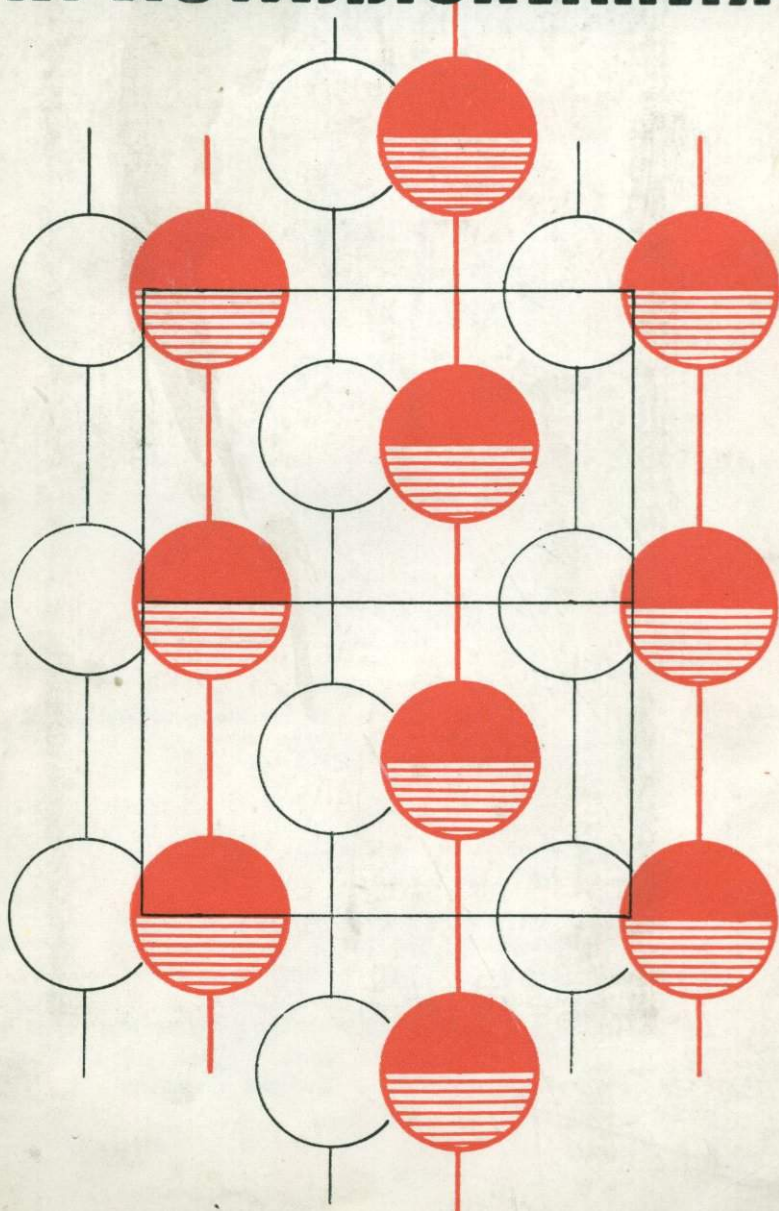


# И. ЗЕМАН КРИСТАЛЛОХИМИЯ





ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

# KRISTALLCHEMIE

von

DR. JOSEF ZEMANN

o. Professor an der Universität Göttingen

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 1220/1220A

WALTER DE GRUYTER UND CO. BERLIN 1966

И. ЗЕМАН

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ

*Перевод с немецкого*

канд. хим. наук Е. В. СТРОГАНОВА

*Под редакцией и с предисловием*

д-ра геол.-мин. наук В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКОГО

5322

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1969



В книге дан популярный, но вполне современный обзор кристаллохимии, в котором гармонично сочетаются сведения о кристаллической структуре, изоморфизме, полиморфизме и других характеристиках связей между химическим составом минералов и их кристаллическим строением. Приведены данные о решетке, элементарной ячейке, координатах атомов в ячейке, пространственных группах симметрии, их современных обозначениях и т. д.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, мало знакомых с кристаллохимией; она будет полезна геологам-минералогам и петрографам, а также студентам геологических и химических вузов как краткий справочник и популярное учебное пособие.

*Редакция литературы по вопросам геологических наук*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В серии кратких научных монографий «Sammlung Götschen» недавно выпущена небольшая книга под названием «Kristallchemie» («Кристаллохимия»), написанная профессором Гёттингенского университета И. Земаном<sup>1)</sup>. Это одна из немногих попыток дать краткий, не всесторонний обзор сравнительно молодой и интенсивно развивающейся науки XX в.

Автор правильно поступил, начав в отличие от обычных канонических изложений кристаллохимии с довольно обстоятельного раздела «Описание кристаллических структур» (гл. 1), где привел основные положения структурной кристаллографии, без которых на современном научном уровне невозможно рассмотрение какой-либо проблемы кристаллохимии. Автор приводит данные о решетке, элементарной ячейке, координатах атомов в ячейке, пространственных группах симметрии, их современных обозначениях, изображениях и способах использования при описании структур кристаллов. Он останавливается также на межатомных расстояниях и углах связи, как основных константах, которые устанавливаются в результате структурного анализа кристаллов, на степени достоверности данных о кристаллической структуре и ее оценке, на координации атомов в структурах и на кристаллохимических формулах химических соединений и тех структурных особенностях, которые они могут и должны отражать.

Таким образом, этот вводный раздел, который обычно отсутствует даже в более полных работах по кристаллохимии, дает автору возможность с большей полнотой использовать данные о структуре кристаллов в следующих разделах книги, которые, собственно, и касаются основных вопросов кристаллохимии.

---

<sup>1)</sup> Недавно проф. И. Земан вернулся на родину в Австрию и преподает в Венском университете.

Автор начинает обзор с рассмотрения абсолютных размеров структурных элементов (гл. 2); здесь приведен обзор проблемы эффективных металлических, ионных, ковалентных и вандерваальсовых радиусов, рассмотрены пределы применимости этих терминов в кристаллохимии (в частности, при анализе закономерностей в смешанных кристаллах).

Применение электростатики в кристаллохимии (гл. 3) показано на примере энергетического анализа связи в ионных соединениях. Здесь приведен детальный разбор правил Паулинга и других геометрических закономерностей в ионных структурах.

В двух следующих главах (гл. 4, 5) рассмотрены кристаллохимические закономерности ковалентных и металлических кристаллов, проблема интерметаллических соединений и др.

Особая глава (гл. 6) посвящена таким общим вопросам кристаллохимии, как описание смешанных кристаллов, полиморфии, изоморфии и структур с промежуточными связями. Основное внимание, конечно, обращено на ионно-ковалентные структуры.

В гл. 7 охарактеризованы лишь отдельные разделы описательной кристаллохимии. Автор остановился здесь на таких кристаллохимических резко различных группах соединений, как силикаты, сульфиды и гидроокислы и гидраты. Но даже по этим группам дан только весьма краткий обобщающий обзор.

Книга завершается кратким обзором по кристаллохимии реального кристалла с дефектами. Здесь автор остановился на основных типах дефектов (дефекты Френкеля и Шоттки), процессах диффузии и реакциях в твердом состоянии, на мозаичном и дислокационном строении реального кристалла.

Книга сопровождается перечнем основной литературы, где выделены «классические труды», учебники и справочники.

Таким образом, И. Земану удалось в весьма компактном виде дать популярный, но вполне современный обзор кристаллохимии, в котором гармонично сочетаются сведения о структуре кристаллов и характере химической связи в них. В этом отношении книга выгодно отличается от других аналогичных изданий, где упор делается или на структурную, или на

химическую сторону. Автор правильно подчеркивает неразрывную связь этих двух аспектов кристаллохимии, их совместное управление кристаллохимическими закономерностями. В значительной степени благодаря тому, что в книге дан (пусть и краткий) анализ структурных вопросов, автору удалось на достаточно высоком уровне осуществить обстоятельный разбор кристаллохимических проблем.

Конечно, в книге есть и недостатки. Быть может, она более классическая — «гольдшмидтовская» по своему построению, чем это должно быть в современном обзоре. Вызывает недоумение отсутствие хотя бы ссылок на работы таких русских и советских ученых, как Е. С. Федоров и Н. В. Белов. В обзоре структурной кристаллографии отсутствуют данные о решетке Браве и нет даже упоминания имени этого великого французского кристаллографа. Автор ограничивается чисто формальным перечнем пространственных (федоровских) групп, причем в этом перечне нет необходимых указаний на иные ориентации.

Даже краткий обзор кристаллохимии силикатов (гл. 7) нельзя в 1967 г. ограничивать классическими данными 30-х годов (Брэгг, Паулинг), игнорируя достижения последних лет, связанные с исследованиями Н. В. Белова и его школы, а также ряда других ученых. Вероятно, следовало полнее привести сведения из квантовой химии, особенно в связи с рассмотрением ковалентных кристаллов и отвечающих им конфигураций, а также при анализе проблемы атомных и ионных радиусов.

Многие из отмеченных недостатков можно объяснить стремлением автора дать максимально сжатый и популярный обзор — такими должны быть книги «Собрания Гешен».

При редактировании перевода мы старались сохранить стиль изложения автора — строго научный и в то же время популярный. В связи с этим мы решились внести только самые необходимые пояснения и дополнения к тексту, причем все они выделены в виде подстрочных примечаний. Поскольку книга рассчитана на широкий круг читателей — неспециалистов в области кристаллографии, было решено привести используемую автором кристаллографическую номен-

клатуру в соответствие с той, которая чаще всего используется в нашей стране. В частности, вместо систем и классов мы использовали более привычные у нас термины — *сингония* и *вид симметрии*, а наименования видов симметрии приведены в соответствие с номенклатурой Федорова — Грота, которая используется в большинстве советских учебников кристаллографии. При написании структурных формул химических соединений по Ф. Махачки в книге используются сокращенные обозначения сингоний в русской транскрипции.

В список литературы внесены необходимые дополнения, особенно в отношении работ на русском языке, которые во многих случаях могут заменить рекомендуемые автором более труднодоступные иностранные издания.

Нет сомнения, что эта небольшая и общедоступная книга по кристаллохимии найдет у нас широкий круг читателей самой различной подготовки и профиля. Ее с интересом прочитают все те, кто в своей деятельности сталкивается со структурой кристаллов, с кристаллографией на атомном уровне. Особенно полезна она будет студентам и молодым ученым — физикам, химикам, геологам, которые, не будучи специалистами в области кристаллографии, хотят получить первое знакомство с бурно развивающимся ее отделом, касающимся строения кристаллов и их атомной архитектуры.

*В. Франк-Каменецкий*

## ВВЕДЕНИЕ

Современная кристаллохимия, возникшая в 20-х годах этого века, наука еще очень молодая. В ее основе лежит открытое М. Лауэ дифракционное рассеяние рентгеновских лучей кристаллами. Основные положения кристаллохимии были установлены работами В. Г. Брэгга, В. Л. Брэгга, В. М. Гольдшмидта, Л. Полинга и их учеников<sup>1)</sup>. В задачи кристаллохимии входит выяснение связей, существующих между расположением атомов в кристаллах и их химическим составом. Нередко к числу проблем, стоящих перед кристаллохимией, относят также вопрос о зависимости свойств кристаллов от их атомной структуры и характера химической связи между атомами. В данной книге, являющейся кратким введением в кристаллохимию, автор стремился ограничиться возможно более узким кругом вопросов; в то же время он счел целесообразным посвятить целую главу структуре реальных кристаллов, имеющей исключительно важное значение для понимания таких явлений, как диффузия и химические превращения в твердой фазе.

Предполагается, что читатель знаком с основами химии и кристаллографии в той мере, в которой это необходимо для понимания кристаллохимии. Названия, символы и порядковые номера элементов приведены в табл. 1. В табл. 2 дана периодическая система элементов с электронными конфигурациями для основного состояния атомов. Эти таблицы помещены, чтобы при чтении книги меньше обращаться к вспомогательной литературе. С той же целью приведена и табл. 3, в которой даны названия и символы 32 видов симметрии кристаллов.

---

<sup>1)</sup> До этого ограничивались отысканием зависимости между химическим составом кристаллов и их морфологией. С этим ранним периодом (XIX в. и начало XX в.) связаны главным образом имена Е. Митчеллиха, Ф. С. Бедана, Л. Пастера и П. Грота.

Таблица 1

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Элемент	Символ	Порядковый номер	Элемент	Символ	Порядковый номер
Азот	N	7	Криптон	Kr	36
Актиний	Ac	89	Ксенон	Xe	54
Алюминий	Al	13	Курчатовий	Ku	104
Америций	Am	95	Кюрий	Cm	96
Аргон	Ar	18	Лантан	La	57
Астат	At	85	Литий	Li	3
Барий	Ba	56	Лоуренсий	Lw	103
Бериллий	Be	4	Лютеций	Lu	71
Берклий	Bk	97	Магний	Mg	12
Бор	B	5	Марганец	Mn	25
Бром	Br	35	Медь	Cu	29
Ванадий	V	23	Менделеевий	Md	101
Висмут	Bi	83	Молибден	Mo	42
Водород	H	11	Мышьяк	As	33
Вольфрам	W	74	Натрий	Na	11
Гадолиний	Gd	64	Неодим	Nd	60
Галлий	Ga	31	Неон	Ne	10
Гафний	Hf	72	Нептуний	Np	93
Гелий	He	2	Никель	Ni	28
Германий	Ge	32	Ниобий	Nb	41
Диспрозий	Dy	66	Нобелий	No	102
Европий	Eu	63	Олово	Sn	50
Железо	Fe	26	Осмий	Os	76
Золото	Au	79	Палладий	Pd	46
Индий	In	49	Платина	Pt	78
Иод	I	53	Плутоний	Pu	94
Иридий	Ir	77	Полоний	Po	84
Иттербий	Yb	70	Празеодим	Pr	59
Иттрий	Y	39	Прометий	Pm	61
Кадмий	Cd	48	Протоактиний	Pa	91
Калий	K	19	Радий	Ra	88
Калифорний	Cf	98	Радон	Rn	86
Кальций	Ca	20	Рений	Re	75
Кислород	O	8	Родий	Rh	45
Кобальт	Co	27	Ртуть	Hg	80
Кремний	Si	14	Рубидий	Rb	37

Элемент	Символ	Порядковый номер	Элемент	Символ	Порядковый номер
Рутений	Ru	44	Туллий	Tu	69
Самарий	Sm	62	Углерод	C	6
Свинец	Pb	82	Уран	U	92
Сера	S	16	Фермий	Fm	100
Селен	Se	34	Фосфор	P	15
Серебро	Ag	47	Франций	Fr	87
Скандий	Sc	21	Фтор	F	9
Стронций	Sr	38	Хлор	Cl	17
Сурьма	Sb	51	Хольмий	Ho	67
Тантал	Ta	73	Хром	Cr	24
Таллий	Tl	81	Цезий	Cs	55
Теллур	Te	52	Церий	Ce	58
Тербий	Tb	65	Цинк	Zn	30
Технеций	Tc	43	Цирконий	Zr	40
Титан	Ti	22	Эйнштейний	Es	99
Торий	Th	90	Эрбий	Er	68

Прогресс в области кристаллоструктурных исследований достигается в основном благодаря использованию данных дифракционного рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Большое значение имеют сведения, получаемые при изучении спектров поглощения в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях, а также магнитные измерения, ядерный магнитный резонанс и др. Интерес для кристаллохимии представляют главным образом результаты, а не методическая сторона этих видов исследования.

Наиболее полные данные о пространственном расположении частиц в кристалле получают с помощью дифракционных методов. В настоящее время стали уже обычными определения межъядерных расстояний с вероятной ошибкой порядка 1%. Поскольку химики часто недостаточно знакомы с пространственными группами симметрии и «языком» структурных работ, в гл. I включен самый необходимый материал, который может восполнить этот пробел.

Таблица 3

32 ВИДА СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ  
 НАЗВАНИЯ ВИДОВ СИММЕТРИИ СООТВЕТСТВУЮТ  
 В ОСНОВНОМ НОМЕНКЛАТУРЕ ГРОТА. ПОРЯДОК ЗАПИСИ ОТВЕЧАЕТ  
 РАСПОЛОЖЕНИЮ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП  
 В «ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНЫХ ТАБЛИЦАХ» (см. табл. 10);  
 В СООТВЕТСТВИИ С ЭТИМ ЖЕ СПРАВОЧНИКОМ ПРОВОДИТСЯ  
 И ЗАПИСЬ СИМВОЛА ГЕРМАННА – МОГЕНА

Сингония <sup>1)</sup>	Вид симметрии (кристаллический класс)	Символ	
		Германн— Моген	Шенфлис
Триклинная, тк	Триклинно-педиальный Триклинно-пинакоидаль- ный	$\bar{1}$	$C_1$ $C_i$
Моноклиная, мн	Моноклинно-сфеоидаль- ный Моноклинно-доматичес- кий Моноклинно-призматиче- ский	2 m 2/m	$C_2$ $C_s$ $C_{2h}$
Ромбическая <sup>2)</sup> , рб	Ромбо-дисфеоидальный Ромбо-пирамидальный Ромбо-дипирамидальный	222 mm <sup>2</sup> mmm	$D_2 (V)$ $C_{2v}$ $D_{2h} (V_h)$
Тетрагональная, тт	Тетрагонально-пирами- дальный Тетрагонально-дисфео- идный Тетрагонально-дипира- мидальный Тетрагонально-трапече- эдрический Дитетрагонально-пира- мидальный Тетрагонально-скалено- эдрический Дитетрагонально-дипи- рамидальный	4 $\bar{4}$ 4/m 422 4mm $\bar{4}2m$ 4/m mm	$C_4$ $S_4$ $C_{4h}$ $D_4$ $C_{4v}$ $D_{2d} (V_d)$ $D_{4h}$

Сингония <sup>1)</sup>	Вид симметрии (кристаллический класс)	Символ	
		Германн-Моген	Шенфлис
Тригональная (ромбоэдрическая <sup>3)</sup> ), тг	Тригонально-пирамидальный	3	C <sub>3</sub>
	Тригонально-ромбоэдрический	3	C <sub>3i</sub>
	Тригонально-трапецеэдрический	32	D <sub>3</sub>
	Дитригонально-пирамидальный	3m	C <sub>3v</sub>
	Дитригонально-скаленоэдрический	$\bar{3}2/m$	D <sub>3d</sub>
Гексагональная <sup>3)</sup> , гк	Гексагонально-пирамидальный	6	C <sub>6</sub>
	Тригонально-дипирамидальный	$\bar{6}$	C <sub>3h</sub>
	Гексагонально-дипирамидальный	6/m	C <sub>6h</sub>
	Гексагонально-трапецеэдрический	622	D <sub>6</sub>
	Дигексагонально-пирамидальный	6mm	C <sub>2v</sub>
	Дитригонально-дипирамидальный	$\bar{6}2m$	D <sub>3h</sub>
	Дигексагонально-дипирамидальный	6/m mm	D <sub>6h</sub>

<sup>1)</sup> Приводятся сокращенные обозначения сингоний, которые используются в тексте. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Во избежание путаницы из-за сходства названий этой сингонии с ромбоэдрической используется также термин «орторомбическая».

<sup>3)</sup> Ромбоэдрическая сингония не обязательно должна рассматриваться как самостоятельная, поскольку относящиеся к ней кристаллы могут описываться и с помощью гексагональных координатных осей. Выделение в самостоятельную сингонию обосновывается тем, что входящие сюда кристаллы сходны по симметрии многих физических свойств и также тем, что для многих пространственных групп тригональной сингонии свойственна ромбоэдрическая трансляционная ячейка, которая по объему меньше гексагональной (см. табл. 10, а также табл. 4 и фиг. 87). По морфологии кристаллы, относящиеся в широком смысле к гексагональным, можно также подразделить на тригональные и гексагональные в соответствии с наименованием видов симметрии.

Сингония <sup>1)</sup>	Вид симметрии (кристаллический класс)	Символ	
		Германн- Моген	Шенфлис
Кубическая, кб	Пентагонтетраэдри- ческий <sup>4)</sup>	23	T
	Дидодекаэдрический	m3	T <sub>h</sub>
	Пентагонтриоктаэдри- ческий <sup>5)</sup>	432	O
	Гексатетраэдрический	$\bar{4}3m$	T <sub>d</sub>
	Гексаоктаэдрический	m3m	O <sub>h</sub>

<sup>4)</sup> Также кубический тетраэдрический.

Приводятся названия видов симметрии кубической сингонии, принятые в русской литературе. — *Прим. перев.*

<sup>5)</sup> Также кубический гироэдрический.

Систематическое изложение описательной кристаллохимии выходит, конечно, за рамки тех задач, которые ставились автором этой книги. Для ознакомления с описательной кристаллохимией рекомендуется обратиться к более обстоятельным руководствам (см. литературу).

## I. ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

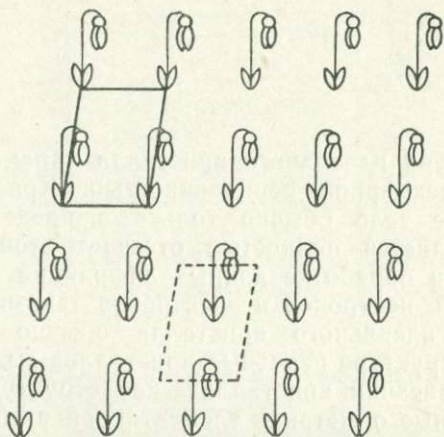
Структура идеального кристалла характеризуется строгой трехмерной периодичностью. Кристалл как физическое тело обычно только в пределах очень малых областей полностью отвечает этой картине; однако при обработке данных дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов такими отклонениями от идеального кристалла обычно пренебрегают (о структуре реальных кристаллов см. стр. 145).

При описании кристаллической структуры приводятся данные о метрике элементарной ячейки, ее вещественном содержимом, пространственной группе, о координатах атомов, а иногда и некоторые другие характеристики.

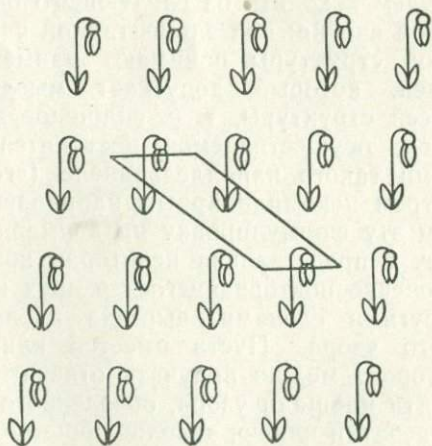
### *Элементарная ячейка*

Пока будем исходить из следующего определения элементарной ячейки: под элементарной ячейкой кристаллической структуры понимают наименьший параллелепипед, который допускает мысленное построение всей структуры, т. е. сплошное заполнение пространства, осуществляемое поступательными перемещениями такого параллелепипеда (его трансляциями по трем некопланарным направлениям).

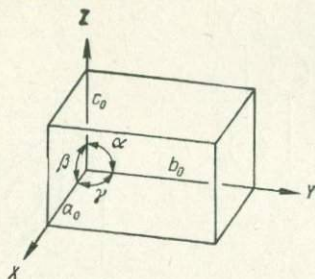
Поясним эту формулировку на двумерном примере. На фиг. 1 представлена некоторая конечная область бесконечно повторяющегося в двух измерениях мотива, другими словами, вырезка из двумернопериодического узора. Пусть имеется клише, с помощью которого можно получать отпечатки маленького элемента площади узора, обведенного сплошной линией. Отпечатки клише, заполняющие без пробелов одну область плоскости за другой, дадут изображение всего рассматриваемого двумернопериодического узора. Для клише можно было бы выбрать также



Фиг. 1. Двумерный узор, на котором выделены две элементарные ячейки одинаковой формы и ориентации, но с различным выбором начальных точек относительно мотива.



Фиг. 2. Тот же узор, что и на фиг. 1, но с иным вариантом выбора элементарной ячейки.



Фиг. 3. Трехмерная элементарная ячейка с указанием обозначений периодов идентичности и углов.

площадку, обведенную штриховой формой ячейки. На фиг. 5 еще раз повторяется та же структура. На этом рисунке жирными линиями выделена косоугольная (моноклинная) элементарная ячейка. В принципе распределение частиц в CsCl можно было бы описать и таким способом. Однако при выборе элементарной ячейки принято соблюдать следующие правила:

1. Форма элементарной ячейки по своей симметрии должна соответствовать системе координат, принимаемой при описании вещества <sup>1)</sup>).

2. Начало координат следует совмещать с точкой, отличающейся геометрическими особенностями, например с центром симметрии.

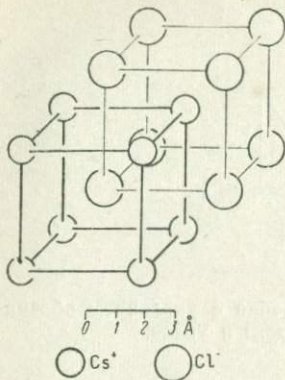
3. При соблюдении правила 1 элементарная ячейка выбирается так, чтобы объем ее был наименьшим.

4. Среди оставшихся вариантов выбирается отвечающий наименьшим значениям постоянных решетки  $a_0, b_0, c_0$ .

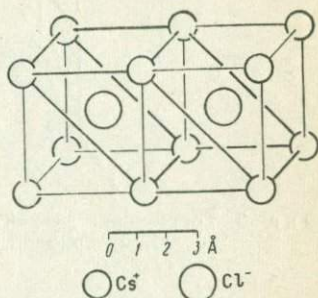
Ввиду того что хлорид цезия CsCl кристаллизуется в кубической сингонии (точечная группа  $m\bar{3}m$ ), элементарная ячейка, изображенная на фиг. 5, исключается из рассмотрения (нарушение правила 1).

Необходимость выполнения правила 1 нередко приводит к тому, что для описания структуры приходится выбирать не наименьший параллелепипед, как это требуется по определению элементарной

<sup>1)</sup> Автор имеет в виду, что система координат выбрана в соответствии с истинной симметрией кристалла. — Прим. ред.



Фиг. 4. Две кубические элементарные ячейки, которые могут быть использованы для описания структуры CsCl.

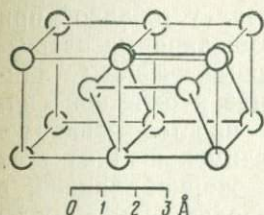


Фиг. 5. Структура CsCl с кубической (тонкие линии) и моноклинной ячейками (жирные линии).

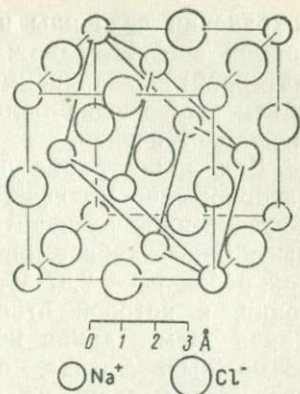
ячейки, которое было дано на стр. 15. Наименьший из всех параллелепипедов, пригодных для описания структуры, следует называть примитивной элементарной ячейкой. Большую ячейку, которую находят, стремясь к выполнению правила 1, можно назвать пунктирной линией; сплошное заполнение плоскости отпечатками нового клише ведет к получению такого же узора, как и в первом случае. Обе элементарные области имеют одинаковые размеры и форму, они располагаются параллельно друг другу и отличаются лишь сдвигом начальной точки. Легко убедиться, что найти элементарную ячейку меньшей площади невозможно.

На фиг. 2 изображен тот же мотив. Однако теперь выделена элементарная ячейка, равная по площади элементарным ячейкам фиг. 1, но отличающаяся от них по форме. Отсюда следует, что данное выше определение элементарной ячейки не обеспечивает однозначности ее формы.

Длины ребер и величины углов элементарной ячейки называются постоянными решетки. Ребра обозначаются латинскими буквами  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  (или просто  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), а углы — греческими  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ; фиг. 3



Фиг. 6. Структура железа Fe. Тонкими линиями показана обычно используемая кубическая элементарная ячейка (дважды примитивная); жирными линиями — одна из возможных примитивных ячеек.



Фиг. 7. Структура NaCl. Тонкими линиями показана обычно используемая кубическая элементарная ячейка (четырежды примитивная); жирными линиями — примитивная ромбоэдрическая элементарная ячейка.

поясняет принятую в кристаллографии ориентацию осей. Единицей длины служит ангстрем (сокращенно Å;  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 0,00000001 \text{ см}$ ). Эта единица удобна потому, что длины ребер элементарных ячеек обычно имеют значения между 3 и 30 Å. Более длинные ребра элементарных ячеек среди кристаллов неорганических веществ встречаются очень редко. Для кристаллов высокомолекулярных органических веществ, например протеинов, длины ребер элементарных ячеек, как правило, превосходят 50 Å.

Дальнейшее рассмотрение вопросов, связанных с выбором элементарной ячейки, проводится на примере структуры, изображенной на фиг. 4. На фигуре дано расположение ионов в хлориде цезия CsCl. В качестве элементарной ячейки здесь можно выбрать куб, выделенный жирными линиями с длиной ребра  $a_0 = 4,12 \text{ \AA}$ . Равноценна ей элементарная ячейка в виде куба, изображенного тонкими линиями. Оба случая соответствуют двум описаниям структуры, которые различаются началом координат, при

сохранении величины и кратно-примитивной элементарной ячейкой (дважды, трижды, четырежды примитивной) — в зависимости от того, во сколько раз объем этой ячейки больше объема примитивной элементарной ячейки.

Для иллюстрации на фиг. 6 приводится атомное расположение модификации железа, устойчивой при обыкновенной температуре. Тонкими линиями очерчены обычные кубические элементарные ячейки (с длиной ребра  $a_0 = 2,87 \text{ \AA}$ ), отвечающие кубической сингонии, к которой относится это простое вещество. Такая элементарная ячейка не наименьшая из всех возможных. Ячейка, очерченная жирной линией, в два раза меньше, но следует использовать дважды примитивную ячейку, так как ее выбор соответствует

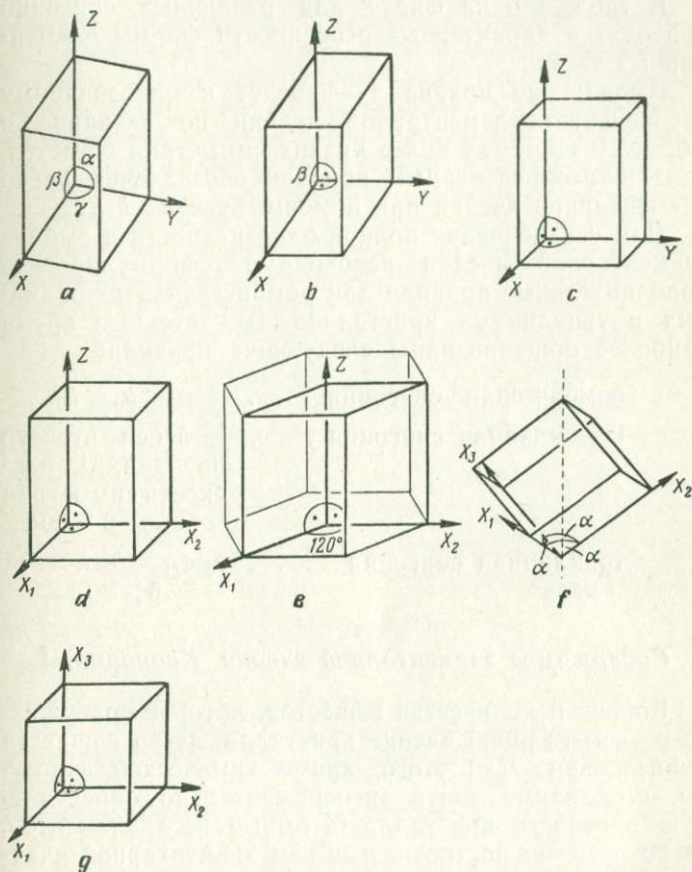
Таблица 4

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК  
ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СИНГОНИИ

Сингония	Элементарная ячейка
Триклинная	$a_0, b_0, c_0$ $\alpha, \beta, \gamma$
Моноклиная	$a_0, b_0, c_0$ $\beta (\alpha = \gamma = 90^\circ)$
Ромбическая	$a_0, b_0, c_0$ $(\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$
Тетрагональная	$a_0 (= b_0), c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (ромбоэдрическая <sup>1)</sup> )	$a_{\text{ТГ}} (= a_0 = b_0 = c_0)$ $\alpha_{\text{ТГ}} (\alpha = \beta = \gamma)$
Гексагональная	$a_0 (= b_0), c_0$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая	$a_0 (= b_0 = c_0)$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

<sup>1)</sup> Ромбоэдрическая элементарная ячейка обычно используется для описания тех пространственных групп, где ромбоэдрическая трансляционная ячейка меньше гексагональной.

правилу 1. Следующий пример — структура каменной соли NaCl, изображенная на фиг. 7. Используемая обычно для описания структуры элементарная



Фиг. 8. Формы элементарных ячеек в разных сингониях.

*a* — триклинная; *b* — моноклинная; *c* — ромбическая; *d* — тетрагональная; *e* — гексагональная; *f* — ромбоэдрическая; *g* — кубическая.

ячейка, очерченная тонкими линиями, соответствует кубической симметрии (длина ребра куба  $a_0 = 5,64 \text{ \AA}$ ). Нарушая правило 1, можно было бы воспользоваться

примитивной элементарной ячейкой, которая изображена жирными линиями. Ее объем равен четверти объема кубической ячейки, однако обычно она не применяется для описания структуры NaCl.

В табл. 4 и на фиг. 8 для различных сингоний приводятся характерные особенности формы элементарных ячеек.

Выполнение правил 1—4 ведет к однозначному определению элементарной ячейки по величине и форме. В системах более низких симметрий остается, однако, неопределенным порядок обозначения ребер элементарной ячейки при помощи букв  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ .

Для установления полной однозначности в выборе элементарной ячейки необходимо сформулировать дополнительные правила для ромбических, моноклинных и триклинных кристаллов. В настоящее время наиболее общепризнаны следующие правила:

ромбическая сингония . . .	$c_0 < a_0 < b_0$ ,
моноклинная сингония . . .	$b_0 \parallel$ оси второго порядка, $\perp$ плоскости симметрии $c_0 < a_0$ , $\beta > 90^\circ$ ,
триклинная сингония . . .	$c_0 < a_0 < b_0$ , $\alpha > 90^\circ$ , $\beta > 90^\circ$ .

### *Содержимое элементарной ячейки. Координаты*

Вопрос о количестве вещества, которое содержится в элементарной ячейке кристалла, легко решается вычислением. Для этого, кроме химической формулы, необходимо знать экспериментально определяемую плотность кристалла, атомные веса элементов, из которых он построен, и объем элементарной ячейки. Поясним это простым примером.

Для NaCl постоянная решетки кубической элементарной ячейки имеет следующее значение:  $a_0 = 5,64 \text{ \AA}$  (см. фиг. 7 и фиг. 20). Это значит, что объем равен  $a_0^3 = 179,41 \text{ \AA}^3 = 179,41 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Ввиду того что измеренная плотность  $\rho = 2,17 \text{ г/см}^3$ , масса элементарной ячейки равна  $179,41 \cdot 10^{-24} \cdot 2,17 \text{ г} = 389,3 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ . Следует отметить, что эта масса должна равняться

целому кратному массы одной формульной единицы <sup>1)</sup> NaCl. Абсолютное значение атомной массы получают, как известно, умножением на  $1,66 \cdot 10^{-24}$  величины атомного веса, выраженной в относительной шкале периодического закона. Химические атомные веса Na и Cl равны соответственно 23,00 и 35,46, откуда абсолютная масса формульной единицы NaCl равна  $(23,00 + 35,46) \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 97,34 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ . Следовательно, число формульных единиц NaCl в элементарной ячейке равно  $\frac{389,3}{97,34} = 4,00$ . Обычно это записывается так:  $Z = 4$ .

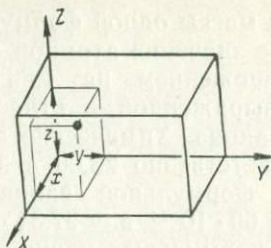
В кристаллах низких симметрий вычисление объема элементарной ячейки несколько усложняется по сравнению с разобранным примером. В табл. 5 приведены формулы, необходимые для вычисления.

Таблица 5

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ОБЪЕМА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

Сингония	Объем
Триклинная	$V = a_0 b_0 c_0 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \frac{2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{1 - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$
Моноклинная	$V = a_0 b_0 c_0 \sin \beta$
Ромбическая	$V = a_0 b_0 c_0$
Тетрагональная	$V = a_0^2 c_0$
Тригональная (ромбоэдрическая)	$V = a_{\text{тр}}^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha_{\text{тр}} + 2 \cos^3 \alpha_{\text{тр}}}$
Гексагональная	$V = a_0^2 c_0 \sqrt{3/2}$
Кубическая	$V = a_0^3$

<sup>1)</sup> В кристаллохимии понятие «формульная единица» следует предпочесть выражению «молекула», так как последнее легко может создать впечатление, что действительно существуют атомные группы с особо прочной связью (как, например, для молекулы воды в водяном паре). На самом же деле многие кристаллы не содержат молекул; NaCl, например, построен из ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, при этом молекулы NaCl в кристаллическом состоянии отсутствуют.



Фиг. 9. Координаты точки в триклинной элементарной ячейке.

При описании содержимого элементарной ячейки указывается местоположение центров тяжести атомов (ионов), а в некоторых случаях также и значения электронной плотности в определенных точках ячейки. Это осуществляется, как в аналитической геометрии, заданием координат соответствующих точек. Оси координат целесообразно совместить с ребрами  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  элементарной ячейки. Покажем, как отыскиваются координаты точки пространства в косоугольной системе, которая в отдельных случаях используется в кристаллографии. Через точку, координаты которой надо определить, проводятся плоскости, параллельные плоскостям координат  $XY$ ,  $YZ$ ,  $ZX$ ; расстояния между началом  $(000)$  и точками пересечения этих плоскостей с осями  $XYZ$  дадут искомые значения координат точки (фиг. 9).

В кристаллографии принято выражать координаты в долях соответствующих постоянных решетки, а не в мерах длины определенного масштаба (например, в ангстремах). Поэтому значения координат любой точки  $(xyz)$  внутри элементарной ячейки всегда лежат между нулем и единицей ( $0 \leq x, y, z < 1$ ). Начало имеет координаты  $(000)$ , середина элементарной ячейки —  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ , точки на оси  $X$  — координаты  $(x00)$  и т. д. Задание значений координат делается в правильных дробях (например,  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ ) или в десятичных дробях (например,  $0,273$ ;  $0,417$ ;  $0,120$ ).

### Пространственные группы

Из результатов дифракционного рассеяния коротковолновых лучей известно, что атомное расположе-

ние в кристаллах всегда подчинено трехмерной периодичности. Для описания периодического повторения структурного мотива в кристаллах используются трансляции, которые и приводят к представлению об элементарной ячейке. Трансляция повторяет мотив через равные интервалы в положениях, параллельных исходному. Таким образом, трансляции и элементы симметрии, известные из макрокристаллографии (плоскость симметрии, центр симметрии, поворотные оси, инверсионные оси<sup>1)</sup>) имеют то общее свойство, что с их помощью производится повторение некоторого объекта, поэтому трансляции также следует причислить к элементам симметрии.

