	Тв. 5—6 Сп. нет $\rho = 2,45—2,50$	кубическая

* В кристаллах лейцита наблюдается аномальное двупреломление.

теризуется резко различными структурными типами. Правильно написанные их структурные формулы будут соответственно



Кристаллохимия силикатов может служить примером современного этапа развития химии одного из важнейших классов химических соединений.

Сейчас мы являемся свидетелями того, как в результате новых экспериментальных определений структур борводородов в корне ломаются те химические схемы их строения, которые предлагались для них на основании результатов чисто химических исследований. Вместе с определением структур кристаллохимия борводородов заставляет по-новому рассматривать такие старые проблемы химии, как например, проблему валентности. Нет сомнения в том, что кристаллохимические методы и для других классов соединений окажутся столь же плодотворными, как и для классов силикатов, борводородов и т. п. Современный этап развития химии во многом обязан кристаллохимии, и нет сомнения в том, что кристаллохимические представления в ближайшие годы еще глубже будут внедряться в химию.

Глава XIX

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ

§ 1. Ковалентные и вандерваальсовы «радиусы» неметаллических элементов

Структуры простых веществ неметаллических элементов и их соединений обычно являются гетеродесмическими. Характеризовать межатомные расстояния в таких структурах приходится по крайней мере двумя величинами — ковалентными и вандерваальсовыми «радиусами». Термин «радиус» в геометрическом смысле не может быть оправдан для ковалентной связи и употребляется лишь по аналогии с металлическими или ионными радиусами. Под этим термином подразумевается та доля в межатомном расстоянии, которая приходится на тот или иной элемент, атомы которого связаны ковалентными связями с другими атомами. Сам же атом в этом случае теряет форму шара.

В табл. 44 собраны величины вандерваальсовых и ковалентных «радиусов» для всех неметаллических элементов. С увеличением кратности связи уменьшается величина «радиуса».

Точность значений порядка 0,02—0,05.

§ 2. Предварительные замечания о молекулярных структурах

Структуры простых веществ элементов-органогенов, т. е. элементов, стоящих в таблице Д. И. Менделеева справа сверху от диагональной границы, являются главным образом молекулярными. Таковы же структуры и у большинства соединений этих элементов друг с другом. Область молекулярных соединений характеризуется тем, что между атомами в молекулах действуют ковалентные связи, а между молекулами — остаточные. Поэтому каждую молекулярную структуру необходимо характеризовать двумя системами величин — внутримолекулярными (ковалентными) расстояниями и межмолекулярными (вандерваальсовыми). Остаточные силы являются силами ненаправленными, и поэтому молекулы стремятся упаковаться в структурах плотнейшим образом. Если молекулы «одноатомны», как у благородных газов, или

* По данным А. И. Китайгородского.

вращаются, как в кристаллической структуре водорода или у высоко-температурной модификации азота, то структуры получаются в виде идеальных плотнейших шаровых упаковок. Если же молекулы малосимметричны, то и структуры обычно имеют низкую симметрию.

Знание формы молекул и межатомных расстояний в них для химии более важно, чем знание упаковок молекул в кристалле. Поэтому при работе с молекулярными соединениями приходится пользоваться данными о строении молекул, полученными не только рентгено-структурным методом, но и другими методами (спектральным, электронографическим и др.), тем более что определение структур молекулярных соединений часто затруднено тем, что при обычных условиях эти соединения газообразны или жидки. Работа же при низких температурах представляет известные экспериментальные трудности. При этом надо помнить, что если молекулы существуют в парах, расплаве или растворах, то это еще не значит, что они обязательно присутствуют и в кристаллах. Так, например, в кристаллах NaCl и NaBr никаких молекул нет. Межатомные расстояния в структурах этих веществ (2,81 и 2,98 соответственно) сильно отличаются от соответствующих межатомных расстояний в молекулах в парах (2,51 и 2,64).

Конфигурация молекул в газообразном и кристаллическом состояниях также может быть весьма различной. Так, например, для серы в парах характерны линейные молекулы S_2 с расстояниями 1,92, тогда как в кристаллах имеются кольчатые молекулы S_8 с расстояниями 2,10. Тригонально-пирамидальная молекула PCl_5 в парах имеет расстояния $P-Cl = 2,10$ и $2,25$. В кристаллах же существуют тетраэдрические катионы $[PCl_4]^+$ и октаэдрические анионы $[PCl_6]^-$.

Даже в тех случаях, когда форма молекулы не меняется с изменением агрегатного состояния вещества, межатомные расстояния, определенные разными методами, получаются несколько отличными. Объясняется это, в частности, также и тем, что определение ведется при разных температурах. Для брома и йода в парах найдены межатомные расстояния 2,28 и 2,66 соответственно. Те же расстояния, определенные в кристаллах, оказались равными 2,27 и 2,70.

§ 3. Формы простейших молекул и комплексных ионов

Двухатомные молекулы разных веществ могут отличаться друг от друга только величиной атомов, т. е. межатомными расстояниями.

Трехатомные же молекулы могут быть или линейными, например CO_2 , или изогнутыми (угловыми), например F_2O , Cl_2O , H_2O , H_2S и др.

Четырехатомные молекулы XY_3 могут быть плоскими, например BF_3 , BCl_3 , или пирамидальными — NH_3 , PH_3 , PCl_3 и др.

Молекулы состава XY_4 обычно тетраэдрические — CH_4 , CCl_4 , $SiCl_4$ и т. д., а молекулы состава XY_6 — октаэдрические, например SF_6 , SeF_6 .

Молекулы XY_5 , как выше было указано, в газообразном состоянии часто имеют форму тригональных дипирамид состава PCl_5 , PF_5 и др. Однако при кристаллизации молекулы распадаются на ионы: PCl_5 — на PCl_4^+ и PCl_6^- , PBr_5 — на PBr_4^+ и Br^- .

Элементы-органогены очень часто дают устойчивые многоатомные ионы такой же формы, как вышеуказанные формы молекул. Так, например, широко распространены линейные ионы — OH^- , CN^- , S^- , N_3^- , SCN^- и т. д.; изогнутые ионы — NH_2^- , NO_2^- и др.; плоские треугольные —

NO_3^- , CO_3^{2-} и др.; пирамидальные — SO_3^{2-} , JO_3^- и др.; тетраэдрические — NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- и др. Эти и подобные им комплексные ионы обычно входят в качестве самостоятельных структурных единиц в структуры тройных и более сложных неорганических соединений. Таковы, в частности, все соли кислородных кислот.

§ 4. Валентные углы

Атомы элементов VI-*b* подгруппы при образовании двух ковалентных связей и атомы элементов V-*b* подгруппы трех ковалентных связей с атомами элементов VII-*b* подгруппы дают валентные углы, приближающиеся к 90° . Однако отталкивание валентно не связанных между собой атомов может существенно изменить это значение. Очевидно, отталкивание будет заметным, если размер атома X_V или X_{VI} будет недостаточен большим для того, чтобы при соблюдении валентного угла 90° воспрепятствовать атомам Y_{VII} касаться друг друга своими вандерваальсовыми сферами. Если такое касание атомов Y происходит, то валентный угол нарушается. Изменение валентного угла в зависимости от величин атомов, входящих в молекулу, показано в табл. 45.

Таблица 45

Изменение валентного угла в зависимости от величины атомов

Вещество	Расстояние $Y-X$	Расстояние $Y-Y$	Величина $2r_y$	Валентный угол в $^\circ$
H_2O	0,97	1,54	2,34	105
H_2S	1,35	1,99	2,34	92
H_2Se	—	—	2,34	90
Cl_2O	1,68	2,83	3,62	115

В тетраэдрических молекулах и ионах, например в CH_4 и NH_4^+ , валентные углы равны $109,5^\circ$.

Интересно отметить, что валентные углы у атомов разных элементов деформируются приблизительно одинаково. Это впервые нами замечено на структуре PtS. Несмотря на резкую разницу в электронном строении обоих элементов и на разницу пространственной конфигурации (тетраэдрической у серы и квадратной у платины) и величин валентных углов, деформация их приблизительно одинакова. Тем более вероятна одинаковая способность к деформации валентных углов у элементов-органоенов. Этим объясняется сохранение угла в 109° между ординарными связями у углерода во всех алифатических соединениях.

Между простой и двойной связями валентный угол равен 120° как в алифатических, так и в ароматических соединениях. Между двумя двойными связями угол равен 180° , т. е. молекула CO_2 линейна. Такой же угол между простой и тройной связями.

С помощью таблиц ковалентных и вандерваальсовых «радиусов» и валентных углов можно достаточно точно строить модели молекул. При этом построении надо только учитывать влияние валентно не связанных между собой атомов.

§ 5. Классификация молекулярных структур

подавляющее большинство молекулярных структур отличается той особенностью, что молекулы в них располагаются по точкам одной правильной системы. Этот экспериментальный факт, нам кажется, можно положить в основу классификации. На первой стадии классификации молекулу следует считать за точку (можно считать для конкретности, что это будут центры тяжести молекул) и исследовать расположение их в пространстве. Так как в некоторых простейших правильных системах точки располагаются по узлам решеток, то мы получаем в этом случае структурные типы, сходные со структурными типами простых веществ. На этой стадии классификации мы, следовательно, еще отказываемся от разграничения типов структур по форме и по симметрии молекул или по числу атомов, входящих в молекулу.

Для структур, у которых доказано вращение молекул в кристаллах или в силу специфических особенностей метода рентгеноструктурного анализа не определены положения легких атомов (главным образом, водорода), первая стадия классификации будет окончательной. Число групп, на которые разобьются все молекулярные структуры, на этой стадии будет сравнительно невелико. Перечислим главнейшие из них:

1. Центры тяжести молекул располагаются по точкам кубической плотнейшей упаковки (β -HCl, H_2S , CH_4 , CO_2 и др.).

2. Молекулы располагаются по узлам кубическойцентрированной упаковки (SiF_4).

3. Молекулы располагаются по местам атомов углерода в структуре алмаза (As_2O_3 , α - H_2O при температуре жидкого воздуха, и др.).

4. Молекулы располагаются по местам атомов Zn и S в структуре вюртцита, гексагонального аналога структуры алмаза (β - H_2O — обыкновенный лед и др.).

5. Молекулы располагаются по местам гексагональной плотнейшей упаковки (H_2 , N_2 , β -CO и др.).

Дальнейшее подразделение можно сделать по симметрии кристаллов. Так, например, тетрагональную структуру HJ ($c/a = 1,08$) можно рассматривать после кубической структуры β -HCl; после тетрагональных структур можно рассматривать ромбические, например α -HCl ($a:b:c = 0,94:1:1,07$), и т. д.

Вторая стадия классификации должна учесть действительный тип решетки Бравэ и федоровскую группу. Так, например, в структуре CO_2 центры тяжести молекул совпадают с узлами кубической гранецентрированной решетки, но действительная решетка Бравэ этой структуры — примитивная, федоровская группа $Ra3$. В структурах α -CO и NH_3 центры тяжести молекул только приблизительно совпадают с узлами гранецентрированной решетки, федоровская группа их $P2_13$. Только после разделения по федоровским группам целесообразно делить структуры по форме и по симметрии молекул и по числу атомов в них. Эти факторы находят свое отражение в структуре, в ее симметрии, в принадлежности структуры к той или иной федоровской пространственной группе.

§ 6. Применение принципов плотнейшей упаковки к молекулярным кристаллам

Поскольку вандерваальсовы силы являются ненаправленными силами, то априори можно ожидать, что молекулы в кристалле будут стремиться окружить себя максимальным числом соседних молекул,

в результате чего упаковка будет, вероятно, стремиться к плотнейшей. Тот факт, что кристаллические структуры благородных газов, т. е. веществ, построенных из «одноатомных молекул», являются плотнейшими упаковками (у гелия гексагональная, у остальных — кубическая), подтверждает высказанное выше предположение.

Первые попытки применения идей плотной упаковки молекул в кристаллах органических соединений принадлежат ученику Е. С. Федорова профессору Б. П. Орелкину. В своей работе, посвященной кристаллической структуре трифенилбензола (1929—1930 гг.), он показал, что молекулы в кристалле упакованы весьма плотно и что нельзя правильно передать строение органического кристалла, если считать каждый атом за сферу. При упаковке молекул выпуклость одной из них обязательно попадает во впадину другой.

Эти идеи в последние годы были широко развиты А. И. Китайгородским. Он показал, что в подавляющем числе органических структур молекулы имеют координационное число 12, а в слое, следовательно, 6 (рис. 282).

Молекула считается входящей в координационную сферу, если она касается с центральной молекулой. Число точек соприкосновений с каждой молекулой не имеет значения. На рис. 282 центральная молекула касается пяти молекул в одной точке, а одной (верхней) — в двух точках.

Определив форму и размер молекул, а также объем элементарной ячейки, без труда можно вычислить процент занимаемого ими пространства в ячейке кристалла. Эта величина колеблется от 60 до 80 %. Если вспомнить, что в плотнейшей шаровой упаковке шарами выполнено 74,05 %, то станет ясным, что принцип плотнейшей упаковки для молекулярных кристаллов, в общем, оправдывается.