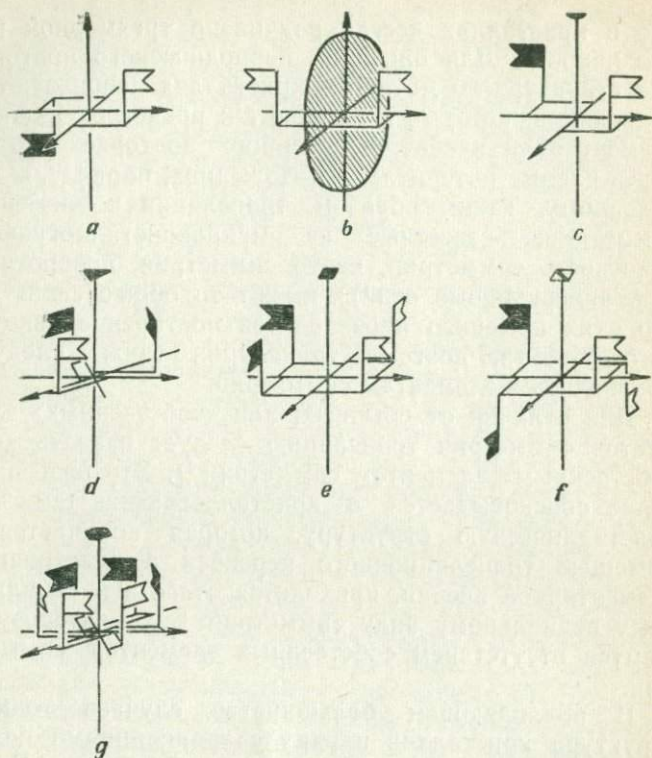
Для отличия от обычных, или «собственных», элементов симметрии трансляцию следует назвать «несобственным» элементом симметрии<sup>2)</sup>. Это разграничение обосновывается в кристаллографии тем, что кристаллическую структуру, которая получается с помощью трансляционного переноса асимметричной элементарной ячейки, приходится отнести к триклинному педиальному виду симметрии 1, характеризующемуся отсутствием собственных элементов симметрии.

В подавляющем большинстве случаев тонкая структура кристаллов наряду с трансляциями наделена и «собственными» элементами симметрии. В качестве таковых могут выступать прежде всего все элементы симметрии, которые известны в макрокристаллографии (табл. 6 и фиг. 10). Кроме того, в кристаллических структурах могут существовать элементы симметрии, в которых скомбинированы операции зеркального отражения или повороты с трансляцией: *плоскости скольжения* и *винтовые оси* (табл. 7 и 11). Все эти элементы симметрии, описывающие симметрию трехмерного узора, могут объединяться лишь в строго определенных комбинациях, каждая из которых

---

<sup>1)</sup> Вместо инверсионных осей для описания симметрии можно использовать также зеркально-поворотные оси.

<sup>2)</sup> Здесь и ниже автор использует деление элементов симметрии на две категории: «собственные» — закрытые, или бес-трансляционные, и «несобственные» — открытые, или трансляционные. — *Прим. ред.*



Ф и г. 10. Кристаллографические элементы симметрии без трансляций.

$a - \bar{1}$ ;  $b - m$ ;  $c - 2$ ;  $d - 3$ ;  $e - 4$ ;  $f - \bar{4}$ ;  $g - 6$  (ср. с табл. 6).

называется *пространственной группой*<sup>1)</sup>. Существует 230 пространственных групп. Среди них только одна группа, кроме трансляции, не имеет других элементов симметрии, а 22 группы можно объединить в 11 пар, в каждой из которых группы различаются лишь направлением поворотов, обусловленных различными винтовыми осями симметрии.

Для того чтобы познакомиться с двумя важными свойствами пространственных групп, имеющих «соб-

<sup>1)</sup> В отечественной литературе в честь первооткрывателя Е. С. Федорова их обычно называют федоровскими группами. — Прим. ред.

Таблица 6

ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ, КОТОРЫЕ ВСТРЕЧАЮТСЯ КАК  
В МАКРОКРИСТАЛЛАХ, ТАК И В СТРУКТУРАХ  
(В ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУППАХ)

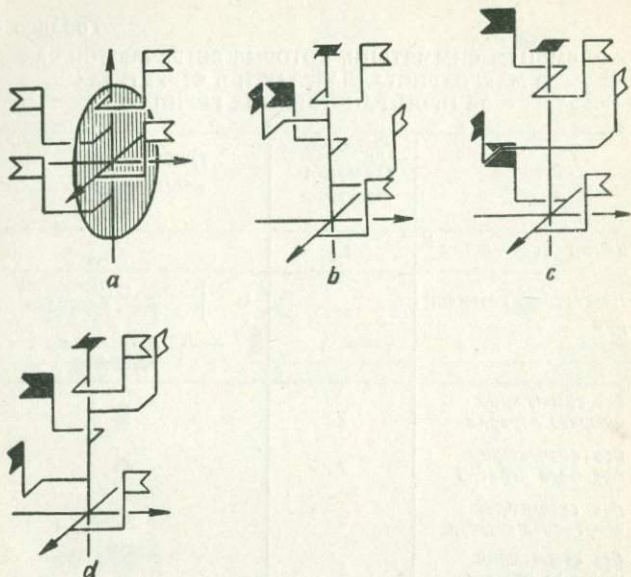
Название	Символ Германна- Магена	Графическое обозначение
Центр симметрии $i$	$\bar{1}$	
Плоскость симметрии	$\sigma$	 
Ось симметрии второго порядка	2	
Ось симметрии третьего порядка	3	
Ось симметрии четвертого порядка	4	
Ось симметрии шестого порядка	6	
Инверсионная ось третьего порядка <sup>1)</sup>	$\bar{3}$	
Инверсионная ось четвертого порядка	$\bar{4}$	
Инверсионная ось шестого порядка <sup>3)</sup>	$\bar{6}$	

<sup>1)</sup> или центр инверсии - Прим. первая

<sup>2)</sup> Ее действие эквивалентно действию оси третьего порядка и центра симметрии.

<sup>3)</sup> Ее действие эквивалентно действию оси третьего порядка и перпендикулярной этой оси плоскости симметрии.

ственные» элементы симметрии, рассмотрим фиг. 12. Представленный здесь узор по размерам и форме элементарной области полностью соответствует фиг. 1 и 2. При этом, однако, бросается в глаза различие мотивов. Симметрия узора, изображенного на фиг. 12, отличается наличием осей второго порядка. При рассмотрении фигуры можно установить, что элементы симметрии здесь бесконечно повторяются. В этом можно увидеть характерное отличие от симметрии макрокристалла. Далее заметим, что имеются различные системы осей второго порядка. С одной системой осей совпадает поворотная ось  $S$ -образного



Ф и г. 11. Примеры кристаллографических элементов симметрии с трансляциями.

$a - c$ ;  $b - 4_1$ ;  $c - 4_2$ ;  $d - 4_3$  (ср. с табл. 7).

мотива, три другие системы лежат между этими точками.

При рассмотрении фиг. 12 можно сделать еще один вывод. Заданный узор можно воспроизвести, исходя из области, которая по площади меньше области, оконтуренной сплошной линией. Если при построении, кроме трансляций, использовать и повороты, то достаточно область, оконтуренная штрихами. Такую область ни в коем случае не следует смешивать с элементарной ячейкой, так как в определение последней как обязательное условие входит возможность построения заданного узора с помощью параллельных переносов мотива, обеспечивающих сплошное заполнение пространства. Область, выделенная пунктиром на фиг. 12, — пример *асимметрической области*, или *асимметрической единицы*. Для всех кристаллических структур, пространственные группы которых содержат «собственные» элементы симметрии,

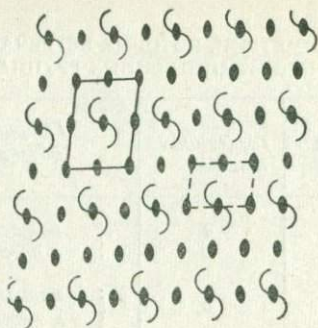
Таблица 7

ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ, КОТОРЫЕ ВСТРЕЧАЮТСЯ ТОЛЬКО  
В ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУППАХ

Наименование	Символ Германна- Магена	Графическое обозначение
Плоскости скольжения	$a$	Направление скольжения в плоскости чертежа
	$b$	Направление скольжения в плоскости чертежа
	$c$	Направление скольжения ⊥ плоскости чертежа
	$n$ $d$	Косое относительно чертежа направление скольжения <sup>1)</sup>
Винтовая ось второго порядка	$2_1$	Направление трансляции ⊥ плоскости чертежа
		Направление трансляции в плоскости чертежа
Винтовая ось третьего порядка	$3_1$	Направление трансляции
	$3_2$	⊥ плоскости чертежа
Винтовая ось четвертого порядка	$4_1$	Направление трансляции
	$4_2$	⊥ плоскости чертежа
	$4_3$	Направление трансляции
Винтовая ось шестого порядка	$6_1$	Направление трансляции
	$6_2$	⊥ плоскости чертежа
	$6_3$	Направление трансляции
	$6_4$	⊥ плоскости чертежа
	$6_5$	Направление трансляции

<sup>1)</sup> Производится графическое обозначение плоскости  $d$  по  
„Интернациональным таблицам“

можно выделить асимметрические области, которые  
меньше элементарной ячейки.



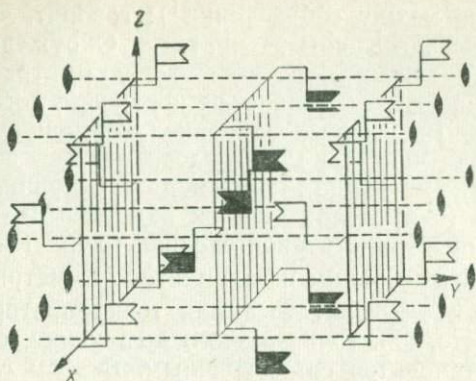
Фиг. 12. Двумерный узор с осями второго порядка.

Сплошной контур — элементарная ячейка; пунктирный контур — асимметрическая область.

Вывод пространственной группы покажем на характерном примере, в котором будем исходить из семейства плоскостей скольжения, лежащих параллельно плоскости  $XZ$  на расстоянии  $b_0$  одна от другой (направление трансляций  $[001]$ , величина трансляций  $c_0/2$ ); нормально к этому семейству расположим семейство винтовых осей второго порядка (величина трансляции  $b_0/2$ ). Начало координат выберем в точке пересечения плоскости скольжения с винтовой осью (фиг. 13). Эти элементы симметрии обуславливают определенный характер повторения некоторой точки, охватывающего, конечно, все пространство.



Пунктирные стрелки показывают результат операции с помощью центров симметрии в  $0\ 1/4\ 1/4$ ,  $0\ 1/4\ 3/4$ ,  $0\ 3/4\ 1/4$ ,  $0\ 3/4\ 3/4$ ,  $1/2\ 1/4\ 1/4$ ,  $1/2\ 1/4\ 3/4$ ,  $1/2\ 3/4\ 1/4$  и  $1/2\ 3/4\ 3/4$ . Эти центры симметрии авто-



Ф и г. 13. Пространственная группа  $P2_1/c$  в аксонометрической проекции.

матически возникли благодаря действию заданной комбинации элементов симметрии. Анализ координат точек или рассмотрение фиг. 13 показывает, что возникают и другие элементы симметрии: плоскость со скольжением в направлении  $[001]$  в  $x/2 z$ , оси  $2_1$  в  $0 y/2$ ,  $1/2 y 0$  и  $1/2 y 1/2$ . Повторение точек, эквивалентное рассмотренному выше, получилось бы при комбинировании исходных плоскостей скольжения с центром симметрии в  $0 1/4 1/4$ . Элементы симметрии пространственного узора образуют в математическом смысле слова группу, отсюда и выражение *пространственная группа*.

Особенно важно, что рядом с точками пересечения винтовых осей с плоскостями скольжения возникли другие геометрически особые точки — центры симметрии. Именно центры симметрии в этой пространственной группе выбираются за начало координат. В таком случае точки, находящиеся внутри элементарной ячейки, будут характеризоваться следующей совокупностью координат:  $x y z$ ;  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ;  $x 1/2 - y 1/2 + z$ ;  $\bar{x} 1/2 + y 1/2 + z$ .

Если в этой пространственной группе атом поместить в точку общего положения, то с помощью элементов симметрии он повторяется в ячейке еще три раза. Здесь общему случаю расположения соответствуют в элементарной ячейке четыре симметрически

связанные между собой точки<sup>1)</sup>); говорят, что *общее положение* здесь четырехкратное. Окружение точки общего положения полностью асимметрично (его симметрия 1). Это, однако, не исключает того, что при определенных частных значениях координат ближайшие соседи частицы могут располагаться вокруг нее весьма симметрично, например по вершинам правильного (в пределах ошибок измерений) тетраэдра. Если в пространственной группе точка (атом, ион) совмещается с одним из элементов симметрии  $\bar{1}$ , 2, 3, 4, 6*m* или  $\bar{4}$  ( $\bar{3}$ ,  $\bar{6}$ ), то такая точка повторяется не столь часто, как точка общего положения, а окружение ее становится симметричным. В этом случае говорят о *частном положении* точки. В разобранным примере при выборе начала в центре симметрии помещенная в центре симметрии 000 точка повторяется еще раз с координатами  $0\ 1/2\ 1/2$ . Совокупность координат 000 и  $1/2\ 1/2\ 1/2$  образует двукратную частную систему точек. Окружение каждой такой точки будет центросимметричным; в этом случае говорят о *точечной симметрии*  $\bar{1}$ .

### *Способы представления пространственных групп*

Для описания пространственной группы пользуются чертежом — координатами системы точек общего положения или символом.

а. Графическое изображение. Аксонометрическая проекция (фиг. 13) является наиболее наглядным способом изображения. Однако составить чертеж сравнительно сложно и читается он не полностью. Поэтому обычно изображают проекции пространственной группы на координатные оси (фиг. 14).

б. Обозначение координатами. Другой способ представления пространственной группы — это задание точек координат системы точек общего положения. Из этих данных легко вывести системы точек частного положения; последние также приводятся в «Интернациональных таблицах».

с. Символы. Симметрию пространственной группы довольно просто передать с помощью символов. Для

<sup>1)</sup> Можно рекомендовать использовать здесь предложенный Федоровым термин «правильная система точек». — *Прим. ред.*

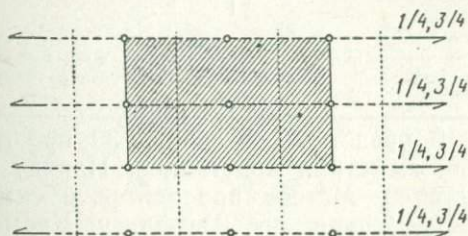
этого исходят из обозначения соответствующего вида симметрии по Германну — Могену и заменяют в нем элементы симметрии вида симметрии элементами симметрии пространственной группы. В символе, перестроенном описанным способом, участвуют наряду с «собственными» элементами симметрии (табл. 6) также и «несобственные» (винтовые оси и плоскости скольжения; табл. 7). Для плоскостей скольжения используются буквенные обозначения  $a, b, c, n, d$ , приведенные в табл. 8.

Таблица 8

ОБОЗНАЧЕНИЕ ПЛОСКОСТЕЙ СКОЛЬЖЕНИЯ В СИМВОЛЕ ГЕРМАННА — МОГЕНА

Символ	Направление трансляции	Величина трансляции
$a$	[100]	$a_0/2$
$b$	[010]	$b_0/2$
$c$	[001]	$c_0/2$
$n$	Диагональ одной из координатных плоскостей элементарной ячейки	$1/2$ соответствующего периода идентичности
$d$	Диагональ одной из координатных плоскостей элементарной ячейки	$1/2$ соответствующего периода идентичности ( $1/4$ диагонали грани)

Разобранный выше пример относится к моноклинной пространственной группе. В соответствии с имеющимися элементами симметрии вместо символа вида



Фиг. 14. Пространственная группа  $P2_1/c$ , спроецированная вдоль направления [001].

Обозначения см. в табл. 6 и 7. Центры симметрии лежат на высотах 0 и  $1/2$ ; элементарная ячейка с началом в центре симметрии заштрихована.

симметрии  $2/m$  (произносится: «два дробь  $m$ ») следует записать  $2_1/c$  (произносится: «два один дробь  $c$ »). Этим, однако, еще не завершено составление символа пространственной группы. С помощью большой буквы, предшествующей уже составленной части символа, нужно указать установленную с соблюдением правила 1 (стр. 17) центрировку соответствующей трансляционной группы (табл. 9). В нашем примере получим символ  $P2_1/c$  (произносится: « $P$  два один дробь  $c$ »).

Таблица 9

ОБОЗНАЧЕНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК В СИМВОЛЕ  
ГЕРМАННА — МОГЕНА

Символ	Наименование и характер центрировки	Трансляционное повторение точки в пределах ячейки
P	Примитивная	$xyz$
A	Односторонне-гранецентрированная по (100)	$xyz \rightleftharpoons x \ 1/2 + y \ 1/2 + z$
B	Односторонне-гранецентрированная по (010)	$xyz \rightleftharpoons 1/2 + x \ y \ 1/2 + z$
C	Односторонне-гранецентрированная по (001)	$xyz \rightleftharpoons 1/2 + x \ 1/2 + y \ z$
I	Объемно-центрированная	$xyz \rightleftharpoons 1/2 + x \ 1/2 + y \ 1/2 + z$
F	Всесторонне-гранецентрированная	$xyz \rightleftharpoons 1/2 + x \ 1/2 + y \ z \rightleftharpoons$ $x \ 1/2 + y \ 1/2 + z \rightleftharpoons 1/2 + x \ y$ $1/2 + z$
R	Ромбоэдрическая	$xyz \rightleftharpoons 2/3 + x \ 1/3 + y \ 1/2 + z \rightleftharpoons$ $1/3 + x \ 2/3 + y \ 2/3 + z^1)$

<sup>1)</sup> Приводим трансляционное повторение точки в гексагональной ячейке; в ромбоэдрической ячейке трансляционное повторение точки внутри элементарной ячейки отсутствует.

Табл. 10 представляет обзор 230 пространственных групп симметрии кристаллов. Наряду с символом Германна — Могена приводится и символ пространственных групп по Шенфлису. Кроме того, в таблице дается порядковый номер пространственной группы по «Интернациональным таблицам».

Для понимания работ по структурной кристаллографии существенны следующие замечания по поводу

Таблица 10

СИМВОЛЫ 230 ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП,  
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ГРУПП И ХАРАКТЕР ОБОЗНАЧЕНИЙ  
СООТВЕТСТВУЮТ СПРАВОЧНИКУ «INTERNATIONAL TABLES  
FOR X RAY CRYSTALLOGRAPHY»

№	Германн – Моген	Шенфлис	№	Германн – Моген	Шенфлис
1	$P1$	$C_1^1$	20	$C222_1$	$D_2^5$
2	$P\bar{1}$	$C_i^1$	21	$C222$	$D_2^6$
3	$P2$	$C_2^1$	22	$F222$	$D_2^7$
4	$P2_1$	$C_2^2$	23	$I222$	$D_2^8$
5	$C2$	$C_2^3$	24	$I2_12_12_1$	$D_2^9$
6	$Pm$	$C_s^1$	25	$Pmm2$	$C_{2v}^1$
7	$Pc$	$C_s^2$	26	$Pmc2_1$	$C_{2v}^2$
8	$Cm$	$C_s^3$	27	$Pcc2$	$C_{2v}^3$
9	$Cc$	$C_s^4$	28	$Pma2$	$C_{2v}^4$
10	$P \frac{2}{m}$	$C_{2h}^1$	29	$Pca2_1$	$C_{2v}^5$
11	$P \frac{2_1}{m}$	$C_{2h}^2$	30	$Pnc2$	$C_{2v}^6$
12	$C \frac{2}{1n}$	$C_{2h}^3$	31	$Pmn2_1$	$C_{2v}^7$
13	$P \frac{2}{c}$	$C_{2h}^4$	32	$Pba2$	$C_{2v}^8$
14	$P \frac{2_1}{c}$	$C_{2h}^5$	33	$Pna2_1$	$C_{2v}^9$
15	$C \frac{2}{c}$	$C_{2h}^6$	34	$Pnn2$	$C_{2v}^{10}$
16	$P222$	$D_2^1$	35	$Cmm2$	$C_{2v}^{11}$
17	$P222_1$	$D_2^2$	36	$Cmc2_1$	$C_{2v}^{12}$
18	$P2_12_12$	$D_2^3$	37	$Ccc2$	$C_{2v}^{13}$
19	$P2_12_12_1$	$D_2^4$	38	$Amm2$	$C_{2v}^{14}$
			39	$Abm2$	$C_{2v}^{15}$
			40	$Ama2$	$C_{2v}^{16}$
			41	$Aba2$	$C_{2v}^{17}$
			42	$Fmm2$	$C_{2v}^{18}$
			43	$Fdd2$	$C_{2v}^{19}$

№	Германи – Моген	Шенфлис	№	Германи – Моген	Шенфлис
44	<i>Imm2</i>	$C_{2v}^{20}$	70	<i>Fddd</i>	$D_{2h}^{24}$
45	<i>Iba2</i>	$C_{2v}^{21}$	71	<i>Immm</i>	$D_{2h}^{25}$
46	<i>Ima2</i>	$C_{2v}^{22}$	72	<i>Ibam</i>	$D_{2h}^{26}$
47	<i>Pmmm</i>	$D_{2h}^1$	73	<i>Ibca</i>	$D_{2h}^{27}$
48	<i>Pnnn</i>	$D_{2h}^2$	74	<i>Imma</i>	$D_{2h}^{28}$
49	<i>Pccn</i>	$D_{2h}^3$	75	<i>P4</i>	$C_4^1$
50	<i>Pban</i>	$D_{2h}^4$	76	<i>P4<sub>1</sub></i>	$C_4^2$
51	<i>Pmma</i>	$D_{2h}^5$	77	<i>P4<sub>2</sub></i>	$C_4^3$
52	<i>Pnna</i>	$D_{2h}^6$	78	<i>P4<sub>3</sub></i>	$C_4^4$
53	<i>Pmna</i>	$D_{2h}^7$	79	<i>I4</i>	$C_4^5$
54	<i>Pcca</i>	$D_{2h}^8$	80	<i>I4<sub>1</sub></i>	$C_4^6$
55	<i>Pbam</i>	$D_{2h}^9$	81	$\bar{P}4$	$S_4^1$
56	<i>Pccn</i>	$D_{2h}^{10}$	82	$\bar{I}4$	$S_4^2$
57	<i>Pbcm</i>	$D_{2h}^{11}$	83	$P \frac{4}{m}$	$C_{4h}^1$
58	<i>Pnmm</i>	$D_{2h}^{12}$	84	$P \frac{4_2}{m}$	$C_{4h}^2$
59	<i>Pmmn</i>	$D_{2h}^{13}$	85	$P \frac{4}{n}$	$C_{4h}^3$
60	<i>Pbcn</i>	$D_{2h}^{14}$	86	$P \frac{4_2}{n}$	$C_{4h}^4$
61	<i>Pbca</i>	$D_{2h}^{15}$	87	$I \frac{4}{m}$	$C_{4h}^5$
62	<i>Pnma</i>	$D_{2h}^{16}$	88	$I \frac{4_1}{a}$	$C_{4h}^6$
63	<i>Cmcm</i>	$D_{2h}^{17}$	89	<i>P422</i>	$D_4^1$
64	<i>Cmca</i>	$D_{2h}^{18}$	90	<i>P42<sub>12</sub></i>	$D_4^2$
65	<i>Cmmm</i>	$D_{2h}^{19}$	91	<i>P4<sub>122</sub></i>	$D_4^3$
66	<i>Ccct</i>	$D_{2h}^{20}$			
67	<i>Cmta</i>	$D_{2h}^{21}$			
68	<i>Ccca</i>	$D_{2h}^{22}$			
69	<i>Fmmm</i>	$D_{2h}^{23}$			

№	Германи – Моген	Шенфлис	№	Германи – Моген	Шенфлис
92	$P_{4_1}2_12$	$D_4^4$	117	$P\bar{4}b2$	$D_{2d}^7$
93	$P_{4_2}22$	$D_4^5$	118	$P\bar{4}n2$	$D_{2d}^8$
94	$P_{4_2}2_12$	$D_4^6$	119	$\bar{I}4m2$	$D_{2d}^9$
95	$P_{4_3}22$	$D_4^7$	120	$\bar{I}4c2$	$D_{2d}^{10}$
96	$P_{4_3}2_12$	$D_4^8$	121	$\bar{I}4_2m$	$D_{2d}^{11}$
97	$I4_22$	$D_4^9$	122	$\bar{I}4_2d$	$D_{2d}^{12}$
98	$I4_122$	$D_4^{10}$			
99	$P4mm$	$C_{4v}^1$	123	$P \frac{4}{m} mm$	$D_{4h}^1$
100	$P4bm$	$C_{4v}^2$	124	$P \frac{4}{m} cc$	$D_{4h}^2$
101	$P_{4_2}cm$	$C_{4v}^3$	125	$P \frac{4}{n} bm$	$D_{4h}^3$
102	$P_{4_2}nm$	$C_{4v}^4$	126	$P \frac{4}{n} nc$	$D_{4h}^4$
103	$P4cc$	$C_{4v}^5$	127	$P \frac{4}{m} bm$	$D_{4h}^5$
104	$P4nc$	$C_{4v}^6$	128	$P \frac{4}{m} nc$	$D_{4h}^6$
105	$P_{4_2}mc$	$C_{4v}^7$	129	$P \frac{4}{n} mm$	$D_{4h}^7$
106	$P_{4_2}bc$	$C_{4v}^8$	130	$P \frac{4}{n} cc$	$D_{4h}^8$
107	$I4mm$	$C_{4v}^9$	131	$P \frac{4_2}{m} mc$	$D_{4h}^9$
108	$I4cm$	$C_{4v}^{10}$	132	$P \frac{4_2}{m} cm$	$D_{4h}^{10}$
109	$I4_1md$	$C_{4v}^{11}$	133	$P \frac{4_2}{n} bc$	$D_{4h}^{11}$
110	$I4_1cd$	$C_{4v}^{12}$	134	$P \frac{4_2}{n} nm$	$D_{4h}^{12}$
111	$P\bar{4}2m$	$D_{2d}^1$	135	$P \frac{4_2}{m} bc$	$D_{4h}^{13}$
112	$P\bar{4}2c$	$D_{2d}^2$	136	$P \frac{4_2}{m} nm$	$D_{4h}^{14}$
113	$P\bar{4}2_1m$	$D_{2d}^3$			
114	$P\bar{4}2_1c$	$D_{2d}^4$			
115	$P\bar{4}m2$	$D_{2d}^5$			
116	$P\bar{4}c2$	$D_{2d}^6$			

№	Германн — Моген	Шенфлис	№	Германн — Моген	Шенфлис
137	$P \frac{4_2}{n} mc$	$D_{4h}^{15}$	159	$P31c$	$C_{3v}^4$
138	$P \frac{4_2}{n} cm$	$D_{4h}^{16}$	160	$R3m$	$C_{3v}^5$
139	$I \frac{4}{m} mm$	$D_{4h}^{17}$	161	$R3c$	$C_{3v}^6$
140	$I \frac{4}{m} cm$	$D_{4h}^{18}$	162	$P\bar{3}1m$	$D_{3d}^1$
141	$I \frac{4_1}{a} md$	$D_{4h}^{19}$	163	$P\bar{3}1c$	$D_{3d}^2$
142	$I \frac{4_1}{a} cd$	$D_{4h}^{20}$	164	$P\bar{3}m1$	$D_{3d}^3$
143	$P3$	$C_3^1$	165	$P\bar{3}c1$	$D_{3d}^4$
144	$P3_1$	$C_3^2$	166	$R\bar{3}m$	$D_{3d}^5$
145	$P3_2$	$C_3^3$	167	$R\bar{3}c$	$D_{3d}^6$
146	$R3$	$C_3^4$	168	$P6$	$C_6^1$
147	$P\bar{3}$	$C_{3i}^1$	169	$P6_1$	$C_6^2$
148	$R\bar{3}$	$C_{3i}^2$	170	$P6_5$	$C_6^3$
149	$P312$	$D_3^1$	171	$P6_2$	$C_6^4$
150	$P321$	$D_3^2$	172	$P6_4$	$C_6^5$
151	$P3_112$	$D_3^3$	173	$P6_3$	$C_6^6$
152	$P3_121$	$D_3^4$	174	$P\bar{6}$	$C_{3h}^1$
153	$P3_212$	$D_3^5$	175	$P \frac{6}{m}$	$C_{6h}^1$
154	$P3_221$	$D_3^6$	176	$P \frac{6_3}{m}$	$C_{6h}^2$
155	$R32$	$D_3^7$	177	$P622$	$D_6^1$
156	$P3m1$	$C_{3v}^1$	178	$P6_122$	$D_6^2$
157	$P31m$	$C_{3v}^2$	179	$P6_522$	$D_6^3$
158	$P3c1$	$C_{3v}^3$	180	$P6_222$	$D_6^4$
			181	$P6_422$	$D_6^5$
			182	$P6_322$	$D_6^6$

№	Германи — Моген	Шенфлис	№	Германи — Моген	Шенфлис
183	$P6mm$	$C_{6v}^1$	207	$P432$	$O^1$
184	$P6cc$	$C_{6v}^2$	208	$P4_232$	$O^2$
185	$P6_3cm$	$C_{6v}^3$	209	$F432$	$O^3$
186	$P6_3mc$	$C_{6v}^4$	210	$F4_132$	$O^4$
			211	$I432$	$O^5$
187	$P\bar{6}m2$	$D_{3h}^1$	212	$P4_332$	$O^6$
188	$P\bar{6}c2$	$D_{3h}^2$	213	$P4_132$	$O^7$
189	$P\bar{6}2m$	$D_{3h}^3$	214	$I4_132$	$O^8$
190	$P\bar{6}2c$	$D_{3h}^4$			
			215	$P\bar{4}3m$	$T_d^1$
191	$P\frac{6}{m}mm$	$D_{6h}^1$	216	$F\bar{4}3m$	$T_d^2$
192	$P\frac{6}{m}cc$	$D_{6h}^2$	217	$I\bar{4}3m$	$T_d^3$
193	$P\frac{6_3}{m}cm$	$D_{6h}^3$	218	$P\bar{4}3n$	$T_d^4$
194	$P\frac{6_3}{m}mc$	$D_{6h}^4$	219	$F\bar{4}3c$	$T_d^5$
			220	$I\bar{4}3d$	$T_d^6$
195	$P23$	$T^1$	221	$Pm3m$	$O_h^1$
196	$F23$	$T^2$	222	$Pn3n$	$O_h^2$
197	$I23$	$T^3$	223	$Pm3n$	$O_h^3$
198	$P2_13$	$T^4$	224	$Pn3m$	$O_h^4$
199	$I2_13$	$T^5$			
200	$Pm3$	$T_h^1$	225	$Fm3m$	$O_h^5$
201	$Pn3$	$T_h^2$	226	$Fm3c$	$O_h^6$
202	$Fm3$	$T_h^3$	227	$Fd3m$	$O_h^7$
203	$Fd3$	$T_h^4$	228	$Fd3c$	$O_h^8$
204	$Im3$	$T_h^5$	229	$Im3m$	$O_h^9$
205	$Pa3$	$T_h^6$	230	$Ia3d$	$O_h^{10}$
206	$Ia3$	$T_h^7$			

широко применяемых в ней символов Германна — Могена:

1. Символ Германна — Могена может принимать различные формы в зависимости от ориентации системы координат. Рассмотренной выше пространственной группе можно придать другую установку, например такую, чтобы трансляции для плоскости скольжения происходили в направлении [100]. Тогда вместо символа  $P2_1/c$  пространственная группа получает символ  $P2_1/a$ . При отсутствии достаточного опыта возникают затруднения, когда приходится сопоставлять символ Германна — Могена для произвольной установки с символом для «нормальной установки» в «Интернациональных таблицах». Поэтому в литературе часто рядом с символом Германна — Могена приводится также символ Шенфлиса. На символе Шенфлиса не отражается та или иная ориентация осей, и хотя в других отношениях он тоже менее содержателен, зато однозначен, и поэтому, пользуясь им, легче отыскать описание пространственной группы в «Интернациональных таблицах». Обычно, кроме того, приводится порядковый номер пространственной группы по «Интернациональным таблицам» (см. табл. 10).

2. В символе Германна — Могена, как правило, перечислены не все элементы симметрии пространственной группы (сказанное относится также и к «полному» символу Германна — Могена, который не приводится в этой книге). Это отчетливо видно на примере пространственной группы  $P2_1/c$ . В ней имеются также центры симметрии, которые без труда выводятся, но непосредственно не записываются в символе. Часто в одном направлении параллельно друг другу лежат различные оси симметрии (например,  $2$  и  $2_1$ ) или различные виды плоскостей симметрии. Из числа таких элементов симметрии в символе дается лишь один (целесообразно выбранный).

3. Символ Германна — Могена дает возможность вывести полную симметрию пространственной группы. Не следует забывать о возможности возникновения при этом некоторых трудностей. Поэтому настоятельно рекомендуется (особенно при недостатке опыта) обращаться к «Интернациональным таблицам»,

в которых имеется подробное описание каждой пространственной группы. Это необходимо и для правильного выбора начала координат.

В приведенных в табл. 10 пространственных группах № 23 и 24 ( $D_2^8$  и  $D_2^9$  по Шенфлису), для которых символами Германна — Могена будут соответственно  $I 222$  и  $I 2_12_12_1$ , параллельно трем кристаллографическим осям проходят как ось 2, так и оси  $2_1$ . Обе эти пространственные группы различаются лишь ориентацией элементов симметрии в пространстве. Таким образом, запись в этих символах осей определенного вида (2 или  $2_1$ ) строго не оправдана и является произвольной условностью. Аналогичные замечания относятся и к группам № 197 и № 199 ( $T^3$  и  $T^5$  по Шенфлису). Их символы Германна — Могена условно записываются как  $I 23$  и  $I 2_13$ .

4. Из символа Германна — Могена для пространственной группы независимо от ориентации можно сразу же однозначно вывести символ вида симметрии. Для этого следует лишь опустить большую букву (символ трансляционной группы), а символы винтовых осей и плоскостей скольжения заменить символами обыкновенных осей и плоскостей симметрии. Например:

$$P2_1/c \rightarrow 2/m.$$

#### Межатомные расстояния. Углы связи

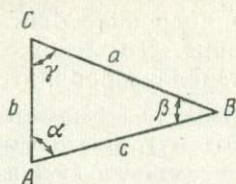
Для кристаллохимии особый интерес представляют межатомные расстояния и углы связи. Расстояние  $d_{AB}$  между двумя точками  $A$  ( $x_A y_A z_A$ ) и  $B$  ( $x_B y_B z_B$ ) можно сравнительно просто вычислить даже в триклинной ячейке. Введем для краткости записи следующие обозначения:

$$a_0(x_A - x_B) = \Delta x; \quad b_0(y_A - y_B) = \Delta y; \quad c_0(z_A - z_B) = \Delta z;$$

тогда

$$d_{AB} = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2 + 2 \Delta x \Delta y \cos \gamma + 2 \Delta y \Delta z \cos \alpha + 2 \Delta z \Delta x \cos \beta},$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — углы элементарной ячейки (фиг. 3). Для элементарных ячеек более высокой симметрии легко выводятся упрощенные варианты приведенной формулы, если принять во внимание определенные



Ф и г. 15. Треугольник и обозначение его сторон, углов и вершин.

соотношения между постоянными решетки и их частные значения (например,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ). Углы между направлениями связи можно найти, вычислив сначала все стороны соответствующего треугольника, например треугольника  $BAC$  (фиг. 15); тогда величина искомого угла, например  $\angle BAC = \alpha$ , может быть получена по формуле

$$\cos \alpha = \frac{b^2 + c^2 - a^2}{2bc}.$$

#### *Достоверность определения кристаллической структуры*

Отчетливое соответствие между амплитудами, полученными из опытных данных и вычисленных с помощью теории дифракционного рассеяния, подкрепляет уверенность в принципиальной правильности определения структуры. Чем лучше это соответствие, тем меньше погрешности в установлении положения отдельных атомов. Приблизительная мера соответствия — *индекс достоверности*, или  $R$ -индекс (английский термин *reliability-index*):

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}.$$

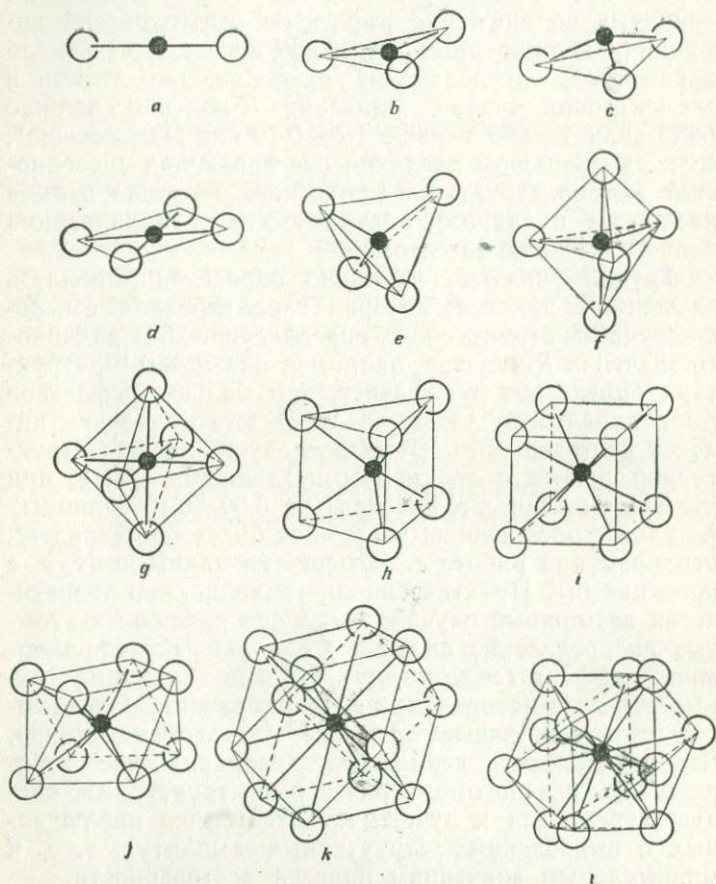
В этом выражении  $F_0$  — наблюдаемые (абсолютные) структурные амплитуды (англ. *observed*),  $F_c$  — вычисленные амплитуды (англ. *calculated*); суммирование следует проводить по всем наблюдаемым рефлексам. Чем меньше значение индекса достоверности  $R$ , тем лучше определена структура. Для кристалла, построенного из атомов приблизительно одинаковой рассеивающей способности (следовательно,

из атомов с близкими порядковыми номерами), можно считать, что расположение частиц определено принципиально правильно, если индекс достоверности не превосходит значения 0,2. При этом число принятых во внимание рефлексов рентгеновской дифракции должно примерно втрое превосходить число параметров, определяющих расположение атомов в элементарной ячейке. Значение  $R$ -индекса должно быть значительно меньше ( $R \sim 0,10$  или еще меньше), если при большом различии рассеивающих способностей атомов структуры (например, в случае атомов кислорода и свинца) в задачу входит локализация слабо рассеивающих атомов.

Трудно указать достаточно определенно область значений  $R$ -индекса, которая гарантировала бы достоверность структурного определения. Для заданного значения  $R$ -индекса, например для  $R = 0,10$ , структура определена тем точнее, чем больше рефлексов было привлечено для вычисления этого значения индекса достоверности. Отсюда следует, что при структурной работе с трехмерными данными даже при худших значениях  $R$ -индекса (на 0,05—0,10 единицы) результат определения координат будет более надежным, чем при работе с двумерными данными (т. е. с проекциями). Практически почти полностью теоретически возможный случай, когда два различных атомных распределения вызывают одинаковый дифракционный эффект (*гомометрия*). Иногда весьма различные атомные распределения дают сравнительно похожие дифракционные эффекты (*псевдогомометрия*). Чтобы исключить возможность неправильного выбора между псевдогомометрическими структурами, следует стремиться к лучшему соответствию наблюдаемых и вычисленных структурных амплитуд, т. е. к минимальным значениям индекса достоверности.

### *Координация и связанные с ней проблемы*

Из полной геометрической картины атомного распределения для кристаллохимии наибольшую роль играют координационные геометрические соотношения, связанные с непосредственным, ближайшим соседством частиц структуры. В координации в первую



Фиг. 16. Высокосимметричные координационные фигуры.

*a* — линейная, координация 2; *b* — плоскостная, координация 3; *c* — пирамидальная, координация 3; *d* — квадратная, координация 4; *e* — тетраэдрическая, координация 4; *f* — тригонально-дипирамидальная, координация 5; *g* — октаэдрическая, координация 6; *h* — тригонально-призматическая, координация 6; *i* — кубическая, координация 8; *j* — тетрагональная антипризма, координация 8; *k* — кубооктаэдрическая, координация 12; *l* — икосаэдрическая, координация 12.

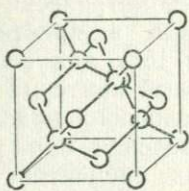
очередь проявляется влияние на структуру относительных величин атомов и ионов, а также силы химической связи. Под *координационным числом* атома или иона понимают число его ближайших соседей. Термин «ближайшие соседи» — геометрически четко сформулированное понятие, однако в кристаллохимии часто допускают разброс в 15% для величины расстояний, дающих количественный критерий близости. Целесообразность этого обусловлена рядом причин. Уже граница ошибок определения межатомных расстояний достигает нескольких процентов (в том числе и для современных работ в случае, если вещество содержит атомы, сильно отличающиеся по рассеивающей способности); к тому же часто трудно установить причины слабых отклонений в значениях длин связей. *Координационным полиэдром* называют многогранник, который получается, если через центры тяжести координированных атомов провести плоскости, образующие выпуклую фигуру. Выражение «координационная фигура» по существу имеет тот же смысл, но может относиться также и к плоским случаям координации, например таким, как плоская тройная координация. На фиг. 16 приведены некоторые примеры высокосимметричных координационных фигур.

В кристаллах с электростатической связью ближайшие соседи иона всегда имеют противоположный заряд. Они образуют первую координационную сферу. В кристаллах с металлической или ковалентной связью к первой координационной сфере могут принадлежать частицы того же типа, что и центральный атом.

Сначала разберем примеры, в которых координационная трактовка не вызывает никаких затруднений:

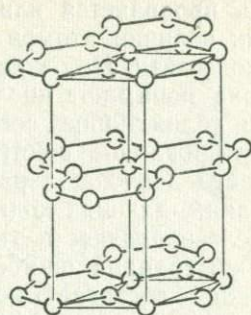
1. В алмазе (фиг. 17) каждый атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами углерода ( $C-C = 1,54 \text{ \AA}$ ); следующие двенадцать атомов углерода расположены на расстояниях, больших на 64% ( $2,52 \text{ \AA}$ ).

2. В графите (фиг. 18) каждый атом углерода окружен тремя ближайшими соседями; они расположены в одной плоскости в вершинах равностороннего



0 1 2 3 Å

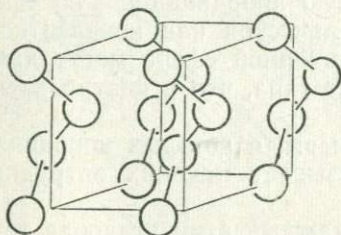
Фиг. 17. Алмаз  ${}^3_8\text{C}^{[4]}$  кб;  $a_0 = 3,57 \text{ \AA}$ .



0 1 2 3 Å

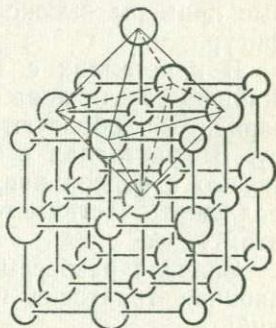
Фиг. 18. Графит  ${}^2_\infty\text{C}^{[3]}$  гк;  $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 6,71 \text{ \AA}$ .

треугольника (C—C = 1,42 Å). Более далекие атомы окружения находятся на больших расстояниях (половина из них на расстоянии 3,35 Å, другая половина на расстоянии 3,64 Å). В расположении атомов резко выражена слоистость структуры.



0 1 2 3 Å

Фиг. 19. Селен  ${}^1_\infty\text{Se}^{[2]}$  гк;  $a_0 = 4,36 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 4,95 \text{ \AA}$ .



0 1 2 3 Å

○ Na<sup>+</sup> ○ Cl<sup>-</sup>

Фиг. 20. Каменная соль  $\text{Na}^{[6]}\text{Cl}^{[6]}$  кб;  $a_0 = 5,64 \text{ \AA}$ .

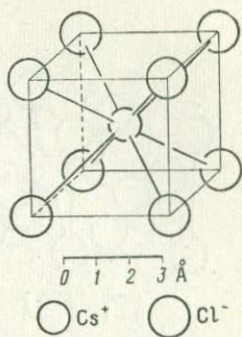
Объем, соответствующий элементарной ячейке; изображен координационный октаэдр вокруг одного из ионов Na<sup>+</sup>.

3. В металлическом селене (фиг. 19) имеются винтообразные атомные цепочки. В пределах этих цепочек расстояние между атомами селена  $\text{Se} - \text{Se} = 2,32 \text{ \AA}$ . Наименьшее расстояние между атомами селена, принадлежащими разным цепочкам, равно  $3,64 \text{ \AA}$ , т. е. на 50% больше первого. Здесь имеется угловая координация с координационным числом, равным 2.

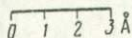
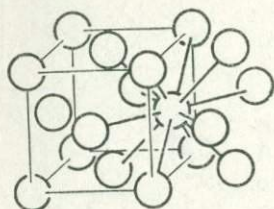
4. В  $\text{NaCl}$  (фиг. 20) каждая частица  $\text{Na}^+$  окружена шестью частицами  $\text{Cl}^-$  на расстояниях  $2,82 \text{ \AA}$ . Координационным полиэдром является октаэдр. Во второй координационной сфере располагаются 12 ионов  $\text{Na}^+$  на расстоянии  $3,99 \text{ \AA}$ , т. е. различие расстояний составляет 41%. Наоборот, ионы  $\text{Cl}^-$  октаэдрически окружены шестью ионами  $\text{Na}^+$ . Аналогично каменной соли, но с иными постоянными решетки кристаллизуются другие галогениды, окислы и сульфиды, например  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbS}$  и др. Считают, что все эти вещества относятся к структурному типу каменной соли, или кристаллизуются по типу  $\text{NaCl}$ . Название такого класса вещества связывается с особенно важным, типическим и хорошо известным его представителем.

5. В хлориде цезия  $\text{CsCl}$  (фиг. 21) каждый ион  $\text{Cs}^+$  окружен восемью ионами  $\text{Cl}^-$ , расположенными по вершинам куба ( $\text{Cs} - \text{Cl} = 3,58 \text{ \AA}$ ). Еще шестью близкими соседними ионами являются ионы  $\text{Cs}^+$  на расстоянии  $4,12 \text{ \AA}$ . В свою очередь ионы  $\text{Cl}^-$  кубически окружены восемью ионами.

6. В металлической меди (фиг. 22) каждый атом  $\text{Cu}$  окружен 12 соседними атомами того же вида, которые отстоят от него на расстояниях  $2,55 \text{ \AA}$ . Координационным полиэдром здесь служит кубооктаэдр (фиг. 16). Шесть атомов второй сферы располагаются на расстояниях  $3,62 \text{ \AA}$ , т. е. удалены более чем на 40% по сравнению с атомами первой сферы.

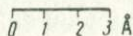
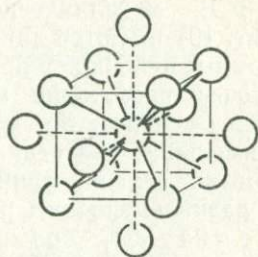


Фиг. 21. Хлорид цезия  $\text{Cs}^{[8]}\text{Cl}^{[8]}\text{кб}$ ;  $a_0 = 4,12 \text{ \AA}$ .



Ф и г. 22. Медь  $\text{Cu}^{[12]}$  кб;  
 $a_0 = 3,62 \text{ \AA}$ .

Вокруг одного из атомов показана координация по кубооктаэдру, охватывающая частицы за пределами элементарной ячейки.



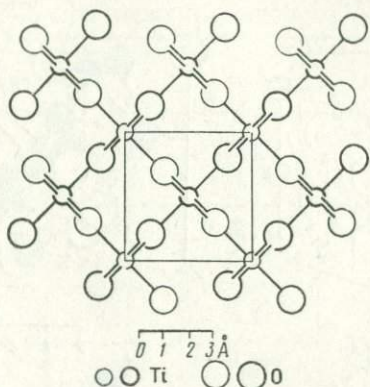
Ф и г. 23. Вольфрам  
 $\text{W}^{[8+6]}$  кб;  $a_0 = 3,16 \text{ \AA}$ .

Для атома в центре элементарной ячейки наряду с восемью ближайшими межатомными расстояниями показаны (штрих-пунктиром) также шесть более далеких расстояний на 15%.

Теперь разберем несколько примеров, из которых видно, что понятие координационного числа не всегда вполне определено:

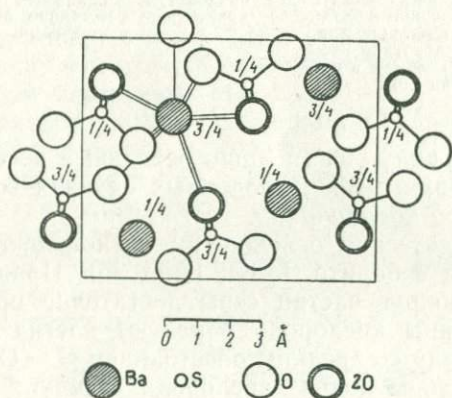
1. В вольфраме (фиг. 23) каждый атом окружен по вершинам куба восемью соседями на расстояниях  $2,74 \text{ \AA}$ , более далекие атомы вольфрама располагаются уже на расстояниях  $3,16 \text{ \AA}$ , т. е. удаленность атомов второй сферы лишь на 15% превосходит удаленность атомов первой сферы. Если считать, что в кристаллохимии можно пренебречь этим различием, то координационное число вольфрама равно 14, а координационный полиэдр для него — ромбододекаэдр. Следующие двенадцать атомов находятся уже на расстоянии  $4,48 \text{ \AA}$ .

2. В рутиле, модификации  $\text{TiO}_2$ , устойчивой при обычных условиях, каждый атом титана октаэдрически окружается шестью атомами кислорода (фиг. 24). Это справедливо, однако, лишь в известном приближении. Шесть расстояний  $\text{Ti}-\text{O}$  не точно равны друг другу: два из них составляют  $1,94 \text{ \AA}$ , остальные четыре —  $1,98_8 \text{ \AA}$  (с вероятной ошибкой в  $0,005 \text{ \AA}$ ). В идеальном октаэдре все двенадцать углов  $\text{OTiO}$  равны  $90^\circ$ . В действительности два угла имеют зна-



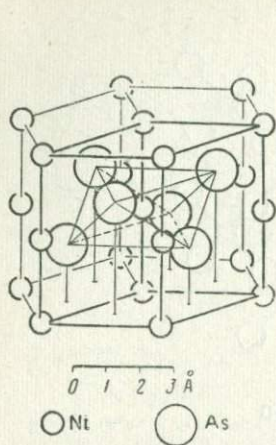
Ф и г. 24. Рутил  $\text{Ti}^{[6]}\text{O}_2^{[3]}$  тт;  $a_0 = 4,59 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 2,96 \text{ \AA}$ .

Проекция вдоль [001]. Тонкими и жирными линиями обозначены атомы различающиеся по высоте на величину  $c_0/2 = 1,48 \text{ \AA}$ .



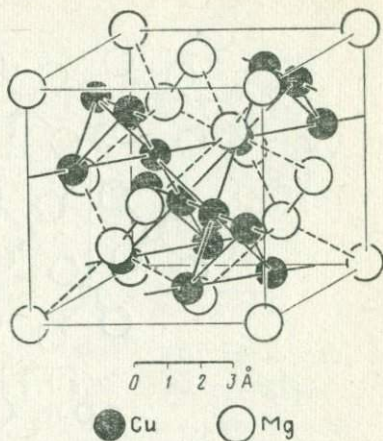
Ф и г. 25. Барит (тяжелый шпат)  $\text{Ba}^{[12]}\text{SO}_4$  рб;  $a_0 = 7,19 \text{ \AA}$ ,  
 $b_0 = 8,91 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,47 \text{ \AA}$ .

Проекция вдоль [010]. На высотах  $y = 1/4$  и  $y = 3/4$  проходят параллельные чертежу плоскости симметрии, в которых располагаются ионы  $\text{Ba}^{++}$  и частицы серы. В этих же плоскостях размещаются кислороды, обозначенные простыми кружками; двойными кружками изображены ионы кислорода, которые лежат на  $1,18 \text{ \AA}$  выше и ниже этих плоскостей.



Фиг. 26. Никелин (никелевый колчедан)  
 $\text{Ni}^{[6]} \text{As}^{[6]}$  гк;  $a_0 = 3,62 \text{ \AA}$ ,  
 $c_0 = 5,03 \text{ \AA}$ .

Вокруг одного из атомов Ni изображен сплюснутый октаэдр из атомов As. Относительно более короткие расстояния Ni—Ni лежат в направлении [001].



Фиг. 27.  
 $\text{Mg}^{[12] \text{Cu} + 4\text{Mg}] \text{Cu}_2^{[6\text{Cu} + 6\text{Mg}]}$  кб;  
 $a_0 = 7,03 \text{ \AA}$ .

Наиболее короткие расстояния Cu—Cu обозначены сплошными линиями, а кратчайшие расстояния Mg—Mg — пунктирными.

чения  $81^\circ$ , два —  $99^\circ$  и лишь остальные восемь углов являются прямыми. В подобных случаях говорят об *искаженной координации*.

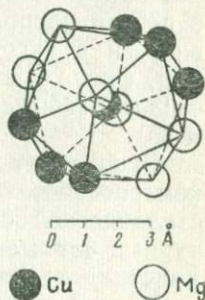
3. Существенно осложнены соотношения ближнего порядка в барите  $\text{BaSO}_4$  (фиг. 25). Правда, координация вокруг частиц серы достаточно проста: четыре частицы кислорода образуют слегка искаженный тетраэдр со средним расстоянием  $\text{S}—\text{O} = 1,50 \text{ \AA}$ . Расположение ионов кислорода вокруг  $\text{Ba}^{2+}$  характеризуется следующей системой расстояний:  $2,76 \text{ \AA} (1\times)$ ;  $2,78 \text{ \AA} (2\times)$ ;  $2,82 \text{ \AA} (2\times)$ ;  $2,84 \text{ \AA} (2\times)$ ;  $2,91 \text{ \AA} (2\times)$ ;  $3,08 \text{ \AA} (2\times)$  и  $3,30 \text{ \AA} (2\times)$ , после чего имеется скачок до величины  $4,08 \text{ \AA}$  (средняя погрешность приведенных данных равна  $0,02 \text{ \AA}$ ). Отсюда видно, что двенадцать соседей иона  $\text{Ba}^{2+}$  находятся от него на расстояниях, заключенных в интервале  $2,76^\circ — 3,30 \text{ \AA}$ . Таким образом, величины расстояний

Таблица 11  
НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СТРУКТУРНОГО  
ТИПА АРСЕНИДА НИКЕЛЯ

Формула	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$c_0/a_0$
NiAs	3,62	5,03	1,39
NiSb	3,94	5,14	1,30
CoS	3,37	5,16	1,54
CoSe	3,63	5,30	1,46
CoTe	3,89	5,36	1,38
CoSb	3,87	5,19	1,34
AuSn	4,32	5,52	1,28

Ва — О этой «первой» координационной сферы варьируют в пределах 20%. Координационным полиэдром является здесь сложная фигура с низкой симметрией.

4. Интересные закономерности устанавливаются для серии соединений типа АВ, кристаллизующихся по типу арсенида никеля NiAs (никелевый колчедан или никелин; фиг. 26). В зависимости от атомов, из которых они построены, эти структуры характеризуются различными постоянными решетки и различными соотношениями  $c_0/a_0$ . Идеальным геометрическим типом являются те структуры, для которых  $c_0/a_0 = 1,633$ . Тогда каждый атом А имеет идеальное октаэдрическое окружение шестью атомами В; на расстояниях, на 15% более далеких, во второй сфере располагаются 2 атома А. Каждый атом В окружен шестью атомами А по вершинам тригональной призмы. В соответствии с табл. 11 соотношение осей для большинства представителей этого типа значительно меньше «идеального» значения. При значении  $c_0/a_0 = 1,33$  для координации



Фиг. 28.  $MgCu_2$ , координация вокруг меди.

Искаженный икосаэдр изображен с помощью проекции примерно вдоль направления его псевдопериодической оси симметрии.

вокруг атома А исчезает различие между расстоянием  $A - A$  и  $A - B$ .

5. В качестве примера координационных соотношений для типичных интерметаллических соединений рассмотрим структуру  $MgCu_2$  (фиг. 27). Она является прототипом большого числа одинаково построенных структур, называемых кубическими фазами Лавеса. Каждый атом Mg окружен двенадцатью атомами Cu; в роли ближайших соседей далее, на расстояниях, больших только на 4%, располагаются четыре атома Mg. Каждый атом Cu имеет ближайшими соседями шесть атомов Cu; шестерка атомов Mg удалена на расстояние, большее на 17%. В случае объединения обоих видов атомов в одну координационную фигуру получим искаженный икосаэдр (фиг. 28, ср. также фиг. 16).

### *Кристаллохимические формулы*

Наиболее полным представляется описание структуры с помощью задания постоянных решетки, пространственной группы и атомных координат. В этом случае можно получить основные данные для кристаллохимической характеристики. В то же время такое описание недостаточно наглядно. В связи с этим в печати расположение атомов приводится, как правило, и в аксонометрической проекции (ср., например, фиг. 26 и 27) или в виде проекций вдоль кристаллографически важных направлений (ср. фиг. 24 и 25).

Существует настоятельная необходимость в кратком способе задания существенных особенностей кристаллической структуры. Желательно, чтобы структурные данные выражались в виде возможно простой кристаллохимической формулы.

В этой книге принята запись кристаллохимических формул по способу Ф. Махачки. Этот способ записи не дает деталей структуры, но отличается особенной краткостью, и поэтому его следует предпочесть другим более сложным формулам.

Исходя из обычной химической формулы, справа сверху от символа каждого химического элемента помещают в прямоугольных скобках координационное

число. Слева от химической формулы ставят знаки  $\overset{1}{\infty} \overset{2}{\infty} \overset{3}{\infty}$ , указывающие соответственно на цепочечный характер структуры (как, например, в селене, см. фиг. 19), на ее слоистый характер (как в графите, см. фиг. 18), или, наконец, на то, что в структуре имеются химические силы, обуславливающие приблизительно одинаковую прочность во всех направлениях (алмаз, Си, W, NaCl, CsCl, TiO<sub>2</sub>, ...). В конце формулы приводят сингонию [тк — триклинную, мн — моноклинную, рб — ромбическую, тт — тетрагональную, гк — гексагональную, тг — тригональную (ромбоэдрическую), кб — кубическую].

Нетрудно понять смысл следующих кристаллохимических формул, соответствующих уже рассмотренным в этой книге структурам:

$\overset{3}{\infty}\text{Cu}^{[12]}$  кб;  $\overset{3}{\infty}\text{Na}^{[6]}\text{Cl}^{[6]}$  кб;  $\overset{3}{\infty}\text{Cs}^{[8]}\text{Cl}^{[8]}$  кб;  $\overset{3}{\infty}\text{C}^{[4]}$  кб (алмаз);  $\overset{2}{\infty}\text{C}^{[3]}$  гк (графит);  $\overset{1}{\infty}\text{Se}^{[2]}$  гк;  $\overset{3}{\infty}\text{Ti}^{[6]}\text{O}_2^{[3]}$  тт.

Для упрощения формулы в дальнейшем знак  $\overset{3}{\infty}$  не будет приводиться. Прочно связанные атомные комплексы, как, например, группы  $\text{SO}_4^{--}$ , помещаются в прямоугольные скобки; для наиболее часто встречающихся группировок такого типа (табл. 12) обозначение координационного числа в формулах также опускается. Так, например, подробная кристаллохимическая формула для сульфата бария  $\overset{3}{\infty}\text{Ba}^{[12]}\text{S}^{[4]}\text{O}_4^{[1\text{S}+3\text{Ba}]}$  рб в сокращенном виде выглядит следующим образом:  $\text{Ba}^{[12]}[\text{SO}_4^{[1\text{S}+3\text{Ba}]}]$  рб и даже  $\text{Ba}^{[12]}[\text{SO}_4]$  рб (если координационные соотношения для отрицательно заряженных частей структуры не представляют интереса). В записи координационного числа при необходимости легко отразить наличие нескольких межатомных расстояний до центрального атома в координационной фигуре. Например, расположение атомов в структуре вольфрама можно передать формулами  $\text{W}^{[8]}$  кб или  $\text{W}^{[8+6]}$  кб в зависимости от желания пренебречь или, наоборот, учесть в ближнем порядке систему из шести частиц вольфрама, расстояние которых до центрального атома лишь на 15% больше, чем расстояния, характеризующие самое ближайшее окружение из восьми частиц.

Таблица 12

ФОРМА И РАЗМЕРЫ ВАЖНЕЙШИХ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ.  
В ТРЕТЬЕЙ КОЛОНКЕ ПРИВОДЯТСЯ МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ

Комплекс	Форма комплекса	Расстояние, Å	Комплекс	Форма комплекса	Расстояние, Å
OH <sup>-</sup>	Линейная	0,97	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Тетраэдрическая	1,48
CN <sup>-</sup>	Линейная	1,15		(фиг. 16, e)	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Угловая	1,24 <sup>1)</sup>	BeF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	То же	1,55
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Треугольная (фиг. 16, b)	1,24		» »	1,54
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	То же	1,29	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	» »	1,75
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Пирамидальная (фиг. 16, c)	1,48 <sup>2)</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	» »	1,62
AsS <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	То же	2,25 <sup>3)</sup>	PtCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Квадратная (фиг. 16, d)	2,32
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Тетраэдрическая (фиг. 16, e)	1,50	SiF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Октаэдрическая (фиг. 16, g)	1,71
			PtCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	То же	2,33

1) <ONO = 115°.

2) <OClO = 105°.

3) <SAsS = 103°.

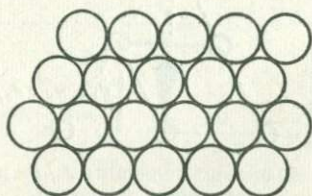
Кристаллохимическую формулу для NiAs следовало бы записать Ni<sup>[6As+2Ni]</sup>As<sup>[6Ni]</sup> гк, для MgCu<sub>2</sub> —  
— Mg<sup>[12Cu+4Mg]</sup>Cu<sub>2</sub><sup>[6Cu+6Mg]</sup> кб.

## II. АБСОЛЮТНАЯ ВЕЛИЧИНА ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХ СТРУКТУРУ

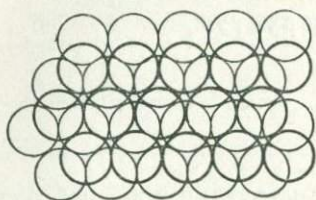
В современных кристаллоструктурных работах нельзя почерпнуть прямых данных о величине частиц; по этим работам можно судить непосредственно лишь о расстояниях между центрами тяжести атомов. Однако уже после первых определений кристаллических структур возникла проблема установления абсолютных размеров частиц, так как предполагалось, что величина атомов и ионов является важным фактором, от которого зависит возникновение того или иного структурного типа. При решении этого вопроса исходили из представления о частицах сферической формы.

### *Эффективные радиусы атомов в металлах*

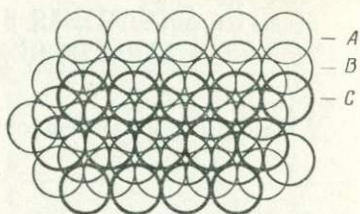
На примере металлов проще всего прийти к обоснованному заключению об абсолютной величине атомов, предположив, что они имеют сферическую форму. Расположение атомов в кристалле меди можно представить как структуру из равновеликих шаров, при построении которой исходят из плотнейшей шаровой упаковки на плоскости (фиг. 29). Затем последовательно наращивают тождественные слои такого типа, чтобы они плотнейшим образом прилегали друг к другу; при этом шары верхнего слоя



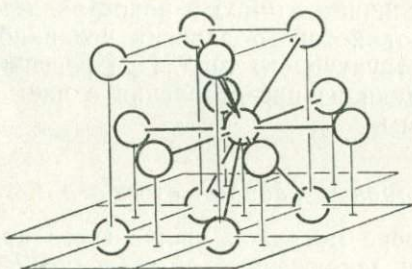
Фиг. 29. Плотнейшая упаковка равновеликих шаров на плоскости.



Фиг. 30. Две плотнейших шаровых упаковки на плоскости, наложенные одна на другую так, чтобы выполнялось условие максимального заполнения пространства шарами.



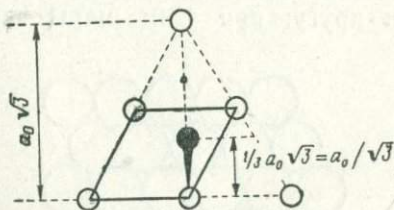
Фиг. 31. Порядок чередования слоев в кубической плотнейшей упаковке АВС: шары слоя располагаются над углублениями как слоя В, так и слоя А.



0 1 2 3 Å

Фиг. 32. Магний  $Mg^{[12]}$  гк;  $a_0 = 3,21 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,21 \text{ \AA}$ .

Изображено расположение центров тяжести атомов. Чтобы получить «шаровую упаковку», необходимо увеличить шары до их взаимного соприкосновения. Вокруг одного из атомов изображены все 12 его соседей.



Фиг. 33. Вывод значения величины  $c_0/a_0$  для гексагональной плотнейшей упаковки.

Проекция вдоль [001]. Атомы, изображенные пустыми кружками, лежат в плоскости основания ячейки; заполненные кружки соответствуют высоте  $z = 1/2$ .

укладываются в углублениях между шарами нижнего слоя (фиг. 30). Таким образом получают упаковки равновеликих шаров, в которых шары занимают 74% объема всего пространства, а каждый шар соприкасается с двенадцатью соседями. Подобные упаковки называются *плотнейшими*, так как уложить равновеликие шары с более плотным заполнением пространства невозможно. Среди плотнейших упаковок можно назвать бесконечное множество вариантов, отличающихся порядком наложения слоев. Медь и многие другие кубические металлы (см. табл. 13) соответствуют порядку наложения слоев, изображенному на фиг. 31, в котором шары четвертого слоя располагаются точно над шарами первого. Такой порядок наложения слоев можно передать с помощью символа АВСАВС.... Для уяснения связи между таким атомным расположением и элементарной ячейкой (фиг. 22) отметим, что одна из телесных диагоналей элементарной ячейки ориентирована нормально к плоскости фиг. 31. Рассмотренный случай плотнейшей шаровой упаковки называется *кубической плотнейшей упаковкой*. Здесь кратчайшее расстояние между двумя атомами выражается формулой  $d = a_0/2 \sqrt{2} = a_0/\sqrt{2}$ , которую легко вывести, пользуясь фиг. 22. Ввиду того что атомы равновелики, для эффективных радиусов получаем выражение  $r = d/2 = a_0/2 \sqrt{2}$ . Значения этих величин приведены в табл. 13. Многие металлы кристаллизуются в несколько ином

Таблица 13

ВАЖНЕЙШИЕ МЕТАЛЛЫ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ В СТРУКТУРЕ КУБИЧЕСКОЙ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ

	$a_0, \text{Å}$	$r, \text{Å}$		$a_0, \text{Å}$	$r, \text{Å}$
Ca	5,58	1,97	Cu	3,62	1,28
Sr	6,08	2,15	Ag	4,09	1,44
			Au	4,08	1,44
Ni	3,52	1,25			
Pd	3,89	1,38	Al	4,05	1,43
Pt	3,92	1,39			
			Pb	4,95	1,75

структурном типе, который является вторым основным вариантом плотнейшей шаровой упаковки. В этом варианте последовательность шаровых слоев характеризуется символом АВАВА... Здесь в отличие от кубической упаковки происходит повторение через один слой. Ввиду того что при этом возникает гексагональная симметрия, говорят о *гексагональной плотнейшей упаковке*. На фиг. 32 в качестве примера показано расположение атомов в структуре кристалла магния.

В идеальной гексагональной плотнейшей упаковке должно быть точное равенство расстояний между центрами соприкасающихся шаров в пределах слоя и между центрами таких же шаров, принадлежащих разным слоям. Это требует определенного соотношения осей элементарной ячейки. Обозначим расстояние между двумя атомами одного слоя через  $a_0$ . На фиг. 33 видно, что расстояние между атомами различных слоев выразится величиной  $\sqrt{a_0^2/3 + c_0^2/4}$ . Поскольку эти расстояния должны быть равны, получаем

$$a_0 = \sqrt{a_0^2/3 + c_0^2/4}, \quad \text{или} \quad a_0^2 = a_0^2/3 + c_0^2/4.$$

Отсюда следует, что

$$2a_0^2/3 = c_0^2/4, \quad \text{или} \quad c_0^2/a_0^2 = 8/3.$$

Таким образом, имеем

$$c_0/a_0 = \sqrt{8/3} \sim 1,633.$$

В табл. 14 приведены характеристики некоторых кристаллов, которые являются важнейшими представителями структур с таким атомным расположением: здесь эффективный радиус равен величине  $a_0/2$ .

Разберем следующие два примера, чтобы показать, насколько приложимы к интерметаллическим соединениям значения эффективных радиусов металлов, которые были получены из элементарных структур типа плотнейших упаковок:

1. В структуре  $\text{MgCu}_2$  (фиг. 27) находим такие кратчайшие межатомные расстояния:  $\text{Cu} - \text{Cu} = 2,49 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mg} - \text{Mg} = 3,04 \text{ \AA}$  и  $\text{Mg} - \text{Cu} = 2,92 \text{ \AA}$ . Соответствующие значения сумм радиусов получим из

Таблица 14

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ  
С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКОЙ

	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$c_0/a_0$	$r, \text{Å}$
Be	2,29	3,58	1,57	1,14
Mg	3,21	5,21	1,62	1,60
Ti	2,95	4,69	1,59	1,48
Zr	3,23	5,15	1,59	1,62
Hf	3,20	5,06	1,58	1,60
Co	2,51	4,07	1,62	1,25

табл. 13 и 14:  $\text{Cu} - \text{Cu} = 2,56 \text{ Å}$ ,  $\text{Mg} - \text{Mg} = 3,20 \text{ Å}$  и  $\text{Mg} - \text{Cu} = 2,88 \text{ Å}$ . Совпадение между установленными на опыте и рассчитанными величинами исключительно хорошее; наибольшее расхождение порядка 5%.

2.  $\text{AgMg}$  кристаллизуется в структуре типа  $\text{CsCl}$  (ср. фиг. 21);  $a_0 = 3,28 \text{ Å}$ . Следовательно, расстояние  $\text{Ag} - \text{Mg} = 2,84 \text{ Å}$ , соответствующая сумма радиусов  $3,04 \text{ Å}$ ; ошибка составляет около 7%.

Другие эффективные радиусы легко получить для представителей структурного типа вольфрама (стр. 48 и фиг. 23). В табл. 15 приводятся важнейшие метал-

Таблица 15

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ТИПА ВОЛЬФРАМА

	$a_0, \text{Å}$	$r, \text{Å}$		$a_0, \text{Å}$	$r, \text{Å}$
Li	3,51	1,52	V	3,02	1,31
Na	4,29	1,86	Nb	3,30	1,43
K	5,25	2,27	Ta	3,31	1,43
Rb	5,61	2,43	Mo	3,15	1,36
Cs	6,07	2,63	W	3,16	1,37
Ba	5,03	2,18	Fe	2,87	1,24

лы с атомным расположением этого типа. Эффективным радиусом здесь является половина наименьшего межатомного расстояния, т. е. величина  $a_0 \sqrt{3}/4$ .

Величина эффективного радиуса атома в металле зависит от числа соседей атома в кристаллической структуре. Это вытекает из рассмотрения большого количества данных по структурам элементов и интерметаллических соединений, в особенности тех элементов, которые способны кристаллизоваться в нескольких модификациях (ср. стр. 116). Отсюда следует, что значения величин эффективных радиусов металлов, приведенных в табл. 13, 14 и 15, сопоставимы лишь в пределах каждой таблицы. При переходе от величин эффективных радиусов для координационного числа 8 к эффективным радиусам для координационного числа 12 соответствующие значения радиусов следует увеличить на 3%.

Эффективные радиусы атомов в металлах для координационного числа 12 можно найти в табл. 16.

### *Эффективные радиусы ионов*

Расчет значений эффективных радиусов ионов выглядит несколько менее убедительным, чем вычисления радиусов атомов в металлах из структур простых веществ. Обширную группу кристаллических веществ, например NaCl, можно с хорошим приближением считать построенными из ионов. В поваренной соли нельзя найти молекул NaCl или атомов Na и Cl. Здесь атомы натрия утратили по электрону и существуют в виде ионов  $\text{Na}^+$ , в то же время атомы хлора, приняв по электрону, образовали ионы  $\text{Cl}^-$ . В этих случаях говорят о *ионной*, или *гетерополярной*, связи. В случае NaCl в каждом из двух элементов внешняя электронная оболочка достигла состояния особо стабильной, завершенной оболочки благородного газа. Силовое взаимодействие между ионами на расстояниях, отвечающих расположению их центров тяжести, является практически чисто электростатическим. Зона действия ионных сил связи заметно превышает равновесные расстояния между частицами кристалла, а силовое поле практически носит чисто электро-

статический характер и описывается законом Кулона:  $K = e_1 e_2 / d^2$  (ср. стр. 71).

Вполне очевидно, что каждый ион занимает определенный объем в пространстве. Положительные и отрицательные ионы притягивают друг друга; расстояние  $\text{Na} - \text{Cl} = 2,82 \text{ \AA}$  в каменной соли отвечает сумме эффективных радиусов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Трудность проблемы в том, как эту величину расчленить на значения отдельных радиусов.

Один из способов, позволяющих оценить верхнюю границу для радиусов отдельных ионов, заключается в рассмотрении ряда веществ одинаковой структуры, в котором один из ионов сохраняется, а другой замещается родственным элементом из той же группы периодической системы. В качестве примера такой группы веществ можно привести галогениды лития:  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  и  $\text{LiI}$ . Все эти соединения относятся к структурному типу каменной соли ( $\text{NaCl}$ ). Постоянная решетки в данном ряду монотонно возрастает от  $4,02 \text{ \AA}$  ( $\text{LiF}$ ) до  $6,00 \text{ \AA}$  ( $\text{LiI}$ ). Отсюда следует, что эффективный радиус иона  $\text{I}^-$  существенно больше, чем для иона  $\text{F}^-$ . В структуре типа  $\text{NaCl}$  кратчайшее расстояние между ионами галогена равно  $a_0 \sqrt{2}/2$  (ср. фиг. 20). Следовательно, значение эффективного радиуса иона галогена не может превышать величины  $a_0 \sqrt{2}/4$ . Отсюда из постоянной решетки  $\text{LiI}$  получается максимальное значение для ионного радиуса иода ( $r_{\text{I}^-} = 2,12 \text{ \AA}$ ). По изменению постоянных решеток галогенидов лития (а также и других галогенидов) можно заключить, что иод обладает наибольшим ионным радиусом в ряду сходных с ним элементов (если не считать иона  $\text{At}^-$ ). С другой стороны, из рассмотрения ряда  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{CsF}$ , члены которого также обладают структурой  $\text{NaCl}$ , следует, что  $\text{Li}^+$  является самым маленьким ионом в ряду щелочных металлов. Оба факта позволяют считать, что в структуре  $\text{LiI}$  ионы  $\text{I}^-$  соприкасаются друг с другом. В результате оказывается, что приведенное выше значение «максимального» ионного радиуса  $\text{I}^-$  с большой степенью вероятности отвечает действительному радиусу иона иода. Как только становится известной величина хотя бы одного иона, нетрудно получить

значения радиусов других ионов. Из значения расстояния  $\text{Li—I} = 3,00 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{I}^-} = 2,12 \text{ \AA}$  следует, что  $r_{\text{Li}^+} = 0,88 \text{ \AA}$ ; далее, из расстояния  $\text{Li—F} = 2,01 \text{ \AA}$  (в  $\text{LiF}$ ) следует, что  $r_{\text{F}^-} = 1,13 \text{ \AA}$  и т. д.