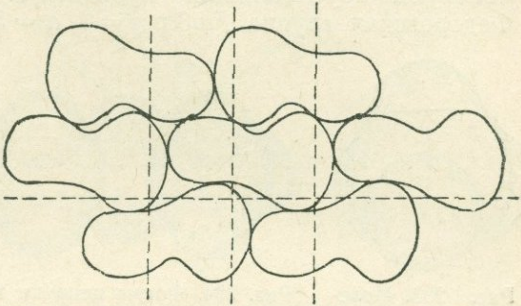


Рис. 282. Способ плотнейшей упаковки молекул в органическом кристалле. Координационное число в слое — 6

Таблица 46
Таблица вероятных федоровских групп симметрии для кристаллов органических соединений

Собственная симметрия молекулы	1, 2, <i>m</i> , <i>mm</i> , 222		$\bar{1}$, 2/ <i>m</i> , <i>mmm</i>		<i>mm</i>				222	
Симметрия молекулы в кристалле	1		$\bar{1}$		2		<i>m</i>		2	
	ф. гр.	<i>n</i>	ф. гр.	<i>n</i>	ф. гр.	<i>n</i>	ф. гр.	<i>n</i>	ф. гр.	<i>n</i>
Федоровская группа и кратность <i>n</i> -положения, занимаемого молекулой	$\bar{P}1$	2,4	$\bar{P}1$	1,2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	4	<i>Pmc</i>	4	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	4
	<i>P</i> 2 ₁	2,4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2,4	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	2,4	<i>Cmc</i>	4	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	2,4
	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	4	<i>Pbnc</i>	4	<i>Pnma</i>	4	<i>Pbca</i>	4
	<i>Pca</i>	4	<i>Pbca</i>	4						
	<i>Pna</i>	4								
	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4								

Исходя из принципов плотнейшей упаковки для фигур произвольной формы и учтя собственную симметрию этих фигур, А. И. Китайгородский нашел наиболее вероятные федоровские группы для кристаллов органических соединений (табл. 46).

Подсчет показывает, что таких федоровских групп 12.

§ 7. Строение углеводородов

В качестве примера простейшего углеводорода рассмотрим структуру метана. На рис. 283 показана молекула CH_4 . Высокая симметрия молекулы обуславливает кубическую симметрию структуры метана. Федоровская группа $Fm\bar{3}m, n = 4, a = 5,89$ (-180°C). Центры молекул

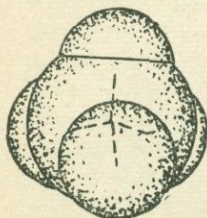


Рис. 283. Молекула CH_4

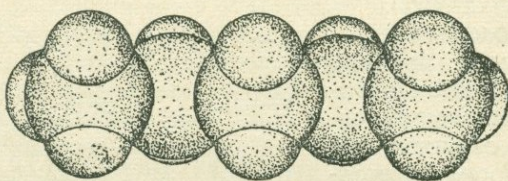


Рис. 284. Форма цепочки из атомов C в алифатических соединениях

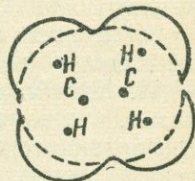


Рис. 285. Проекция цепочки алифатического соединения вдоль ее оси

расположены по узлам гранецентрированной решетки. Расстояние C—H не определялось. По-видимому, в кристаллах молекулы вращаются.

Во всех алифатических соединениях, например в парафинах, атомы углерода располагаются по зигзагообразной цепочке с расстоянием

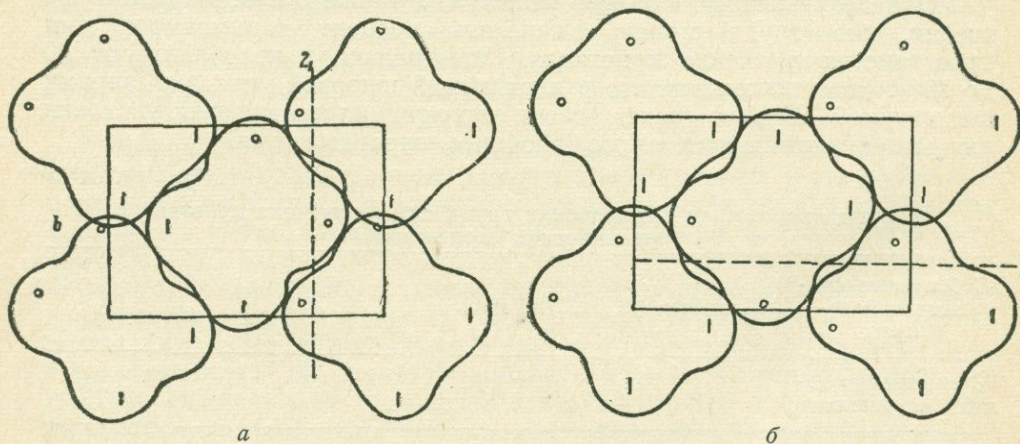


Рис. 286. Упаковка алифатических цепочек в проекции вдоль оси цепочки:

a — винтовая ось направлена вдоль короткого периода ячейки; $б$ — винтовая ось направлена вдоль длинного периода ячейки

C—C , приблизительно равным $1,54$, и с углом C—C—C , близким к тетраэдрическому углу $109\frac{1}{2}^\circ$. Форма цепочки показана на рис. 284, а проекция ее вдоль оси — на рис. 285. Упаковываются алифатические цепи в проекции вдоль оси цепи двумя способами (рис. 286).

Детально был исследован парафин $C_{29}H_{60}$. Ромбическая ячейка его имеет размеры: $a=7,45$; $b=4,95$ и $c=77,2$. Федоровская группа $R\bar{3}m$.

В 1951 г. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер электронографическим методом определили структуру парафина: $a=7,41$, $b=4,96$ и подпериод $c'=2,54$. Расстояние $C-C$ в молекуле оказалось равным 1,52, $C-H=1,17$, углы $C-C-H=110^\circ$ и $H-C-H=105^\circ$. Расстояние $C-C$ между молекулами 4,18 и 4,20. Кратчайшее расстояние $H-H=2,49$.

Молекулы алифатических соединений совер-

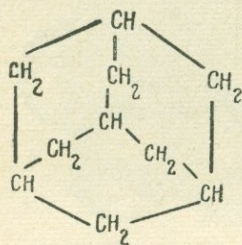


Рис. 287. Структурная формула адамантана в проекции

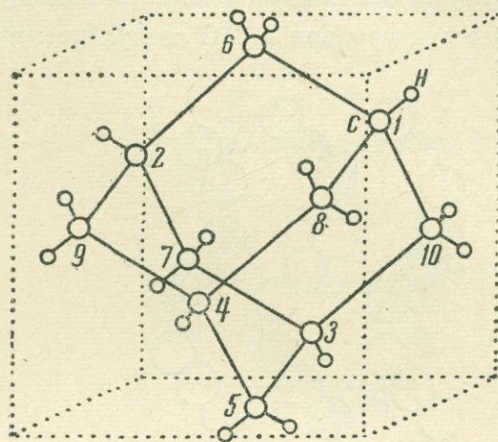


Рис. 288. Молекула адамантана

шают тепловые колебания вокруг оси c . Вблизи температур плавления может осуществиться вращение молекул. Тогда симметрия кристаллов вместо ромбической становится гексагональной.

Из алициклических соединений остановимся на структуре адамантана $C_{10}H_{16}$, структурная формула которого не могла быть установлена химическими методами. Высокая симметрия кристаллов, как выяснилось, являющаяся следствием высокой симметрии молекул, позволила определить структуру на сравнительно ранней стадии рентгеноструктурного анализа. Кубическая ячейка имеет $a=9,426$, $n=4$ и федоровскую группу $F\bar{4}3m$.

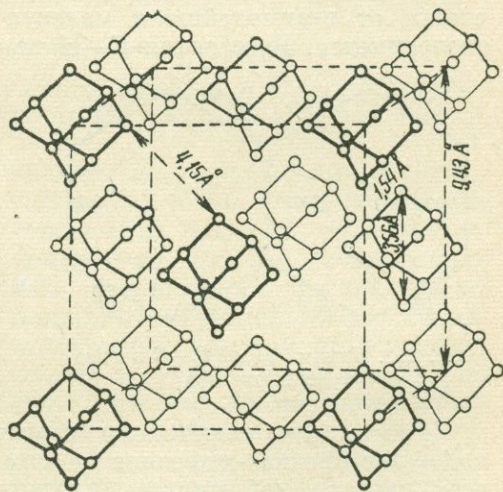


Рис. 289. Структура адамантана (без атомов водорода)

На рис. 287 и 288 показана молекула адамантана в плоскости и в пространстве, а на рис. 289 — его кристаллическая структура без атомов водорода.

Расстояния $C-C=1,54$. Определение структуры позволило дать адамантану рациональное название — трициклодекан.

Структуры ароматических соединений изучены лучше, чем других классов органических соединений, а структура самого бензола определена

только в 1954 г. Коксом и Смесом. Правда, из прежних работ были известны параметры ячейки, федоровская группа и та особенность этой структуры, что молекулы находятся в центрах симметрии. Последнее обстоятельство являлось доказательством равноценности связей между всеми атомами углерода. На рис. 290 показана проекция структуры бензола, на рис. 291 — молекула. Геометрические константы этой структуры при -3°C следующие: $a = 7,460$, $b = 9,666$, $c = 7,034 \text{ \AA}$,

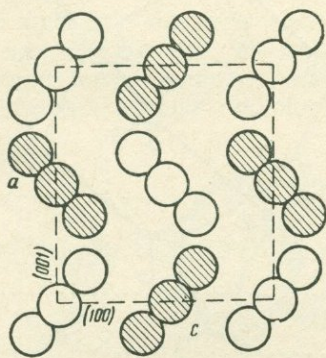


Рис. 290. Проекция структуры бензола

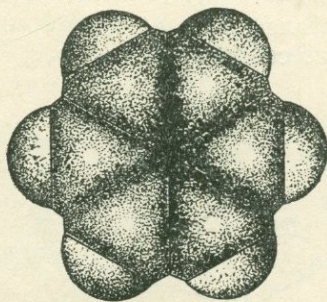


Рис. 291. Молекула бензола

федоровская группа $Pbca$. Расстояния $C_1-C_2 = 1,377$; $C_2-C_3 = 1,382$; $C_3-C_4 = 1,374$; среднее $1,378$. Углы $C_6C_1C_2 = 119^\circ 28'$; $C_1C_2C_3 = 120^\circ 49'$; $C_2C_3C_4 = 119^\circ 42'$. Все атомы углерода лежат в одной плоскости. Неполное совпадение расстояний и углов может объясняться эффектом, зависящим от взаимодействия молекул в кристалле, а также ошибками эксперимента. Расстояния $C-H$ не определялись.

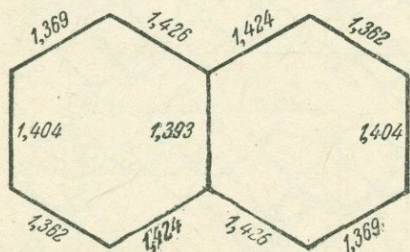


Рис. 292. Длины связей $C-C$ в молекуле нафталина

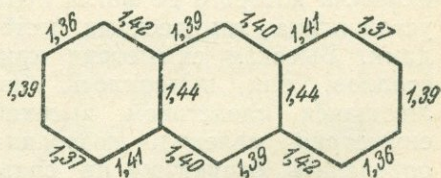


Рис. 293. Длины связей $C-C$ в молекуле антрацена

Ранее были определены структуры дифенила, дифенил-бензола, $n, n' = \text{бис-}(\text{фенил})\text{-дифенила}$ и симметричного трифенил-бензола. Во всех случаях наблюдалась плоская форма молекул с расстояниями $C-C$ в кольце $1,39-1,42$ и между кольцами $1,47-1,48$.

Если сопоставить расстояния между двумя углеродными атомами, соединяющими бензольные кольца в молекулах дибензила, стильбена и толана, то получим соответствующие значения: $C-C$ $1,58$, $C=C$ $1,33$ и $C\equiv C$ $1,19$.

Структуры нафталина и антрацена были до конца определены Робертсоном. Длины связей $C-C$ в этих молекулах показаны на рис. 292 и 293.

Исключением является только молекула ди-*n*-ксилилена, структурная формула которой определена по результатам рентгеноструктурного анализа.

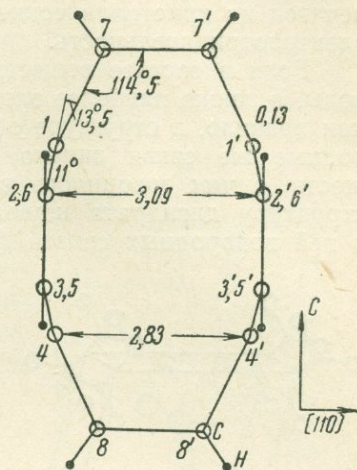


Рис. 294. Иллюстрация к деформации бензольного ядра. Молекула ди-*n*-ксилилена

Боковая проекция молекулы показана на рис. 294. Стремление атомов углерода 1—7—7' и 4—8—8', связанных одинарными связями, расположиться под тетраэдрическим углом в $\sim 109^\circ$, деформирует бензольное кольцо так, что атомы углерода 1, 4 оказываются смещенными из плоскости бензольного кольца.