При установлении системы радиусов ионов желательно исходить не из единственной основной величины, как это было только что показано в качестве примера. Очевидно, система нуждается в надежном и по возможности многократном обосновании. Гольдшмидт, один из пионеров в этой области, исходил из значений  $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ . Эти значения были получены Вазашерна из оптических данных на основании теории, не свободной от некоторых произвольных допущений. В табл. 16 по существу дана система гольдшмидтовских ионных радиусов. Значения, которые принимают другие авторы, незначительно отличаются от приведенных в ней величин: в большинстве случаев разница не превышает  $0,1 \text{ \AA}$ . Изложенный способ составления таблицы эффективных ионных радиусов свидетельствует о том, что значения радиусов могут успешно использоваться для предсказания анион-катионных расстояний. Следует, однако, помнить, что при пользовании ионными радиусами, так же как и для случая радиусов металлических, необходимо учитывать некоторую зависимость объема, занимаемого частицей, от ее окружения. В табл. 16 даны ионные радиусы для координационного числа 6. Было эмпирически найдено, что для получения ионных радиусов для координационного числа 4 табличные значения должны быть уменьшены примерно на 6% и, наоборот, увеличение радиусов на 3 и на 12% соответственно отвечает переходу к координационному числу 8 и 12. Вычисляемые на основании ионных радиусов минимальные расстояния между соседними анионами при сравнении с опытными данными обычно оказываются завышенными. Так, например, расстояние  $\text{O—O}$ , отвечающее общему ребру октаэдров из атомов кислорода в рутиле ( $\text{TiO}_2$ , ср. фиг. 24), из опытных данных равно  $2,52 \text{ \AA}$ , ребро тетраэдра  $\text{SO}_4^{2-}$  имеет еще меньшую длину —  $2,42 \text{ \AA}$ . В то же время,

основываясь на сумме гольдшмидтовских эффективных радиусов, следовало бы ожидать величину 2,64 Å.

### *Эффективные радиусы и строение атома*

В табл. 16 легко обнаружить некоторые закономерности системы эффективных радиусов. Для простоты ограничимся вначале элементами с порядковыми номерами, не превышающими 57, т. е. исключим пока из рассмотрения как лантаниды, так и следующие за ними элементы. Сопоставление данных таблицы позволяет заметить следующее:

1. В направлении возрастания порядковых номеров в группах (точнее в подгруппах) периодической системы элементов растут и металлические эффективные радиусы и ионные радиусы (в случае постоянства заряда иона), например:

$$r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA} < r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA} < r_{Br^-} = 1,96 \text{ \AA} < r_{I^-} = 2,20 \text{ \AA},$$

или

$$r_{Li^+} = 0,78 \text{ \AA} < r_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA} < r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA} < r_{Rb^+} = \\ = 1,49 \text{ \AA} < r_{Cs^+} = 1,65 \text{ \AA}.$$

Здесь отражено увеличение атомов (ионов) с возникновением последующих электронных оболочек.

2. При одинаковой электронной конфигурации всей электронной оболочки повышение заряда ядра, т. е. возрастание положительного заряда, вызывает уменьшение эффективных радиусов, например:

$$r_{Na^+} = 0,81 \text{ \AA} > r_{Mg^{++}} = 0,78 \text{ \AA} > r_{Al^{3+}} = \\ = 0,57 \text{ \AA} > r_{Si^{4+}} = 0,39 \text{ \AA};$$

$$r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA} > r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA} \text{ и т. д.}$$

Эти две закономерности нарушаются лантанидами. В пределах этой группировки элементов в периодической таблице не происходит дальнейшего развития периферийных электронных оболочек, а идет создание более глубоко расположенной оболочки 4f. Ее заполнение, как свидетельствуют опытные данные, связано с уменьшением объема соответствующих

атомов и ионов. Например, ионные радиусы заметно уменьшаются от  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,12 \text{ \AA}$ ) к  $\text{Lu}^{3+}$  ( $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0,91 \text{ \AA}$ ). Это обуславливает большую близость размеров частиц, которая обнаруживается для элементов, следующих за лантанидами и элементами, расположенными над ними в периодической таблице (с порядковыми номерами, меньшими на 32 единицы): Hf—Zr, Ta—Nb, W—Mo. Уменьшение размеров частиц с возрастанием порядкового номера для редких земель называют, по В. М. Гольдшмидту, *лантанидным сжатием*.

### *Эффективные радиусы для вандерваальсовой связи*

В металлоподобных веществах и в ионных кристаллах между соседними частицами устанавливаются расстояния, которые в первом приближении зависят только от вида участвующих частиц и от типа связи (металлическая, ионная), а не от структурного типа. Это относится и к кристаллам, построенным из атомов инертных элементов или из химически насыщенных молекул. Частицы в таких кристаллах удерживаются лишь слабыми вандерваальсовыми силами. В соответствии со слабостью этих сил такие кристаллы характеризуются низкими температурами плавления и большими эффективными радиусами. Так, например, для твердого криптона, который кристаллизуется в плотнейшей кубической упаковке, межатомное расстояние Кг—Кг равно  $4,02 \text{ \AA}$ . В то же время для изоэлектронных криптону ионов  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Вг}^-$  в  $\text{RbВг}$  соответствующее расстояние равно  $3,43 \text{ \AA}$ .

### *Граница понятия «эффективные радиусы»*

Тщательными рентгенографическими исследованиями можно установить значение электронной плотности для весьма малых объемов элементарной ячейки (другими словами, установить вероятность пребывания электронов в различных областях кристаллического пространства). Таким образом, получают непосредственные данные о форме составных частей структуры. На фиг. 34 и 35 показаны результаты двух таких исследований. Видно, что как в металли-

## ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ МЕТАЛЛОВ И ИОНОВ

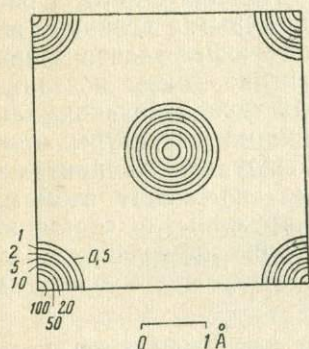
Справа от символа элемента помещено значение эффективного радиуса металла для координационного числа 12, внизу даны важнейшие ионные радиусы, преимущественно в согласии с системой Гольдшмидта. Эффективные радиусы ионов соответствуют координационному числу шесть. Переходные элементы заключены в рамку.

Li 1,56 1+ : 0,78	Be 1,13 2+ : 0,34											B	C	N	O 2- : 1,32 *)	F 1- : 1,33 *)
Na 1,91 1+ : 0,98	Mg 1,60 2+ : 0,78											Al 1,43 3+ : 0,57	Si 4+ : 0,39	P 5+ : ~0,35	S 6+ : ~0,34 2- : 1,74	Cl 7+ : ~0,30 1- : 1,81
K 2,34 1+ : 1,33	Ca 1,97 2+ : 1,06	Sc 1,64 3+ : 0,83	Ti 1,45 4+ : 0,64 3+ : 0,69	V 1,35 5+ : ~0,40 3+ : 0,65	Cr 1,27 6+ : ~0,35 3+ : ~0,64	Mn 1,32 4+ : 0,52 3+ : 0,70 2+ : 0,91	Fe 1,27 3+ : 0,67 2+ : 0,82	Co 1,26 3+ : 0,64 2+ : 0,82	Ni 1,24 2+ : 0,78	Cu 1,28 2+ : ~0,70	Zn 1,39 2+ : 0,83	Ga ~1,40 3+ : 0,67	Ge ~1,40 4+ : 0,44	As ~1,50 5+ : 0,46	Se 6+ : ~0,35 2- : 1,91	Br 7+ : ~0,40 1- : 1,96
Rb 2,50 1+ : 1,49	Sr 2,15 2+ : 1,27	Y 1,80 3+ : 1,06	Zr 1,60 4+ : 0,87	Nb 1,48 5+ : 0,69	Mo 1,40 6+ : ~0,62 4+ : ~0,68	Tc 1,35 7+ : ~0,55	Ru 1,32 4+ : 0,65	Rh 1,34 3+ : 0,68	Pd 1,37 2+ : 0,93	Ag 1,44 1+ : 1,13	Cd 1,57 2+ : 1,03	In 1,66 3+ : 0,92	Sn 1,58 4+ : 0,74	Sb ~1,60 5+ : 0,62	Te 6+ : 0,56 2- : 2,11	I 7+ : ~0,50 1- : 2,20
Cs 2,71 1+ : 1,65	Ba 2,24 2+ : 1,43	Лантаниды	Hf 1,59 4+ : 0,84	Ta 1,48 5+ : 0,68	W 1,41 6+ : 0,62 4+ : 0,68	Re 1,37 6+ : 0,55 4+ : ~0,75	Os 1,34 4+ : 0,67	Ir 1,36 4+ : 0,66	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,62 2+ : 1,12	Tl 1,73 3+ : 1,05 1+ : 1,49	Pb 1,75 4+ : 0,84 2+ : 1,32	Bi ~1,70 5+ : 0,74 3+ : 0,96	Po ~1,70 4+ : ~1,10	At
Fr	Ra 2+ : 1,52	Актиниды														

Лантаниды	La 1,87 3+ : 1,12	Ce 1,82 4+ : 1,03 3+ : 1,10	Pr 1,83 3+ : 1,07	Nd 1,82 3+ : 1,06	Pm	Sm 1,80 3+ : 1,02 2+ : 0,93	Eu 2,04 3+ : 1,01 2+ : 1,25	Gd 1,80 3+ : 1,00	Tb 1,78 3+ : 0,98	Dy 1,77 3+ : 0,97	Ho 1,77 3+ : 0,95	Er 1,76 3+ : 0,94	Tm 1,75 3+ : 0,93	Yb 1,94 3+ : 0,92	Ln 1,73 3+ : 0,91
Актиниды	Ac 1,88 3+ : 1,11	Th 1,80 4+ : 1,10	Pa 1,61 4+ : 1,06	U 1,55 6+ : 0,83 4+ : 1,05	Np 1,58 4+ : 1,04	Pu 1,64 4+ : 1,02	Am 1,73 4+ : 1,01								

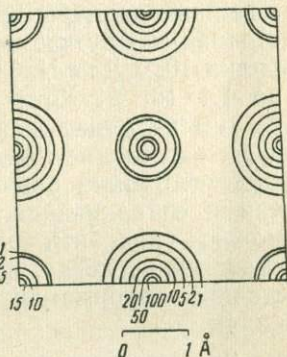
\*) Величины, положенные в основу системы радиусов ионов (см. стр. 61).

ческом алюминии, так и в LiF атомы и соответственно ионы имеют сферически симметричную форму. Однако ни частицы в металле, ни ионы в LiF не являются соприкасающимися гомогенными шарами. В действительности электронная плотность велика в них в непосредственной близости к атомным ядрам и быстро убывает с удалением от ядра. Для алюминия металлический эффективный радиус равен  $1,43 \text{ \AA}$ . При этом электронная плотность падает на расстоянии  $0,6 \text{ \AA}$  от центра атома до значения, меньшего 1% максимальной величины (фиг. 34). Между атомными «остовами» существуют относительно большие области с электронной плотностью порядка  $0,2 \cdot e \text{ \AA}^{-3}$ . Аналогичное быстрое убывание электронной плотности от центров частиц к периферии обнаруживается и у ионов  $F^-$  и  $Li^+$  во фториде лития (ср. фиг. 35). В ионе  $F^-$  электронная плотность на расстоянии  $0,6 \text{ \AA}$  от центра частицы имеет значение несколько более 1% максимальной величины. В то же время по табл. 16 эффективный радиус этого иона равен  $1,33 \text{ \AA}$ .



Фиг. 34. Алюминий  
 $Al^{[12]} \text{ кб}; a_0 = 4,05 \text{ \AA}$ .

Разрез распределения электронной плотности по плоскости  $xуo$ . Цифры соответствуют числу электронов на кубический ангстрем ( $e \cdot \text{ \AA}^{-3}$ ).



Фиг. 35. Фторид лития  
 $Li^{[6]}F^{[6]} \text{ кб}; a_0 = 4,03 \text{ \AA}$ .

Сечение распределения электронной плотности по плоскости  $xуo$ . Цифры соответствуют числу электронов на кубический ангстрем [ $e \cdot \text{ \AA}^{-3}$ ]. На позициях более низких максимумов располагаются ионы  $Li^+$ , более высоким максимумам соответствуют ионы  $F^-$ .

То же самое относится и к иону  $\text{Li}^+$ . Между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  электронная плотность падает ниже 0,15 электрона на  $1 \text{ \AA}^3$  ( $0,15 \cdot e \text{ \AA}^{-3}$ ). На опыте обнаружены бо́льшая концентрация электронов в области существенно меньшей, чем это отвечает значению эффективного радиуса частицы, и быстрое разрежение электронного облака по мере удаления от ее центра. Эти результаты хорошо согласуются с выводами квантовомеханической теории атомных оболочек.

Особенности в распределении электронной плотности для  $\text{LiF}$  в тех областях, где ее значения не превышают  $0,5 \cdot e \text{ \AA}^{-3}$ , не приводятся на фиг. 35. Однако рассмотрение этих областей показало бы, что ионы в кристалле обнаруживают небольшие отклонения от идеальной шаровой симметрии. То же самое было найдено для  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  (о структуре флюорита см. стр. 83 и фиг. 48).

*Сжимаемость* макрокристаллов — это физическое явление, которое в известной степени противоречит картине твердых соприкасающихся шаровых атомов и ионов. Повышение давления на  $1 \text{ кг/см}^2$  изменяет линейные размеры кристалла, а вместе с ними и расстояние между частицами структуры на величину порядка  $10^{-4}$ . Для  $\text{NaCl}$  соответствующее значение равно  $1,4 \cdot 10^{-4} \%$ . Хотя это изменение длины невелико, но тем не менее оно свидетельствует, что «нормальное» расстояние между частицами структуры отвечает состоянию равновесия между силами притяжения и отталкивания. Действие сил между атомами можно уподобить действию пружины в состоянии равновесия, когда при небольших изменениях расстояний деформации пропорциональны приложенным силам.

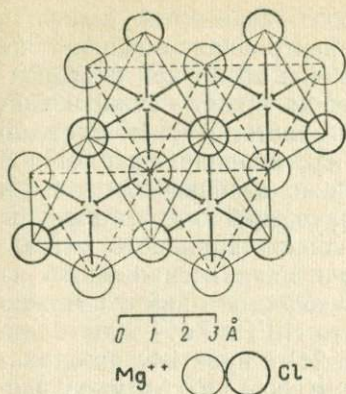
Одиночные «пружины» при этом очень слабы, в чем можно убедиться на примере  $\text{NaCl}$ . Из значения постоянной решетки  $a = 5,64 \text{ \AA}$  вытекает, что перпендикулярно кубической грани площадью  $1 \text{ см}^2$  расположено  $1,25 \cdot 10^{15}$  рядов ионов, т. е. там имеется соответственно столько же «пружин» между  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Следовательно, силе в  $1 \text{ кг}$  отвечает усилие в  $8,10^{-16} \text{ кг}$  на каждую «пружину». Соответствующее удлинение равно примерно  $1,4 \cdot 10^{-4} \%$ ; следовательно, удлинение в  $1 \%$  будет вызвано нагрузкой только в  $6,10^{-6} \text{ мг}$  ( $\sim 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ дин}$ ) на каждую связь  $\text{Na}-\text{Cl}$ .

Геометрия кристаллических структур свидетельствует о сильном отклонении от шаровой симметрии

для «эффективных радиусов» некоторых ионов, в которых самая внешняя электронная оболочка не является полностью заполненной оболочкой благородного газа. Типичным примером может служить  $\text{Cu}^+$ . Соседние по периодической системе и близкие по размеру ионы  $\text{Ni}^{++}$  и  $\text{Zn}^{++}$ , как правило, находятся в октаэдрической координации по отношению к фтору и кислороду<sup>1)</sup>. Для меди, однако, наблюдается сильное тетрагональное искажение координационного октаэдра в смысле его удлинения в направлении одной из осей четвертого порядка. В качестве примера можно указать на  $\text{CuF}_2$ . Отметим, что  $\text{NiF}_2$  и  $\text{ZnF}_2$  кристаллизуются по типу рутила (фиг. 24) с практически одинаковыми шестью расстояниями  $\text{Me}-\text{F}$ . Атомное расположение в  $\text{CuF}_2$  родственно рутилу, однако имеется моноклинное искажение — вокруг  $\text{Cu}^{++}$  расположено шесть  $\text{F}^-$ , которые находятся в вершинах тетрагональной дипирамиды [ $\text{Cu}-\text{F} = 1,97 \text{ \AA}$  ( $4\times$ ),  $\text{Cu}-\text{F} = 2,27 \text{ \AA}$  ( $2\times$ )]. Для объяснения этого факта привлекается расщепление термов электронной оболочки в электрическом поле (*теория кристаллического поля*).

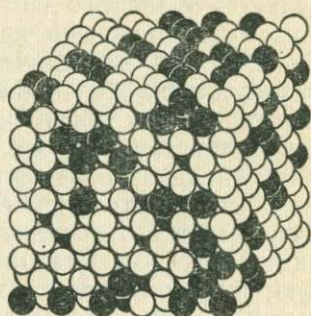
Еще один аргумент чисто геометрического характера против представления о жестких ионных сферах выявляется при рассмотрении структур хлоридов, бромидов и иодидов  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  и  $\text{Mn}^{++}$ . В них металл октаэдрически окружен шестью ионами галогенов. Можно было бы, следовательно, ожидать возникновения структур типа рутила. На деле структуры состоят из слоев, изображенных на фиг. 36. Эти отдельные слои, например  ${}^2\text{Mg}^{[6]}\text{Cl}_2^{[3]}$ , располагаются один под другим наподобие слоев плотнейшей гексагональной или кубической упаковок. В структурах типа рутила координационные полиэдры связываются по всем трем направлениям пространства, в то время как в рассматриваемых галогенидах полиэдры связаны лишь в двух направлениях. В этом заключается

1)  $\text{Zn}^{++}$  находится в октаэдрическом окружении по отношению к кислороду, если последний прочно связан в радикале (например, в  $\text{Zn}^{[6]}\text{[CO}_3\text{] тг}$  и в  $\text{Zn}^{[6]}\text{[SO}_4\text{] рб}$ ); в противоположность этому в кремнекислородных соединениях ( $\text{Zn}_2^{[4]}\text{[SiO}_4\text{] тг}$ ), а также для несвязанного кислорода ( $\text{Zn}^{[4]}\text{O}^{[4] гк}$ ) характерна тетраэдрическая координация.



Ф и г. 36.  $\infty \text{Mg}^{[6]}\text{Cl}_2^{[3]}$  — слой из структуры хлорида магния.

Ионы  $\text{Mg}^{++}$  располагаются в центрах октаэдров из ионов  $\text{Cl}^-$ .



Ф и г. 37. Статистическое распределение в системе шаров, образующих кубическую плотнейшую упаковку, которая состоит из  $\frac{2}{3}$  белых и  $\frac{1}{3}$  черных шаров.

наиболее существенное различие обоих типов структур. Теория показывает, что в случае электростатической связи слоистые структуры энергетически стабильны лишь тогда, когда в анионах под влиянием электрического поля происходит взаимное смещение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, т. е. когда возникает поляризация анионов.

### Смешанные кристаллы (часть 1)

Рассмотрим интересное явление, которое заключается в том, что в некоторых кристаллах точки одной и той же правильной системы замещаются одновременно различными сортами атомов или ионов. Это явление тесно связано с объемами, занимаемыми частями структуры. Здесь простым примером послужит система серебро — золото. Из табл. 13 видно, что постоянные решеток и эффективные радиусы почти равны для обоих металлов. При затвердевании расплава смеси серебра и золота никогда не возникают кристаллы чистого серебра и чистого золота, а образуются объединенные кристаллы с плотнейшей куби-

ческой упаковкой, в которой оба сорта атомов распределяются статистически в пределах одной системы точек (фиг. 37). Такие кристаллы называются *смешанными кристаллами*.

Способность к образованию совершенных смешанных кристаллов найдена была также и для кристаллов  $KCl$  ( $a = 6,29 \text{ \AA}$ ) и  $RbCl$  ( $a = 6,58 \text{ \AA}$ ). Обе структуры принадлежат к типу  $NaCl$ ; близкие по величине ионы  $K^+$  и  $Rb^+$  могут взаимно замещать друг друга. Наоборот,  $KCl$  и  $LiCl$  ( $a = 5,13 \text{ \AA}$ ) практически не образуют смешанных кристаллов. Для возможности образования смешанных кристаллов очень важно как сходство химических связей, так и объемов, занимаемых взаимозамещаемыми частицами в кристаллической структуре. Сходство только постоянных решеток не является решающим. Так,  $NaCl$  и  $RbCl$  не образуют смешанных кристаллов, хотя обе соли кристаллизуются по типу  $NaCl$  с практически одинаковой постоянной решетки ( $a = 5,63 \text{ \AA}$ ). Из табл. 16 следует, что  $Rb^+$  больше  $Na^+$ , а  $F^-$  меньше  $Cl^-$ . Вследствие этого постоянные решетки  $NaCl$  и  $RbF$  практически идентичны, несмотря на различные эффективные радиусы ионов. Это различие в размерах структурных элементов достаточно, чтобы препятствовать возникновению смешанных кристаллов.

В гетерополярных кристаллах на способность к взаимному замещению ионов влияют в большей степени объемные соотношения частиц, чем равенство их зарядов (если выполняется условие электронейтральности для всей структуры). Например, в  $MgO$ , кристаллизующейся по типу  $NaCl$ , ионы  $Mg^{++}$  можно заместить на близкие по величине ионы  $Li^+$ , если одновременно такое же число катионов будет замещено на  $Fe^{3+}$ . Различие в эффективных радиусах в пределах до 10—15% еще обеспечивает достаточно резко выраженную способность к образованию смешанных кристаллов.

Символы различных атомов или ионов, которые в смешанных кристаллах занимают точки одной и той же правильной системы, записываются в кристаллохимических формулах в круглых скобках. Следовательно, для смешанных кристаллов серебра и золота надо записать  $(Ag, Au)^{[12]}$  кб; для  $KCl$  и  $RbCl$  —

(K, Rb)<sup>[6]</sup> Cl<sup>[6]</sup> кб; наконец, для последнего примера (Mg<sup>++</sup>, Li<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)<sup>[6]</sup> O<sup>[6]</sup> кб.

При образовании смешанных кристаллов решающую роль играет сходство химической связи. Это можно видеть на следующих примерах. Золото (Au<sup>[12]</sup> кб,  $a = 4,08 \text{ \AA}$ ) и алюминий (Al<sup>[12]</sup> кб,  $a = 4,05 \text{ \AA}$ ), несмотря на одинаковый структурный тип и очень близкие значения металлических эффективных радиусов, образуют смешанные кристаллы в очень ограниченном интервале составов лишь в областях, близких к чистому золоту. Алюминий практически не обладает способностью включать в свою структуру атомы золота. Точно так же Al<sub>2</sub><sup>[6]</sup>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup> (корунд) и Fe<sub>2</sub><sup>[6]</sup>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup> (гематит) абсолютно не склонны к образованию смешанных кристаллов, несмотря на один и тот же структурный тип (ср. стр. 140) и довольно близкие объемы частиц Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Правда, оба эти минерала могут все-таки включать в свою структуру в виде смешанного кристалла несколько процентов другого минерала.

### III. ПРИЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИКИ К КРИСТАЛЛОХИМИИ

При теоретическом рассмотрении кристаллов, в которых химическая связь носит полностью ионный или хотя бы преимущественно ионный характер, целесообразно использовать закон Кулона, выражающий силу взаимодействия для точечных зарядов  $e_1$  и  $e_2$ :

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{d^2}.$$

Если заряды измерены в системе СГС, а расстояние между ними  $d$  — в сантиметрах, то величина  $K$  выразится в динах. Конечно, ионы не являются, строго говоря, точечными зарядами, а состоят из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки. Однако электростатика учит, что подобные системы могут трактоваться как точечные заряды, если: а) распределение зарядов обладает сферической симметрией и б) рассматриваемые системы зарядов не поляризуемы.

#### *Электростатическая энергия ионных комплексов*

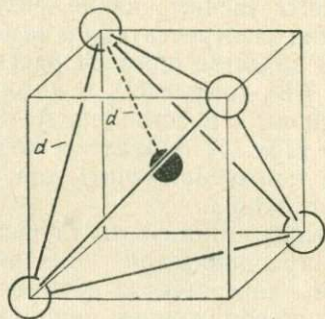
Прежде всего уясним, какие результаты может дать приложение электростатики к замкнутым ионным комплексам. В качестве примера рассмотрим высокосимметричные  $AB_n$ -комплексы, в которых  $A$  означает катион,  $B$  — анион, а расстоянию  $A-B$  соответствует величина  $d$ . В табл. 17 приведены необходимые формулы, которые можно применить для различных случаев задач такого типа.

Характер вывода этих формул поясним на примере правильной тетраэдрической координации. Полная энергия системы складывается из четырех вкладов энергии, связанных со сближением анионов с катионом до расстояния  $d$ , и из шести вкладов, которые учитывают сближение анионов до расстояния  $d'$  (фиг. 38).

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ  
ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Тип	Координационная фигура	Электростатическая энергия $E_c$
$AB_2$	Линейная гантель	$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 2 + \frac{e_B^2}{d} 0,50000$
$AB_3$	Равносторонний треугольник	$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 3 + \frac{e_B^2}{d} 1,73205$
$AB_4$	Тетраэдр	$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 4 + \frac{e_B^2}{d} 3,67427$
$AB_5$	Тригональная дипирамида	$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 5 + \frac{e_B^2}{d} 6,47469$
$AB_6$	Октаэдр	$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 6 + \frac{e_B^2}{d} 9,98530$
$AB_8$	Куб	$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 8 + \frac{e_B^2}{d} 19,74078$

Энергия, которую необходимо сообщить системе из двух ионов А и В, чтобы сблизить их из бесконечного удаления до расстояния  $d$ , равна  $E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d}$ ; для те-



Фиг. 38. К выводу выражения для электростатической энергии тетраэдрического комплекса.

траэдрического комплекса суммирование отдельных вкладов дает  $E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 4 + \frac{e_A \cdot e_B}{d'} \cdot 6$ . Здесь  $d$  — половина телесной диагонали куба — изображена на фигуре пунктиром, а  $d'$  — диагональ его грани. Поэтому справедливо соотношение  $d' = \frac{2d}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2}$ . Следовательно, энергия комплекса выражается так:

$$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 4 + \frac{e_B^2 \sqrt{3}}{d2\sqrt{2}},$$

или

$$E_c = \frac{e_A \cdot e_B}{d} \cdot 4 + \frac{e_B^2}{d} \cdot 3,67427.$$

Окончательное выражение приводится в табл. 17.

В табл. 18 даны результаты расчетов для конкретных случаев. Для всей таблицы принято значение  $d$ , равное 1 Å, заряд аниона В, равный  $-1$ , заряд катиона А принимает значения от  $+1$  до  $+4$ .

Таблица 18

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ КОМПЛЕКСОВ АВ<sub>n</sub>. А — В = 1 Å,  
e<sub>B</sub> РАВНО 1 ЭЛЕМЕНТАРНОМУ ЗАРЯДУ, ЕДИНИЦА ЭНЕРГИИ  $\frac{e^2}{\text{Å}}$

Комплекс	Заряд центрального иона			
	e <sub>A</sub> = +1	e <sub>A</sub> = +2	e <sub>A</sub> = +3	e <sub>A</sub> = +4
AB <sub>2</sub>	<u>-1,500</u>	-3,500	-5,500	-7,500
AB <sub>3</sub>	-1,268	-4,268	-7,268	-10,268
AB <sub>4</sub>	-0,326	<u>-4,326</u>	-8,326	-12,326
AB <sub>5</sub>	+1,475	-3,525	<u>-8,525</u>	-13,525
AB <sub>6</sub>	+3,985	-2,015	-8,015	<u>-14,015</u>
AB <sub>8</sub>	11,741	+3,741	-4,259	12,259

Из табл. 18 видно, что минимум энергии, который отвечает максимальной устойчивости комплекса,

смещается при переходе от колонки к колонке. Этот переход отвечает изменению относительного заряда катиона  $e_A$ . При  $e_A = +1$  минимум отвечает линейной координации 2; при  $e_A = +4$  минимум энергии отвечает шестерной координации. В согласии с этими вычислениями кремний по отношению к кислороду почти всегда показывает тетраэдрическую координацию, по отношению же к фтору часто октаэдрическую (например,  $K_2^{[12]}[Si^{[6]}F_6]$  кб).

### Электростатическая энергия решетки

В предыдущем разделе было показано, что вычисление электростатической энергии комплексов не представляет затруднений. Дело обстоит иначе, если вычислять энергию кристалла при образовании его из ионов, находившихся первоначально на бесконечных расстояниях друг от друга, т. е. при вычислении энергии кристаллической решетки. Однако существуют достаточно хорошо разработанные методы (например, метод П. П. Эвальда), преимущественно такие, которые позволяют рассчитать энергию произвольного трехмерного периодического распределения точечных зарядов. Следовательно, энергию решетки можно вычислить при любой ее сложности, если только допустимо считать точечными зарядами частицы, из которых образована структура. В случае кристаллов с ионной связью это приводит к достаточно хорошему приближению.

Для конкретной структуры можно рассчитать электростатическую энергию кристаллической решетки, приходящуюся на моль вещества, следующим образом:

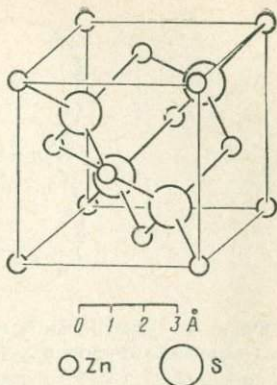
$$E_c = N_L \alpha \frac{Z^2 \cdot e^2}{d},$$

где  $N_L$  — число Лошмидта,  $\alpha$  — константа Маделунга (безразмерная постоянная, значение которой зависит от структуры),  $Z$  — наибольший общий делитель для величин зарядов ионов,  $e$  — элементарный электрический заряд =  $4,803 \cdot 10^{-10}$  СГС,  $d$  — наименьшее расстояние между катионом и анионом, см.  $E_c$  — электро-

статическая энергия решетки, *эрг/моль*; для выражения этой величины в привычных для химии единицах энергии *ккал/моль* величина  $E_c$  должна быть умножена на  $2,389 \cdot 10^{11}$ .

В табл. 19 приводятся значения константы Маделунга для важнейших структур типа АВ. Структуры типа NaCl и CsCl были уже разобраны выше; структурный тип цинковой обманки рассматривается здесь впервые. Цинковая обманка (или сфалерит) — это модификация ZnS, стабильная при обычной температуре и атмосферном давлении. Распределение атомов в этой структуре приводится на фиг. 39.

Из табл. 19 видно, что если рассматриваются кристаллы с чисто электростатической связью и с одинаковыми расстояниями между катионом и анионом,



Фиг. 39. Цинковая обманка  $Zn^{[4]}S^{[4]}$  кб;  $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ .

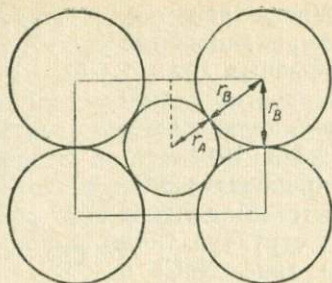
Таблица 19

КОНСТАНТЫ МАДЕЛУНГА ДЛЯ ВАЖНЕЙШИХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ АВ

Структурный тип	$\alpha$
Цинковая обманка (ZnS)	1,6381
Хлористый натрий (NaCl)	1,7476
Хлористый цезий (CsCl)	1,7627

то из трех приведенных в таблице типов структура типа CsCl будет соответствовать наибольшей энергии, а структура цинковой обманки — наименьшей. Таким образом, если это допускается относительными размерами ионов, наиболее вероятно образование структуры типа CsCl.

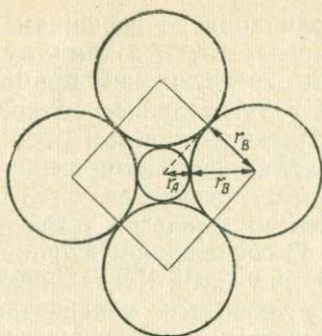
Если принять модель кристалла, состоящую из несжимаемых ионных сфер, условия для «идеального»



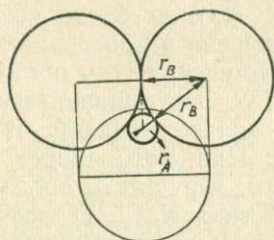
Фиг. 40. Центральное сечение, параллельное (110), для расположения шаров в кубической координации (ср. фиг. 16, i).

случая кубической координации анионов вокруг катионов можно легко вывести из фиг. 40. Для «идеального» случая, когда осуществляется касание анионов как с катионами, так и друг с другом, значение отношения радиусов равно  $\frac{r_A}{r_B} = 0,732$ . Это следует из того, что  $r_A + r_B = r_B \sqrt{3}$ , откуда  $r_A/r_B = \sqrt{3} - 1 \sim 0,732$ . Подобным образом из фиг. 41 можно установить, что октаэдрическая координация в идеальном случае возникает при  $r_A/r_B = 0,414$  (поскольку  $r_A + r_B = r_B \sqrt{2}$ , или  $\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{2} - 1,414$ ). Наконец, из фиг. 42 для тетраэдрической координации находим условие  $r_A/r_B \sim 0,225$  (поскольку  $\frac{r_A + r_B}{r_B} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$ , или  $\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{3/2} - 1,225$ ).

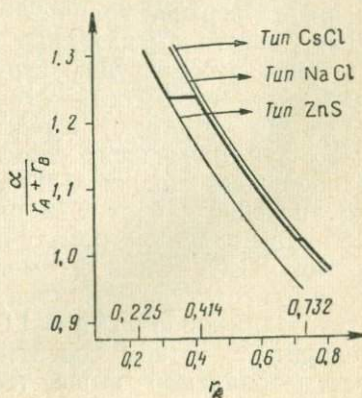
На фиг. 43 показано, как меняется электростатическая энергия решетки трех соединений типа АВ при постоянном значении радиуса аниона ( $r_B = 1$ ) и непрерывном изменении радиуса катиона. В качестве меры энергии решетки откладывается величина  $\alpha/r_A + r_B$ . Для пояснения хода ступенчатой кривой, которая проведена жирной линией на фиг. 43, следует обсудить соотношения, возникающие при постепенном убывании величины  $r_A$ . При  $r_A > 0,732$  соотношение радиусов слишком велико даже для осуществления



Фиг. 41. Центральное сечение, параллельное (100), для расположения шаров в октаэдрической координации (ср. фиг. 16, г).

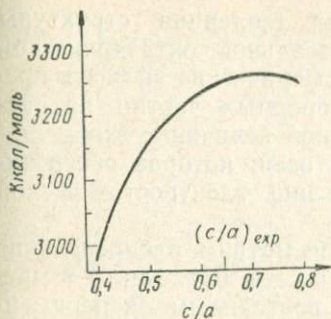


Фиг. 42. Центральное сечение, параллельное [110], для расположения шаров в тетраэдрической координации (ср. фиг. 16, е). Окружность с тонким контуром соответствует двум шарам, один из которых расположен выше, а другой ниже плоскости разреза.

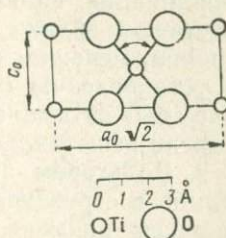


Фиг. 43. Электростатическая энергия решетки для структурных типов CsCl, NaCl и ZnS как функция расстояния между катионом и анионом.

идеальной координации по вершинам куба. Катионы в этом случае препятствуют взаимному касанию анионов. Аналогичные рассуждения применимы также к октаэдрической и тетраэдрической координации. Однако для обладающего восьмерной координацией типа CsCl энергетические соотношения наиболее благоприятны, поэтому структура CsCl оказывается в этом случае электростатически устойчивой. Это отмечается на фиг. 43 совпадением жирной линии с линией, отвечающей типу CsCl. Когда значения отношения радиусов ионов окажутся меньше величины 0,732, анионы, пришедшие в соприкосновение в случае несжимаемых шаров, не могут далее обеспечивать уменьшение минимального расстояния между анионом и катионом. Тем самым не может быть и увеличения энергии решетки. Катион более не соприкасается с анионом, а «подвешен» в пространстве на своей позиции. Энергия остается при этом постоянной, как и для значения  $r_A = 0,732$ . Это выполняется вплоть до пересечения жирной линии с кривой, отвечающей структуре типа NaCl. При этом может произойти перестройка структуры, ведущая к образованию кристалла со структурой типа NaCl. Теперь при дальнейшем уменьшении  $r_A$  возможно повышение энергии. При  $r_A = 0,414$  возникает аналогичная ситуация, которая ведет к образованию структуры типа ZnS. В соответствии с этим следует ожидать существование структуры типа NaCl в интервале  $0,32 \leq r_A/r_B \leq 0,72$ . Только левее нижней границы должен возникать тип ZnS, а правее верхней границы — тип CsCl. Для проверки правильности высказанных положений следует обратиться к рассмотрению структур галогенидов щелочных металлов. В соответствии с предсказанием теории здесь не возникают структуры типа ZnS, так как даже для предельного случая наименьшего катиона и наибольшего аниона  $(LiI)r_A/r_B = 0,35$ . Однако нередко значение  $r_A/r_B = 0,72$  оказывается превышенным, но это не ведет к переходу от структурного типа NaCl к типу CsCl. Один из многих примеров подобного рода — структура KF (тип NaCl), которая соответствует значению  $r_A/r_B = 1,0$ . Таким образом, нельзя говорить о четком соответствии опытных данных и рассматриваемой выше теории. Не удастся суще-



Фиг. 44. Электростатическая энергия решетки рутила как функция величины отношения кристаллографических осей.



Фиг. 45. Центральное сечение элементарной ячейки рутила, параллельное (110).

Изменение величины угла, отмеченного на чертеже, обуславливает изменение величины соотношения осей  $c_0/a_0$ .

ственно улучшить этот разрыв, даже если считать невозможными те состояния, где катионы оказываются «подвешенными» в центрах анионных пустот (см. стр. 78). Несмотря на сказанное выше, вычисление электростатической энергии кристаллической решетки в кристаллохимии часто должно рассматриваться как полезное. Попробуем показать это на двух примерах:

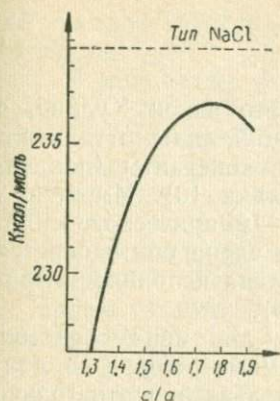
1. На фиг. 44 показан ход изменения чисто электростатической энергии решетки для рутила  $Ti^{[6]}O_2^{[3]}$  тт. Все расстояния  $Ti-O$ , видимо, равны  $1,959 \text{ \AA}$ , что отвечает средней величине, полученной из опыта (см. стр. 48). На величины расстояний  $O-O$  вначале не будем накладывать никаких ограничений. При соблюдении этих условий возможна непрерывная деформация структуры, которая будет сопровождаться изменением отношений осей  $c_0/a_0$  (фиг. 45). Если ионы кислорода образуют вокруг ионов титана идеальные координационные октаэдры, то отношение осей должно быть равным  $c_0/a_0 = 0,586$ . Фактически наблюдаемые значения существенно больше:  $c_0/a_0 = 0,644$ . На фиг. 44 видно, что электростатические силы обуславливают увеличение отношения осей до величины, превышающей даже  $0,644$ . Таким образом, электростати-

ческий расчет соответствует тенденции структуры рутила к отклонению от идеальной октаэдрической координации. По-видимому, сферические эффекты препятствуют сближению кислородных частиц на расстоянии, меньшем определенной величины: это мешает установлению отношения осей, которое обеспечило бы оптимальное значение электростатической энергии решетки.