§ 8. Строение более сложных органических соединений

Органические соединения, содержащие кроме С и Н галогены, кислород, азот и другие элементы-органогены, построены в основном так же, как и углеводороды.

Так, например, алифатические кислоты как жирные, так и аминокислоты, спирты, кетоны и другие вещества, имеющие длинные цепи, построены из молекул зигзагообразной формы. Эти молекулы упаковываются в кристаллах так, что их длинные оси располагаются параллельно друг другу. В этом отношении их структуры будут похожи на структуры парафинов, рассмотренных в предыдущем параграфе. Размер атомов, замещающих водород в углеводородах, играет существенную роль при упаковке молекул более сложных по составу веществ. Это особенно существенно для Cl-, Br-, J-производных, так как размеры атомов этих элементов значи-

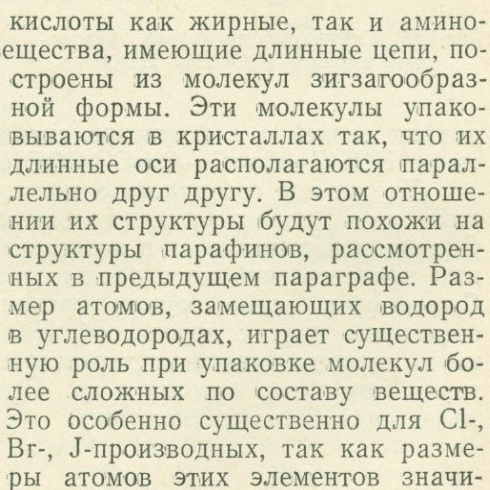


Рис. 295. Деформация атомом хлора одного из водородов в структуре 1,5-дихлорнафталина

тельно больше, чем у других элементов-органогенов. См., например, формы молекул нафталина и 1,5-дихлорнафталина, структура которого была определена А. И. Китайгородским и С. С. Кабалкиной. Если по-

строить проекцию этой молекулы (рис. 295), то видно, что атом Cl, не помещаясь между атомами водорода, сильно деформирует один из них. В результате форма молекулы дихлорнафталина отличается от формы молекулы нафталина. Вторым фактором, накладывающим особый отпечаток на кристаллические структуры органических веществ, является электроотрицательность.

Если в составе вещества имеются ионы гидроксила или молекулы воды, а также наиболее электроотрицательные элементы — F, O и N, то, как правило, в структуре образуется система водородных связей. Водородные же связи сильно изменяют физико-химические свойства веществ, о чем говорилось в III части книги. В качестве примера см. структуру дигидрата щавелевой кислоты (рис. 296) и распределение в ней водородных связей (рис. 297). Аналогично распределение водо-

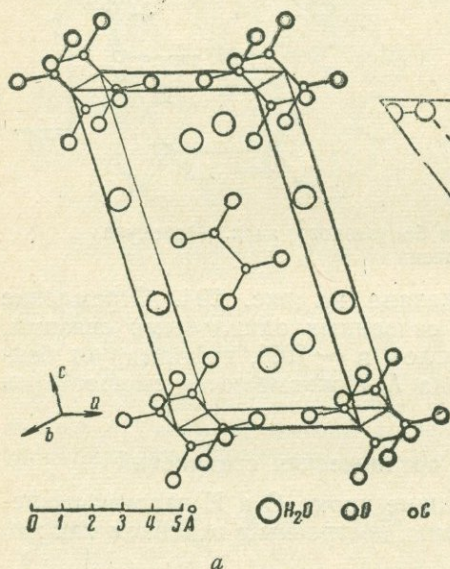


Рис. 296. Структура дигидрата щавелевой кислоты $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

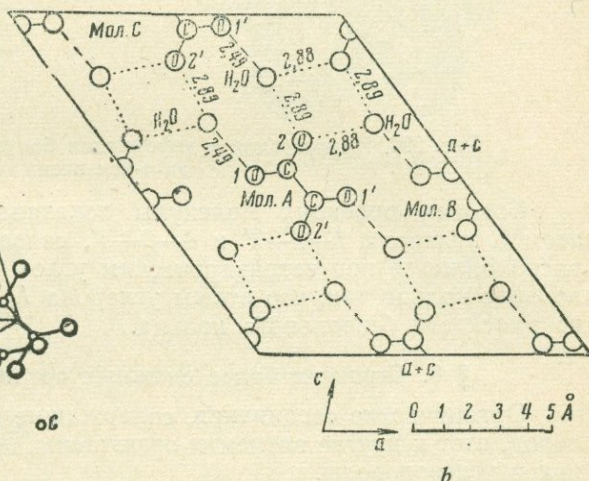
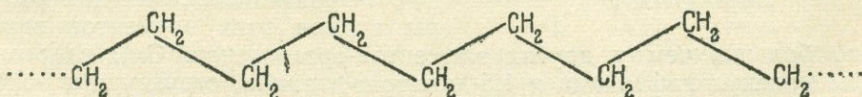


Рис. 297. Распределение водородных связей в структуре щавелевой кислоты

родных связей и в структуре дигидрата диацетилендикарбоновой кислоты $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 298).

До сих пор говорилось о молекулярных структурах, которыми действительно характеризуется большинство органических соединений. Однако, как выяснилось в последнее время, универсальность молекулярных представлений не оправдывается даже для этой области химии. Существуют целые группы органических веществ, у которых атомы, соединяясь друг с другом, образуют бесконечные цепи. По-видимому, такое строение является характерным для всех волокнистых веществ, таких, как шелк, каротин и др. Прообразом всех структур такого рода является полиэтилен (политен):



структура которого аналогична парафинам, в которой бесконечные цепи (CH_2) вытянуты вдоль оси c . Полиген кристаллизуется в ромбической сингонии ($a = 7,40$, $b = 4,93$ и $c = 2,534$). Федоровская группа $Pnat$, $n = 4$ (CH_2) .

Существуют структуры органических соединений с бесконечными слоями и с бесконечными трехмерными каркасами, в которых атомы связаны ковалентными силами. Такие структуры в этом смысле аналогичны структурам силикатов, о которых говорилось в предыдущей главе. Не подлежит сомнению, что органических соединений немоллекулярного строения очень много. Широкое исследование их, по-видимому, задерживалось из-за сложности объектов и необходимости применения иных методов, кроме тех, которые обычно использует препаративная органическая химия.

§ 9. Ионные структуры соединений элементов-органогенов

Выше мы говорили о том, что в случае образования элементами-органогенами комплексных ионов их тройные соединения становятся весьма сходными с бинарными солями. Так, например, NH_4Cl по своим свойствам весьма сходен с KCl , а выше 184°C принадлежит к тому же структурному типу.

Такие комплексные ионы характерны и для других элементов-органогенов. Выше мы говорили о структурах PCl_5 и PBr_5 , которые также являются ионными: $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ и $[\text{PBr}_4]^+[\text{PBr}_6]^-$. Кристаллическая структура N_2O_5 построена из линейного катиона NO_2^+ и треугольного аниона NO_3^- . $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ имеет структуру типа NaCl : $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+[\text{ClO}_4]^-$.

Многие органические соединения, которым обычно приписывается молекулярное строение, в действительности построены из ионов. Так, например, структурная формула гидрохлорида анилина обычно изображается так: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Такое изображение заставляет предполагать, что в структуре этого вещества существуют молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и HCl . Однако это не так. Структура построена из катионов $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+$ и анионов Cl^- . Аналогичное строение имеют и все Na- или K-соли органических кислот. Так, например, N-капринат калия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{K}$ в действительности построен из анионов

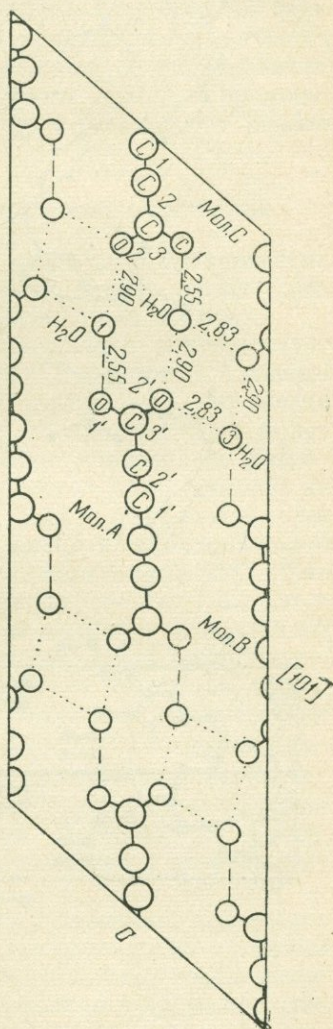


Рис. 298. Распределение водородных связей в структуре дигидрата диацетилендикарбоновой кислоты $(\text{C}_2\text{COON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

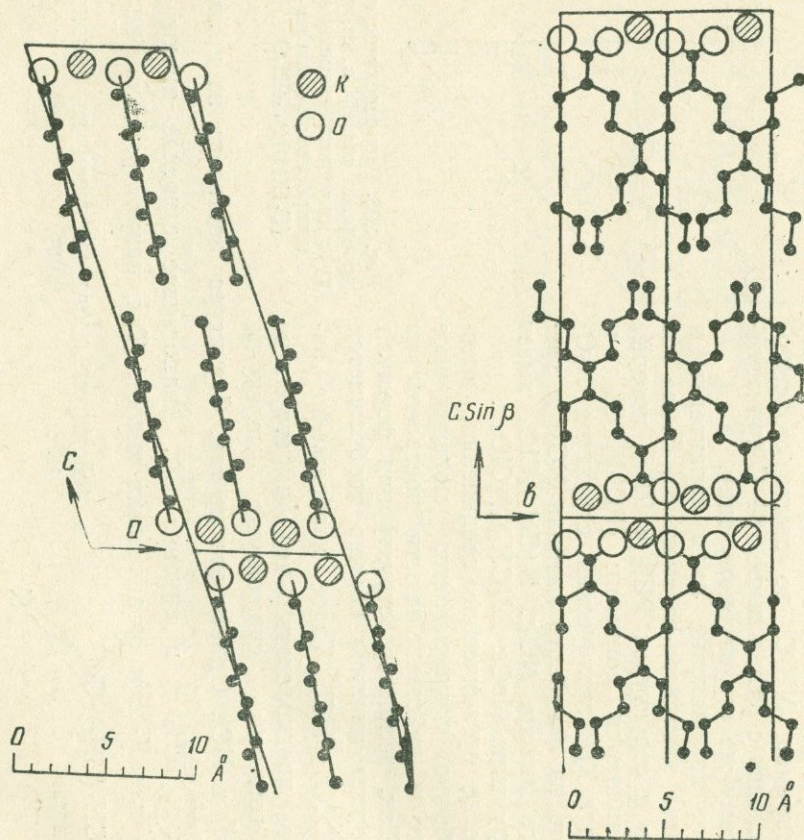


Рис. 299. Структура Н-каприната калия построена из анионов $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2)^-$ и катионов K^+

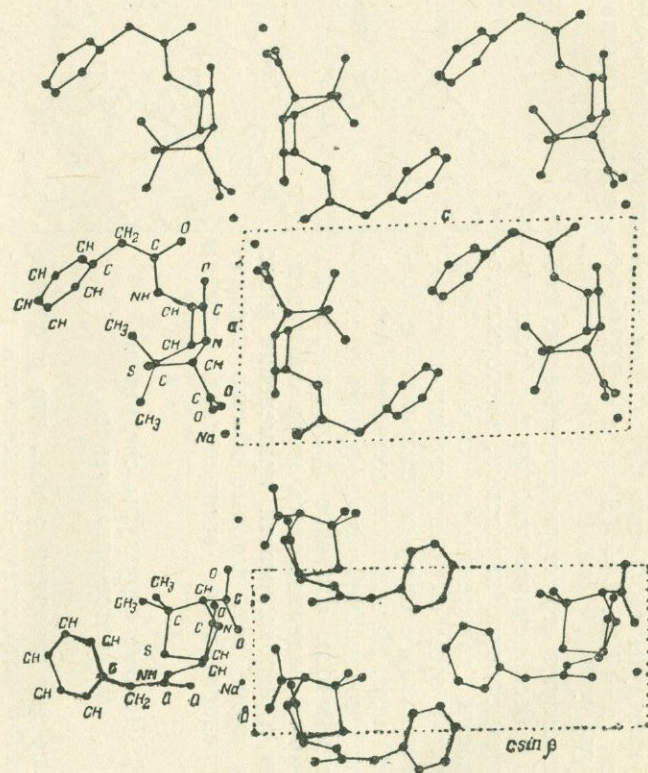


Рис. 300. Проекция структуры пенициллина

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2]^-$ и катионов K^+ (рис. 299). Ион K^+ окружен шестью атомами кислорода. Расстояния $\text{C}-\text{O}$ в карбоксильной группе одинаковы и, следовательно, связи полуторные.

Тот же случай встречается в структуре бензилпенициллина калия, из которой было определено строение пенициллина. Структурная формула пенициллина, как известно, не могла быть однозначно установлена чисто химическими методами, несмотря на то, что над ее определением работали очень крупные химики, затратившие много усилий и времени. На рис. 300 показаны две проекции аниона пенициллина по работе Д. Хочкин с сотруниками.

§ 10. Зависимость характера связи от межатомных расстояний

Помимо решения вопроса о структурных формулах органических соединений прямым методом, рентгеноструктурный анализ может дать сведения о природе химической связи и взаимном влиянии атомов.

Известно, что каждому типу связи приблизительно соответствует определенное межатомное расстояние. Так, если измерять в большом числе структур алифатических соединений расстояние $\text{C}-\text{C}$, то всегда будем получать величину, близкую к 1,54. Если же простая связь будет находиться между кратными, то величина ее может значительно уменьшиться. В ароматических соединениях длина простой связи обычно не превышает величины 1,45—1,46. Чрезвычайно резкое укорочение простой связи наблюдалось в структуре дигидрата диацетилендикарбоновой кислоты, где расстояние между углеродными атомами типа $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ равно 1,33. Оно даже меньше обычного расстояния $\text{C}=\text{C} \approx 1,35$. Этот пример показывает, что длина связи не всегда является однозначной характеристикой ее кратности. Конечно, и свойства связи существенно изменяются, если сохраняется кратность ее, но резко изменится длина. В некоторых случаях равным по длине связям следует приписывать разную кратность, например межатомному расстоянию $\sim 1,4 \text{ \AA}$ может отвечать как двойная, так и простая связи, а в отдельных случаях даже мыслимо, что меньшей по длине связи будет соответствовать меньшая кратность. Это, конечно, исключительные случаи. В общем же случае, при прочих равных условиях, более коротким межатомным расстоянием отвечает большая кратность связи.

Для согласования всего имеющегося экспериментального материала по межатомным расстояниям молекул органических соединений с теорией строения Бутлерова необходимо сделать одно неоднократно высказывавшееся и ранее допущение о возможности существования в ароматических соединениях не только одно- и двукратных связей, но и промежуточных — полуторных, обозначенных в нижеследующих схемах знаком $\sim$. Не будем говорить о характере этой связи, а постараемся показать взаимное влияние атомов и возможность изображения любой молекулы одной единственной структурной формулой. Последнее, конечно, возможно только в том случае, если имеются экспериментальные данные по межатомным расстояниям, определенные с достаточной точностью. Для изображения структурных формул ароматических соединений достаточно использовать три типа связи: простые, двойные и полуторные. При прочих равных условиях атомы, связанные этой последней связью, очевидно, располагаются на расстояниях, промежуточных между расстояниями, получающимися при простой и двойной связях.

Гипотеза Кекуле предопределяла существование в ароматических соединениях углеродных атомов только одного типа $>\text{C}=\text{C}$. Назовем

его типом А. Высказанная выше гипотеза предусматривает наряду с существованием атомов типа А существование второго типа атомов $\angle C -$. Назовем его типом В. При проверке опытного материала будем базироваться на идее сохранения определенной симметрии молекул.

Изучение симметрии сложных ионов и молекул комплексных соединений позволило сделать вывод, что при вхождении в кристалл многоатомные структурные единицы теряют свою симметрию в определенной последовательности: легче всего теряются оси высоких порядков, затем плоскости и в последнюю очередь — центр симметрии. Если он есть в комплексном ионе или молекуле, то он обычно сохраняется и при вхождении иона в кристалл. Тем более это правило должно сохранить свое значение для органических соединений, так как межмолекулярные

силы (из-за которых главным образом и происходит потеря симметрии молекулами при вхождении их в кристаллы) в органических соединениях значительно слабее, чем в неорганических.

Рассмотрим с позиций всего вышесказанного структуру молекулы нафталина. Долгое время химиками-органиками предлагались для нее две «равноценные» структурные формулы I и II с разной локализацией двойных связей (рис. 301). В последние годы, правда, стали

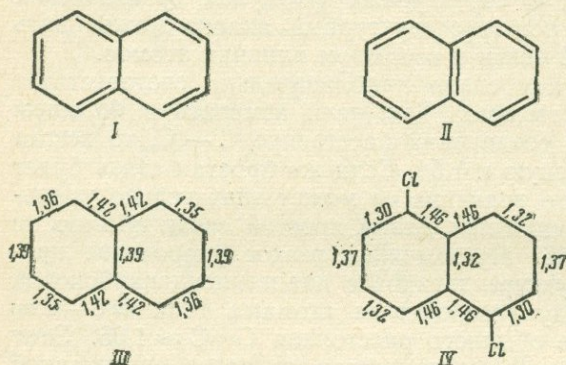


Рис. 301. Структурные формулы и межатомные расстояния в нафтале и 1,5-дихлорнафтале

приводить для нафталина симметричную структурную формулу на основании косвенных соображений. Однако межатомные расстояния и наличие центра симметрии в молекуле нафталина III непосредственно дают ответ на этот вопрос — преимущество структурной формулы II перед I. Разница в расстояниях между атомами углерода, связанными одинаковыми связями $\dots C=C\dots = 1,37 \text{ \AA} \pm 0,02$ и $\dots C-C\dots = 1,41 \text{ \AA} \pm 0,02$, лежит почти в пределах ошибок опыта. Центральная двойная связь несколько длиннее среднего значения для двойной связи, краевые ординарные — несколько короче обычного. Этим определяется равенство их длины.

Структура молекулы 1,5-дихлорнафталина (Китайгородский и Кабалкина) лучше, чем структура молекулы нафталина, подтверждает ту же локализацию двойных связей.

Непреодолимые трудности встречаются при попытках распределить двойные связи в молекуле антрацена, если пользоваться формулой Кекуле для строения бензольного ядра. Ни один из вариантов I и II (рис. 302) не может быть согласован с существованием у молекулы антрацена центра симметрии (III), на который определенно указывают рентгеноструктурные исследования Синклера, Робертсона и Маттисона. Однако те же данные хорошо согласуются со структурной формулой IV, построенной из атомов углерода типа В. Расстояния между атомами, связанными полуторной связью, равны $1,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Замещение двух атомов водорода на атомы хлора в положениях 1, 5 сохраняет центр

симметрии в молекуле V, но приводит к перегруппировке связей (VI). Увеличение двух расстояний C—C (V) до 1,45 Å в центральном шестиугольнике связано с отталкиванием атомов водорода от атомов хлора.

Иная перегруппировка связей в молекуле антрацена наблюдается при замещении двух положений — 9 и 10 — кислородом. Межатомные расстояния в молекуле антрахинона, по данным Сена, показаны на фиг. VII. Распределение связей показано на фиг. VIII. Здесь атомы кислорода связаны двойными связями. Расстояние ...C=O... равно 1,15 Å. В карбоксильных же группах связи кислорода с углеродом одинаковы

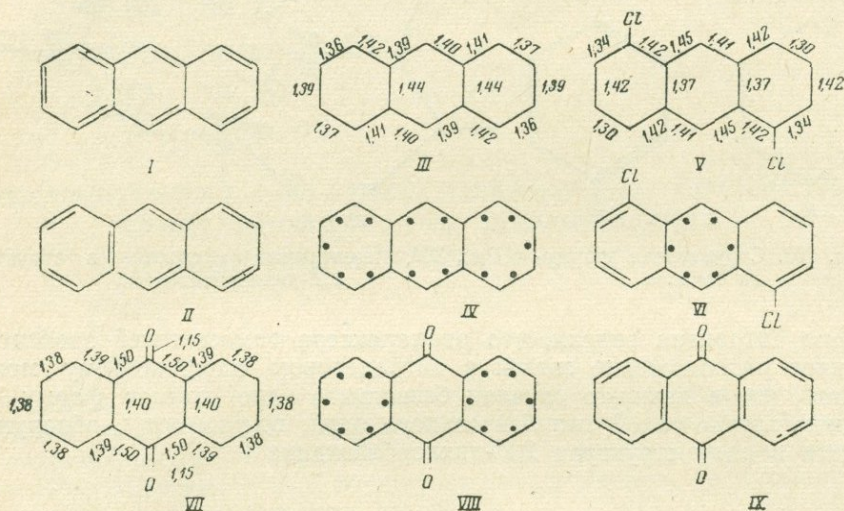


Рис. 302. Структурные формулы и межатомные расстояния в антраcene и его производных

и, очевидно, они полуторные, что и следовало бы показать на структур-

ной формуле соответствующим знаком $R-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$. Расстояние C—O

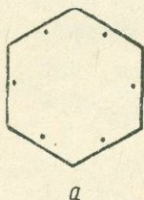
равно 1,25 Å. При простой связи расстояние C—O возрастает до 1,4 Å и выше.

Возвращаясь к структурам антрацена и его производным, можно отметить, что в зависимости от типа и положения заместителя число углеродных атомов типа A и B может существенно меняться. Так, в антраcene все атомы углерода типа B (фиг. IV). В 1,5-дихлорантраcene 8 атомов углерода типа A и 6 атомов типа B. В антрахиноне 12 атомов углерода типа B и только 2 — типа A. Для этой молекулы можно было бы предложить распределение связей по Кекуле (фиг. IX), согласовав его даже с псевдосимметрией молекулы. Однако такое распределение связей будет находиться в резком противоречии с межатомными расстояниями.

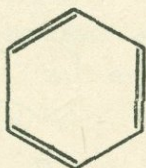
Из всего сказанного следует, что локализация двойных связей в бензольных кольцах ароматических соединений не является строго постоянной. Под влиянием различных заместителей валентные электроны могут перегруппировываться, что приводит к иной локализации π-связей или

к полной их делокализации по отдельным бензольным кольцам (VI, VIII) или по всей молекуле (IV).

Из всего сказанного в этом параграфе и в § 7 следует, что формула самого бензола должна быть написана так, как это показано на рис. 303, а. Весьма многочисленные химические данные, а также и кристаллохимические, подтверждают равноценность всех связей в молекуле бензола. Из этого, однако, не следует, что обязательно у всех без исключения производных бензола также будут равноценны все связи. На



а



б

Рис. 303. Структурная формула бензола

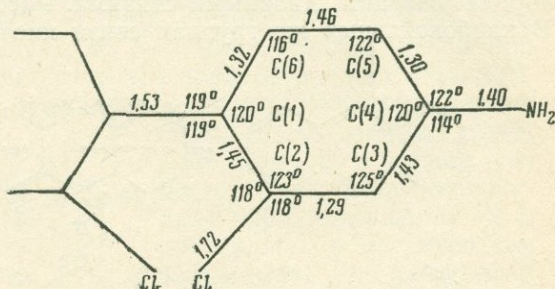
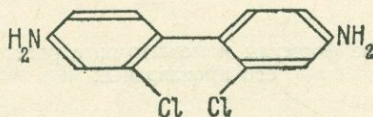


Рис. 304. Межатомные расстояния в структуре 2,2'-дихлорбензидина

примере антрацена видели, что от характера заместителей зависит то или иное расположение связей в антраценовом ядре, поэтому можно ожидать, что в каких-то случаях бензольное ядро примет форму (б). В одном случае такой тип бензольного ядра, по-видимому, обнаружен. Имеется в виду структура 2,2'-дихлорбензидина



(Д. Л. Смейр, 1948 г.). Межатомные расстояния показаны на рис. 304. Разница в расстояниях С=С (1,29; 1,30 и 1,32) и С—С (1,43, 1,45 и 1,46) значительно превосходит ошибку измерения (0,03).

Глава XX

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ, КОМПЛЕКСНЫХ, МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ И КЛАТРАТНЫХ

§ 1. Строение кристаллогидратов

Выше, в гл. XII, уже говорилось, что в молекуле воды заряды расположены по тетраэдру. Две вершины несут положительный заряд, две — отрицательный. На рис. 305 показано строение воды по Берналу и Фаулеру, выведенное ими из данных спектроскопии, наблюдений дипольного момента и изучения других физических свойств. Протоны глубоко внедрились в кислородный ион, ядро которого вследствие этого сместилось из центра O в $\bar{O}$. Все расстояния указаны на рисунке.

Тетраэдрическое распределение зарядов молекулы воды обычно сохраняют и в кристаллогидратах. В этом случае две вершины «тетраэдра» каждой молекулы воды обращены к положительно заряженным структурным единицам, две другие — к отрицательно заряженным. При этом часто наблюдаются контакты двух молекул воды друг с другом. В этом случае, как и в структуре льда, положительный участок одной молекулы обязательно контактирует с отрицательным участком другой. Если катион, вокруг которого расположены молекулы воды, является многовалентным, то в таких случаях часто оба отрицательных заряда молекулы воды (две вершины «тетраэдра») объединяются в одну и распределение зарядов вместо тетраэдрического становится треугольным. Две вершины «треугольника» несут положительные заряды (протоны), третья — компенсирующий их отрицательный заряд.