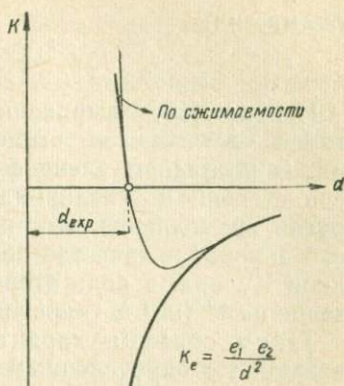
2. Во втором примере рассмотрим распределение атомов в структуре NiAs (см. стр. 51). Как и в предыдущем примере, примем постоянным экспериментально определенное минимальное расстояние между двумя разнородными частицами структуры ( $Ni-As = 2,43 \text{ \AA}$ ). При условии сохранения симметрии не будем накладывать ограничений на деформации структуры. Искажения и здесь будут связаны с изменением отношения осей. Кривая фиг. 46 изображает величину энергии решетки, вычисленную при соблюдении сформулированных условий как функция  $c_0/a_0$ . В качестве зарядов частиц Ni и As произвольно взяты соответственно значения  $+2$  и  $-2$ . По кривой фиг. 46 видно, что структура типа NiAs (при постоянном минимальном расстоянии между разнородными частицами) энергетически всегда менее выгодна, чем структура типа NaCl, и что действие электростатических сил ведет к увеличению отношения осей в сторону значений больше идеального ( $c_0/a_0 = 1,633$ ). Однако для самой структуры NiAs, как и для большей части других представителей этого типа,  $c_0/a_0 = 1,633$ . Отсюда вытекает, что электростатический вклад в химическую связь для этих структур вообще отсутствует или, во всяком случае, весьма мал. Физические свойства кристаллов (непрозрачность, заметно выраженная электропроводность) подтверждают неионный характер этих соединений.

#### *Некулоновы силы отталкивания между ионами*

Сферически симметричные ионы начиная с определенного удаления действуют друг на друга, как точечные заряды. В соответствии с опытом, даже при противоположности зарядов ионов, они не могут сколь угодно сблизиться. Сближение происходит до опреде-



Фиг. 46. Электростатическая энергия решетки NiAs как функция величины отношения осей  $c_0/a_0$ . Величины зарядов Ni и As произвольно приняты соответственно равными +2 и -2.



Фиг. 47. Закон силового взаимодействия между разноименно заряженными ионами.

$K_e$  — сила электростатического притяжения; кривая, показанная тонкой линией, изображает изменение величины слагаемого, соответствующего силам отталкивания.

ленного минимального расстояния. В связи с этим в простейшей теории ионам придается свойство несжимаемых шаров с определенным эффективным радиусом. Не раз указывалось на крайнюю приближенность такого представления. Более совершенная модель получается, если представлять себе ионы как упругие шары, которые можно сжимать.

На фиг. 47 показано, каким условиям должен удовлетворять эмпирический закон для сил, действующих между ионами: 1) при большом расстоянии между ионами (порядка удвоенной величины равновесного расстояния, получаемого из опыта) они должны действовать друг на друга по закону Кулона; 2) получаемые из опыта расстояния между ионами должны соответствовать равновесным расстояниям; 3) необходимо правильно оценить постоянную для сил отталкивания (постоянная «эквивалентной пружины»).

Эти три требования ни в коем случае не могут однозначно определять силовой закон. Используемая чаще всего математическая формулировка удовлетворяет (путем надлежащего подбора постоянных) установленным на опыте значениям действующих между

ионами сил:

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{d^2} + cd^{-n}.$$

Первая часть выражения — это закон Кулона, а вторая часть — член, выражающий силы отталкивания. В последнем члене  $c$  и  $n$  — константы (показатель степени  $n$  — величина порядка 10). Имеется и другая возможность выражения эмпирического силового закона: в качестве первого члена опять берется закон Кулона, а роль второго члена исполняет выражение  $ae^{-bd}$  ( $a$  и  $b$  — постоянные).

Таким образом, характерное для иона свойство, связанное с определенным объемом, которое он должен занимать в пространстве, нельзя описать только с помощью эффективного ионного радиуса; для этого приходится привлечь два параметра, один из которых в известном смысле передает размер, а другой — упругость. Если в качестве члена, выражающего действие силы отталкивания, используется выражение  $cd^{-n}$ , то ионы тем более несжимаемы, чем больше величина  $n$ .

### *Правила Полинга*

В 1929 г. Л. Полинг установил правила, которым должны подчиняться устойчивые гетерополярные кристаллические структуры и которые с точки зрения электростатики одновременно являются условиями наиболее вероятного распределения ионов в пространстве:

1. Вокруг каждого катиона образуется координационный полиэдр из анионов. Расстояние между катионом и анионом определяется суммой их радиусов, а координационное число катиона — отношением величин радиусов катиона и аниона.

2. В координационной структуре суммарная сила связей, которые действуют на анион со стороны всех соседних катионов, равна заряду аниона.

3. Общие ребра или грани между двумя координационными полиэдрами уменьшают стабильность координационных структур. Этот эффект значителен, если катионы обладают большим зарядом и маленьким координационным числом. Особенно велик он, если величина соотношения радиусов приближается к ниж-

ней границе устойчивости данного координационного полиэдра.

4. В кристалле, содержащем различные катионы, те из них, которые обладают высоким зарядом и малым координационным числом, стремятся к образованию координационных полиэдров, не имеющих друг с другом общих геометрических элементов.

5. Количество существенно различающихся структурных группировок в кристалле стремится к минимуму (правило экономичности).

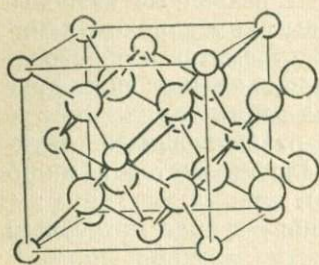
Дадим некоторые пояснения к рассмотренным выше правилам:

1. Считается, что справедливо предположение о несжимаемых сферических ионах и обязательно требование контакта между катионом и окружающими его анионами. Иначе говоря, катионы не должны «болтаться» в пустотах, которые образованы соприкасающимися друг с другом анионами. Каждый катион должен касаться по возможности большего числа анионов.

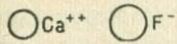
2. Под «силой связи» катиона с соприкасающимися с ним анионами понимают величину заряда катиона, деленную на число его соседей.

Примеры. а. В каменной соли  $\text{Na}^{[6]}\text{Cl}^{[6]}$  кб каждый ион  $\text{Na}^+$  окружен шестью частицами  $\text{Cl}^-$ ; следовательно, сила связи равна  $1/6$ . С другой стороны, каждый ион  $\text{Cl}^-$  окружен шестью соседними частицами  $\text{Na}^+$ , так что на каждый анион приходится сила связи, равная единице ( $6 \times 1/6 = 1$ ), что отвечает заряду  $\text{Cl}^-$ . б. Во флюорите  $\text{Ca}^{[8]}\text{F}_2^{[4]}$  кб (фиг. 48) сила связи, приходящаяся на  $\text{Ca}^{++}$ , равна  $2/8 = 1/4$ ; на каждый  $\text{F}^-$  в соответствии с зарядом приходится сила связи, опять равная единице ( $1/4 \times 4 = 1$ ). Приведенные примеры были в известной степени тривиальны; следующий пример более сложный.

в. На фиг. 49 приведена структура  $\text{K}^{[12]}\text{Mg}^{[6]}\text{F}_3^{[4\text{K}+2\text{Mg}]}$  кб. Это представитель широко распространенного структурного типа — перовскита. (Многие принадлежащие сюда соединения строго кубические, другие, как и собственно перовскит, от которого произошло название группы, слегка искажены и обладают более низкой симметрией.) Каждый ион  $\text{K}^+$  окружен 12 частицами  $\text{F}^-$  в форме кубооктаэдра. Таким образом,



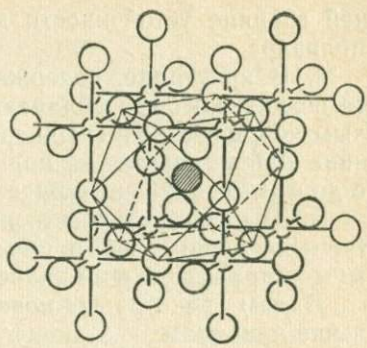
0 1 2 3 Å



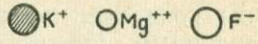
Ф и г. 48. Флюорит (плавиковый шпат) Ca<sup>[8]</sup>F<sub>2</sub><sup>[4]</sup> кб;

$$a_0 = 5,46 \text{ \AA}.$$

Координационное окружение вокруг одного из ионов Ca<sup>++</sup> дополнено до целого куба.



0 1 2 3 Å



Ф и г. 49. K<sup>[12]</sup>Mg<sup>[6]</sup>F<sub>3</sub><sup>[2Mg + 4K]</sup> кб;

$$a_0 = 3,98 \text{ \AA}.$$

Тонкими линиями изображена кубооктаэдрическая координация вокруг K<sup>+</sup> (структура несколько идеализирована).

каждый из K<sup>+</sup> дает силу связи, равную 1/12. Ионы Mg<sup>++</sup> окружены шестью частицами F<sup>-</sup>, следовательно, каждый Mg<sup>++</sup> дает силу связи, равную 2/6 = 1/3. На каждый F<sup>-</sup> воздействуют четыре K<sup>+</sup> и два Mg<sup>++</sup>:  $4 \times 1/12 + 2 \times 1/3 = 1$ .

3. В этом правиле Полинга рассмотрен вопрос о порядке сочленения координационных полиэдров. При большом заряде катиона сочленение возможно прежде всего посредством общих вершин; менее вероятно — с помощью общих ребер; еще менее вероятно — посредством общих граней. Причина этому во все большем сближении одноименно заряженных ионов. В согласии с данным правилом тетраэдры [BeF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> сочленяются друг с другом только вершинами, так же как и кремнекислородные тетраэдры [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> в силикатах (за исключением единственной нестабильной модификации SiO<sub>2</sub>)<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Автор имеет в виду недавно открытую рутилоподобную модификацию SiO<sub>2</sub> — стишовит, которая устойчива при высоких давлениях. — Прим. ред.

4. Смысл правила 4 можно пояснить на примере структуры  $\text{KMgF}_3$  (фиг. 49). Координационные полиэдры для ионов магния  $\text{Mg}^{++}$  с зарядом +2 и координационным числом 6 имеют минимальное количество общих геометрических элементов друг с другом. Такими геометрическими элементами являются здесь общие вершины. В то же время кубооктаэдры из ионов  $\text{F}^-$ , окружающие ион  $\text{K}^+$ , имеют друг с другом даже общие грани, а тем самым, очевидно, также ребра и вершины.

5. Правило 5 имеет меньшее значение, чем предыдущие. Проиллюстрируем его на примере форстерита  $\text{Mg}_2^{[6]}\text{Si}^{[4]}\text{O}_4$  рб, крайнего (магнезиального) члена изоморфного ряда оливина. Его элементарная ячейка содержит два кристаллографически неравноценных иона  $\text{Mg}^{++}$ . Один совмещается с центром симметрии, другой располагается в плоскости симметрии. Для кислорода насчитываются даже три неравноценные позиции: общая позиция и две позиции на плоскостях симметрии. Однако при этом оба типа ионов Mg имеют октаэдрические шестерные координации по отношению к кислороду, которые отличаются одна от другой лишь в деталях по характеру искажений координационных октаэдров. Все три различных положения кислорода в структуре характеризуются однотипным окружением — двумя ионами  $\text{Mg}^{++}$  и одним ионом кремния.

## IV. КРИСТАЛЛЫ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

В кристаллах, состоящих из атомов одного сорта, химическая связь должна существенно отличаться от химической связи в типично ионных кристаллах, которые построены из противоположно заряженных частиц (например, кристалл NaF). Нет никаких оснований считать, что в алмазе или в кристалле меди половина всех атомов заряжена положительно, а вторая половина — отрицательно. Как в алмазе, так и в меди частицы удерживаются не электростатическими силами связи; хотя оба вещества и сходны в этом отношении, они, однако, обладают существенно различными физическими свойствами: алмаз исключительно тверд, прозрачен, является хорошим изолятором; медь, напротив, относительно мягка, непрозрачна и является очень хорошим проводником электричества и тепла.

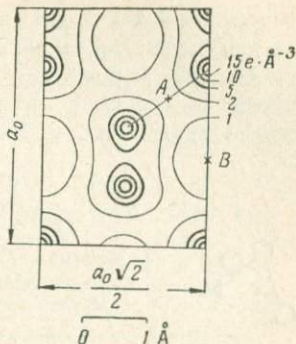
*Связь посредством парных электронов. Гибридизация.  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи*

Алмаз (фиг. 17) — типичный представитель веществ с ковалентной, или гомеоплярной, связью. Для такой связи характерно, что электронная плотность на линии, соединяющей две соседние частицы, не снижается практически до нуля, как в случае электростатической связи, а повсюду на этой линии сохраняет поддающееся измерению значение (фиг. 50). Наоборот, в других точках, не лежащих на линиях связи, электронная плотность падает практически до нулевого значения. Очевидно, не все электроны принадлежат полностью отдельному атому, а некоторая их часть принадлежит одновременно двум соседним атомам. В этом заключается главное отличие гомеоплярных кристаллов от ионных и от кристаллов инертных элементов, в которых каждый электрон всегда

принадлежит одному из ионов или соответственно атомов структуры.

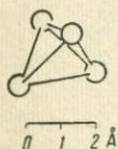
В ковалентной, или гомеоплярной, связи участвуют только электроны внешней оболочки атомов. В алмазе например, ядра атомов углерода, так же как и в случае свободного атома, окружаются сначала двумя (1s)-электронами (табл. 2). Четыре внешних электрона [в свободном атоме два (2s)- и два (2p)-электрона] в алмазе нельзя отнести к одному определенному атому; они осуществляют химическую связь, и каждый из них в известном смысле принадлежит двум атомам. К тому же в отличие от электронных состояний в свободном атоме углерода эти четыре электрона в алмазе претерпевают «перегруппировку», которая ведет к одинаковому электронному распределению и одинаковому характеру силового поля в направлении четырех вершин тетраэдра; это состояние называют ( $sp^3$ )-гибридизацией.

Если при подсчете все электроны ковалентных связей включать в окружение каждого участвующего в связи атома, число электронов у любого ковалентно связанного атома в большинстве случаев равно числу электронов следующего за ним в периодической системе инертного газа. В алмазе атом предоставляет четыре электрона для образования четырех связей, т. е. по одному электрону на связь. На каждую связь затрачивается по одному электрону и от соседнего атома углерода. В каждой связи объединяется два электрона, поэтому говорят о связи с помощью *парных электронов*. Вокруг любого атома углерода имеются четыре электронные пары. Если все эти электроны причислить к одному атому, то атом

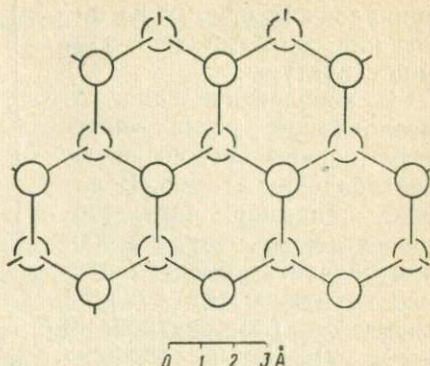


Фиг. 50. Электронная плотность в алмазе.

Проекция вдоль [110]. Прямая через точку А соответствует связи С-С, параллельной плоскости чертежа. Величина электронной плотности в точке А  $1,8 e \cdot \text{Å}^{-3}$ ; в точке В, отвечающей минимальной величине электронной плотности, она не менее  $0,5 e \cdot \text{Å}^{-3}$ .



Ф и г. 51.  
Молекула  
[P<sub>4</sub>].



Ф и г. 52. Слой  $\infty$  As<sup>[3]</sup>. Верхний и нижний слои отличаются по высоте на 1,25 Å.

углерода, кроме своих двух (1s)-электронов, будет формально иметь еще восемь электронов во внешней оболочке и тем самым соответствовать инертному газу неону.

Следствием этого является *правило координационного числа* (8 — *n*): для элементов с ковалентной связью число ближайших соседей атома равно 8 — *n*, где *n* — количество электронов во внешней электронной оболочке. Правило зачастую оправдывается для непереходных элементов, которые обладают четырьмя или более электронами во внешней оболочке. В соответствии с этим правилом, например, для С, Si, Ge, Sn и Pb следует ожидать 8 — 4 = 4 соседей. Действительно, в структурах типа алмаза мы находим именно такое количество ближайших соседей для каждого атома. Представителями этого типа, кроме алмаза, являются еще кремний, германий, а также олово в виде модификации «серого олова». Из числа максимально пятивалентных элементов N, P, As, Sb и Bi азот как простое вещество существует в форме двухатомных молекул; фосфор, как и следовало ожидать, по правилу координационного числа (8 — *n*) образует молекулы «белого фосфора» P<sub>4</sub><sup>[3]</sup> (фиг. 51), а также слоистые структуры «черного фосфора»  $\infty$ P<sup>[3]</sup> рб; мышьяк дает слоистые структуры  $\infty$ As<sup>[3]</sup> тг (фиг. 52).

По мере дальнейшего продвижения в этой подгруппе периодической таблицы к Sb и Bi видно, что, хотя эти элементы принадлежат к типу мышьяка, слоистый характер структур убывает по мере увеличения порядкового номера (см. табл. 20). Как для модификаций

Таблица 20

СОПОСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ МЫШЬЯКА.  $d_1$  — РАССТОЯНИЯ Me — Me В ПРЕДЕЛАХ СЛОЯ (КАЖДЫЙ АТОМ ИМЕЕТ ПО ТРИ СОСЕДА, СР. ФИГ. 52).  $d_2$  — НАИМЕНЬШЕЕ РАССТОЯНИЕ Me — Me ДЛЯ ДВУХ СОСЕДНИХ СЛОЕВ.

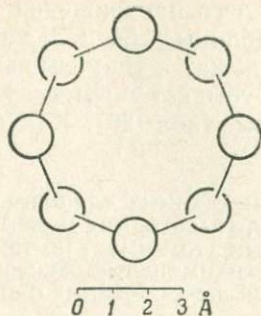
Элемент	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$\Delta = d_2 - d_1$
As	2,51	3,15	0,64
Sb	2,87	3,37	0,50
Bi	3,10	3,47	0,37

фосфора, так и для структур типа мышьяка тройная координация носит односторонний характер<sup>1)</sup>. Из элементов шестой группы кислород встречается обычно в виде молекулы  $O_2$ , что не соответствует правилу координационного числа ( $8 - n$ ). Зато S, Se и Te подчиняются этому правилу и в кристаллическом виде имеют  $8 - 6 = 2$  соседних атома. При этом возможно как возникновение колец, подобных кольцам  $S_8$  в ромбической сере (фиг. 53), так и безграничных цепей, как в селене (фиг. 19). В обоих этих случаях направления связей располагаются под определенным углом<sup>2)</sup>. Атомы галогенов и в твердом состоянии в соответствии с правилом образуют двухатомные молекулы, например молекула  $Cl_2$ .

Родственные алмазу структуры возникают среди соединений типа АВ, при этом элемент А должен стоять в периодической системе на 1—3 группы правее, а элемент В соответственно левее группы углерода. Число внешних электронов опять оказывается

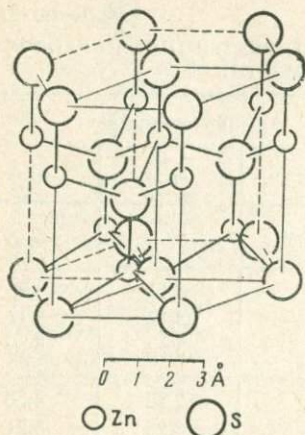
1) Автор имеет в виду, что частицы располагаются по трем вершинам пирамиды или тетраэдра, координируясь относительно атома, занимающего четвертую вершину фигуры. — *Прим. перев.*

2) Этот угол в структурах S и Se равен  $105^\circ$ . — *Прим. ред*

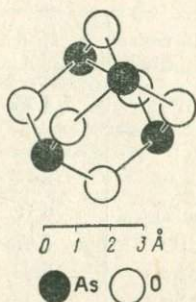


Фиг. 53. Кольцо  $[S_8]$ . Верхние и нижние атомы отличаются по высоте на  $0,73 \text{ \AA}$ .

в среднем равным четырем. Геометрия одной из структур типа цинковой обманки кратко упоминалась уже на стр. 75 (см. также фиг. 38). Структура такого типа выводится из структуры алмаза заменой половины атомов углерода на атомы А, а другой половины — на атомы В, причем эта замена должна обеспечить взаимную тетраэдрическую координацию частиц обоого сорта. Подобная замена ведет к снижению симметрии, что, например, соответствует переходу от класса  $m\bar{3}m$  к классу  $4\bar{3}m$ ; запись кристаллохимической формулы приобретает вид  $A^{[4]}B^{[4]}$  кб. Со структурой цинковой обманки тесно связан другой тип кристаллических соединений типа АВ, опять с взаимной тетраэдрической координацией обоих сортов атомов, обладающий, однако, не кубической, а гексагональной симметрией. Этот структурный тип называется вюртцитовым по гексагональной модификации  $ZnS$  — вюртциту. Ему соответствует кристаллохимическая формула  $A^{[4]}B^{[4]}$  гк. Соотношения между вюртцитом и цинковой обманкой аналогичны соотношениям между гексагональной и кубической плотнейшими упаковками. На фиг. 54 изображена структура вюртцита в аксонометрической проекции. В табл. 21 приведены некоторые представители обоих структурных типов сульфида цинка. Характер химической связи у этих соединений лежит в широком интервале между чисто ионной и чисто ковалентной связями (ср. стр. 119).



Ф и г. 54. Вюртцит  
 $Zn^{[4]}S^{[4]}$  гк;  $a_0 = 3,81 \text{ \AA}$ ,  
 $c_0 = 6,23 \text{ \AA}$ .



Ф и г. 55. Молекула  $[As_4^{[3]}O_6^{[2]}]$ .

Кристаллы, связь в которых носит ковалентный характер, не ограничиваются простыми веществами и соединениями типа АВ. Несколько более сложным примером данного рода является структура  $As_2O_3$ . Структурное исследование показало, что в кубической модификации этого вещества существуют четко обособленные молекулы  $As_4O_6$ <sup>1)</sup> (см. фиг. 55). В такой молекуле каждый мышьяк окружается тремя кислородами, так что частицы располагаются по вершинам пирамиды; каждый кислород окружается двумя мышьяками, причем реализуется угловая координационная группировка.

Очень широко распространена ковалентная связь посредством сдвоенных электронов в кристаллах органических соединений повсюду, где классическая органическая химия предполагала некротные ординарные связи, т. е., например, в случае алифатических соединений мы имеем ковалентные связи. В качестве примера можно привести метан. Во всех трех агрегатных состояниях углеродный атом метана

<sup>1)</sup> В природе встречается моноклинная модификация (клюдетит), имеющая слоистую структуру. — Прим. ред.

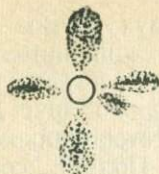
НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СТРУКТУР ТИПА ЦИНКОВОЙ  
ОБМАНКИ И ВЮРТЦИТА

Тип цинковой обманки		Тип вюртцита		
вещество	$a_0, \text{Å}$	вещество	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$
$\beta\text{SiC}$	4,35	2H-SiC	3,08	5,05
GaP	5,45	AlN	3,11	4,98
GaAs	5,65	GaN	3,18	5,17
GaSb	6,12	InN	3,53	5,69
InP	5,87	BeO	2,70	4,38
InAs	6,04	ZnO	3,25	5,21
InSb	6,48	Zns <sup>2)</sup>	3,81	6,23
BeS	4,85	CdS	4,13	6,75
ZnS <sup>1)</sup>	5,41	CdSe	4,30	7,02
CuCl	5,41	AgI	4,58	7,49
CuBr	5,69			
CuI	6,04			

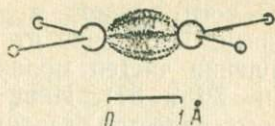
1) Устойчив ниже 1020° С.

2) Устойчив выше 1020° С.

окружен четырьмя атомами водорода, расположенными по вершинам тетраэдра. В молекуле этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  углеродный атом также имеет тетраэдрическое окружение. В последнем примере только три вершины тетраэдра заняты атомами водорода ( $\text{C}-\text{H} = 1,07 \text{Å}$ ), четвертая вершина отвечает связи между обоими углеродными атомами молекулы ( $\text{C}-\text{C} = 1,54 \text{Å}$ ). Расстояние  $\text{C}-\text{C}$  в этане имеет ту же величину, что и в алмазе. Эту величину встречаются повсюду, где классическая органическая химия предполагала наличие ординарной связи  $\text{C}-\text{C}$ . Связи такого типа не оказывают сопротивления поворотам частей молекулы вокруг направления связи, а, следовательно, распределение электронной плотности вдоль нее имеет осевую симметрию. Этот тип связи обычно называют  $\sigma$ -связью. Существует боль-



Фиг. 56. Атом с четырьмя внешними электронами, три из которых образуют  $(Sp)^2$ -гибрид, а четвертый занимает орбиталь  $p_z$  (схематическое изображение).

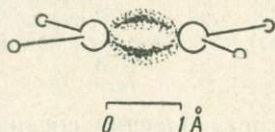


Фиг. 57. Состояние, соответствующее химической связи между атомами С в этилене, как результат действия компонент связи  $\sigma$  и  $\pi$ , последняя из которых образовалась вследствие наложения орбиталей  $p_z$  (схема).

шое количество органических соединений, в которых классическая химия в целях соблюдения принципа четырехвалентного углерода предполагает существование двойных и тройных связей. Простейшими примерами здесь будут этилен ( $C_2H_4$ ;  $H_2C=CH_2$ ) и ацетилен ( $C_2H_2$ ;  $HC\equiv CH$ ). На основании структурных определений, выполненных для веществ с кратными связями, установлены следующие значения длин связей:  $C-C = 1,34 \text{ \AA}$  для двойной и  $C-C = 1,20 \text{ \AA}$  для тройной связи.

Квантовомеханическое толкование связи в этилене сводится к следующему. Сначала конфигурация внешних электронов  $[(2s)^2(2p)^2]$  свободного атома преобразуется так, что один из  $(2s)$ -электронов занимает  $(2p)$ -орбиталь. Затем происходит перегруппировка среди двух  $(2p)$ -электронов и оставшегося одного  $(2s)$ -электрона, которая ведет к конфигурации, носящей название  $(sp^2)$ -гибрида. Для него характерно расположение трех орбиталей в направлении трех вершин треугольника, в плоскости которого лежит центр атома углерода. В отмеченных направлениях орбиталей должны располагаться и химические связи в молекуле. Две орбитали обуславливают связи с атомами водорода, третья преобразуется в ординарную, или  $\sigma$ -связь, между углеродными атомами. Ось оставшейся  $(2p)$ -орбитали перпендикулярна плоскости  $(sp^2)$ -гибрида. Она обеспечивает

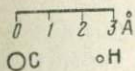
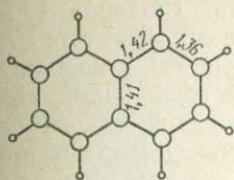
наложение электронных оболочек двух атомов углерода, что ведет к образованию дополнительной  $\pi$ -связи. В отличие от  $\sigma$ -связи  $\pi$ -связь не допускает вращения частей молекулы относительно друг друга (фиг. 56 и 57). Иное толкование, сторонником которого является главным образом Полинг, состоит в том, что описанная электронная конфигурация возникает в результате искажения орбиталей, направленных в вершины тетраэдра для каждого из участвующих углеродных атомов (фиг. 58). По существу здесь речь идет о двух способах описания



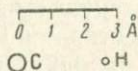
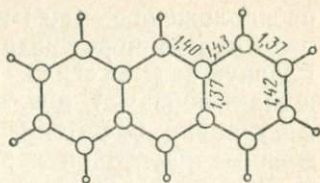
Фиг. 58. Состояние, соответствующее химической связи между атомами С в этилене; трактовка его как результата «изгиба» двух связей, реализуемых парными электронами.

фактически существующего состояния, которое обуславливает химическую связь в молекуле этилена. С помощью аналогичных представлений можно объяснить тройную связь в ацетилене и в более сложных органических соединениях.

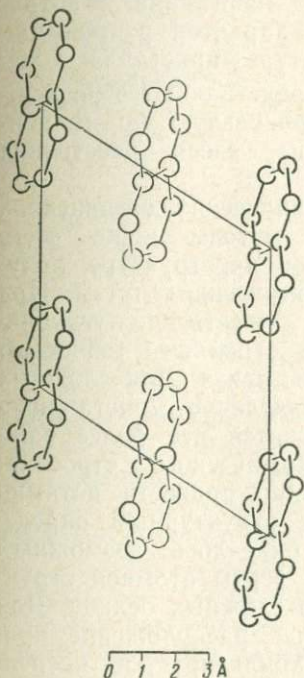
Для бензола  $C_6H_6$  кольцевую структуру из атомов углерода предполагала уже классическая химия. Толкование связей в бензоле, однако, представляет значительные трудности. Сейчас установлено, что молекула бензола во всех трех агрегатных состояниях обладает шестерной симметрией ( $6/m\pi\pi-D_{6h}$ ) и что все шесть расстояний между углеродными атомами равны между собой ( $C-C = 1,39 \text{ \AA}$ ). Это расстояние лежит между значениями расстояний для ординарной и двойной углеродных связей. Следует признать, что в бензоле вокруг атомов углерода имеется особая электронная конфигурация, иная, чем в алмазе и углеводородах с ординарной связью. В последних случаях связь осуществляется с помощью ( $sp^3$ )-гибридизации (см. стр. 87); в случае бензола плоскостное окружение атома углерода двумя углеродами и атомом водорода приводит к



Фиг. 59. Молекула нафталина.

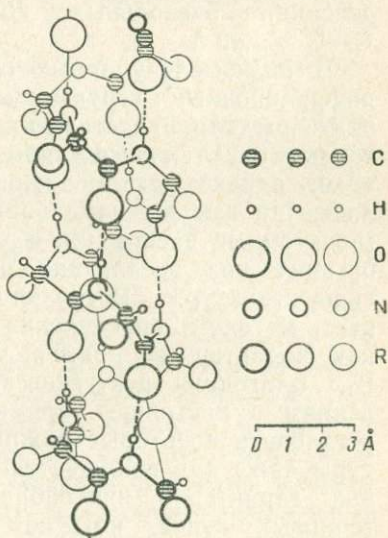


Фиг. 60. Молекула антрацена.



Фиг. 61. Нафталин  $[C_{10}H_8]$  мн;  $a_0 = 8,66 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 6,00 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 8,24 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123^\circ$ .

Проекция вдоль  $[010]$ . Расположение центров тяжести атомов, изображенных тонкими и жирными линиями, различается по высоте на величину  $b_0/2 = 3,00 \text{ \AA}$ . Для простоты атомы H не показаны.



Фиг. 62.  $\alpha$ -геликс протеинов, соответствующий левовинтовой спирали; R — радикал, которым могут быть, например,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$  и многие другие группы.

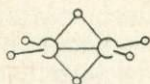
предположению ( $sp^2$ )-гибридизации (подробнее об этом при разборе связи в молекуле этилена, стр. 87). Главную часть связи в шестичленном углеродном кольце образуют два выступа ( $sp^2$ )-гибридной конфигурации. Орбитали четырех электронов, направленные перпендикулярно плоскости гибрида, взаимно перекрываясь, создают дополнительный вклад в химическую связь в виде  $\pi$ -связи.

Расстояния C—C, сходные с имеющимися в бензоле, находят в конденсированных ароматических углеводородах, например в нафталине ( $C_{10}H_8$ ) или антраcene ( $C_{14}H_{10}$ ). На фиг. 59 и 60 показано расположение атомов в молекуле нафталина и антрацена. Фиг. 61 иллюстрирует характер размещения молекул нафталина в структуре кристалла. Слои  $^{12}C$  в графите (фиг. 18) представляют неограниченную в двух измерениях предельную форму конденсации бензольных колец; здесь расстояния C—C = 1,42 Å.

В низкомолекулярных органических соединениях дифракционные структурные методы чаще всего подтверждали представления об их структуре, полученные ранее классическим химическим путем. При этом, однако, наши знания существенно углублялись, так как устанавливались с большей точностью межатомные расстояния и углы связи. Для сложных органических соединений определение кристаллической структуры быстро становится все более важным методом определения химического строения; как характерный пример можно привести витамин  $B_{12}$ . Благодаря рентгеновским структурным определениям в настоящее время оказалось возможным установить некоторые важные черты атомной структуры даже для исключительно сложных белков. Для них характерно винтообразное расположение протеиновых цепей, которое стабилизируется посредством водородных мостиков (см. стр. 136) и называется  $\alpha$ -геликсом (фиг. 62).

### *Структуры с дефицитом электронов*

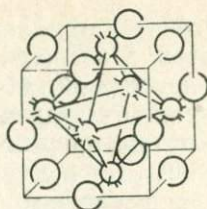
В ковалентных кристаллах, которые были рассмотрены выше, механизм связи объяснялся на основании представлений о парных электронах иногда с



0 1 2 3 Å  
 ○ B ○ H

Ф и г. 63. Молекула  $[B_2H_6]$ .

Бороводороды, твердые при обычных условиях температуры и давления, содержат более сложные молекулы.



0 1 2 3 Å  
 ○ Nb ○ O

Ф и г. 64. Ниобий (II)-оксид  $Nb^{[4O + 8Nb]}O$  кб;  
 $a_0 = 4,21 \text{ \AA}$ .

Жирными линиями изображены наиболее вероятные химические связи между атомами металла.

допущением кратных связей и  $\pi$ -связей. Однако существует ряд веществ, для которых подобные объяснения неприложимы, хотя в этих веществах, несомненно, существуют ковалентные связи. Яркими примерами таких веществ являются гидриды бора  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$  и  $B_{10}H_{14}$ . Из перечисленных веществ только  $B_{10}H_{14}$  образует кристаллы при нормальных условиях температуры и давления;  $B_2H_6$  и  $B_4H_{10}$  — газ, а  $B_5H_9$  — жидкость. Наиболее простым строением обладает молекула  $B_2H_6$ , изображенная на фиг. 63. Обращают на себя внимание в этой молекуле два водородных атома, каждый из которых связан с двумя атомами бора и находится от них на равном расстоянии. Очевидно, что два атома бора (с тремя электронами во внешней оболочке) и шесть атомов водорода не имеют достаточного числа электронов, чтобы обеспечить с помощью парных электронов необходимые восьмиэлектронные связи. В связи с этим соединения такого типа называют электронодефицитными.

Среди простых веществ особенно характерна преимущественно ковалентная связь при наличии электронного дефицита для кристаллов бора. В хорошо

изученной тетрагональной модификации бора имеется 50 атомов в элементарной ячейке: 48 из них обладают шестерной координацией (которая, однако, не является октаэдрической!) и 2 атома имеют четверную тетраэдрическую координацию. Атомы первой группы (с шестерной координацией) располагаются по вершинам слегка искаженного икосаэдра (фиг. 16; центр икосаэдра не занят!); следовательно, эти атомы имеют пять ближайших соседей из собственного икосаэдра, а шестой сосед частично принадлежит другому икосаэдру, частично роль шестого соседа играют атомы бора с четверной координацией<sup>1)</sup>. Трех внешних электронов у каждого атома бора явно недостаточно, чтобы обеспечить во всей структуре систему связей из парных электронов.

### *Ковалентная связь между атомами металла*

Иногда ковалентная связь может возникнуть и между атомами только металлических элементов. Здесь мы будем касаться тех случаев, когда характер ковалентной химической связи достаточно четко может быть распознан, оставляя в стороне примеры, где интерпретация химической связи в металлах возможна посредством резонанса ковалентных связей (см. стр. 122).

Давно известным примером такого типа являются соли одновалентной ртути, в которых имеются группы  $[\text{Hg}_2]^{++}$  в виде гантелей с расстоянием  $\text{Hg}-\text{Hg}=2,5 \text{ \AA}$ . Металлическую связь можно обнаружить также в соединениях металлов низких валентностей, например в кристаллах хлорида двухвалентного молибдена  $\text{MoCl}_2$ ; здесь шесть атомов  $\text{Mo}$  располагаются в вершинах октаэдра с ребрами длиной  $\sim 2,6 \text{ \AA}$  (в металлическом молибдене расстояние  $\text{Mo}-\text{Mo} = 2,72 \text{ \AA}$ ; см. табл. 15). Эти октаэдры лишь внешне связываются с ионами хлора. Аналогичные «металлические» окта-

---

<sup>1)</sup> Фактически сочленение полых икосаэдров в структуре тетрагонального бора (пр. гр.  $D_{2d} = P\bar{4}$  и 2) приводит к шестерным связям, которые направлены к вершинам пентагональной пирамиды. Среднее расстояние  $\text{B}-\text{B}=1,75-1,80 \text{ \AA}$ . Структура содержит большие пустоты. — *Прим. ред.*

эдры, правда, связанные друг с другом, имеются в кристаллах оксиниобия  $\text{NbO}$  (фиг. 64). Здесь расстояние  $\text{Nb—Nb} = 2,98 \text{ \AA}$ , в то время как в металлическом ниобии расстояние равно  $2,85 \text{ \AA}$ . Аналогичным образом в соединениях из ряда карбониллов и металлоорганических комплексов [например, в  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ] структурными исследованиями установлены подобного типа связи между частицами металла.

## V. КРИСТАЛЛЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ

Щелочные (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельные (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) металлы являются типичными представителями элементов с числом внешних электронов, недостаточным для образования пронизывающей всю структуру кристалла системы связей из электронных пар. Первые имеют по одному, вторые — по два электрона во внешних электронных оболочках. Координация в структурах этих элементов не подчиняется правилу  $(8 - n)$  электронов, по которому следовало бы ожидать в кристаллах для щелочных — шесть, а для щелочноземельных — шесть ближайших соседних частиц. В действительности при обычных температурах и давлениях щелочные металлы, а также барий образуют структуры по типу вольфрама с координацией  $(8 + 6) = 14$  (фиг. 23 и табл. 15); для остальных щелочноземельных металлов характерно координационное число 12: Be и Mg кристаллизуются в гексагональной плотнейшей упаковке (фиг. 32 и табл. 14), а Ca и Sr — в кубической плотнейшей упаковке (фиг. 22 и табл. 13).