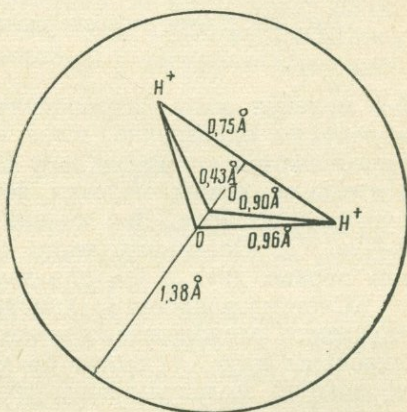


Рис. 305. -Строение воды (по Берналу и Фаулеру)

Каждый кристаллогидрат можно выразить схемой, показывающей распределение зарядов на структурных единицах. Так, на рис. 306 показана такая схема для $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по Биверсу и Шварцу (1935 г.). Каждый атом Ni окружают 6 молекул воды, причем 4 имеют треугольную координацию (тип А), а 2 — тетраэдрическую (тип В). Если заряд атома Ni, равный двум, поделить между шестью молекулами воды так, что «треугольные» получают в два раза больше, чем «тетраэдрические», то 4 молекулы воды получают по 2 части и 2 — по одной. Иначе, для определения части заряда, приходящегося на 1 долю связи, надо поделить заряд атома Ni на 10 частей.

Соответственно положительные участки молекул воды получают усилия связи, равные $\frac{1}{5}$ и $\frac{2}{5}$ заряда. На схеме направления стрелок показаны от положительного заряда к отрицательному. У 1-й, 2-й, 3-й и

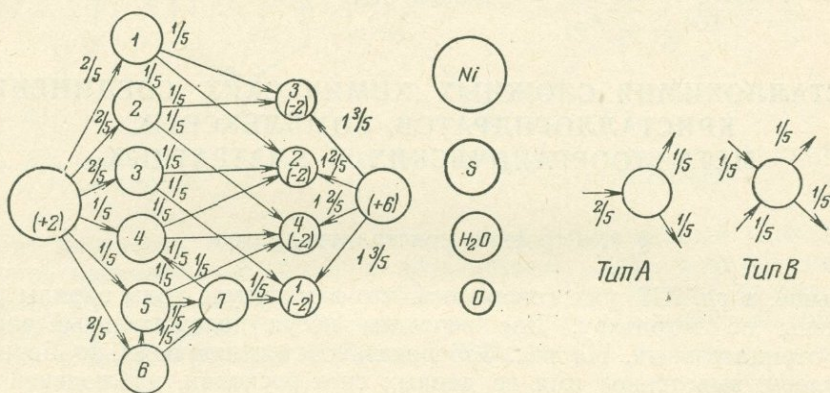


Рис. 306. Схема распределения зарядов для $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (по Биверсу и Шварцу)

6-й молекул воды направления стрелок определяются к двум другим молекулам однозначно, из-за ее «треугольной» формы. Соответственно определяются направления у 5-й, 7-й и, наконец, у 4-й молекул. Положительные концы молекул воды направлены к атомам кислорода из сульфатного иона. Два из них получают от молекул воды $\frac{2}{5}$ заряда и 2 — по $\frac{3}{5}$. Остальная часть компенсируется валентностью серы: $\frac{1}{5}$ для первых двух и $\frac{2}{5}$ для двух других.

Систематизировать кристаллогидраты лучше всего по признаку взаимного расположения молекул в структурах: а) молекулы воды изолированы друг от друга; б) молекулы воды составляют обособленные группы; в) молекулы воды образуют цепи; г) — слои; д) — трехмерные каркасы.

Чтобы правильно находить типы взаимного расположения молекул воды в кристаллогидрате, нужно обязательно учитывать расстояния. При самых прочных водородных связях расстояние $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ не бывает короче 2,52; в структуре льда оно равно 2,76. Когда расстояние достигает или превышает 3 Å, говорить о наличии контактов нельзя.

Обычно случаи а и б наблюдаются у кристаллогидратов с малым количеством кристаллизационной воды, случаи г и д — с большим.

Примеры кристаллогидратов с изолированными молекулами воды будут рассмотрены в следующем параграфе, посвященном строению комплексных соединений. Изолированную группу в виде шестичленного

кольца наблюдали Н. В. Белов, В. П. Бутузов и Н. И. Головастики в структуре диоптаза $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В качестве примера структуры кристаллогидрата, в котором молекулы воды образуют гофрированный лист, может служить $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 307, Г. Б. Бокий и Т. С. Ходашева, 1956 г.). Структура построена из цепи октаэдров — $\text{InF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Один ион фтора является общим для двух октаэдров. Третья молекула H_2O не контактирует с In (рис. 308).

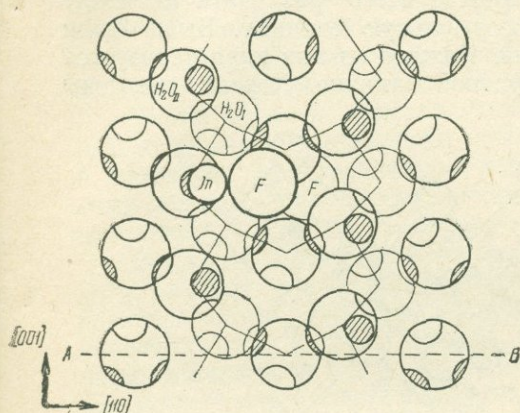


Рис. 307. Слой молекул H_2O в структуре $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (разрез параллельно AB на рис. 308, а)

Маленький белый кружок соответствует заряду (+), заштрихованный — заряду (—)

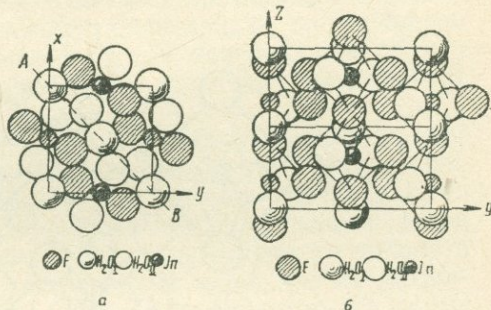


Рис. 308. Структура $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
а — проекция вдоль оси Z ; б — проекция вдоль оси Y

Строение кристаллогидратов органических соединений существенно ничем не отличается от строения неорганических. В них, может быть, чаще наблюдается система водородных связей, на которую мы выше уже указывали, когда шла речь о дигидрате щавелевой и дигидрате ацетилендикарбоновой кислот.

§ 2. Строение комплексных соединений

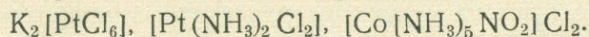
До сих пор нет единой точки зрения, какие соединения следует называть комплексными. Мы будем называть комплексными такие соединения, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- Всегда имеется группа атомов, связь между которыми более тесная, чем между другими атомами; эта группа в структурных формулах обычно ставится в квадратные скобки и называется *комплексом*.
- В комплексе атомы группируются вокруг одного, называемого *центральный атомом*, или *комплексобразующим*.
- Центральный атом является металлическим атомом.
- Координационное число центрального атома больше его валентности.

Химики-синтики считают обязательным, чтобы комплекс был устойчив в водном растворе. Это условие для кристаллохимии представляется совершенно необязательным. В одних условиях, в одних растворителях вещество может быть устойчивым, в других — нет.

Комплекс может иметь как положительный, так и отрицательный заряд. Он может быть и нейтральным. В этом случае структура будет молекулярной.

Ниже выписано несколько формул комплексных соединений, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям:



Если соединение не удовлетворяет одному или нескольким из вышеуказанных условий, то мы не будем считать его комплексным.

Комплексные соединения надо прежде всего различать по числу комплексов, приходящихся на одну формульную единицу. Выше были написаны три комплексных соединения. Каждое из них характеризуется наличием одного комплекса в формульной единице. Хорошо известны

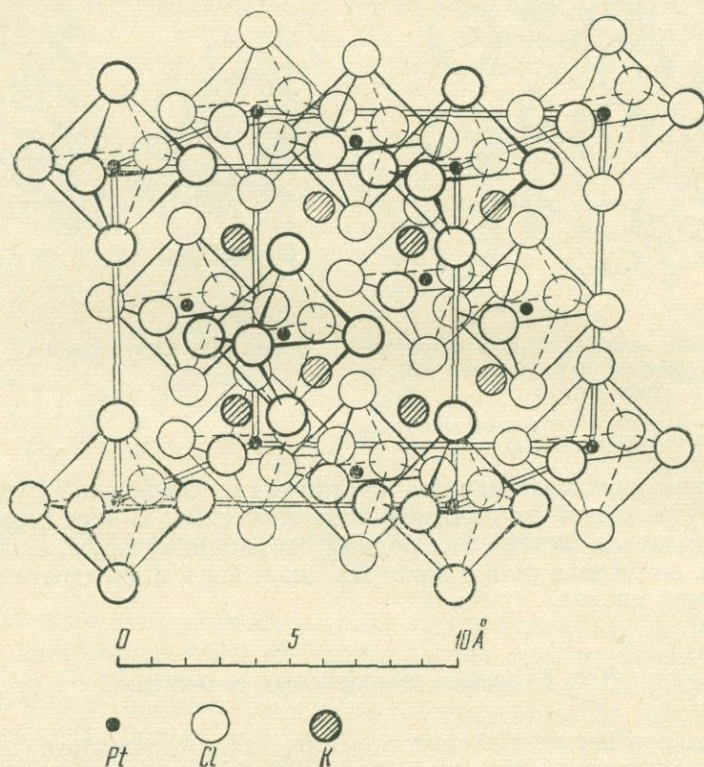


Рис. 309. Структура K_2PtCl_6

комплексные соединения с двумя комплексами в формульной единице, например $[Fe(CN)_6][Co(H_2O)_6]$. Известны также аналогичные соединения с тремя комплексами и т. д.

От комплексных соединений такого типа следует отличать двухъядерные, трехъядерные и т. п. комплексные соединения, характеризующиеся тем, что оба комплекса соединены друг с другом общим аддендом, называемым в данном случае мостиком. См., например, $[(NH_3)_5CoNH_2Co(NH_3)_5]Cl_5$.

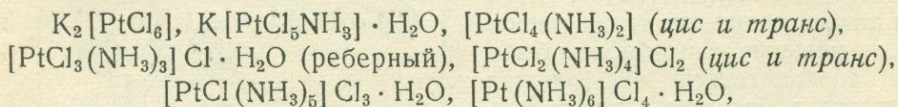
В своем поневоле кратком обзоре остановимся только на простейших случаях. Классифицировать соединения будем прежде всего по типу комплекса, т. е. по его координационному числу и форме.

Наиболее распространенным является координационное число 6 и координационный многогранник — октаэдр. В качестве примера структур такого рода рассмотрим структуру K_2PtCl_6 (рис. 309). В комплекс-

ном ионе по трем взаимно-перпендикулярным направлениям на равных расстояниях от Pt расположены 6 атомов хлора. Это показывает, что никакой разницы между главной и «побочной» валентностями нет. В водном растворе это вещество, как известно, диссоциирует на три иона: $2K^+$ и $[PtCl_6]^{2-}$. Это может служить подтверждением, что связь между Pt и Cl в комплексе ковалентная, а между $[PtCl_6]^{2-}$ и K^+ ионная. Об этом же говорят и межатомные расстояния. Расстояние $Pt-Cl = 2,33 \text{ \AA}$ почти совпадает с суммой ковалентных радиусов $1,31 + 0,99 = 2,30$ и сильно отличается от суммы ионных $0,64 + 1,81 = 2,45$.

Таким образом, кристаллохимические данные подтвердили основные идеи стереохимии о строении комплексных соединений, но одновременно и позволили их существенно дополнить, внося в качественные стереохимические схемы количественный элемент — величины межатомных расстояний.

Большую роль в стереохимии сыграли исследования характера ионного распада комплексных соединений в зависимости от состава комплексного иона. Вернеру и Миолатти удалось доказать справедливость написания структурных формул для хлораммиачных переходных рядов четырехвалентной и двухвалентной платины и трехвалентного кобальта как комплексных соединений, а не в виде двойных солей, как их неоднократно писали раньше. До этих работ формула хлорплатината калия писалась, например, как $PtCl_4 \cdot 2KCl$. Из такого написания можно было сделать неправильный вывод о неравноценности атомов хлора в этом соединении или сделать еще более неправильный вывод о том, что такое соединение состоит из молекул $PtCl_4$ и KCl . Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Г. А. Кукина и Л. А. Попова исследовали структуры многих соединений хлораммиачного переходного ряда четырехвалентной платины и полностью подтвердили справедливость заключений Вернера и Миолатти об их строении. Кроме того, если посмотреть на этот ряд



то легко видеть, что в том случае, когда в наружной сфере находится один ион, то обязательно присутствует еще молекула кристаллизационной воды (см. моноаммин и триаммин). Это обстоятельство ускользнуло от внимания химиков. Роль этой воды станет ясной, если обратимся к структурам этих соединений. Кристаллы обоих членов ряда принадлежат к триклинной сингонии, но они псевдокубические и по структуре весьма близки к хлорплатинату калия. Структура K_2PtCl_6 представляет собой единую плотнейшую кубическую упаковку K и Cl. Ионы K могут быть заменены на Rb, Cs, NH_4 , Tl; вместо Cl может быть Br или J, а для некоторых центральных атомов металлов и F. Все эти вещества образуют очень большую изоструктурную группу. Размер катионов очень велик, это самые крупные катионы. По своему размеру они соизмеримы с размерами анионов. Именно по этой причине они и образуют единую плотнейшую упаковку с анионами. Если оставить не занятой какую-то часть упаковки, то вся структура станет неустойчивой. И лишь вхождение одной молекулы воды делает структуру устойчивой. Роль этой воды — заполнить место в плотнейшей упаковке.

В этом случае молекула воды остается во внешней сфере. В некоторых же комплексах она может быть и аддендом. См., например, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$.

Многие структуры комплексных соединений можно рассматривать как структуры бинарных соединений.

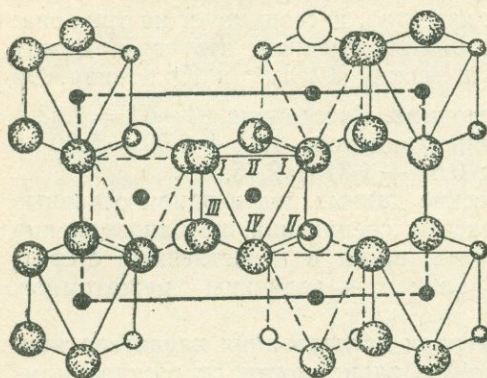


Рис. 310. Структура $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ -цис.

кубической упаковке $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ все тетраэдрические и октаэдрические пустоты. Аналогична структура и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В ней тоже октаэдрическая пустота немного меньше тетраэдрических. Г. Б. Бокий и Л. А. Попова доказали изоструктурность соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ с написанным выше соединением кобальта и объяснили, почему не удается синтезировать соединение $\text{Na}_2(\text{NH}_4)[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Если бы такое соединение существовало, то меньшие ионы должны были бы располагаться в больших пустотах, а большие — в меньших. Структура такого соединения должна была бы быть весьма неустойчивой.

Правилам плотнейшей упаковки подчиняются и молекулярные структуры диамминов $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$. Цис-изомер кристаллизуется в гексагональной плотнейшей упаковке (рис. 310), транс-изомер — в кубической (рис. 311).

Структура пентамина Чу гаева $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 312) правилам плотнейшей упаковки не подчиняется.

Два новых явления наблюдали Г. Б. Бокий и М. А. Порай-Кошиц (1948 г.). При исследовании структуры транс-изомера тетрамина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (рис. 313) было обнаружено, а затем уточ-

соединений можно рассматривать. Для этого только нужно весь комплекс считать одной структурной единицей. В этом случае структура хлорплатината калия и его аналоги будут принадлежать к структурному типу антифлюорита. В нем комплексные ионы составляют плотнейшую кубическую упаковку, а ионы внешней сферы занимают тетраэдрические пустоты этой упаковки. Комплексные ионы не имеют шаровой формы, поэтому в такой упаковке тетраэдрические пустоты больше октаэдрических.

Гексаммин кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ имеет аналогичную структуру. Ионы Cl занимают в

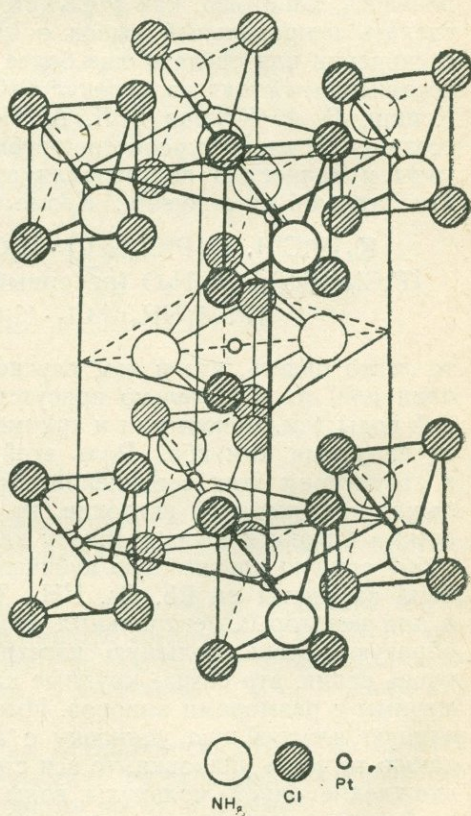


Рис. 311. Структура $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ -транс.

нено Е. М. Романовой резкое уменьшение межатомных расстояний Cl...Cl из разных комплексов; 3,48 Å вместо нормального 3,62. Полученная величина еще раз подтверждает ковалентный характер связи Pt—Cl, вызывающий уменьшение размеров Cl в направлении линии связи.

При изучении структуры $K_2[PtCl_4Br_2]$ -транс, синтезированного А. В. Бабаевой было обнаружено, что кристаллы принадлежат к куби-

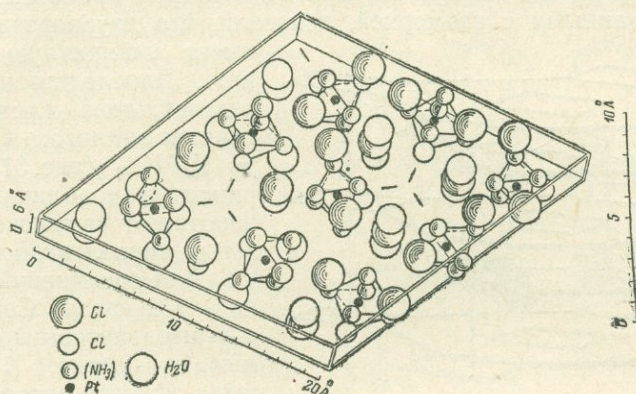


Рис. 312. Структура пентамина Чугаева $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$

ческой сингонии и размер их элементарной ячейки имеет промежуточное значение между $K_2[PtCl_6]$ и $K_2[PtBr_6]$. Объяснить эти факты можно только тем, что ось Br—Pt—Br в кристалле статистически располагается по всем трем координатным направлениям. Это своеобразный случай автоизоморфизма.

До сих пор мы говорили главным образом о комплексных соединениях с одноатомными аддендами (в случае аммиака методом рентгеноструктурного анализа удастся определить только координаты N), содержащими в наружной сфере 2 иона (тип CaF_2). Есть аналоги и других простейших структур. Так, например, $Fe[Fe(CN)_6]$ имеет структурный тип NaCl, структура $Ba[SiF_6]$ представляет собой тригонально искаженный структурный тип CsCl. Двухкомплексное соединение $[Ni(H_2O)_6][SnCl_6]$ кристаллизуется в том же структурном типе.

Г. С. Жданов и З. В. Звонкова исследовали структуры ряда роданидов. Они показали, в частности, что не существует изороданид-иона типа $S-C\equiv N$, а родано-группа всегда имеет строение $S=C=N$ с расстояниями $S-C = 1,58 \text{ Å}$, $C-N = 1,24 \text{ Å}$. Эта группа к платине присоединяется серным концом, к Со — азотным.

Очень интересный результат получили Матъисон, Меллор и Стефенсон (1952 г.) при исследовании структуры K_2RuCl_5OH , которому химики приписывали форму, аналогичную хлорплатинату калия. Оказалось, что

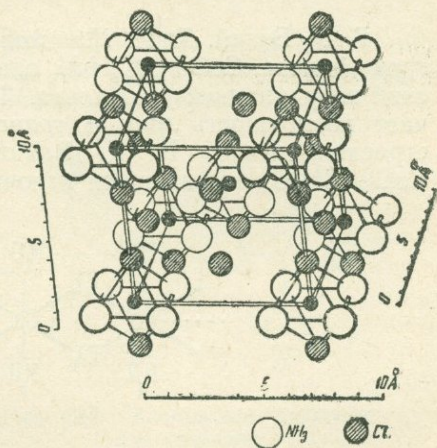


Рис. 313. Структура соли Гро $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$

гидроксильных групп в нем нет, а имеются двухъядерный комплекс с кислородным мостиком и молекула кристаллизационной воды. Структурная формула его будет $K_4[Cl_5RuORuCl_5] \cdot H_2O$.

Часто комплексные соединения имеют координационное число 4. При этом возможна тетраэдрическая или квадратная конфигурация комплекса.

А. Вернер и Л. А. Чугаев многочисленными работами, главным образом связанными с изомерией, доказали, что двухвалентная платина

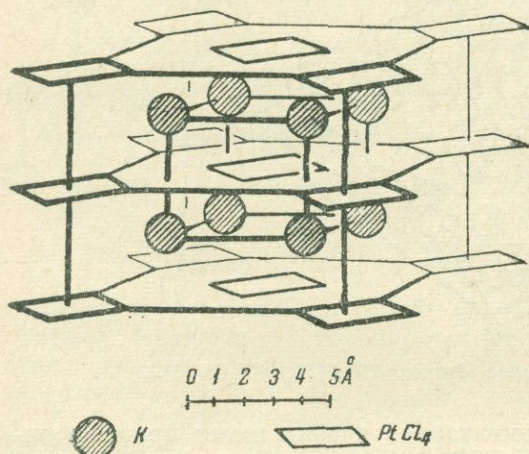
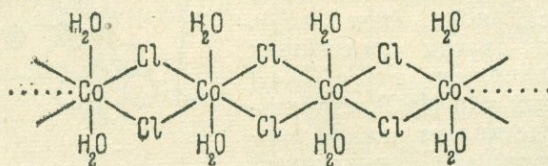


Рис. 314. Структура K_2PtCl_4

имеет квадратную координацию. Впоследствии это было подтверждено рентгеноструктурным анализом. См. структуру K_2PtCl_4 (рис. 314). Тетраэдрическую координацию имеют некоторые комплексные соединения двухвалентного кобальта.

Для соединений двухвалентного Co типа $CoCl_2 \cdot 2a$, где a — амин, известны по две формы (α — синие, β — фиолетовые). Многие авторы приписывали кобальту в этих соединениях квадратную координацию и считали эти формы за *цис*- и *транс*-изомеры. Аналогичные α - и β -формы имеет и соединение с двумя молекулами паратулидина.

Г. Б. Бокий, Т. И. Малиновский и А. В. Аблов исследовали структуру формы $CoCl_2 \cdot 2C_7H_9N$, она оказалась молекулярной, с тетраэдрической координацией у кобальта. Так как тетраэдрическое строение исключает возможность *цис*- и *транс*-изомерии, β -формы будут иметь иное строение. Ранее Б. К. Вайнштейном была исследована структура $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, оказавшаяся цепочкой:



Можно предположить, что и β -формы имеют цепочечное строение, аналогичное дигидрату. В последнем случае атом Co имеет координационное число 6 и соединение не является комплексным, так как изолированные комплексы отсутствуют. По-видимому, этим и отличаются α - и β -формы диаминов двухвалентного кобальта.

Другие координационные числа встречаются в комплексных соединениях гораздо реже. Из них может быть стоит упомянуть координационное число 2 для серебра (например, структура $K[Ag(CN)_2]$). Аналогичные структуры имеют некоторые соединения ртути. Так, соединение $Hg(NH_3)_2Cl_2$ содержит линейные комплексные катионы $[H_3N-Hg-NH_3]^{2+}$ и анионы Cl^- во внешней сфере.

§ 3. Строение металлоорганических соединений

В предыдущем параграфе были рассмотрены структуры комплексных соединений. Их внутрисферными аддендами могут быть радикалы или молекулы, как неорганические, так и органические. Если в последнем случае присоединение адденда к центральному атому происходит через атом углерода, то такое соединение будет металлоорганическим (см., например, комплексные цианиды). Таким образом, нет существенной разницы между комплексными и металлоорганическими соединениями. Как в тех, так и в других связь между металлическим атомом и аддендами ковалентная.

В предыдущем параграфе приводилась в качестве примера комплексного соединения с координационным числом 2 структура $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Линейная форма сохраняется и у молекулы метилмеркурхлорида $\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl}$ (рис. 315), этилмеркурхлорида и бромиды, бутил- и пропилмеркурхлорида, изученных А. И. Китайгородским и Грденичем.

Очень интересны структуры стибинов.

Триметилдихлорстибин, а также триметилдибром- и диiodстибины имеют молекулярную структуру, в которой для атома Sb осуществляется координационное число 5 в форме тригональной дипирамиды (рис. 316).

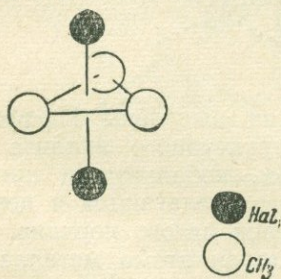


Рис. 316. Мотив структуры стибинов

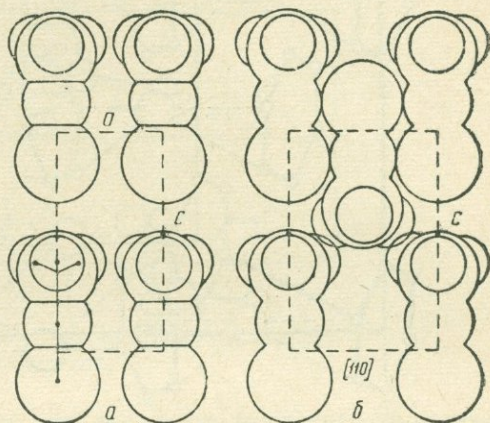


Рис. 315. Структура метилмеркурхлорида $\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl}$:

a — проекция на грань ac ; b — проекция на диагональную плоскость

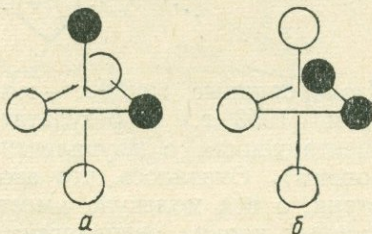


Рис. 317. Возможные изомеры для стибинов

Атомы галогена расположены на полюсах, а метильные группы — в экваториальной плоскости. Мыслимы, конечно, и два других изомера (рис. 317, a и b).