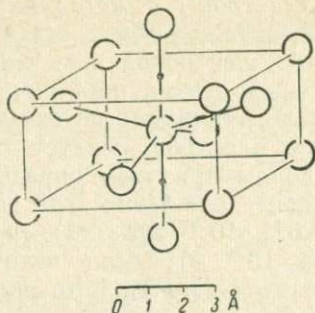
Металлы в твердом (и, следовательно, кристаллическом) состоянии резко отличаются по своим свойствам от таких типичных представителей элементов с ковалентной химической связью, как алмаз. Они очень хорошие проводники тепла и электричества, непрозрачны, т. е. даже в тонких слоях не пропускают видимого света. Такими свойствами наделены все металлы, что непосредственно связано с подвижностью и легкой переменой положения внешних электронов в этом классе веществ. В связи с этим имеются достаточные основания говорить о наличии электронного газа в пространстве между атомными ядрами в металлических кристаллах.

Сопоставление электронов в металле с обычным газом дает, конечно, весьма приближенную картину. Прежде всего надо принимать во внимание, что каждый движущийся электрон следует сопоставлять с волной; длина волны при этом определяется известным соотношением  $\lambda = h/mv$ , где  $h$  — постоянная Планка ( $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$  эрг · сек),  $m$  — масса электрона ( $m = 9,11 \cdot 10^{-28}$  г); если величину скорости электрона выразить в  $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$ , то соответствующую длину волны  $\lambda$  получим в сантиметрах. Так как электроны имеют определенную длину волны, между ними в трехмернопериодическом расположении, свойственном кристаллу, должно происходить взаимодействие, похожее на взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллом. Это ведет к тому, что в кристаллической структуре металла для каждого направления имеется ряд запрещенных значений скорости движения электронов.

Другое существенное отличие электронов в металлических кристаллах от обычных газов вытекает из применения квантовой теории к разрешенным энергетическим состояниям. Для обычного газа, подчиняющегося законам классической механики, при приближении к температуре абсолютного нуля средняя энергия молекул неограниченно убывает. В противоположность этому в электронном газе в металлах абсолютному нулю отвечает какая-то определенная конечная энергия электронов. Ее значение зависит от молекулярного объема и от числа свободных электронов, приходящихся на каждый атом. Для калия (с одним свободным электроном на атом) получают, например, для средней энергии электрона при  $0^\circ \text{К}$  значение  $E \sim 1,25 \text{ эв} \sim 2 \cdot 10^{-12}$  эрг, или 29 ккал/моль.

### Кристаллические структуры металлических элементов

Большинство элементов, которые по их физическим и химическим свойствам причисляют к металлам, кристаллизуется в одном из следующих трех структурных типов: меди (фиг. 22, табл. 13), магния



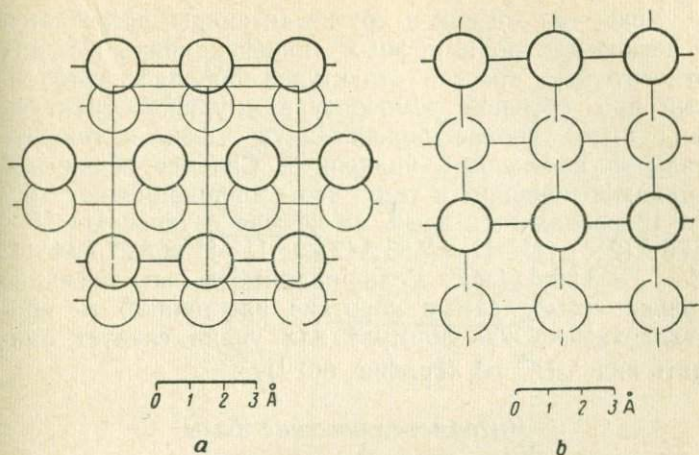
Ф и г. 65. «Белое олово»  $\text{Sn}^{[4+2]}$  тр,  $a_0 = 5,82 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3,17 \text{ \AA}$ .  
Вокруг одного из атомов изображены шесть его ближайших соседей.

(фиг. 32, табл. 14) и вольфрама (фиг. 23, табл. 15). Лишь немногие металлы имеют кристаллические структуры иного типа. Важнейшие из них — олово, марганец и уран.

В структуре «белого» олова не находят тетраэдрической четверной координации, как в структуре «серого» олова, относящейся по типу к структуре алмаза (фиг. 17 и стр. 87). В «белом» олове осуществляется шестерная координация (фиг. 65), которая характеризуется четырьмя расстояниями по  $3,02 \text{ \AA}$  и двумя по  $3,17 \text{ \AA}$ . Этот структурный тип геометрически можно вывести из алмазной структуры деформацией сжатия вдоль одной из трех осей четвертого порядка. Сжатие в этом направлении уменьшает все геометрические размеры на  $39\%$ . Общая симметрия при этом снижается до тетрагональной, а первоначальная тетраэдрическая координация сильно уплощается и переходит в шестерную за счет двух более отдаленных атомов, которые приближаются к центральному атому<sup>1)</sup>.

Марганец имеет несколько полиморфных модификаций. Устойчивая при комнатной температуре (до

<sup>1)</sup> Структура «белого» олова ( $\beta\text{-Sn}$ /пр. гр.  $D_{4h}^{13} = I \frac{4}{a} md$ ) получается из структурного типа алмаза, «серое» олово ( $\alpha\text{-Sn}$ ) — не только путем ее сжатия, но и поворотом горизонтальных осей на  $45^\circ$ . Сплюснутый тетраэдр и два добавочных атома олова образуют координационный многогранник в виде искаженного октаэдра. — Прим. ред.



Фиг. 66.  $\alpha$ -уран  ${}_{\infty}^2 \text{U}^{[4+8]}$  рб;  $a_0 = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5,87 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 2,85 \text{ \AA}$ .  
 $a$  — проекция вдоль [100]; атомы, изображенные тонкими и жирными линиями, различаются по высоте на величину  $a_0/2 = 2,48 \text{ \AA}$ ,  $b$  — один из слоев  ${}_{\infty}^2 \text{U}^{[4]}$  в проекции вдоль [010]; атомы, изображенные тонкими и жирными кружками, различаются по высоте на  $1,20 \text{ \AA}$ .

727° С) кубическая модификация имеет довольно большое значение постоянной решетки ( $a = 8,82 \text{ \AA}$ ) и содержит в элементарной ячейке 58 атомов ( $Z = 58$ ). Для этой структуры типичны неодинаковые координационные соотношения для атомов. Структура содержит четыре кристаллографически неэквивалентных сорта атомов марганца<sup>1)</sup>. Более высокотемпературная  $\beta$ -модификация марганца имеет сложную кубическую структуру. Только при температурах выше 1095° С атомное расположение в кристаллах марганца упрощается<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Структура  $\alpha$ -Mn близка к объемно-центрированной кубической структуре (пр. гр.  $T_d^3 = I43m$ ). Элементарная ячейка состоит из 27 малых кубов, каждый из которых по структуре аналогичен  $\alpha$ -Fe. Структура содержит «дырочные» дефекты, что приводит к смещениям и «внедрению» четырех оставшихся атомов (58 вместо 54 на ячейку!). Координация 12—16, а межатомные расстояния 2,24—3,00. — Прим. ред.

<sup>2)</sup> Структура  $\beta$ -Mn приближается по типу к кубической плотнейшей упаковке, но сильно усложнена и имеет 2 неэквивалентных типа атомов марганца ( $Z=20$ , пр. гр.  $O^6 = P4_33$ ).

Уран, так же как и другие актиниды, встречается в нескольких полиморфных модификациях. Из них относительно простой структурой обладает устойчивый при обычной температуре  $\alpha$ -уран. Структура  $\alpha$ -U имеет вполне определенную связь с гексагональной плотнейшей упаковкой. Сильное искажение упаковки приводит к тому, что координационное число 12 распадается здесь на четыре группы: U—U = 2,76 Å (2×); U—U = 2,85 Å (2×); U—U = 3,27 Å (4×); U—U = 3,36 Å (4×). Если принимать во внимание только четыре самые короткие расстояния, то кристаллохимической формуле для урана следует придать вид  $\infty^2\text{U}^{[4]}$  рб (ср. фиг. 66)<sup>1)</sup>.

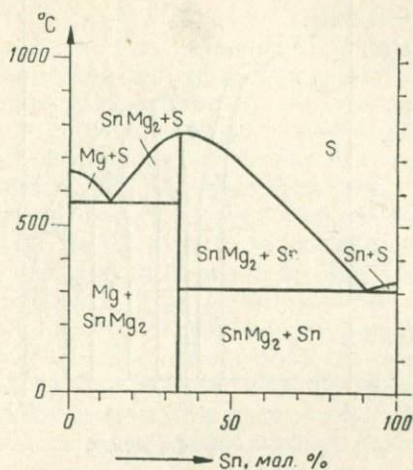
### Интерметаллические фазы

Совместная кристаллизация различных металлов не ограничивается всегда только образованием смешанных кристаллов, как это уже упоминалось на стр. 68 при рассмотрении системы серебро — золото. В ряде случаев при определенных атомных соотношениях возможно возникновение новых структур. В качестве первого, особенно простого примера такого взаимодействия приведем систему магний — олово (фиг. 67). Кристаллические структуры обоих металлов совершенно непохожи (см. фиг. 32 для магния и фиг. 65 для олова). Ни Mg заметно не растворяется в структуре Sn, ни, наоборот, Sn — в структуре Mg. Однако эти металлы образуют соединение  $\text{Sn}^{[8]}\text{Mg}_2^{[4]}$  кб, структура которого относится к типу

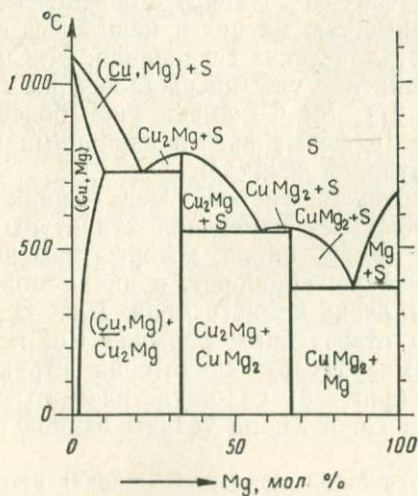
---

Координационное число равно 12; межатомные расстояния 2,36—2,67. Более высокотемпературные  $\gamma$ -Mn (устойчив выше 1080°) и  $\delta$ -Mn (устойчив выше 1140° C) кристаллизуются соответственно в идеальных типах плотнейшей и объемно-центрированной кубических структур. — *Прим. ред.*

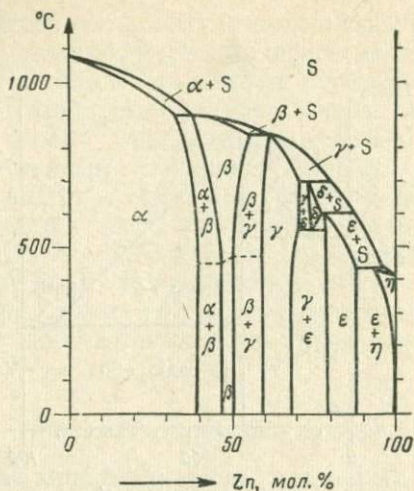
<sup>1)</sup> Структура  $\alpha$ -U искажена до ромбической симметрии (пр. гр.  $D_{2h}^{17} = Cmc$ ; Z=4); координация 12 переходит здесь в 2+2+4+4). Структура более высокотемпературного  $\beta$ -U (устойчива выше 665° C) значительно более сложная (пр. гр.  $C_{4v}^4 = P4nm$ ; Z=30). В ней имеется 6 различных по положению атомов урана, которые образуют слоистую решетку (координация 12, 14, 15) с межатомными расстояниями 2,66—3,27 Å.  $\gamma$ -U (устойчив выше 775° C) имеет объемно-центрированную кубическую структуру. — *Прим. ред.*



Фиг. 67. Диаграмма состояния системы Mg—Sn (схематизированная).



Фиг. 68. Диаграмма состояния системы Cu—Mg (схематизированная).



Фиг. 69. Диаграмма состояния Cu—Zn.

флюорита (фиг. 48) и имеет более высокую температуру плавления, чем чистые металлы.

Несколько более сложной является система магний—медь (фиг. 68). Наряду с определенной частичной растворимостью магния в меди здесь появляются два интерметаллических соединения:  $MgCu_2$  и  $Mg_2Cu$ . Первое соединение уже обсуждалось на стр. 52 (см. также фиг. 27);  $Mg_2Cu$  имеет еще более сложную структуру с 16 формульными единицами в ромбической элементарной ячейке<sup>1)</sup>.

Весьма сложна система медь—цинк (фиг. 69). Медь способна без изменения структуры воспринимать до 40 мол. % цинка, который замещает атомы меди в структуре. Наоборот, в цинке может раствориться лишь очень немного меди. Для составов, приблизительно отвечающих формуле  $CuZn$ , при более высоких температурах характерна структура типа вольфрама (фиг. 23) со статистическим распределением атомов Cu и Zn по точкам единой правильной

<sup>1)</sup> Структура  $Mg_2Cu$  (пр. гр.  $D_{2h}^{24} = Fddd$ ) построена из полиэдров Mg в виде несколько искаженных томсоновских кубов, в центре которых находятся атомы Cu (координация для Mg равна 8 с расстоянием  $Mg-Cu = 2,69-2,75$ ). — Прим. ред.

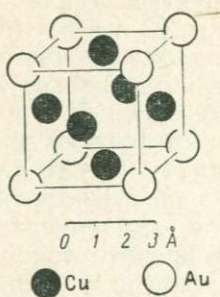
системы. Эта структура («β-фаза») представляется формулой  $(\text{Cu}, \text{Zn})^{[8+4]}$  кб. При комнатной температуре в термодинамически равновесном распределении атомов в принципе должен сохраняться тип структуры вольфрама. Но поскольку атомы меди и цинка подчиняются упорядоченному равномерному распределению, которое характеризуется взаимной восьмерной координацией  $\text{Cu}^{[8]}\text{Zn}^{[8]}$  кб («β-фаза»), структура типа вольфрама преобразуется в структуру типа CsCl (фиг. 21). При более низких температурах здесь опять происходит фазовое превращение, которое мы не будем рассматривать. Примерно при 60—70 атомн. % цинка возникает так называемая «γ-фаза», отвечающая формуле  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (этой формуле точно соответствует 61,5% атомн. % Zn). Это кубическая структура с величиной параметра решетки  $a = 8,85 \text{ \AA}$  и числом атомов в элементарной ячейке, равным 52. Расположение атомов в этой структуре геометрически родственно кубической структуре типа вольфрама. Если в последней выделить кубическую ячейку с утроенной постоянной решетки, то она будет, очевидно, содержать 54 атома. Убрав из такой утроенной ячейки частицы с позиций 0 0 0 и  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ , получим идеализированный вариант структуры  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  с 52 атомами в элементарной ячейке. В действительности частицы смещены относительно идеальных позиций лишь на несколько десятых ангстрема<sup>1)</sup>. Химические составы структуры такого типа указывают на наличие отчетливой *фазовой ширины*. Если исходить теперь из «δ-латуни», стабильной при повышенных температурах, то ближайшей фазой, более богатой цинком (от ~78 до 87 атомн. % Zn), будет «ε-фаза». В этой фазе частицы Cu и Zn статистически распределены по узлам единой гексагональной плотнейшей упаковки (фиг. 32). Структура самого цинка («η-фаза») аналогична «ε-фазе». Однако для η-фазы отношение  $c_0/a_0 = 1,85$ , т. е. значительно больше, чем для идеального случая гексагональной плотнейшей

1) Структура интерметаллической фазы  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (пр. гр.  $T_d^3 = I43m$ ;  $Z=4$ ) относится к категории так называемых «γ-фаз» латуни. Она аналогична рассмотренной выше структуре α-Mn. — *Прим. ред.*

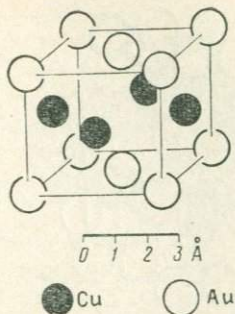
упаковки ( $c_0/a_0 = 1,63$ ). Таким образом, 12 соседних атомов цинка удалены не на равные расстояния; шесть атомов, лежащие в плоскости (00.1), характеризуются расстоянием 2,66 Å; остальные шесть атомов находятся на расстоянии 2,90 Å. Структура металлического цинка воспринимает не более 4 атомн. % меди и отделена от «ε-фазы» отчетливо выраженной двухфазной областью.

С интересными явлениями, которые в настоящее время достаточно хорошо изучены, мы сталкиваемся при рассмотрении системы золото — медь. Оба металла кристаллизуются в кубической плотнейшей упаковке. Постоянные решеток при этом различаются более чем на 10% (табл. 13). Выше 450°С золото и медь в твердом состоянии при любом атомном соотношении образуют термодинамически стабильные смешанные кристаллы. Иначе они ведут себя при комнатных температурах. Например, охлаждение смешанного кристалла состава 25 атомн. % Au и 75 атомн. % Cu ниже 400°С приводит к постепенному упорядочению первоначально статистически беспорядочного распределения атомов, которое протекает в сторону образования полностью упорядоченной структуры  $Cu_3Au$  (фиг. 70). Структуры такого типа называются *сверхструктурами*. В разобранном примере симметрия всех типов упорядоченного атомного распределения осталась кубической. Постоянная решетки лишь немного изменилась по сравнению с постоянной решетки неупорядоченного смешанного кристалла. Однако произошло изменение пространственной группы. Неупорядоченность смешанного кристалла состава 25 атомн. % Zn и 75 атомн. % Cu можно сохранить посредством быстрого охлаждения и при комнатной температуре. Такие «замороженные» смешанные кристаллы термодинамически неравновесны и имеют иные физические свойства, чем упорядоченные фазы. В рассмотренном примере электрическое сопротивление неупорядоченного смешанного кристалла более чем вдвое превышает это свойство для упорядоченного кристалла  $Cu_3Au$ .

В результате медленного охлаждения неупорядоченных смешанных кристаллов золота и меди при их атомном соотношении 1 : 1 возникает другой характер



Фиг. 70. Идеально упорядоченная структура  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ;  $a_0 = 3,74 \text{ \AA}$ .

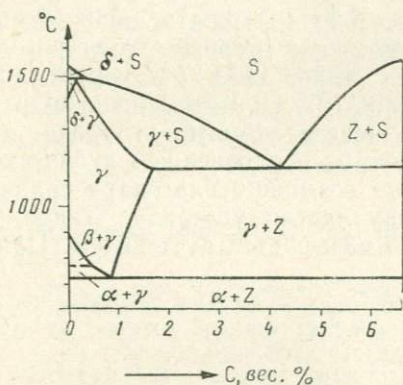


Фиг. 71. Идеально упорядоченная структура  $\text{CuAu}$ ;  $a_0 = 3,96 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3,65 \text{ \AA}$ .

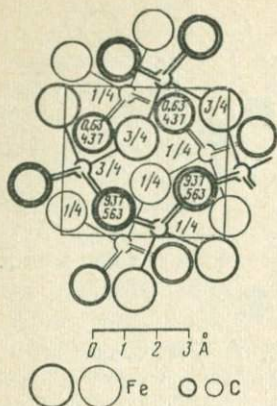
упорядочения. В таком случае образуются «атомарные слои», параллельные одной из плоскостей куба элементарной ячейки (фиг. 71), что снижает симметрию сверхструктуры до тетрагональной.

В качестве последнего примера структур металлических фаз разберем участок системы железо — углерод, который охватывает составы, обогащенные железом (фиг. 72).

Для чистого железа возможны два атомных расположения:



Фиг. 72. Диаграмма состояния системы железо — цементит.



Фиг. 73. Цементит  
 $\text{Fe}_2^{[2\text{C} + 11\text{Fe}]}\text{Fe}^{[2\text{C} + 12\text{Fe}]}$  ×  
 ×  $\text{C}^{[6\text{Fe}]}$  пб;  $a_0 = 5,08 \text{ \AA}$ ,  
 $b_0 = 6,73 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4,52 \text{ \AA}$ .

Проекция вдоль [010]. Жирными линиями обозначены атомы углерода на высоте  $y = 3/4$  и координирующиеся вокруг них атомы Fe; тонкими линиями обозначены атомы углерода на высоте  $y = 1/4$  и координирующиеся вокруг них атомы Fe.

В то время как кубическое объемно-центрированное железо может содержать лишь очень небольшие количества углерода в своей структуре,  $\gamma$ -железо при температурах выше  $1100^\circ$  растворяет до 1,7 вес. % углерода (фиг. 72). При этом происходит не замещение атомов железа атомами углерода, а заполнение углеродом пустот в плотнейшей кубической упаковке  $\gamma$ -железа. Это возможно благодаря сравнительно малому размеру частиц углерода. Такое содержащее углерод  $\gamma$ -Fe называется аустенитом. При медленном

1. Структура типа вольфрама<sup>1)</sup> (фиг. 23 и табл. 15). Это атомное расположение наблюдается в интервале от низких температур до  $906^\circ \text{C}$ , а затем еще раз от  $1401^\circ \text{C}$  до точки плавления ( $1528^\circ \text{C}$ ). Для железа с такой структурой в зависимости от температурных областей принято три обозначения:  $\alpha$ -Fe для ферромагнитного железа до  $768^\circ \text{C}$  (точка Кюри),  $\beta$ -Fe для парамагнитного<sup>2)</sup> железа со структурой типа вольфрама ( $768$ — $906^\circ \text{C}$ ) и  $\delta$ -Fe для железа, кристаллизующегося выше  $1401^\circ \text{C}$ .  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -Fe не различаются по расположению центров тяжести атомов.

2. Структура типа меди (кубическая плотнейшая упаковка; фиг. 22 и 31). Это расположение атомов стабильно от  $906$  до  $1401^\circ \text{C}$ ; соответствующая фаза носит название  $\gamma$ -Fe.

<sup>1)</sup> Структуру типа вольфрама называют кубической объемно-центрированной, так как она отвечает кубической объемно-центрированной трансляционной решетке.

<sup>2)</sup> Парамагнитные вещества притягиваются магнитом настолько слабо, что с позиций обыденной жизни их можно считать немагнитными.

охлаждении аустенит в соответствии с диаграммой состояния (фиг. 72) превращается в смесь объемно-центрированного железа и  $\text{Fe}_3\text{C}$ . В объемно-центрированном железе при быстрой закалке до температур ниже  $150^\circ\text{C}$  образуются пересыщенные растворы углерода (этот процесс сопровождается искажениями кристаллической решетки). Такие растворы носят название мартенсита.

Итак, углерод может внедряться не только в пустоты структуры  $\gamma\text{-Fe}$ , но в значительно меньших количествах и в пустоты структуры объемно-центрированного железа. Кроме того, углерод образует с железом стехиометрический карбид состава  $\text{Fe}_3\text{C}$  — цементит. В этой структуре (фиг. 73) расположение атомов железа не имеет сходства ни с одной модификацией чистого железа. Здесь каждый атом углерода окружен шестью атомами железа на расстояниях  $2,01 \text{ \AA}$  (для двух более далеких атомов расстояния  $\text{C—Fe} = 2,35 \text{ \AA}$ ) в тригонально-призматической координации. Атомы железа занимают две правильные системы точек и имеют сложную координацию<sup>1)</sup>. Структурная формула  $\text{Fe}_2^{[2\text{C}+11\text{Fe}]}\text{Fe}^{[2\text{C}+12\text{Fe}]\text{C}}^{[6\text{Fe}]}$  рб. Значения расстояний  $\text{Fe—Fe}$  лежат между  $2,47$  и  $2,69 \text{ \AA}$ <sup>2)</sup>.

### *Причины возникновения интерметаллических фаз и их геометрии*

Для кристаллических веществ с ионной и ковалентной связями, вообще говоря (если отвлечься от образования смешанных кристаллов), характерен вполне определенный химический состав. Их химические формулы соответствуют проявлению обычных валентностей. Совсем другие соотношения справедливы

<sup>1)</sup> Структура цементита ромбическая (пр. гр.  $D_{2h}^{16} = Pbnm$ ;  $Z=4$ ). — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Цементит не обладает конгруентной точкой плавления, как можно было бы ожидать из фиг. 72. Он разлагается при отжиге с выделением графита. Не все фазы, приведенные на фиг. 72, соответствуют термодинамически устойчивым состояниям, но они соответствуют режиму не слишком медленного охлаждения. Такие диаграммы состояния имеют большое значение для технологии.

для интерметаллических фаз. Для многих из них химический состав может изменяться в некоторых пределах; эти фазы характеризуются определенной фазовой шириной (ср., например, диаграмму состояния CuZn, фиг. 69). Далее, соотношение атомов в них не отвечает привычным значениям валентностей: достаточно напомнить о существовании фаз состава  $MgCu_2$ ,  $Mg_2Cu$ ,  $Cu_5Zn_8$  и  $Fe_3C$ . Исчерпывающее объяснение всей проблемы интерметаллических соединений — дело отдаленного будущего. В настоящее время установлено, что для возникновения интерметаллических фаз той или иной структуры существенно следующее:

1. Соотношение величин радиусов атомов металла (табл. 16). Сверхструктуры в плотнейших шаровых упаковках, возникающие, например, в системе медь—золото, могут осуществляться, если металлические эффективные радиусы участвующих видов атомов не очень отличаются друг от друга. Для возникновения тех или иных структурных типов в интерметаллических системах соотношения эффективных радиусов, очевидно, должны быть подчинены определенным условиям. В качестве примера возьмем фазы Лавеса — группу интерметаллических соединений, которая объединяет три очень близких структурных типа с формулой  $AB_2$ . Представителем одного из этих структурных типов является  $MgCu_2$  (см. стр. 52 и фиг. 27). Легко установить, что при соотношении радиусов  $r_A/r_B = \sqrt{3}/2 \sim 1,22$  должно возникать наибольшее число соприкосновений между атомами; каждый атом Mg контактирует при этом с четырьмя другими атомами Mg<sup>1)</sup>, а каждый атом Cu «касается» шести других атомов того же элемента. Для многочисленных фаз, имеющих рассматриваемую структуру, соотношение радиусов действительно лежит достаточно близко к приведенной выше величине. Характерно, что  $KNa_2$ , единственное соединение в системе калий—натрий, следует отнести к фазам Лавеса; его возник-

---

<sup>1)</sup> Более строгое рассмотрение геометрии этой структуры показывает, что последнее высказывание не противоречит тому, что говорилось на стр. 52, а именно что атомы Mg имеют ближайшими соседями двенадцать атомов Cu и лишь на несколько большем удалении — четыре атома Mg.

новение, по-видимому, обязано главным образом геометрическим соотношениям (размеры атомов), а не химической связи.

2. Среднее число электронов на каждый атом (*фазы Юм — Розери*). Так, среди интерметаллических соединений часто возникает структурный тип вольфрама (или в упорядоченном варианте тип CsCl, см. стр. 47). Этой структуре отвечает среднее число электронов  $n = 3/2$  (CuZn =  $\beta$ -латунь; Cu<sub>3</sub>Al, FeAl и др.). Структура  $\gamma$ -латуни отвечает  $n = 21/13$  (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> =  $\gamma$ -латунь, Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> и др.). Структура гексагональной плотнейшей упаковки отвечает  $n = 7/4$  (CuZn<sub>3</sub> =  $\epsilon$ -латунь<sup>1)</sup>, Cu<sub>3</sub>Sn и др.). Положение элемента в периодической системе полностью определяет число валентных электронов. Следовательно, у щелочных металлов, а также у Cu, Ag и Au имеется один валентный электрон, у щелочноземельных металлов, Zn, Cd и Hg — два валентных электрона и т. д. Особенно важно иметь в виду, что для Fe, Co, Ni и платиновых металлов число валентных электронов следует считать равным нулю.

Два рассмотренных выше пункта не являются, конечно, единственными факторами, определяющими возникновение и геометрию интерметаллических фаз. На этом, однако, мы считаем уместным закончить наше рассмотрение структур металлов.

---

<sup>1)</sup>  $\epsilon$ -латунь несколько богаче цинком, чем это требует приведенная химическая формула (см. стр. 107 и фиг. 69).

## VI. НЕКОТОРЫЕ ПОСЛЕДУЮЩИЕ РАЗДЕЛЫ ОБЩЕЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

### *Смешанные кристаллы (часть 2)*

Ранее, при рассмотрении вопросов образования смешанных кристаллов (см. стр. 68), мы касались случаев, когда (при этом как и в идеальных кристаллах) частицы полностью занимали все точки правильной системы. Однако в отличие от идеальной структуры для смешанного кристалла заполнение точек осуществлялось не атомами одного элемента, а атомами или ионами разного сорта. Предпосылки такого замещения — достаточная близость объемов и сходство химической связи у замещающих элементов структуры.

В аустените возникают смешанные кристаллы другого типа. Здесь атомы углерода не замещают атомы железа, и атомное распределение последних сохраняется без изменения, если не считать незначительного разбухания всей структуры. Атомы углерода занимают более просторные пустоты кубической плотнейшей упаковки, связанные с октаэдрической координацией. Опыт показывает (фиг. 72), что в этом случае все октаэдрические пустоты никогда не замещаются полностью. Ввиду того что в кубической плотнейшей упаковке число октаэдрических пустот равно числу атомов упаковки, полное замещение привело бы к образованию карбида железа с формулой  $FeC$ , который отвечает содержанию 17,7 вес. % углерода. В действительности даже в наиболее богатых углеродом аустенитовых фазах только десятая часть всех октаэдрических пустот занимается частицами углерода.

Смешанные кристаллы, состоящие из систем точек, каждая из которых полностью заполнена разными сортами атомов или ионов, называются *смешанными кристаллами замещения*; смешанные кристаллы типа аустенита называются *смешанными кристаллами добавления*; это такие твердые растворы, в кото-

рых сохранено исходное атомное распределение; дополнительные частицы занимают точки хотя бы одной новой правильной системы, но обычно не заполняют ее целиком.

В противоположность смешанным кристаллам добавления принято выделять еще тип *смешанных кристаллов вычитания* в случае, если замещение определенного сорта атомов другими атомами ведет лишь к частичному заполнению хотя бы одной правильной системы точек. Известным примером такой структуры является окись железа вюстит, состав которого лишь приблизительно соответствует формуле  $\text{FeO}$ , а структура принадлежит к типу каменной соли ( $\text{NaCl}$ ). В вюстите небольшая часть  $\text{Fe}^{++}$  обычно замещена на  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом в структуру не входят дополнительные частицы кислорода; компенсация заряда происходит за счет того, что часть точек, отвечающих позициям  $\text{Fe}^{++}$ , остается вакантной:  $(\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{3+})_{1-x} \text{O}^{[6]}$  кб;  $x \sim 0,1$ . Аналогичные соотношения имеются у  $\text{FeS}$ , который кристаллизуется не по типу  $\text{NaCl}$ , а по типу  $\text{NiAs}$ <sup>1)</sup> (фиг. 26). Как и у вюстита, положения Fe обычно до 10% остаются вакантными<sup>2)</sup>.

Не всегда можно провести резкую границу между смешанными кристаллами добавления и смешанными кристаллами вычитания. Примером может послужить система  $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$ . Обе структуры геометрически можно охарактеризовать кубической плотнейшей упаковкой ионов  $\text{Cl}^-$  (слегка искаженной в случае  $\text{MgCl}_2$ ). В хлористом литии все октаэдрические пустоты анионного распределения заняты ионами лития  $\text{Li}^+$ ; в хлористом магнии ионами  $\text{Mg}^{++}$  занята только половина всех октаэдрических пустот; при этом возникает чередование слоев типа, изображенного на фиг. 36, так что плоскости слоев располагаются перпендикулярно одной из четырех осей третьего порядка кубической плотнейшей упаковки. Эти две существенно

---

<sup>1)</sup> Во всяком случае, при более высоких температурах; при комнатной температуре возникают более сложные сверхструктуры.

<sup>2)</sup> Эти особенности типичны для природного аналога минерала пирротина, формулу которого следует писать так:  $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ . — *Прим. ред.*

отличающиеся друг от друга структуры образуют (особенно при высоких температурах) непрерывный ряд смешанных кристаллов с формулой  $(Li_{1-2x}, Mg_x)Cl$ ;  $0 \leq x \leq 1/2$ . В смешанных кристаллах, более богатых магнием, можно говорить о структурах добавления, так как здесь происходит заполнение пустот структуры хлорида магния ионами  $Li^+$  (но одновременно для обеспечения электронейтральности кристалла равное количество ионов  $Mg^{++}$  в слоях должно быть заменено ионами  $Li^+$ ). В смешанных кристаллах, более богатых литием, наоборот, можно говорить о структуре вычитания, так как замена некоторого числа ионов  $Li^+$  ионами  $Mg^{++}$  должна сопровождаться появлением равного числа пустых октаэдров, возникших за счет дополнительного удаления из них ионов  $Li^+$  (но уже без заполнения освободившихся пустот ионами  $Mg^{++}$ ).

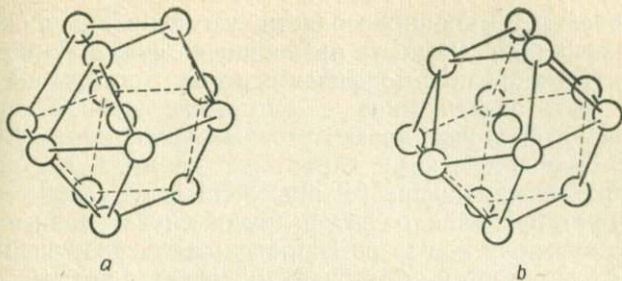
В смешанных кристаллах промежуточной области составов различие этих двух типов смешанных кристаллов окончательно теряет свой смысл!

### Полиморфизм. Изоморфизм

Многие химические вещества (как простые вещества, так и различные соединения) встречаются в твердом состоянии в нескольких кристаллических модификациях: такие модификации отличаются по физико-химическим свойствам и устойчивы при разных условиях температуры и давления. Это явление носит название *полиморфизм*; если известны лишь две полиморфных модификации, говорят о *диморфизме*.

Полиморфные модификации того или иного химического вещества отличаются друг от друга в разной степени по их кристаллической структуре. Для полиморфных модификаций железа (структурные типы вольфрама и кубической плотнейшей упаковки см. стр. 110) и углерода (структуры алмаза и графита см. фиг. 17 и 18) кристаллохимические различия достаточно велики, поскольку переходы между модификациями связаны с изменением координационных чисел:  $Fe^{[2]} \text{ кб} \rightleftharpoons Fe^{[12]} \text{ кб}$ ;  $C^{[4]} \text{ кб} \rightleftharpoons C^{[3]} \text{ гк}$ .

Другие пары полиморфных модификаций могут различаться только по геометрии и взаимному сочле-



Фиг. 74. Координационные полиэдры.

*a* — в гексагональной плотнейшей упаковке; *b* — в кубической плотнейшей упаковке.

нению координационных полиэдров, а не по значениям координационных чисел. В качестве примера приведем кобальт, который при комнатной температуре кристаллизуется в гексагональной плотнейшей упаковке, а при более высоких температурах — в кубической плотнейшей упаковке. В обеих модификациях координационное число равно двенадцати. В гексагональной плотнейшей упаковке координация соответствует фиг. 74, *a* (см. также фиг. 32), а в кубической плотнейшей упаковке — фиг. 74, *b*. Наконец, существуют случаи полиморфизма, в которых отдельные модификации не различаются ни координационным числом, ни по форме координационного полиэдра. В качестве примера приведем сульфид цинка (ZnS) в двух своих основных модификациях: цинковая обманка (сфалерит, фиг. 39) и вюртцит (фиг. 54); в обеих структурах цинк тетраэдрически окружен четырьмя атомами серы и наоборот<sup>1)</sup>.

Можно ожидать, что полиморфные модификации с равными (или весьма сходными) координационными характеристиками энергетически мало отличаются друг от друга. Из этого не следует, однако, делать вывод, что они легко (т. е. с большой скоростью) взаимно превращаются друг в друга при обеспечении

<sup>1)</sup> Говоря о полиморфии ZnS, следует упомянуть и о встречающихся здесь политипных модификациях, которые характеризуются усложненными типами плотнейшей упаковки. — *Прим. ред.*

условий, отвечающих области устойчивости нужной модификации. Легкость превращения существенно зависит от типа полиморфного перехода; последний может быть связан лишь с геометрической деформацией, не имеющей промежуточных состояний с высокими энергетическими характеристиками, — деформационное превращение (*displacement transformation* по М. Бургеру); может быть и другой случай полиморфного перехода, когда он сопровождается разрушением прочных связей и образованием других с новыми геометрическими особенностями их распределения — превращение с перестройкой (*reconstructive transformation* по М. Бургеру). Примером превращения с перестройкой является взаимное превращение цинковой обманки и вюртцита или кварца и кристобалита (см. стр. 133); примером деформационного превращения является переход между низко- и высокотемпературными модификациями кварца при  $573^{\circ}\text{C}$ .

Обычно модификация, устойчивая при более высоком давлении, имеет более высокие координационные числа. Особенно интересным примером полиморфии является церий. При нормальных условиях этот металл кристаллизуется в кубической плотнейшей упаковке с  $a_0 = 5,14 \text{ \AA}$ . При повышении давления примерно до  $7000 \text{ атм}$  постоянная решетки скачкообразно уменьшается примерно на  $5\%$  без изменения структурного типа. По-видимому, это отвечает переходу электрона с уровня  $4f$  на  $5d$ -уровни.

*Изоморфизм* — явление в известной степени обратное полиморфизму. В этом случае химически различные вещества обнаруживают одинаковую кристаллическую структуру, хотя и с различными межатомными расстояниями, а иногда и с различной химической связью. Примерами могут служить все химические элементы, кристаллизующиеся в кубической плотнейшей упаковке ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Kf} \dots$ ) или многочисленные представители структурного типа  $\text{NaCl}$  ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{PbS} \dots$ ). Для возникновения одинаковых структур при различном химическом составе необходимы следующие условия: 1) близкое соотношение размеров атомов или ионов, составляющих структуру, и 2) сходные в известной степени тенден-

ции к пространственному распределению химических связей. В случае сферически симметричных силовых полей (ионные, металлические и вандерваальсовы связи) пункт 2, очевидно, в значительной мере теряет свое значение, и в пределах одного типа связи решающее значение приобретает соотношение размеров. Однако пункт 2 будет определяющим в случае кристаллов с ковалентной связью. Например, связь посредством парных электронов характерна для Si, As и Se; эти элементы обладают приблизительно одинаковыми размерами, однако кристаллизуются они в структурах существенно различных типов. Различия обусловлены тем, что пространственное распределение орбиталей, участвующих в химической связи, резко различается для этих трех элементов.

В последнее время для обозначения кристаллических веществ с одинаковой структурой чаще всего используется термин *изотипия*. Этот термин отражает только соответствие атомных конфигураций (если не принимать во внимание абсолютных значений межатомных расстояний); термин «изотипы» не подразумевает сходства химической связи или способности к образованию смешанных кристаллов. Если изотипные вещества образуют смешанные кристаллы, то говорят об *изоморфных смешанных кристаллах*. Так, например, NaCl и PbS изотипны, однако не образуют смешанных кристаллов; KCl и PbCl изотипны и, кроме того, изоморфно смешиваемы.

### *Переходные типы связи. Электроотрицательность*

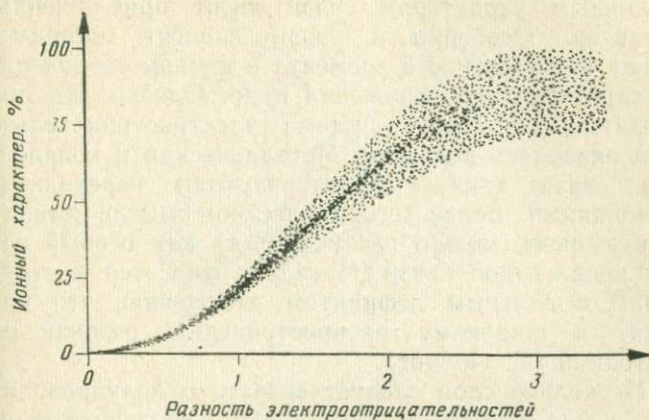
Рассмотренные ранее основные типы химической связи (ионная, ковалентная, металлическая и вандерваальсова) — лишь предельные типы, которые далеко не всегда проявляются в чистом виде; чаще всего в реальных кристаллах осуществляются разнообразные случаи связей переходного характера.

Рассмотрим более подробно связи, которые соответствуют переходным случаям между ионной и ковалентной. Этот ряд переходных связей изучен лучше других. При рассмотрении термохимических данных Л. Полинг установил для отдельных элементов кон-

Таблица 22

СИСТЕМА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ПО ПОЛИНГУ  
(переходные элементы заключены в рамку)

Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,8	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La—Lu 1,1—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np—No 1,3										



Фиг. 75. Соотношение между разностью электроотрицательностей и ионным характером химической связи.

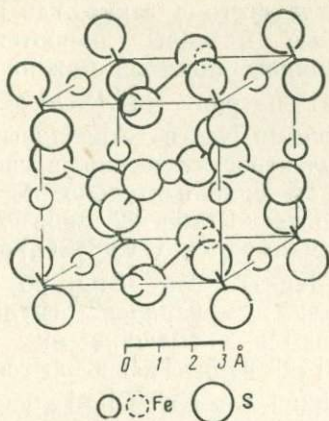
станты, которые он назвал *электроотрицательностями*. Смысл этих констант в том, что по разности электроотрицательностей двух элементов устанавливают их стремление к образованию ионной связи. Система Полинга приведена в табл. 22. Поскольку используется разность электроотрицательностей двух элементов, табличные значения электроотрицательностей можно изменить на одно и то же число. Чем больше эта разность, тем сильнее для данного соединения электростатический вклад в химическую связь. Элемент с большей электроотрицательностью заряжается при этом отрицательно. Наибольшая возможная разность электроотрицательностей (см. табл. 22) имеется между фтором (4) и цезием (0,7). Следовательно, для соединения CsF ионная связь будет выражена наиболее резко.

Зависимость между разностями электроотрицательностей и долей электростатической связи приближенно дана на фиг. 75. Так, например, для связи Si—O из разности электроотрицательностей, равной 1,7, можно установить примерно 50% ионной связи.

Численное значение в системе электроотрицательностей не отличается большой точностью, поэтому корреляция между разностью электроотрицательностей

и ионным характером связи носит приближенный характер. Особенности связи зависят, например, также от валентности элемента в данном соединении, от характера его окружения и др. Однако для приблизительных оценок система электроотрицательностей оказалась полезной. Металлическая и ковалентная связи также характеризуются переходными состояниями. Более того, в известном смысле металлическую связь можно рассматривать как особый случай ковалентной связи. Металлы относятся к структурам с сильным дефицитом электронов, что приводит к широкому распространению резонансных состояний (Л. Полинг).

Несколько слов следует сказать о полупроводниках. Сюда относятся кристаллы, электрическое сопротивление которых на 5—10 порядков больше сопротивления типичных металлов и на 5—10 порядков меньше сопротивления настоящих изоляторов (например, алмаза, органических молекулярных кристаллов, типичных ионных кристаллов, таких, как NaCl). В случаях, характерных и наиболее распространенных для полупроводников, с повышением температуры в противоположность металлам наблюдается понижение сопротивления. По типу химической связи полупроводники обычно ближе всего расположены к кристаллам, в которых преобладают ковалентные связи. Для появления полупроводниковых свойств необходимо низкое значение разности энергий между заполненными и вакантными полосами электронных уровней, которые в кристалле соответствуют электронным орбиталям в атомах и молекулах. При этом даже небольших количеств тепловой энергии оказывается достаточно для перескока электронов на незаполненную полосу, что сопровождается появлением электрической (электронной) проводимости. Величина электрического сопротивления в полупроводниках существенно зависит от наличия малых количеств посторонних элементов, которые могут войти в кристаллическую структуру; так, сопротивление чистого кристаллического кремния понижается на несколько порядков при замещении небольшой доли атомов кремния на бор или фосфор.



Фиг. 76. Пирит  $\text{Fe}^{[6]}[\text{S}_2]$  кб;  $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ .

Не следует смешивать вопрос о переходных типах связи с другим широко распространенным явлением, когда в одном кристалле между разными элементами одновременно существуют различные типы связи. Так, например, в ромбической сере в восьмичленных кольцах  $\text{S}_8$  между ближайшими соседями действует ковалентная связь (фиг. 53), а между различными молекулами — вандерваальсова связь. Аналогичная ситуация существует в обширной группе молекулярных кристаллов. В связи с этим следует иметь в виду и связь, осуществляемую водородными мостиками (см. стр. 136). В кубическом  $\text{FeS}_2$  (пирит, фиг. 76) в пределах каждой молекулы  $\text{S}_2$  действует ковалентная связь; при этом расстояния  $\text{S—S}$  в гантелях  $\text{S}_2$  практически равны расстояниям  $\text{S—S}$  в восьмичленных кольцах  $\text{S}_8$ . Однако внешнее сходство с металлами и сравнительно высокая электропроводность<sup>1)</sup> (полупроводник) указывают на наличие металлической связи, которая проявляется между другими элементами структуры. Одновременное существование типичных ионной и ковалентной (или частично ковалентной) связей находят в солях с комплексными

<sup>1)</sup> Электрическое сопротивление пирита на несколько порядков выше, чем у типичных металлов; у некоторых пиритов с температурой сопротивление возрастает, у других — убывает.

анионами, прежде всего в таких, где щелочные или щелочноземельные металлы являются катионами. В качестве типичного примера можно привести безводный сульфат натрия  $\text{Na}_2^{[6]}[\text{SO}_4]$  рб, в котором связь между ионами  $\text{Na}^+$  и тетраэдрами  $\text{SO}_4^{--}$  практически чисто электростатическая, а связь между серой и кислородом приблизительно на три четверти ковалентная (согласно табл. 22 и фиг. 74). Аналогичные соотношения имеются у  $\text{Ca}^{[8]}[\text{SO}_4]$  рб (ангидрит),  $\text{Ca}^{[6]}\text{CO}_3$  тг (кальцит),  $\text{Mg}_2^{[6]}[\text{SiO}_4]$  рб (форстерит — предельный член минералов группы оливина, которые являются смешанными кристаллами  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2^{[6]}[\text{SiO}_4]$  рб и др. Только по геометрии атомного распределения для  $\text{Na}^{[6]}[\text{ClO}_3]$  кб уже видно, что связь в анионной группировке должна быть преимущественно ковалентной, так как группа  $[\text{ClO}_3]^-$  имеет форму тригональной пирамиды (фиг. 16, с)<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Кристаллические структуры, в которых между различными элементами действуют разные типы химической связи, называют *гетеродесмичными*. Им противопоставляются *гомодесмичные* структуры, в которых химическая связь однородна по всей структуре. — *Прим. ред.*

## VII. ОТДЕЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ ОПИСАТЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Нельзя, оставаясь в рамках краткого введения, охватить кристаллохимию всех химических элементов; поэтому в описательной части данной книги мы ограничимся изложением лишь наиболее важных и интересных разделов описательной кристаллохимии.

### *Силикаты*

Исключительно плодотворными оказались, особенно для силикатов, структурные исследования и кристаллохимическая трактовка полученных данных; эта последняя успешно была осуществлена в трудах Ф. Махачки<sup>1)</sup>. Силикаты имеют важное значение как для наук о Земле, так и для многих отраслей техники (керамика, цементы и др.).

Наиболее характерным структурным элементом для силикатов при обычных давлениях является кремнекислородный тетраэдр<sup>2)</sup>. Расстояние Si—O примерно равно 1,63 Å. Незначительные колебания этой величины порядка  $\pm 0,04$  Å зависят от особенностей расположения более удаленных атомов вокруг кислорода. Углы O—Si—O искажаются легче. Отклонения величины этого угла от значения его в идеальном тетраэдре (O—Si—O =  $109^\circ 28'$ ) нередко

---

<sup>1)</sup> Конечно, здесь следует отметить классические достижения в области изучения структур силикатов, достигнутые в 30-х годах в Манчестерской лаборатории В. Л. Брэггом и его учениками, а затем Л. Полингом, В. Г. Тейнаром и в послевоенное время школой Н. В. Белова и многими другими. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> При исключительно высоких давлениях кремний склонен к октаэдрической координации по отношению к кислороду. Так, при давлениях, превышающих 100 000 атм, SiO<sub>2</sub> кристаллизуется в структуре типа рутила (стишовит). При атмосферном давлении термодинамически стабильной фазой с кремнием, октаэдрически окруженным кислородом, является, вероятно, соединение Si[P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]. Однако, строго говоря, оно не относится к классу силикатов.

превышают  $5^\circ$ . Связь в силикатах относят к промежуточному ионно-ковалентному типу.

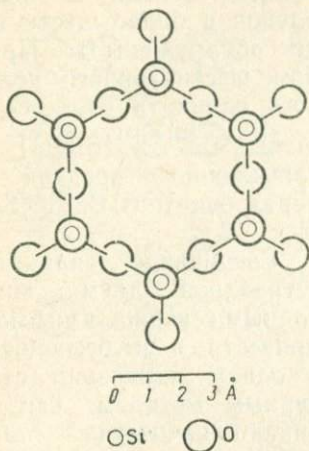
Группы  $\text{SiO}_4$  в силикатах могут находиться в виде изолированных тетраэдров; в этом случае говорят об *островных силикатах*, или *незосиликатах*. В качестве характерного примера можно привести оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})_2^{[6]} \text{SiO}_4$  рб, различные модификации  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$  (среди них моноклинный  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  является важной составной частью цемента), гроссуляра  $\text{Ca}_3^{[8]} \text{Al}_2^{[6]} [\text{SiO}_4]_3$  кб (минерал из группы граната), циркон  $\text{Zr}^{[8]}\text{SiO}_4$  тт и топаз  $\text{Al}_2^{[6]} (\text{F}, \text{OH})_2\text{SiO}_4$  рб. Силикаты с отношением  $\text{O} : \text{Si} > 4 : 1$  содержат наряду с кремнекислородными тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  еще дополнительные ионы кислорода, не связанные с кремнием. Примерами таких соединений являются титанит (сфен)  $\text{Ca}^{[7]}\text{Ti}^{[6]}\text{O}[\text{SiO}_4]$  мн и трикальциевый силикат, или алит  $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$ , важная составная часть цемента.

Изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , наличие которых обязательно для рассмотренных выше случаев, вовсе не характерны для всех силикатов. Наоборот, гораздо чаще эти тетраэдры полимеризуются разнообразными способами, образуя как конечные, так и бесконечные группировки. При этом соседние тетраэдрические группы  $\text{SiO}_4$  всегда связаны через один общий атом кислорода: тетраэдры соединяются вершинами, а не гранями или ребрами<sup>1)</sup> (третье правило Полинга, см. стр. 82). Угол связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  чаще всего характеризуется величиной  $140 \pm 10^\circ$ , но нередки и большие значения углов (примерно до  $165^\circ$ ). В то же время положение связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , соответствующее углу  $180^\circ$ , встречается лишь как исключение.

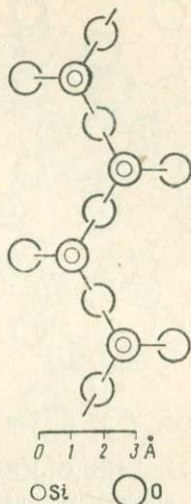
В тех случаях, когда кремнекислородные тетраэдры образуют конечные объединения, говорят о *групповых силикатах*, или *соросиликатах*. В качестве про-

---

1) Единственное исключение составляет неустойчивая «волокнистая» модификация  $\text{SiO}_2$  со структурой  ${}^\infty\text{Si}^{[4]}\text{O}_2$  с общими противоположащими ребрами для каждого кремнекислородного тетраэдра. (Действительно, такая необычайная модификация  $\text{SiO}_2$  была искусственно получена и описана в 1954 г. А. и А. Вейсами. Она имеет симметрию  $D_{2h}^{26} = Ibam$  и изотипна  $\text{SiS}_2$ . — Прим. ред.)



Ф и г. 77. Кольцо  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  (схематично).



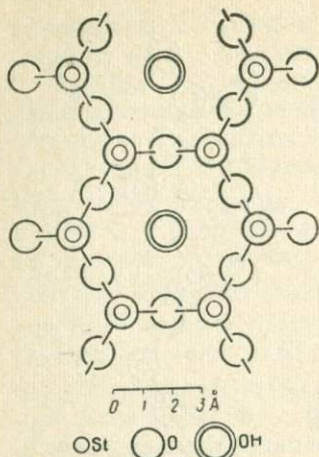
Ф и г. 78.  $[\text{SiO}_3]_n^-$  — цепь пироксенов (схематично).

стого примера этого типа можно привести  $\text{Sc}_2^{[6]}\text{Si}_2\text{O}_7$  мн (тортвейтит). Интересно отметить, что группы  $\text{Si}_2\text{O}_7$  были встречены также и в силикатах с отношением  $\text{Si} : \text{O} = 1 : 4$ . В этом случае структура должна содержать ионы кислорода, не связанные с кремнием. Примером может служить минерал эпидот с брутто-формулой  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ . В соответствии с результатами структурного анализа его кристаллохимическая формула приобретает следующий вид:  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3^{[6]}\text{O}(\text{OH})[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$  мн. <sup>1)</sup>

К особому виду групповых силикатов относятся *кольцевые, или циклические, силикаты* <sup>2)</sup>. В этой группе силикатов известны шестичленные  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  (фиг. 77), трехчленные  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  и четырехчленные

<sup>1)</sup>К этому же типу групповых силикатов со смешанными группировками  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  относятся везувит, ильваит и цоизит. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Можно, конечно, выделить кольцевые силикаты в особое семейство, не относя их к соросиликатам, как это делает Г. Штрунц; это вопрос чисто номенклатурного характера.



Фиг. 79.  $\frac{1}{\infty} \{[\text{Si}_4\text{O}_{11}]\text{OH}\}^7-$  — лента амфиболов (схематично).

Гидроксильные группы находятся примерно на той же высоте, что и связанный только с одним кремнием кислород.

$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{-8}$  кольца. Изолированные кольца с числом членов в более шести пока не обнаружены<sup>1)</sup>. Примером шестичленного кольцевого силиката является берилл  $\text{Be}_3^{[4]}\text{Al}_2^{[6]}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  гк, трехчленного — редкий минерал бенитоит  $\text{BaTi}^{[6]}[\text{Si}_3\text{O}_6]$  тг.

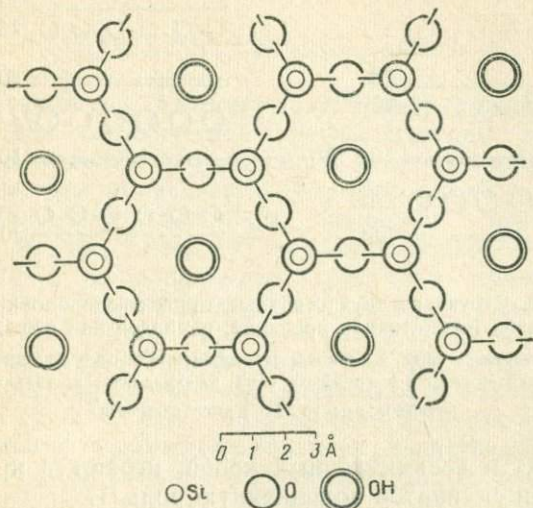
Соединение силикатных тетраэдров двумя кислородными вершинами может привести и к бесконечным в одном измерении структурным мотивам. Так возникают *цепочечные силикаты*, или *иносиликаты*. Как это следует из фиг. 78, такую простую цепочку можно выразить формулой

$\text{SiO}_3^-$ , которой соответствует кристаллохимический символ  $\frac{1}{\infty}[\text{Si}^{[4]}\text{O}_3]^-$ . Примером подобных структур среди минералов могут служить  $\frac{1}{\infty}\text{Mg}^{[6]}\text{SiO}_3$  рб (энстатит) и  $\frac{1}{\infty}\text{Ca}^{[8]}\text{Mg}^{[6]}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  мн (диопсид, один из конечных членов семейства моноклинных пироксенов); из синтетических веществ сюда относится  $\frac{1}{\infty}\text{Na}_2^{[5]}[\text{SiO}_3]$  рб.

Среди минералов встречается еще одна важная группа силикатов, в которой две цепочки  $\text{SiO}_3$  соединяются в ленту  $\frac{1}{\infty}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  (фиг. 79). Это минералы группы амфиболов. Приведем формулу тремолита, одного из конечных членов этой группы  $\frac{1}{\infty}\text{Ca}^{[8]}\text{Mg}_5^{[6]}(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$  мн<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Сдвоенные шестичленные кольца  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$  еще в 1951 г. установили Н. В. Белов и Т. Н. Тархова в миларите  $\text{KCa}_2\text{Be}_2\text{Al}[\text{Si}_6\text{O}_{30}]0,5\text{H}_2\text{O}$ . — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Кроме того, имеется обширная группа цепочечных и ленточных силикатов с усложненным периодом в 3, 5, 7 тетраэдров, которые содержат группы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Это так называемые «пироксеиноидные» цепи и ленты, характерные для силикатов с крупными

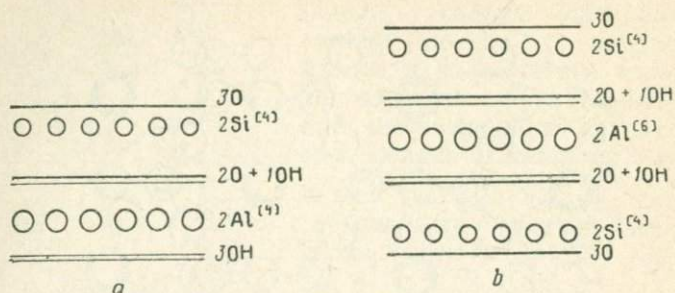


Фиг. 80.  $\infty^2 [(\text{Si}_2\text{O}_5) \text{OH}]^{2-}$  — слой слоистых силикатов (схематично).

В отношении гидроксильных групп см. подпись к фиг. 79.

В результате дальнейшей полимеризации при соединении тетраэдров тремя кислородными вершинами образуются слои  $\infty^2 [\text{Si}_2^{[4]}\text{O}_5]^-$ , которые характерны для слоистых силикатов, или филосиликатов. Форма силикатных слоев может быть очень разнообразной. Чаще всего встречаются слои, которые построены из шестичленных колец. В таких слоях атомы кислорода, связанные лишь с одной частицей кремния, могут располагаться только с одной стороны слоя (как это показано на фиг. 80) или попеременно то по одну, то по другую его сторону. В последнем случае в слоях часто возникают значительные искажения. Слои  $\infty^2 [\text{Si}_2\text{O}_5]^-$ , построенные из одинакового количества

катионами. В их изучении большую роль сыграли осуществленные в послевоенные годы работы Н. В. Белова и его школы. В качестве примеров укажем на тройную цепочку в волластоните  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ , пятерную в родоните  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ , семерную в пироксмангите ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ )  $[\text{SiO}_5]$  и их ленточных аналогах — ксонотлите  $\text{Ca}_6(\text{OH})_2[\text{Si}_6\text{O}_7]$  и бабингтоните  $\text{Ca}_4\text{Fe}_2^{++}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$ . — Прим. ред.



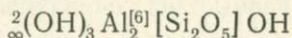
Фиг. 81. Структура двух основных типов слюдоподобных силикатов (схематичная проекция, параллельная слою).

*a* — односторонний слой каолинита; в серпентине в слое катионов вместо  $2Al^{[6]}$  находятся  $3Mg^{[6]}$ , *b* — двойной слой пиррофиллита; в тальке в слое катионов вместо  $2Al^{[6]}$  находятся  $3Mg^{[6]}$ .

четырёх- и восьмичленных колец, играют в кристаллохимии силикатов подчиненную роль<sup>1)</sup>.

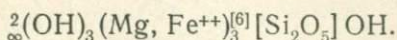
Из обширной группы слоистых силикатов для минералогии наиболее важны силикаты с плоскими слоями, где вершины тетраэдров ориентированы в одну сторону, а на каждые два атома кремния приходится один гидроксильный ион или ион фтора. Это так называемые слюдоподобные минералы. У минералов такого типа три из шести вершин координационного октаэдра вокруг ионов  $Mg^{++}$ ,  $Fe^{++}$  или  $Al^{3+}$  заняты двумя ионами кислорода, которые связаны только с кремнием и одним ионом (ОН, F).

В зависимости от того, как в слюдоподобных минералах завершены слои из координационных октаэдров, следует различать две группы этих минералов. В одной группе относительно удаленные от кремния три вершины координационного октаэдра заняты только ионами гидроксила (см. фиг. 81, *a*). Так возникают электростатически нейтральные слои



<sup>1)</sup> Являясь производными отмеченных выше усложненных лент, мотивы такого типа характерны для слоистых структур с крупными катионами в октаэдрических позициях, таких, как тетрагональная слюда — апофилит,  $KCa_4[Si_4O_{10}]F_8H_2O$  тт, а также более редкие нарсарсукиит, джиллепсит, тоберморит и др. — *Прим. ред.*

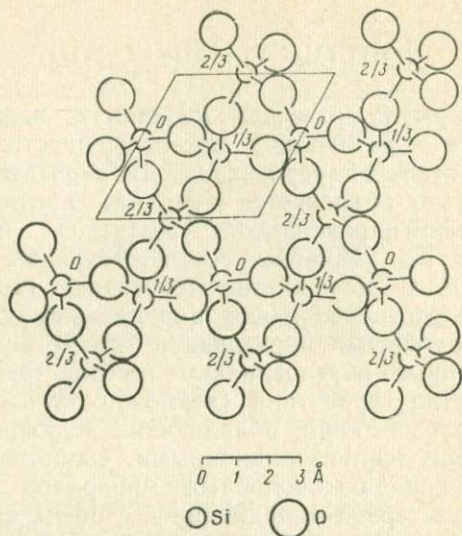
или



Первая формула отвечает каолиниту, важнейшему сырью для керамической промышленности. Вторая формула отвечает серпентину. В серпентине слои изогнуты; это объясняется тем, что протяженность магнезиально-гидроксильного полуслоя несколько превышает по размерам соответствующий элемент сетки  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . В волокнистом серпентине (хризотиле) вследствие этого возникают параллельно ориентированные трубчатые образования диаметром около 200 Å, которые обуславливают особые технологические свойства серпентина (возможность изготавливать из него грубые ткани, обладающие жаропрочностью и хорошими теплоизоляционными свойствами). Во второй группе слюдоподобных минералов слои катионов с шестерной координацией с обеих сторон соприкасаются с кремнекислородными слоями (фиг. 81). Так возникают слоистые структуры, которые можно охарактеризовать формулами  $\infty\text{Mg}_3^{[6]} \{(\text{OH})[\text{Si}_2\text{O}_5]\}_2$ , или  $\infty\text{Mg}_3^{[6]}(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , а также  $\infty\text{Al}^{[6]}(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . В первом случае возникает структура талька, во втором — пиррофиллита. Если в таких сдвоенных слоях одна четвертая часть  $\text{Si}^{4+}$  замещается несколько более крупными  $\text{Al}^{3+}$ , то на каждые  $3\text{Mg}^{++}$  или  $2\text{Al}^{3+}$  в слое будет приходиться один отрицательный заряд. Чаще всего этот заряд компенсируется ионами  $\text{K}^+$ , которые располагаются между заряженными пакетами. Так приходим к мусковиту  $\infty\text{K}^{[6+6]}\text{Al}_2^{[6]}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{Al}^{[4]}\text{O}_{10}]$  мн и биотиту  $\infty\text{K}^{[6+6]}[\text{Mg}, \text{Fe}^{++}]_3^{[6]}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{Al}^{[4]}\text{O}_{10}]$  мн, двум важнейшим представителям слюд<sup>1)</sup>.

В результате сочленения тетраэдров  $\text{SiO}_4$  всеми четырьмя вершинами образуются *каркасные силикаты*, или *текстосиликаты*. Поскольку здесь каждый атом кислорода связывается с двумя атомами кремния, получаем формулу  $\infty[\text{Si}^{[4]}\text{O}_2]$ , которая соответствует разнообразным полиморфным модификациям

<sup>1)</sup> Вместо биотита здесь следовало бы поставить не менее важный его чисто магнезиальный аналог — флогопит  $\infty\text{K}^{[6+6]}\text{Mg}_3^{[6]}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{Al}^{[4]}\text{O}_{10}]$  мн. — *Прим. ред.*



Ф и г. 82. Низкотемпературный кварц  $\text{Si}^{[4]}\text{O}_2^{[2]}$  тг;  $a_0 = 4,91 \text{ \AA}$ ,  
 $c_0 = 5,40 \text{ \AA}$ .

Проекция вдоль [001]. Для простоты координаты даны только для частиц Si.

кремнезема  $\text{SiO}_2$ <sup>1)</sup>; наиболее интересна низкотемпературная модификация кварца. Проекция расположения атомов этой структуры вдоль направления [00.1] изображена на фиг. 82. Для каждой из энантиоморфных форм кварца (пространственные группы  $P3_12$  и  $P3_21$ ) среди элементов симметрии выделяются полярные оси второго порядка, которые определяют одно из важнейших технических применений кварца (стабилизация частоты в радиотехнике). Низкотемпературный кварц при  $575^\circ\text{C}$  переходит в высокотемпературную модификацию. Пространственное расположение атомов в обеих структурах различается сравнительно мало. Взаимный переход одного расположения в другое совершается в результате поворотов силикатных тетраэдров без разрушения связей Si—O (деформационное превращение, см. стр. 118). Другие каркасные полиморфные модификации кремнезема

<sup>1)</sup> По поводу структуры стишовита, которая выпадает из общей закономерности, см. стр. 125.

(тридимит, кристобалит, коусит, кеатит) не могут превращаться из кварца и переходить друг в друга путем деформационных превращений без разрушения связей Si—O. Переходы между указанными выше структурами имеют реконструктивный характер и в связи с этим затруднены. Устойчивые только при высоких температурах модификации кремнезема (кристобалит и тридимит) при охлаждении подвержены деформационным превращениям. Эти структуры отличаются рыхлостью и могут быть стабилизированы крупными ионами щелочных металлов. Тридимит, по видимому, пока еще не был синтезирован из безводных систем или систем, не содержащих посторонних ионов. Коусит и кеатит — полиморфные модификации  $\text{SiO}_2$ , устойчивые при высоких давлениях. Особенно большое значение для кристаллических каркасных силикатов имеет возможность замещения кремния в кремнекислородных тетраэдрах алюминием при сохранении мотива взаимного сочленения тетраэдров. Так, например, в кварце половина всего количества атомов кремния может быть замещена на алюминий, но при этом для компенсации имеющиеся в структуре небольшие полости должны быть заполнены ионами лития; возникает соединение с кристаллохимической формулой  $\text{Li}[(\text{SiAl})^{[4]}\text{O}_4]$  гк. Аналогичные замещения возможны и в тридимите. Здесь большие пустоты структуры заполняются крупными ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . В результате получается нефелин  $\text{KNa}_3[\text{Si}_4\text{Al}_4^{[4]}\text{O}_{16}]$  гк.

Гораздо более важны структуры, в которых расположение алюмокремнекислородных тетраэдров  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]^{x-}$  нельзя сопоставить ни с какой из известных модификаций кремнезема<sup>1)</sup>. Наибольшее значение среди них имеют полевые шпаты: калиевый полевой шпат  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , натриевый полевой шпат, или альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , и кальциевый полевой шпат, или анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Все эти структуры в основе имеют одинаковый тетраэдрический каркас. Однако структурные соотношения в минералах этого типа несколько усложнены:

---

<sup>1)</sup> Следует сказать, что структуры полевых шпатов непременно выводятся из «пироксеноидных» лент путем их объемной конденсации. — *Прим. ред.*

1) при высоких температурах структуры характеризуются статистическим распределением Si и Al, а при низких — упорядоченным;

2) термодинамически равновесное упорядоченное состояние устанавливается в них медленно даже при высоких температурах и практически не достигается при комнатной температуре;

3) образование смешанных кристаллов между калиевым полевым шпатом и альбитом, а также между альбитом и анортитом (плаггиоклазы) возможно в широких пределах.

Калиевый полевой шпат при статистическом распределении Si и Al — моноклинный (санидин), при упорядоченном — триклинный (микроклин) с очень небольшими отклонениями от моноклинной симметрии. Альбит, анортит и возникающие здесь смешанные кристаллы (плаггиоклазы) состава  $(\text{Na}, \text{Ca})[(\text{SiAl})_4\text{O}_8]$  во всех состояниях упорядоченности обладают триклинной симметрией<sup>1)</sup>. Способность к образованию смешанных кристаллов между калиевым полевым шпатом и альбитом в значительной степени зависит от температуры. При комнатной температуре фаза микроклина изоморфно растворяет только до 10 мол. % альбитовой компоненты. При 750°С калиевый полевой шпат в виде санидина может включать значительно более 50 мол. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

В группе каркасных силикатов наряду с полевыми шпатами большой интерес представляют цеолиты. Это структуры с рыхло построенным каркасом  $[(\text{Si}, \text{Al})^{[4]}\text{O}_2]^{x-}$ ; в его полостях и каналах обычно располагаются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также молекулы воды; такие частицы очень слабо связаны с каркасом. Удерживаемые каркасом цеолитов частицы можно заменить другими, помещая цеолит в соответствующие растворы. Тетраэдрический каркас цеолитов при этом заметно не изменяется. Цеолиты являются, таким образом, ионообменниками.

---

<sup>1)</sup> Исключение составляет мональбит — модификация  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , возникающая при несколько более низкой температуре, чем точка плавления; при более низких температурах она неустойчива.

В связи с этим их можно использовать наряду с другими материалами для смягчения воды. Жесткую воду, т. е. воду, содержащую ионы  $\text{Ca}^{++}$ , пропускают через фильтры с цеолитом, насыщенным ионами  $\text{Na}^+$ . При этом благодаря ионному обмену жесткость воды устраняется. Когда цеолит окажется насыщенным ионами  $\text{Ca}^{++}$ , его можно регенерировать с помощью раствора натриевых солей. Воду из цеолитов можно удалять нагреванием без повреждения каркасной структуры. Такие обезвоженные кристаллы цеолита способны к поглощению воды или других веществ, молекулы которых по размерам отвечают сечению каналов структуры (некоторые цеолиты способны, например, к поглощению молекул винного спирта). В связи с этим цеолиты используются в технике как «молекулярные сита».

### *Гидроокиси и гидраты*

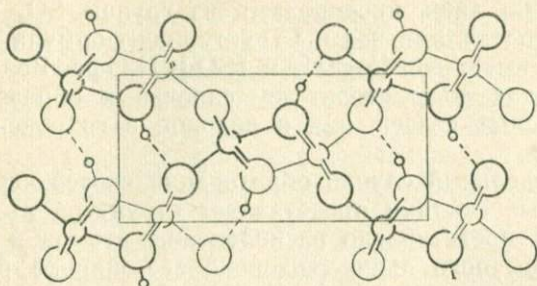
Водород может быть связан в кристаллической структуре самым различным образом. Например, иногда он может находиться в растворенном состоянии в некоторых металлах, с другими металлами он образует стехиометрические гидриды. Если металл обладает очень малой электроотрицательностью (щелочные металлы, щелочноземельные металлы; ср. табл. 22), то возникают ионы  $\text{H}^-$ , участвующие в образовании ионных гидридных структур, например  $\text{LiH}$  или  $\text{CaH}_2$ . Более интересны, однако, соединения, в которых водород связан преимущественно ковалентно. Сюда относятся все водородсодержащие соединения органической химии, например углеводороды, бороводороды и др. Рассмотрим подробнее *гидроокиси* — соединения с группами  $\text{OH}$  и *гидраты* — кристаллические вещества, содержащие молекулы воды.

Межатомное расстояние  $\text{O}-\text{H}$  в гидроксильной группе несколько меньше  $1,0 \text{ \AA}$ ; оно слабо варьирует в разных соединениях. Группа  $\text{OH}$  может образовать ион  $(\text{OH})^-$ , который обладает свойствами постоянно-го диполя. Тогда кристаллохимически она напоминает легко поляризуемый ион  $\text{Cl}^-$ . Так, например, кристаллы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  состоят из двумерных слоев  ${}^{\infty}\text{Mg}^{[6]}(\text{OH})_2$ , подобных слоям  ${}^{\infty}\text{Mg}^{[6]}\text{Cl}_2$  в  $\text{MgCl}_2$

(ср. фиг. 36). В таких соединениях гидроксильная группа всегда обращена к ионам металла кислородом. Но кислород группы ОН может образовать и ковалентные связи, что возможно, например, в таких соединениях, как  $\text{H}_2\text{SO}_4[\text{=O}_2\text{S}(\text{OH})_2]$ ,  $\text{HNO}_3[\text{=O}_2\text{NOH}]$  и др.

Водород гидроксильной группы также может вступить в слабую химическую связь с соседним электроотрицательным атомом (или ионом). Здесь между кислородом группы ОН и этим атомом устанавливаются более короткие расстояния, чем это следует из кристаллохимических закономерностей. Такую атомную конфигурацию называют *водородным мостиком*. Расстояния между двумя кислородами, если они не относятся к координационной сфере одного и того же атома (или не составляют общего ребра двух координационных многогранников), могут стать больше 3,0 Å. Если же между такими кислородами возникает водородный мостик, расстояние О—О сокращается до 2,7 Å, а в некоторых случаях даже до 2,5 Å. Водород при этом располагается вблизи прямой, связывающей оба кислорода. Типичным примером является диаспор  $\text{Al}^{[6]}\text{O}(\text{OH})$  рб (фиг. 83). Длина мостика О—Н...О равна здесь 2,65 Å. Водородные мостики играют также большую роль в структурах кристаллов органических и биологически важных веществ (ср. фиг. 62).

В гидратах имеются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , которые, если не считать небольших искажений, обладают той же формой, что и молекулы водяного пара или жидкой воды; они образуют уголковую конфигурацию (угол Н—О—Н равен  $105^\circ$ , расстояние О—Н — около 0,96 Å) и, следовательно, обладают таким же дипольным моментом, как молекулы парообразной или жидкой воды. Поэтому благодаря существенно неоднородному электрическому полю катионов такие частицы притягиваются и располагаются кислородами в сторону катионов. Так образуются комплексы  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ , например  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$  или  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Однако вода в кристаллах не обязательно должна координироваться вокруг катионов. Давно известным примером такой структуры является  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Здесь шесть молекул воды окружают ион магния

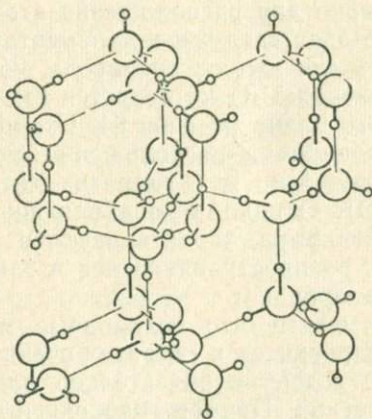


0 1 2 3 Å

○ ○ Al ○ ○ O ○ H

Ф и г. 83. Диаспор  $\text{Al}^{[6]}\text{O}(\text{OH})$  рб;  $a_0 = 4,40 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 9,43 \text{ \AA}$   
 $c_0 = 2,84 \text{ \AA}$ .

Проекция вдоль [001]. Атомы, изображенные тонкими и жирными контурами, различаются по высоте на  $1,42 \text{ \AA}$ .



0 1 2 3 Å

○ H ○ O

Ф и г. 84. Лед  $[\text{H}_2\text{O}]$  гк;  $a_0 = 4,52 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,37 \text{ \AA}$ .

октаэдрически, в то время как седьмая молекула окружена лишь кислородами из группы  $\text{SO}_4$  и другими молекулами воды. Структурная формула в этом случае имеет вид  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  рб. Водород в молекулах воды столь же склонен к образованию водородных связей, как и водород в гидроксильных группах.

Предельный случай образования связей через водородные мостики представляет структура льда. На фиг. 84 представлено расположение атомов в структуре обычного льда. Это наиболее широко распространенная структурная модификация льда, хотя в настоящее время их известно около полудюжины. В структуре льда все водородные атомы образуют мостики к кислородам соседних молекул воды. В связи с этим, если пренебречь водородом, каждый кислород оказывается тетраэдрически окруженным четырьмя другими кислородами. Получается весьма рыхлая структура. Именно в образовании всесторонней системы водородных связей при замерзании следует видеть причину аномальной плотности обычного льда (она, как известно, меньше плотности воды при  $0^\circ \text{C}$ ). Характерно для расположения атомов в структуре обычного льда следующее: элементарную ячейку можно указать для атомов кислорода, но расположение целых молекул  $\text{H}_2\text{O}$  не является строго периодическим, как это видно из фиг. 84. Сходный *ориентационный беспорядок* в расположении молекул воды находят также и в гидратах (например, в  $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Однако в подавляющем большинстве случаев гидраты характеризуются строгой периодичностью, распространяющейся в равной степени и на атомы водорода.

Следует отметить, что водородные мостики проявляются в гидроокисях и гидратах очень часто, но их возникновение вовсе не обязательно для указанных классов соединений. Пример гидроокиси без водородных мостиков представляет  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (см. стр. 135). Для  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  надежно установлено, что из восьми водородов формульной единицы только семь образуют водородные мостики  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ .

Структуры большинства кристаллических гидратов разрушаются после полного или даже частичного

удаления воды, например при нагревании. В ряде случаев, в частности у содержащих воду каркасных силикатов (цеолитов, см. стр. 134), последняя лишь слабо связана с основным прочным остовом структуры. Здесь можно усмотреть сходство с адсорбцией на поверхности твердых тел, только с той разницей, что это явление происходит здесь на стенках пустот и каналов *молекулярных размеров*. Это напоминает губку с диаметром пор в несколько ангстрем.