Известны аналогичные соединения с фенильными группами в качестве аддендов, у которых можно предполагать те же изомеры.

В разобранных примерах металлоорганических соединений атом металла был связан с одним атомом углерода в органическом радикале. Это не является обязательным. В последние годы были исследованы соединения, в которых атомы металла связаны особым типом химической связи с несколькими углеродными атомами, образующими определенный

цикл. Так, на рис. 318 показана структура соединения $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Каждый атом серебра имеет соседями 4 атома углерода на расстоянии $2,6 \text{ \AA}$ (по 2 от двух бензольных колец) и атом О из аниона $[\text{ClO}_4]^-$.

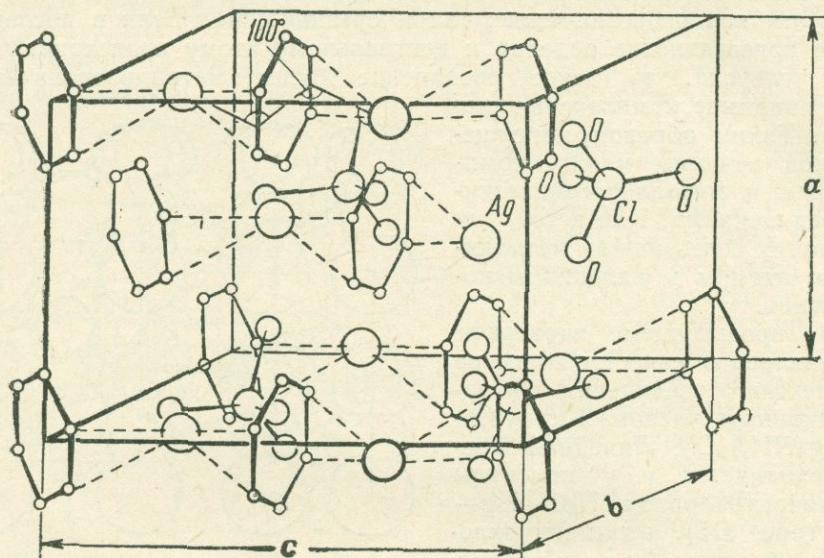
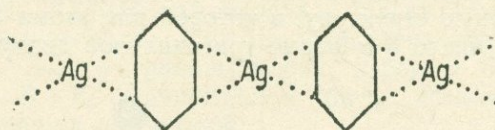


Рис. 318. Структура $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Изолированных комплексов в структуре нет, так как каждая бензольная молекула образует по две пары таких связей с двумя атомами Ag



Изолированные группы — молекулы — были выявлены Пфафом и Фишером (1953 г.) в результате рентгеноструктурного анализа бис-циклопентадиенила с двувалентными железом, кобальтом и никелем (ферроцены). Оказалось, что атомы металла располагаются в центрах симметрии, а вся молекула имеет ось симметрии пятого порядка. Два пятичленных кольца располагаются с двух сторон атома металла, параллельно друг другу. Расстояние $\text{Fe}-\text{C} = 2,0 \text{ \AA}$, что точно соответствует сумме ковалентных радиусов.

§ 4. Клатратные и другие сложные химические соединения

Под термином «клатратное соединение» понимается соединение двух или большего числа молекулярных соединений, в которых одна молекула большая, а вторая небольшая, например, $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{M}$, где $\text{M} = \text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{HCN}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HCOOH}, \text{CH}_3\text{CN}$ и др.

В подобных соединениях оба типа молекул сохраняются (рис. 319). Один из них в результате системы водородных связей образует каркас. Так, на рис. 320 ясно видны «шестиугольники», образованные водород-

ными связями гидроксильных молекул гидрохинона. На рис. 321 показана одна из пустот в каркасе, образованном системой водородных связей. В эти пустоты как раз и попадают целиком небольшие молекулы другого вещества.

В этом отношении клатратные соединения похожи на кристаллогидраты, в особенности на те из них, в которых молекула воды заполняла пустоту в плотнейшей упаковке.

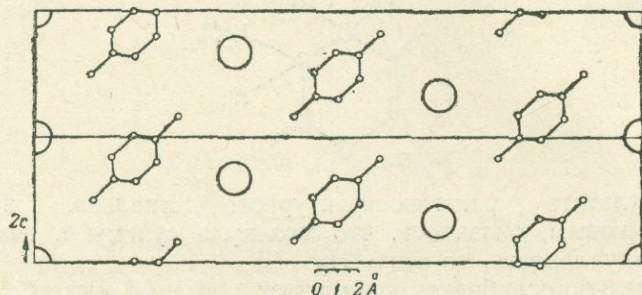


Рис. 319. Существование двух типов молекул в клатратных соединениях

В разобранный выше примере оба исходные вещества, например гидрохинон и сероводород, молекулярны, поэтому конечный продукт можно было бы называть димолекулярным, тримолекулярным и т. д. В этом случае подобные клатратные соединения составили бы одну

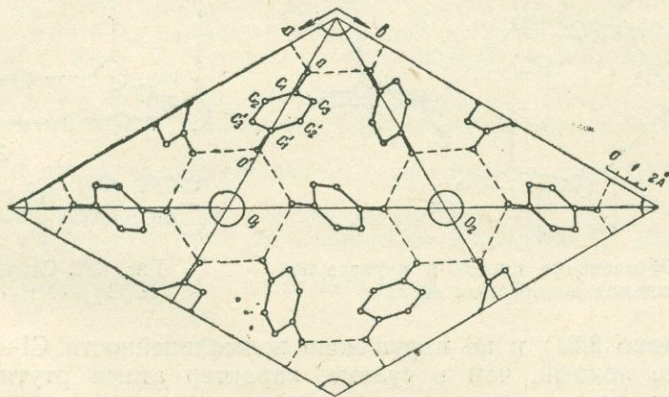
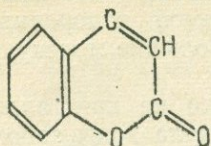


Рис. 320. Образование „шестиугольников“ водородными связями гидроксильных молекул гидрохинона

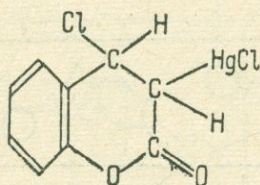
группу с димолекулярными соединениями мочевины с парафинами. Однако совершенно не обязательно, чтобы каждое из исходных веществ было бы молекулярного строения. Трехмерный каркас или слой могут быть составлены не только дипольными или водородными связями, но и ковалентными и ионными. Примером такого соединения может служить структура $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (рис. 322).

Но даже и в том случае, когда исходные вещества состоят из молекул, молекулы могут претерпеть сильные изменения при образовании

ими соединения. Так, например, соединению кумарина с сулемой



HgCl_2 химики приписывали формулу



В результате рентгеноструктурного анализа, проведенного Ю. Т. Стручковым, оказалось, что молекула сулемы в нем сохраняет свою индивидуальность, но связь $\text{Hg}-\text{Cl}$ в ней значительно ослабевает, становится более ионной. Об этом можно судить по увеличенному расстоянию $\text{Hg}-\text{Cl} = 2,33$ (в самой структуре сулемы это рас-

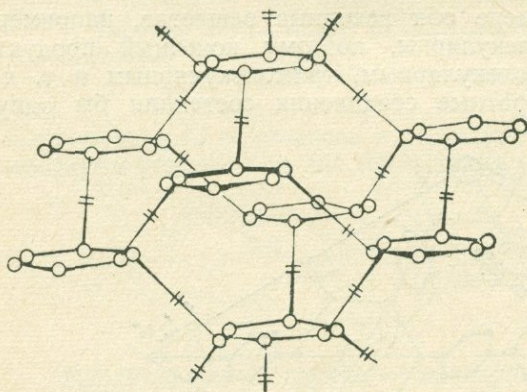


Рис. 321. Образование пустот в каркасе под влиянием водородных связей

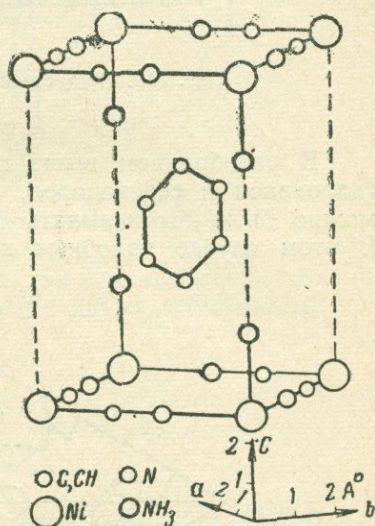


Рис. 322. Структура $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

стояние равно 2,21) и по нарушению прямолинейности $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ до 171° . Более ионный, чем в сулеме, характер атома ртути позволяет осуществить почти ионную связь с кето-кислородом молекулы кумарина: расстояние $\text{Hg} \cdots \text{O} = 2,38 \text{ \AA}$. Таким образом, можно считать, что это вещество имеет промежуточный характер между димолекулярным и комплексным, в котором у ртути осуществляется координационное число 3.

Список литературы

1. Zeitschrift f. Kristallographie. Strukturbericht v. I—VII, 1913—1939.
2. Гассель О. Кристаллохимия. ОНТИ, 1936.
3. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. III, работы по структуре силикатов Ф. Махачки, В. Л. Брегга, Э. Шибольда и В. Тейлора. ОНТИ, 1937.
4. Юм-Розери В. Структура металлов и сплавов. М., 1938.
5. Stillwell C. W. Crystal chemistry. New York, 1938.
6. Stuart H., Klemm W., Schmitz-Dumont O., Stackelberg M., Nowotny H. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, Band 26, Teil 4, 1—111.
7. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947.
8. Structur Reports, v. VIII—XV, 1947—1957.
9. Wyckoff R. W. G. Crystal Structures, 1948.
10. Эванс Р. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат, 1948.
11. Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. ИЛ, 1948.
12. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
13. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. Физические основы металловедения, 1949.
14. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. Техтеориздат, 1950.
15. Winkler H. G. F. Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Berlin-Heidelberg, 1950.
16. Новые работы по кристаллографии и кристаллохимии, вып. III и IV, под редакцией Г. Б. Бокия, 1951.
17. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954.
18. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, 1955.
19. Acta Crystallographica, v. I—X, 1948—1957.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоизоморфные вещества 228
- Автоморфотропия 221
- Агрегат кристаллический 10
- Анализ кристаллохимический 74
- Анизотропия 8
- Антиизоморфизм 220
- Атомный фактор 131
- Валентные углы 327
- Вещества гомеополярные 239
- Вид симметрии 26
- Время кристаллизации 8
- Гетеродесмические структуры 160
- Гомодесмические структуры 160
- Грань возможная 48
 - действительная 48
 - единичная 53
- Группа переносов 65
 - трансляционная 65
- Двойник 49
 - полисинтетический 49
- Двойниковый элемент симметрии 49
- Диполь 169
- Закон Бравэ 74
 - кристаллографических пределов 74
 - постоянства углов 19
 - рациональности отношений параметров (закон целых чисел) 51
- Зона 48
- Зоны Бриллюэна 198
- Изоморфизм 212
 - совершенный и несовершенный 214
 - изовалентный и гетеровалентный 223
 - с заполнением пространства 223
- Индекс символа грани 56
- Ионизационный потенциал 189
- Категория 34
 - высшая 104
 - низшая 82
 - средняя 83
- Ковкость 240
- Комплекс 343
- Координационное число 147
- Координационный многогранник 147
- Коэффициент механического сжатия 242
 - термического расширения 242
- Кратность правильной системы точек 80
- Метод вращения 124
 - качания 127
 - Лауэ 124
 - порошка 127
 - последовательных приближений 135
- Монокристалл 9
- Морфотропия 221
- Однородные тела 8
- Ось зоны 48
 - трансляции 65
 - зеркально-поворотная 22
 - инверсионная 22
 - симметрии 21
- Параллелоэдры 75
- Параметр решетки 70, 125
 - ряда 63
- Плотность ретикулярная 74
- Плоскость скользящего отражения 79
 - симметрии 20
- Погасания 129
- Полиморфизм 212, 221
- Поляризация ионов 169
- Пояс 48
- Правило Вегарда 276
 - Гольдшмидта 174
 - Полинга для структур ионных кристаллов 299
 - электростатической валентности 299
- Правильная система точек 80
- Пределы устойчивости структур 166
- Превращения монотропные и энантиотропные 215
- Проекция Паттерсона 133
 - стереографическая 18
- Простая форма 41—46
 - — общая 41
 - — частная 41
- Пространственные группы симметрии 78
- Пустоты тетраэдрические 176
 - октаэдрические 176
- Радиусы атомные 161
 - ионные 161
 - ковалентные и вандерваальсовы неметаллических элементов 324
- Растворимость 246
- Решетка кристаллическая 65
 - пространственная 63
- Решетки Бравэ 72
- Ряд 63
- Связи химические 189
- Связь водородная 208

- ионная 189
- ковалентная или гомеополярная 205
- металлическая 198
- остаточная или вандерваальсовая 202
- Сетка 63
- Вульфа 18
- Сжатие актиноидное 163
- лантаноидное 163
- Силикаты каркасные 311
- с $\text{Si}—\text{O}$ — радикалами конечных размеров 309
- с $\text{Si}—\text{O}$ — радикалами бесконечных размеров 309
- Символ грани 56
- Симметрическое преобразование 20
- Симметрическая фигура 20
- Симметрия 8
- шаровых упаковок 179
- Сингония 34, 40
- Скульптура граней 18
- Слоевая линия 125
- Спайность 54, 241
- Способность самоограничения 8
- Сростки закономерные 49
- Строение комплексных соединений 343
- кристаллогидратов 341
- силикатов 303
- углеводородов 330
- Структура 142
- гетеродесмическая 160
- гомодесмическая 160
- внедрения 224
- дефектная 226
- каркасная 231
- координационная 231
- молекулярная 151, 324, 328
- с дробным количеством атомов в элементарной ячейке 227
- с параметрами и без параметров 153
- слоистая 143, 172, 231
- островная 231
- цепочечная 231
- Структурная амплитуда 132
- Структурный тип 142
- Твердость 243
- Твердые растворы первого рода 224
- — второго рода 224
- — вычитания 226
- — внутренние 228
- Температура плавления 243
- Теорема косинусов Вульфа 57
- Трансляция 65, 79
- Узел решетки 63
- Упаковка шаров плотнейшая 175
- — — гексагональная 175
- — — кубическая 175
- — — многослойная 177
- Установка кристаллов 58
- Федоровские группы симметрии 82
- Формульная единица 144
- Центр симметрии 22
- Шаровые упаковки (плотнейшие) 175
- Электронная концентрация 278
- Электроотрицательность кристаллохимическая 194, 303
- Энергия решетки 190
- сродства к электрону 189
- Эффект дисперсионный 203
- индукционный или наведенный 203
- ориентационный 203
- экранирования ионов 245
- Ячейка решетки 63
- элементарная 71

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

Часть первая. Законы геометрической кристаллографии

Глава	I. Понятие о кристалле, кристаллическом веществе и кристаллографии	7
	§ 1. Кристаллическое вещество (7). § 2. Основные свойства кристалла (8). § 3. Кристалл и кристаллическое вещество (9). § 4. Кристаллография (10). § 5. Распространенность кристаллического вещества (11). § 6. Кристаллизация. Монокристалльная промышленность (11).	
Глава	II. Закон постоянства двугранных углов в кристаллах	13
	§ 1. Первые работы, посвященные изучению внешней формы кристаллов (13). § 2. Методы измерения кристаллов (14). § 3. Методы вычисления кристаллов (16). § 4. Отклонения от закона постоянства углов (18).	
Глава	III. Симметрия кристаллов	20
	§ 1. Понятие о симметрии (20). § 2. Элементы симметрии (21). § 3. Сложение элементов симметрии. Виды симметрии (24). § 4. Схема вывода 32-х видов симметрии (28). § 5. Систематика видов симметрии (34).	
Глава	IV. Форма кристаллических многогранников	41
	§ 1. Понятие простой формы (41). § 2. Простые формы низших сингоний (42). § 3. Простые формы средних сингоний (43). § 4. Простые формы кубической сингонии (45). § 5. Возможные грани (47). § 6. Двойники и закономерные сростки (49)	
Глава	V. Закон целых чисел и аналитические методы описания кристаллических многогранников	51
	§ 1. Открытие закона целых чисел в кристаллографии (51). § 2. Кристаллографические символы (56). § 3. Математическое определение символов грани (57). § 4. Установка кристаллов (58)	

Часть вторая. Геометрическая теория структуры кристалла

Глава	VI. Кристаллическая решетка	63
	§ 1. Понятие кристаллической решетки (63). § 2. Кристаллический многогранник и решетка кристалла (64). § 3. Трансляция (65). § 4. Плоские сетки решетки (68). § 5. 14 решеток Бравэ (70). § 6. Понятие о кристаллохимическом анализе (73)	
Глава	VII. Теория структуры кристаллов Е. С. Федорова	78
	§ 1. Краткие сведения о теории (78). § 2. Федоровские группы симметрии (82)	

Глава VIII.	Экспериментальная проверка геометрической теории кристаллов. Рентгеноструктурный анализ	120
	§ 1. Первые определения атомных структур кристаллов при помощи рентгеновских лучей (120). § 2. Кристалл как дифракционная решетка (122). § 3. Методика определения параметров и типа решетки (124). § 4. Методика определения пространственных групп симметрии (128). § 5. Определение положения атомов в кристаллической решетке (130). § 6. Гармонический метод рентгеноструктурного анализа (131)	
	Часть третья. Основные понятия кристаллохимии	
Глава IX.	Результаты первых рентгеноструктурных исследований кристаллов	139
	§ 1. Три простейшие кристаллические структуры чистых металлов (139). § 2. Число атомов, приходящихся на одну ячейку структуры (140). § 3. Число правильных систем точек в структуре (142). § 4. Структура кристалла и структурный тип (142). § 5. Структуры алмаза и графита (143). § 6. Простейшие структуры соединений типа AH (144). § 7. Координационное число и координационный многогранник (147). § 8. Простейшие структуры соединений типа AH_n и A_nX (150). § 9. Классификация структур по координационным числам (152). § 10. Структуры с параметрами и без параметров (153). § 11. Вычисление межатомных расстояний и валентных углов в структурах (154). § 12. Структура кристалла, кристаллическая решетка и правильная система точек (155). § 13. Основные выводы, сделанные на основании первых определений структур кристаллов (156)	
Глава X.	Факторы, определяющие структуру кристаллов	158
	§ 1. Установление различных типов химической связи (158). § 2. Гетеродесмические и гомодесмические структуры (160). § 3. Эффективные радиусы ионов (160). § 4. Определение ионных и атомных радиусов (161). § 5. Ионные радиусы химических элементов (162). § 6. Метод изображения кристаллических структур шарами разных размеров (163). § 7. Геометрические пределы устойчивости структур с различными координационными числами (166). § 8. Поляризация ионов (169). § 9. Зависимость размеров атомов и ионов от координационных чисел. Структурный тип перовскита (170). § 10. Слоистые структуры (172). § 11. Влияние поляризации на структуру кристаллов (173). § 12. Факторы, определяющие структуру кристаллов (правило Гольдшмидта) (174)	
Глава XI.	Теория плотнейших шаровых упаковок	175
	§ 1. Гексагональная и кубическая плотнейшие шаровые упаковки (175). § 2. Типы пустот в шаровых упаковках (176). § 3. Многослойные упаковки. Способы обозначения плотнейших шаровых упаковок (177). § 4. Предварительные замечания о симметрии шаровых упаковок. Кубическая плотнейшая шаровая упаковка (179). § 5. Федоровские группы симметрии гексагональных шаровых упаковок (180). § 6. Элементы симметрии плотнейших шаровых упаковок (181). § 7. Правильные системы точек в плотнейших шаровых упаковках (181). § 8. Значение теории шаровых упаковок для кристаллохимии (183). § 9. Метод изображения структурных типов с помощью многогранников. Структуры из тетраэдров и октаэдров (184). § 10. Структуры со сложными координационными многогранниками (186)	
Глава XII.	Типы химической связи в кристаллах	189
	§ 1. Ионная связь (189). § 2. Металлическая связь (198). § 3. Остаточная связь (202). § 4. Ковалентная связь (205). § 5. Водородная связь (208). § 6. О классификации веществ по типам химической связи (210)	
Глава XIII.	Изоморфизм и полиморфизм	212
	§ 1. История открытия (212). § 2. Дорентгеновские работы по изоморфизму (213). § 3. Дорентгеновские работы по полиморфизму (214). § 4. Первые рентгеноструктурные исследования изоморфных веществ (216). § 5. Структурная классификация типов полиморфизма (217).	

§ 6. Условия, необходимые для проявления изоморфизма (219).
 § 7. Предел изоморфной замещаемости. Морфотропия и полиморфизм (221). § 8. Влияние изотопного состава на кристаллическую структуру (222). § 9. Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм (223). § 10. Изоморфизм с заполнением пространства (223). § 11. Твердые растворы второго рода. Структуры внедрения (224). § 12. Твердые растворы вычитания. Дефектные структуры (226). § 13. Структуры с дробным количеством атомов в элементарной ячейке (227). § 14. Внутренние твердые растворы. Автоизоморфные вещества (228)

Глава XIV. Классификация структурных типов 230

§ 1. Предварительные замечания о классификации структурных типов (230). § 2. „Ионные“ и „молекулярные“ группы структурных типов (231). § 3. Границы применимости принятой классификации структурных типов (233). § 4. Метод изображения структурных типов формулами (234). § 5. Структурные химические формулы (235)

Глава XV. Зависимость физико-химических свойств твердых веществ от строения кристаллов 237

§ 1. Зависимость физико-химических свойств твердых веществ от типа химической связи в кристаллах (237). § 2. Электрические свойства (238). § 3. Оптические свойства (239). § 4. Ковкость металлов (240). § 5. Спайность (241). § 6. Коэффициенты механического сжатия и термического расширения (242). § 7. Твердость и температура плавления (243). § 8. Влияние водородной связи на физико-химические свойства веществ (244). § 9. Эффект экранирования ионов (245). § 10. Растворимость (246)

Часть четвертая. Кристаллохимия простых веществ и химических соединений

Глава XVI. Кристаллохимические закономерности в периодической системе элементов Д. И. Менделеева 253

§ 1. Предварительные замечания (253). § 2. Кристаллические структуры истинных металлов (254). § 3. Особенности структурных типов γ -Mn, Hg и Zn (255). § 4. Кристаллические структуры элементов *b*-подгрупп (257). § 5. Особенность элементов III-*b* и IV-*b* подгрупп, имеющих типичные структуры металлов (260). § 6. Распределение элементов по подгруппам периодической системы на основании кристаллохимических данных (261). § 7. О классификации химических соединений (263). § 8. Классификация двойных (бинарных) и более сложных химических соединений (264)

Глава XVII. Кристаллохимия интерметаллических соединений 268

§ 1. Система „металлических“ радиусов атомов (268). § 2. Типы взаимодействия металлических атомов в двойных системах (268). § 3. Системы металлов, образующих два жидких слоя или эвтектику (270). § 4. Структурная характеристика твердых растворов и интерметаллических соединений (271). § 5. Двойные металлические системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии (272). § 6. Влияние полиморфизма металлов на тип диаграммы с твердыми растворами. Твердые растворы железа с другими металлами (274). § 7. Изменение констант решеток твердых растворов (276). § 8. Ограниченные твердые растворы (277). § 9. Явление „старения“ сплавов (280). § 10. Твердые растворы вычитания (280). § 11. Двойные металлические системы с тремя и с большим количеством твердых фаз (281). § 12. Особенности строения интерметаллических соединений. Отношения между интерметаллическими соединениями и твердыми растворами (283). § 13. Процесс упорядочения в интерметаллических фазах (284). § 14. Важнейшие структурные типы бинарных интерметаллических соединений (287). § 15. Природа интерметаллических соединений (291)

Глава XVIII. Кристаллохимия неорганических соединений	294
§ 1. О классификации бинарных соединений (294). § 2. Тройные и более сложные неорганические соединения (295). § 3. Правила Полинга для структур ионных кристаллов (299). § 4. Тетраэдрические ковалентные радиусы (300). § 5. Понятие электроотрицательности химических элементов (303). § 6. Кристаллохимия силикатов (303). § 7. Зависимость физических свойств силикатов от их структуры (322)	
Глава XIX. Кристаллохимия органических соединений и их аналогов	324
§ 1. Ковалентные и вандерваальсовы „радиусы“ неметаллических элементов (324). § 2. Предварительные замечания о молекулярных структурах (324). § 3. Формы простейших молекул и комплексных ионов (326). § 4. Валентные углы (327). § 5. Классификация молекулярных структур (328). § 6. Применение принципов плотнейшей упаковки к молекулярным кристаллам (328). § 7. Строение углеводов (330). § 8. Строение более сложных органических соединений (333). § 9. Ионные структуры соединений элементов-органогенов (335). § 10. Зависимость характера связи от межатомных расстояний (337)	
Глава XX. Кристаллохимия сложных химических соединений: кристаллогидратов, комплексных, металлоорганических и клатратных	341
§ 1. Строение кристаллогидратов (341). § 2. Строение комплексных соединений (343). § 3. Строение металлоорганических соединений (349). § 4. Клатратные и другие сложные химические соединения (350)	
Список литературы	353

Георгий Борисович Бокий

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Редактор Е. М. Романова
Редактор издательства С. Ф. Кондрашкова
Тех. редактор М. С. Ермаков

Сдано в набор 12/I-59 г. Подписано к
печ. 14/XII 1959 г. Л-120186, Формат $70 \times 108 \frac{1}{16}$.
Печ. л. 30,82. Бум. л. 11,25 л. Уч.-изд. л. 25,71.
Изд. № 888. Заказ № 18. Тираж 8000. Цена 11 р.

Издательство Московского университета
Москва, Ленинские горы

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УПП Ленсовнархоза
Ленинград, Измайловский пр., 29



12425