Наряду с молекулой  $H_2O$  и ионом  $OH^-$  следует упомянуть еще ион гидроксония —  $H_3O^+$ , который имеет форму уплощенной тригональной пирамиды (подобно молекуле аммиака  $H_3N$ ). Гидроксоний встречается в гидратах кислот; например, формулу моногидрата хлорной кислоты ( $HClO_4 \cdot H_2O$ ) в соответствии с его структурой следует писать так:  $H_3O[ClO_4]$ .

### Сульфиды

Необходимо отметить, что кристаллические структуры сульфидов часто существенно отличаются от структур окислов следующими характерными чертами: объем и поляризуемость для серы значительно больше, чем для кислорода, а электроотрицательность у серы заметно меньше, чем у кислорода (табл. 16 и 22). В кристаллохимическом отношении сера занимает такое же положение по отношению к кислороду, как хлор по отношению к фтору. В то же время элементы группы халькогенидов менее электроотрицательны, чем галогениды; этим объясняется их большая тенденция к образованию ковалентной связи.

Атомное расположение в соединениях серы с элементами, отличающимися малой электроотрицательностью, соответствует типам, обычно встречающимся у ионных кристаллов. Например,  $Na_2S$ , так же как и  $Na_2O$ , кристаллизуется по типу «антифлюорита». Это означает, что расположение атомов отвечает  $CaF_2$  (фиг. 48), но положения ионов  $Ca^{++}$  занимают отрицательными ионами  $S^-$ , а в положениях ионов  $F^-$  располагаются положительные ионы  $Na^+$ . Представители структуры типа каменной соли среди ионных сульфидов —  $MgS$ ,  $CaS$ ,  $SrS$  и  $BaS$ .

Характерные различия между окислами и сульфидами особенно выявляются в их соединениях с переходными элементами. Мы покажем это только на соединениях с железом и молибденом. Железо образует окислы FeO (вюстит; о причине отклонения от идеальной формулы см. стр. 115), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит). Все три соединения в первом приближении могут быть описаны как плотнейшие упаковки ионов кислорода (для вюстита и магнетита — кубическая плотнейшая упаковка; для гематита — гексагональная). В вюстите ионы железа занимают в плотнейшей упаковке все октаэдрические пустоты, в гематите — две трети октаэдрических пустот; наконец, в магнетите ионы железа занимают одновременно половину всех имеющихся октаэдрических и одну восьмую тетраэдрических пустот, т. е. в последнем случае кристаллохимическая формула имеет вид Fe<sub>2</sub><sup>[6]</sup>Fe<sup>[4]</sup>O<sub>4</sub> кб<sup>1</sup>). Среди сульфидов железа известно несколько соединений, точно или приближенно отвечающих формуле FeS, два менее важных, отвечающих формуле Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, и, наконец, две весьма важные модификации формулы FeS<sub>2</sub>. Сульфид железа, соответствующий формуле Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, в кристаллическом состоянии неизвестен.

Для соединений с приближенной формулой FeS известно два структурных типа. В недавно открытой тетрагональной модификации атомы расположены в соответствии с кристаллохимической формулой <sup>2</sup>Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> тг (координационный полиэдр вокруг железа — тетраэдр, вокруг серы — тетрагональная пирамида<sup>2</sup>). Другая, значительно более широко распространенная модификация построена по типу арсенида никеля NiAs (фиг. 26, см. также стр. 80); этой модификации соответствуют как стехиометрическое соединение FeS,

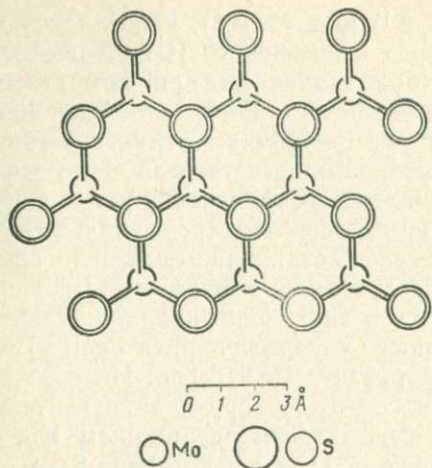
<sup>1</sup>) Магнетит в структурном отношении представляет многочисленный структурный тип шпинелей; название типа связано с известным природным соединением Al<sub>2</sub><sup>[6]</sup>Mg<sup>[4]</sup>O<sub>4</sub> кб.

<sup>2</sup>) Имеется в виду открытый Эвансом, Бернером и Мильтоном в 1962 г. тетрагональный минерал макинавит (D<sub>4h</sub><sup>7</sup> = P<sub>n</sub><sup>4</sup>mm; Z=2) состава FeS, который при 200° С переходит в пирротин. — Прим. ред.

так и соединение  $F_{1-x}S^1$  ( $0 \leq x \sim 0,1$ ), кристаллизующееся при температурах выше  $360^\circ\text{C}$ . Небольшие отклонения от этого типа возникают при комнатных температурах. Для соединения  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  известны как структура типа магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и структура типа арсенида никеля, в которой одна четвертая часть всех позиций никеля оказывается упорядоченно вакантной. Обращает на себя внимание, что среди сульфидов особо важную роль играет соединение  $\text{FeS}_2$ , в то время как соединение  $\text{FeO}_2$  вообще неизвестно. Дисульфид железа встречается в двух модификациях: в виде широко распространенного минерала пирита  $\text{Fe}^{[6]}[\text{S}_2]$  кб (фиг. 76) и в виде марказита  $\text{Fe}^{[6]}[\text{S}_2]$  рб. Интересно, что обе модификации содержат серу в виде гантели  $\text{S}_2$  с почти таким же межатомным расстоянием, как в молекулярной сере (фиг. 53); там расстояние  $\text{S}-\text{S} = 2,06 \text{ \AA}$ , в пирите оно равно  $2,14 \text{ \AA}$ , а в марказите  $2,21 \text{ \AA}$ . Все сульфиды железа непрозрачны; пирит и марказит обладают блеском латуни, другие сульфиды по цвету напоминают бронзу. Как правило, при специальных исследованиях в них установлены свойства полупроводников.

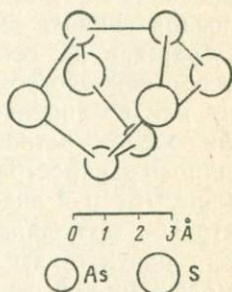
Из окислов и сульфидов молибдена рассмотрим лишь  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoS}_2$  (молибденит или молибденовый блеск). Расположение атомов  $\text{MoO}_2$  в принципе соответствует типу рутила (фиг. 24), хотя этот тип здесь несколько искажен. В рутиле расстояние между атомами металла в октаэдрических цепях равно постоянной решетки  $c_0$ ; в структуре  $\text{MoO}_2$  это расстояние укорочено ( $\sim 2,50 \text{ \AA}$ ) или удлинено ( $\sim 3,10 \text{ \AA}$ ). Укороченные расстояния  $\text{Mo}-\text{Mo}$  следует, по-видимому, трактовать как проявление слабой интерметаллической связи (ср. стр. 98). Сульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  имеет принципиально иное строение — ему соответствует слоистая структура типа  ${}^2\text{Mo}^{[6]}\text{S}_2$  гк. Эта структура существенно отличается от слоистых структур дигалогенидов. В последних имеется октаэдрическая координация вокруг атомов металла, в то время как в сульфиде молибдена координация по отношению

<sup>1</sup>) Первое найдено в метеоритах и получило название троилит, второе — широко распространенный пирротин. — *Прим. ред.*

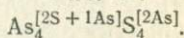


Ф и г. 85. Слой  $\infty^2 \text{Mo}^{[6]}\text{S}_2$ .

Расположенные один над другим атомы различаются по высоте на 3,15 Å.



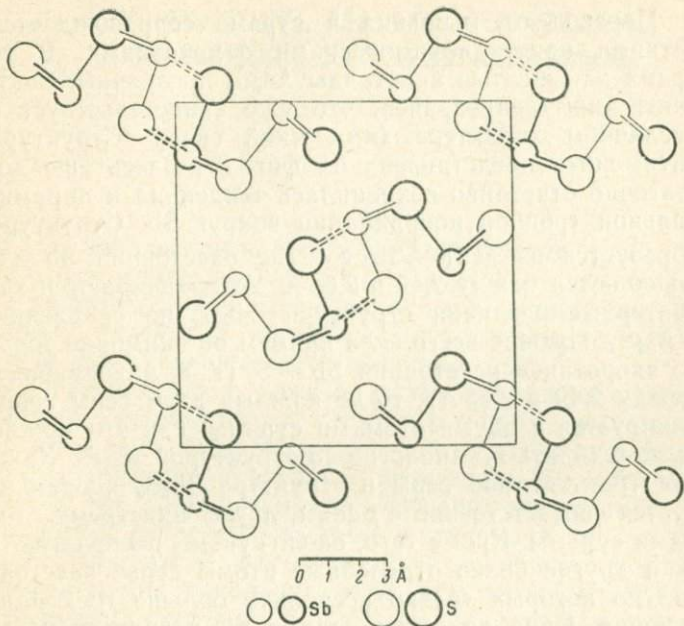
Ф и г. 86.



Молекулярная группировка в структуре реалгара.

к молибдену отвечает тригональной призме. Призмы  $\text{MoS}_6$  сочленяются по трем общим ребрам в слой  $\infty^2 \text{Mo}^{[6]}\text{S}_2$  (фиг. 85). Сульфид молибдена  $\text{MoS}_2$ , так же как и сульфиды железа, непрозрачен и имеет металлический блеск. Кристаллы его мягкие, листовые благодаря хорошо выраженной базальной спайности и по внешним признакам напоминают кристаллы грубослоистого графита.

В заключение следует рассмотреть еще сульфиды мышьяка и сурьмы. В главе, посвященной ковалентной связи (стр. 91), уже говорилось, что кубическая модификация  $\text{As}_2\text{O}_3$  состоит из молекулы  $\text{As}_4^{[3]}\text{O}_6^{[2\text{As}]}$ . То же относится и к кубической модификации  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Для сульфидов  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  такие молекулярные структуры неизвестны. В  $\text{As}_2\text{S}_3$  (аурипигмент) мышьяк также имеет координацию в виде тригональной пирамиды, но здесь каждый атом серы сочленяет две пирамиды  $\text{AsS}_3$  так, что обра-



Фиг. 87. Антимонит  $\infty \text{Sb}_2^{[3]}\text{S}_3$  рб, или более подробно  $\infty \text{Sb}^{[3+2]}\text{Sb}^{[3]}\text{S}^{[2]}\text{S}^{[1+2]}$  рб;  $a_0 = 11,25 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 11,33 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3,84 \text{ \AA}$ .

Проекция вдоль [001]. Атомы, изображенные тонкими и жирными контурами, различаются по высоте на  $1,92 \text{ \AA}$ . Расстояния Sb—S, не превосходящие величины  $2,70 \text{ \AA}$ , изображены сплошными линиями, равные  $2,82 \text{ \AA}$  — штрих-пунктиром.

зуются слои  $\infty \text{As}_2^{[3]}\text{S}_3^{[2\text{As}]}$  мн.<sup>1)</sup>. Заметим, что сходным образом построена и моноклинная модификация  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Сульфид мышьяка  $\text{AsS}$  (реальгар) состоит из молекул  $\text{As}_4\text{S}_4$  (фиг. 86), в которых, видимо, ковалентные связи преобладают не только между атомами As и S, но и между соседними атомами As. Этому отвечает структурная формула  $\text{As}_4^{[2\text{As}+1\text{S}]}\text{S}_4^{[2\text{As}]}$  мн.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> В аурипигменте  $\text{As}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $C_{2h}^5 = P\frac{2_1}{c}$ ;  $Z=4$ ) между слоями действуют вандерваальсовы силы связи (расстояния As—S  $3,14 \text{ \AA}$ ). В слое связи носят существенно ковалентный характер (расстояния As—S  $= 2,2 \text{ \AA}$ ). — Прим. ред.

<sup>2)</sup> Молекулярную конфигурацию  $[\text{As}_4\text{S}_4]$  в реальгаре (пр. гр.  $C_{2h}^5 = P\frac{2_1}{c}$ ;  $Z=1$ ) можно представить как S-квадрат и As-тетраэдр,

Переход от мышьяка к сурьме сопровождается четкими кристаллохимическими изменениями. В то время как желтые кристаллы  $As_2S_3$  прозрачны,  $Sb_2S_3$  (антимонит) непрозрачен, что уже свидетельствует о различном характере химической связи. Структура антимонита представлена на фиг. 87. Здесь еще достаточно отчетливо сохранилась тенденция к пирамидальной тройной координации вокруг Sb. Структура образуется из лент  ${}^i_{\infty}Sb_2^{[3]}S_3$ , где расстояния Sb—S колеблются между 2,49 и 2,68 Å. Устанавливаются характерные различия структуры  $Sb_2S_3$  по сравнению с  $As_2S_3$ . Прежде всего если примем во внимание только «короткие» расстояния Sb—S (т. е. находящиеся между 2,49 и 2,68 Å), то не каждый атом серы координируется с двумя атомами сурьмы, как это можно было ожидать по аналогии со структурой  $As_2S_3$ . Каждая треть атомов серы в структуре  $Sb_2S_3$  координируется соответственно с одним, двумя или тремя атомами сурьмы. Кроме того, около сурьмы располагаются и другие более отдаленные атомы серы, расстояния до которых только несколько больше трех ближайших. Одна половина атомов Sb характеризуется двумя расстояниями Sb—S = 2,82 Å и одним расстоянием Sb—S = 3,33 Å; в другой половине два атома S находятся на расстоянии Sb—S = 3,15 Å и по одному на расстоянии Sb—S = 3,20 Å и 3,60 Å<sup>1)</sup>.

---

центры которых совпадают. Структура геометрически сходна со структурой аурипигмента ( $As_2S_3$ ). Межатомные расстояния As—S = 2,24 Å; As—As = 2,59 Å. — *Прим. ред.*

1) В структуре  $Sb_2S_3$  имеются две правильные системы точек, отвечающие двум структурно несколько отличным атомам  $Sb_I$  и  $Sb_{II}$ . Сложную координацию Sb с различными расстояниями Sb—S (колебания от 2,5 до 3,6 Å) можно приближенно представить в виде двух типов семирешетчатиков, в которых три ближайшие атома S расположены по треугольнику (расстояние Sb—S ~ 2,4—2,6 Å). — *Прим. ред.*

## VIII. СТРУКТУРА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

В начале книги (стр. 15) было отмечено, что идеальный кристалл имеет трехмерную периодическую структуру. Закономерности атомного распределения таких идеальных кристаллов составляли существенную долю содержания предыдущих глав.

Такая картина, однако, лишь в некотором приближении соответствует действительному кристаллу. Одним из возможных отклонений от идеальной структуры являются смешанные кристаллы (см. стр. 68 и сл. и стр. 144). Среди них смешанные кристаллы замещения относительно мало отличаются от идеального кристалла. Во всяком случае, каждая система точек в них заполнена, хотя при этом по крайней мере одна система точек занята атомами или ионами двух (или большего количества) сортов в большей или меньшей степени статистически. Если замещающие друг друга частицы существенно отличаются по объему, то в непосредственной близости расположение атомов искажается, а в связи с этим происходит отклонение от строгой периодичности. Более значительные отклонения от идеального кристалла присущи смешанным кристаллам добавления и смешанным кристаллам вычитания, поскольку в таких случаях определенные места в кристаллической структуре заняты в одних участках элементарной ячейки и свободны в других; даже если этим пренебречь, останутся искажения, которые здесь должны быть более существенными, чем в структурах замещения.

### *Структурные дефекты, обусловленные температурой*

Отклонения от строгой периодичности возникают и в кристаллах строго стехиометрического состава, например в кристаллах каменной соли (NaCl). Одно из отклонений связано с термическими колебаниями

частиц. Ввиду того что не все колебания частиц кристалла происходят в одной фазе, условие строгой периодичности для мгновенного состояния, очевидно, нарушается. Это условие, строго говоря, приложимо лишь к средним точкам, вокруг которых происходят колебания атомов или ионов, составляющих кристалл.

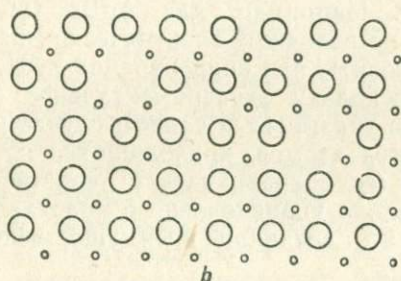
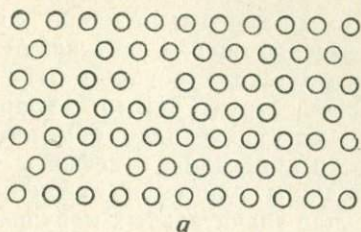
Гораздо большее значение для химии имеет наличие в каждой кристаллической структуре дефектов при температурах выше абсолютного нуля, так как благодаря тепловой энергии некоторая (малая) доля частиц кристалла удаляется из своих нормальных положений. При этом следует различать два основных типа дефектов:

1. *Дефекты Шоттки*. Для простых веществ дефекты Шоттки — это просто отсутствующий атом в структуре (фиг. 88, *a*). Такое же представление применимо и для соединений; однако следует отметить, что химический состав вещества, несмотря на нарушение порядка в кристалле, должен строго соблюдаться, поэтому соотношение количеств незанятых позиций для атомов или ионов должно отвечать химической формуле (см. фиг. 88, *b*).

2. *Дефекты Френкеля*. В этом случае нормальные положения в структуре кристалла опять оказываются незанятыми. Однако изъятые оттуда частицы располагаются в таких пустотах атомного распределения, которые энергетически более благоприятны (см. фиг. 89).

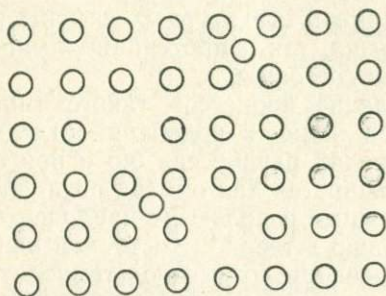
Концентрация дефектов, отвечающая состоянию термического равновесия кристалла, резко возрастает с температурой, хотя обычно она все-таки очень невелика. Например, для галогенидов щелочных металлов число дефектов Шоттки лишь при достижении температур, близких к плавлению кристалла, приблизительно оценивается отношением 1 : 10 000. При комнатных температурах концентрация термических дефектов на много порядков меньше. Существуют, однако, кристаллы, для которых вблизи точки плавления количество дефектов весьма ощутимо и иногда превышает даже 10%.

Геометрия конкретной структуры и характер химической связи в ней определяет возникновение в



Ф и г. 88. Дефекты Шоттки в двумерном периодическом расположении частиц.

*a* — частицы одного вида; *b* — частицы двух видов (соединение с химической формулой типа АВ).



Ф и г. 89. Дефекты Френкеля в двумернопериодическом расположении для атомов одного вида.

кристалле дефектов типа Шоттки или типа Френкеля. Для гетерополярных кристаллов типа каменной соли, построенных из относительно слабо поляризованных ионов, теоретические оценки заставляют предполагать перевес в пользу существования дефектов Шоттки. Если пренебречь структурными деформациями, дефекты Шоттки могут, очевидно, обуславливать уменьшение плотности кристалла, а дефекты Френкеля, наоборот, не должны влиять на величину плотности. Поэтому в случае значительных нарушений структуры можно по плотности решить, какой из типов дефектов преобладает. Например, для  $\text{AgBr}$  (вблизи точки плавления) из величины электрической проводимости можно заключить, что концентрация дефектов порядка 15%; поскольку экспериментальное определение плотности не указывает в данном случае на уменьшение количества атомов, приходящихся на элементарную ячейку (если сравнивать с теоретической плотностью идеально упорядоченного кристалла), следует заключить, что возникли преимущественно дефекты Френкеля.

### *Диффузия и химические реакции в твердом состоянии*

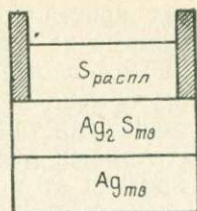
Структурные дефекты потому приобрели в кристаллохимии столь важную роль, что их наличие резко повышает подвижность частиц в кристалле. В связи с этим по сравнению со случаями полной упорядоченности при наличии структурных дефектов облегчаются как *диффузия*, так и протекание *химических реакций в твердом состоянии*.

Осуществление процессов такого типа возможно не только при наличии колебаний отдельных частиц вокруг положений равновесия, но и при наличии для частиц возможностей для обмена позициями.

Для пояснения используем наиболее простой случай — диффузию в твердом состоянии в системе  $\text{Au} - \text{Ag}$ . При нагревании до высокой температуры (исключающей, однако, плавление) и при тесном соприкосновении брусков золота и серебра (обычно поликристаллических) происходит постепенное проникновение частиц серебра в толщу золотого бруска и, наоборот, частиц золота в брусок металлического серебра с об-

разованием смешанных кристаллов (фиг. 37). Для этого, очевидно, необходимо не только наличие колебания атомов относительно положения равновесия, но и возможность для них обмена позициями. При идеальном атомном расположении такой обмен позициями между соседними атомами энергетически весьма мало вероятен; продвижение атомов происходит скорее благодаря циклическому обмену. Однако все затруднения исчезают, как только возникают дефекты типа Шоттки (фиг. 88). Переход соседнего атома в вакантную позицию не связан с преодолением высокого энергетического барьера. Осуществление перехода означает обмен позициями между вакансией и соответствующим атомом; после этого новое местонахождение вакантной позиции по Шоттки становится легко достижимым для других наиболее близко расположенных атомов.

Реакции в твердом состоянии протекают значительно медленнее, чем большая часть реакций в жидком или газообразном состояниях, а потому в меньшей степени привлекают к себе внимание. Тем не менее они представляют принципиальный интерес, а некоторые из них важны и в техническом отношении. Здесь мы рассмотрим только один пример: реакцию  $2Ag_{тв} + S_{жидк} = Ag_2S_{тв}$ . Эта реакция хотя и имеет одну жидкую фазу, но зато она хорошо изучена и четко демонстрирует существенные особенности реакций в твердом состоянии. Схему опыта показывает фиг. 90. Если длительное время поддерживать температуру порядка  $220^\circ C$ , то количество сульфида серебра  $Ag_2S$  увеличивается; при этом  $Ag_2S$  возникает на границе твердого сульфида с жидкостью  $Ag_2S/S$ , а не на граничной поверхности сульфида с металлом  $Ag/Ag_2S$ . Это можно объяснить только тем, что атомы серебра проходят через границу между металлом и сульфидом в кристаллическую фазу  $Ag_2S$  и перемещаются дальше в этой фазе, в то время как атомы серы в  $Ag_2S$  остаются неподвижными. Иначе говоря, атомы серебра проходят сквозь сульфид серебра. Структурные особенности сульфида серебра объясняют такой механизм процесса. При температурах ниже  $179^\circ C$  сульфид серебра имеет моноклинную структуру, для которой осуществляется практически полное заполнение



Ф и г. 90. Схема опыта для реакции  $2\text{Ag} + \text{S} = \text{Ag}_2\text{S}$ .

правильных систем точек. Выше этой температуры существуют кубические кристаллы с элементарной ячейкой, содержащей  $\text{Ag}_4\text{S}_2$ . В этой высокотемпературной модификации атомы серы занимают вершины и центр куба, а атомы серебра заполняют оставшееся пространство более или менее статистически равномерно. В моноклинном  $\text{Ag}_2\text{S}$  атомное расположение серы приблизительно отвечает кубическому объемно-центрированному, к тому же расстояния  $\text{S} - \text{S}$  в этой структуре сходны с существующими в высокотемпературной кубической модификации. Поэтому возникновение высокотемпературной модификации можно рассматривать как «частичное плавление» вещества при сохранении трехмернопериодического расположения для субструктуры серы.

#### *Мозаичное строение. Дислокации. Дефекты наложения*

Наряду с беспорядком, обусловленным тепловым движением, в кристаллах имеется ряд других отклонений от строгой периодичности; некоторые из них уместно рассмотреть здесь.

Вскоре после первых структурных исследований кристаллов с помощью рентгеновских лучей было установлено, что интенсивности рассеянных лучей не отвечают значениям, ожидаемым, согласно теории, для идеально упорядоченного кристалла даже в тех случаях, когда использовался кристаллический материал, казалось бы, практически не содержащий как макро-, так и микродефектов. Удалось обнаружить, что строгая периодичность распространяется на весьма малые области даже в таких кристаллах, которые

слегка повернуты относительно друг друга. Структура такого типа получила название *мозаичной*.

Оказалось, что подобные отклонения от идеальной структуры существенно влияют на целый ряд свойств кристаллов. За последние годы выяснилось, что для оценки механических свойств и процесса роста кристаллов особенно важны дефекты иного типа — дислокации. Различают *краевые* и *винтовые дислокации*. В случае краевых дислокаций плоскости сеток кристаллической решетки обрываются внутри кристалла. Во втором случае сетки кристаллической решетки не являются строгими плоскостями, они располагаются спиралеобразно вдоль некоторой линии наподобие винтовых лестниц. Такие винтовые дислокации допускают рост кристалла при меньших значениях пересыщения, чем это требуется при возникновении твердой фазы на поверхности совершенного кристалла.

В заключение укажем на *дефекты наложения*, которые чаще всего встречаются в кристаллах со слоистой структурой. Это явление обнаруживается, например, в структурах металлического кобальта. На стр. 117 уже отмечалось, что кобальт встречается в двух модификациях  $\text{Co}^{[12]}$  кб (кубическая плотнейшая упаковка) и  $\text{Co}^{[12]}$  гк (гексагональная плотнейшая упаковка). Порядок наложения слоев в этих двух структурах различен — первой отвечает АВСАВС..., второй — ...АВАВАВ. Может быть получен металлический кобальт с незакономерным чередованием обоих приведенных выше порядков наложения слоев, что приведет, например, к такой последовательности: АВСАВСАВАВАСВАВ... Подобное наложение слоев, отвечающее только двумерной периодичности в плотнейшей шаровой упаковке, противоречит ранее данному определению кристалла (см. стр. 15) как трехмернопериодического вещества. Однако периодичность распределения частиц и в этом случае значительно выше, чем в жидкости или газе.

## ЛИТЕРАТУРА

### «Классические тексты»

- Bragg W. L., Atomic Structure of Minerals, Humphrey Milford, London, 1937 (новое издание).
- Bragg W. L., Claringbull G. F., Crystal Structures of Minerals (The Crystalline State, IV), Bell and Sons, London, 1965. (Имеется русский перевод: У. Л. Брэгг, Г. Ф. Клэрингбулл, Кристаллическая структура минералов, «Мир», 1967.)
- Bragg W. L., The Crystalline State, I, A General Survey, Bell and Sons, London, 1933 (3-е исправленное изд., 1949). (Имеется русский перевод: У. Л. Брэгг, Кристаллическое состояние, I, Общий обзор, ОНТИ, 1938.)
- Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII. Die Gesetze der Kristallchemie; VIII. Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen. Skift. Norske Vid Akad. Oslo, math-nat. Kl., № 2 (1926) и № 8 (1927). Отдельные разделы классических работ В. М. Гольдшмидта по кристаллохимии переведены в кн. «Основные идеи геохимии», 1—4.)
- Goldschmidt V. M., Kristallchemie, In «Hadwörterbuch der Naturwissenschaften», 5, Fischer, Jena, 1934. (Имеется русский перевод: В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, ОНТИ, 1937.)
- Hassel O., Kristallchemie, Steinkopf, Dresden, Leipzig, 1934. (Имеется русский перевод с дополнениями Н. В. Белова: О. Гассель, Кристаллохимия, ОНТИ, Л., 1936.)
- \*<sup>1</sup>) Белов Н. В., Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.
- \*Федоров Е. С., Начала учения о фигурах (переиздание классической работы, первоначально опубликованной в 1885 г.), Изд. АН СССР, 1949.
- \*Федоров Е. С., Симметрия и структура кристаллов. Основные работы (переиздание основных трудов по теории строения кристаллов, первоначально опубликованных в 1888—1896 гг.), Изд. АН СССР, 1949.
- Ферсман А. Е., Геохимия, I, 1933.

---

<sup>1</sup>) Звездочкой (\*) помечены работы, которые добавлены при редактировании перевода.

- Addison W. E., Structural Principles in Inorganic Compounds, Wiley and Sons, New York, 1961,
- Brandenberger E., Epprecht W., Röntgenographische Chemie, Birkhäuser, Basel, Stuttgart, 2 Aufl., 1960.
- Evans R. S., An Introduction to Crystal Chemistry, University Press, Cambridge, 2 Aufl., 1964. (Имеется русский перевод: Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, 1948.)
- Halla F., Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Barth, Leipzig. 3 Aufl., 1957.
- Hiller J.-E., Grundriß der Kristallchemie, De Gruyter, Berlin, 1952.
- Hume-Rothery W., Atomic Theory for Students of Metallurgy-Institute of Metals (Monograph 3), London, 4 ed., 1962,
- Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.
- Kleber W., Kristallchemie, Teubner, Leipzig, 1963.
- Machatschki F., Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie, Springer, Wien, 1946.
- Niggli P., Grundlagen der Stereochemie, Birkhäuser, Basel, 1945.
- Pouling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953. (Имеется русский перевод: Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимтехиздат, 1947.)
- Robertson J. M., Organic Crystals and Molecules, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
- \*Slater J. C., Quantum Theory of Molecules and Solids, 2, Symmetry and Energy Bands in Crystals, McGraw-Hill, USA, 1965.
- Stillwell Ch. W., Crystal Chemistry, McGraw-Hill, New York, London, 1938.
- Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon, Oxford 3 ed., 1962. (Имеется русский перевод: Уэллс А. Ф., Структурная неорганическая химия, ИЛ, 1948.)
- Winkler H. G. F., Struktur und Eigenschaften der Kristalle, Springer, Berlin, 2, 1955.
- \*Бокий Г. Б., Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954.
- \*Бокий Г. Б., Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960.
- \*Григорьев Д. П., Основы конституции минералов, «Недра», 1960.
- \*Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р., Структурная неорганическая химия, «Мир», 1968.

- \*Файф У., Введение в геохимию твердого тела, «Мир», 1967.  
 Барнард А., Теоретические основы неорганической химии, «Мир», 1968.

*Таблицы и справочники*

- Допнау J. D. H. (Ed.), *Cristal Data*, Am. Crist. Assoc. (Monograph № 5); Washington, 2, 1963 (постоянные решеток и пространственные группы веществ).
- International Tables for x-Ray Crystallography, I; Symmetry Groups, Kynoch, Birmingham 1952. (Данные о пространственных группах см. также А. В. Копчик, Шубниковские группы, Изд. МГУ, 1966.)
- \*Ормонт Б. Ф., Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, 1950.
- \*Поваренных А. С., Кристаллохимическая классификация минеральных видов, «Наукова думка», Киев, 1966.
- Pearson W. B., *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, London, 1958.
- Strunz H., *Mineralogische Tabellen*, Akad. Verlagsgesellsch., Leipzig, 4. Aufl. 1966 (постоянные решеток и пространственные группы минералов). (Имеется русский перевод 3-го немецкого издания: Х. Штрунц, Минералогические таблицы, Геолиздат, М., 1962.)
- «Structur Bericht», 1—7, Akad. Verlag., Leipzig, 1931—1943. Продолжение в «Structure Reports», 8—12 Oosthoek, Utrecht (рефераты всех определений кристаллических структур; последний том соответствует 1957 г., выходят новые тома).
- Wyckoff R. W. G., *Crystal Structures*, Interscience Publishers, New York, London, 5 vols., 1948—1960. (Вышли в свет 1—3 тт. нового издания, Справочник; выпуск издания продолжается.)

## Содержание

Предисловие . . . . .	5
Введение . . . . .	9
I. Описание кристаллических структур . . . . .	15
II. Абсолютная величина частиц, образующих структуру . . . . .	55
III. Приложение электростатики к кристаллохимии .	71
IV. Кристаллы с ковалентной связью . . . . .	86
V. Кристаллы с металлической связью . . . . .	100
VI. Некоторые последующие разделы общей кристаллохимии . . . . .	114
VII. Отдельные разделы описательной кристаллохимии	125
VIII. Структура реальных кристаллов и ее значение для кристаллохимии . . . . .	145
Литература . . . . .	152

*И. Земан*

## **КРИСТАЛЛОХИМИЯ**

Редактор *Г. Романович*

Художник *С. Бычков*

Художественный редактор *В. Варлашин*

Технический редактор *Е. Потапенкова*

Корректор *А. Шехтер*

Сдано в производство 11/IV 1969 г.

Подписано к печати 26/VIII 1969 г.

Бумага № 3 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub> = 2,66 бум. л.

8,93 печ. л., в т/ч 2 вкл.

Уч.-изд. л. 7,35. Изд. № 5/5097.

Цена 59 к. Зак. 139

Темплан 150 изд-ва „Мир“ 1969 г.

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“

Москва, 1-й Рижский пер., 2

---

Ленинградская типография № 2

имени Евгении Соколовой

Главполиграфпрома

Комитета по печати

при Совете Министров СССР

Измайловский проспект, 29.

59 коп.

5322



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 2

Рядом с символом химического элемента стоит порядковый номер. В нижней части каждой клетки таблицы приводится электронная конфигурация основного состояния атома<sup>1)</sup>. В рамке заключены переходные элементы. Для некоторых переходных элементов электронная конфигурация твердо не установлена.

Li 3 He (2s) <sup>1</sup>	Be 4 He (2s) <sup>2</sup>											H 1 (1s) <sup>1</sup>	He 2 (1s) <sup>2</sup>				
Na 11 Ne (3s) <sup>1</sup>	Mg 12 Ne (3s) <sup>2</sup>											B 5 He (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>1</sup>	C 6 He (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>2</sup>	N 7 He (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>3</sup>	O 8 He (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>4</sup>	F 9 He (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>5</sup>	Ne 10 He (2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>
K 19 Ar (4s) <sup>1</sup>	Ca 20 Ar (4s) <sup>2</sup>	Sc 21 Ar (3d) <sup>1</sup> (4s) <sup>2</sup>	Ti 22 Ar (3d) <sup>2</sup> (4s) <sup>2</sup>	V 23 Ar (3d) <sup>3</sup> (4s) <sup>2</sup>	Cr 24 Ar (3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>1</sup>	Mn 25 Ar (3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>2</sup>	Fe 26 Ar (3d) <sup>6</sup> (4s) <sup>2</sup>	Co 27 Ar (3d) <sup>7</sup> (4s) <sup>2</sup>	Ni 28 Ar (3d) <sup>8</sup> (4s) <sup>2</sup>	Cu 29 Cu (4s) <sup>1</sup>	Zn 30 Cu (4s) <sup>2</sup>	Ga 31 Cu (4s) <sup>2</sup> (4p) <sup>1</sup>	Ge 32 Cu (4s) <sup>2</sup> (4p) <sup>2</sup>	As 33 Cu (4s) <sup>2</sup> (4p) <sup>3</sup>	Se 34 Cu (4s) <sup>2</sup> (4p) <sup>4</sup>	Br 35 Cu (4s) <sup>2</sup> (4p) <sup>5</sup>	Kr 36 Cu (4s) <sup>2</sup> (4p) <sup>6</sup>
Rb 37 Kr (5s) <sup>1</sup>	Sr 38 Kr (5s) <sup>2</sup>	Y 39 Kr (4d) <sup>1</sup> (5s) <sup>2</sup>	Zr 40 Kr (4d) <sup>2</sup> (5s) <sup>2</sup>	Nd 41 Kr (4d) <sup>4</sup> (5s) <sup>1</sup>	Mo 42 Kr (4d) <sup>5</sup> (5s) <sup>1</sup>	Tc 43 Kr (4d) <sup>6</sup> (5s) <sup>1</sup>	Ru 44 Kr (4d) <sup>7</sup> (5s) <sup>1</sup>	Rh 45 Kr (4d) <sup>8</sup> (5s) <sup>1</sup>	Pd 46 Kr (4d) <sup>10</sup>	Ag 47 Ag (5s) <sup>1</sup>	Cd 48 Ag (5s) <sup>2</sup>	In 49 Ag (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>1</sup>	Sn 50 Ag (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>2</sup>	Sb 51 Ag (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>3</sup>	Te 52 Ag (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>4</sup>	I 53 Ag (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>5</sup>	Xe 54 Ag (5s) <sup>2</sup> (5p) <sup>6</sup>
Cs 55 Xe (6s) <sup>1</sup>	Ba 56 Xe (6s) <sup>2</sup>	57—71 лантаниды	Hf 72 Hf (5d) <sup>2</sup> (6s) <sup>2</sup>	Ta 73 Hf (5d) <sup>3</sup> (6s) <sup>2</sup>	W 74 Hf (5d) <sup>4</sup> (6s) <sup>2</sup>	Re 75 Hf (5d) <sup>5</sup> (6s) <sup>2</sup>	Os 76 Hf (5d) <sup>6</sup> (6s) <sup>2</sup>	Ir 77 Hf (5d) <sup>9</sup>	Pt 78 Hf (5d) <sup>9</sup> (6s) <sup>1</sup>	Au 79 Au (6s) <sup>1</sup>	Hg 80 Au (6s) <sup>2</sup>	Tl 81 Au (6s) <sup>2</sup> (6p) <sup>1</sup>	Pb 82 Au (6s) <sup>2</sup> (6p) <sup>2</sup>	Bi 83 Au (6s) <sup>2</sup> (6p) <sup>3</sup>	Po 84 Au (6s) <sup>2</sup> (6p) <sup>4</sup>	At 85 Au (6s) <sup>2</sup> (6p) <sup>5</sup>	Rn 86 Au (6s) <sup>2</sup> (6p) <sup>6</sup>
Fr 87 Rn (7s) <sup>1</sup>	Ra 88 Rn (7s) <sup>2</sup>	89... актиниды															

La 57 Xe (5d) <sup>1</sup> (6s) <sup>2</sup>	Ce 58 Xe (4f) <sup>2</sup> (6s) <sup>2</sup>	Pr 59 Xe (4f) <sup>3</sup> (6s) <sup>2</sup>	Nd 60 Xe (4f) <sup>4</sup> (6s) <sup>2</sup>	Pm 61 Xe (4f) <sup>5</sup> (6s) <sup>2</sup>	Sm 62 Xe (4f) <sup>6</sup> (6s) <sup>2</sup>	Eu 63 Xe (4f) <sup>7</sup> (6s) <sup>2</sup>	Gd 64 Xe (4f) <sup>7</sup> (5d) <sup>1</sup> (6s) <sup>2</sup>	Td 65 Xe (4f) <sup>9</sup> (6s) <sup>2</sup>	Dy 66 Xe (4f) <sup>10</sup> (6s) <sup>2</sup>	Ho 67 Xe (4f) <sup>11</sup> (6s) <sup>2</sup>	Er 68 Xe (4f) <sup>12</sup> (6s) <sup>2</sup>	Tm 69 Xe (4f) <sup>13</sup> (6s) <sup>2</sup>	Yb 70 Xe (4f) <sup>14</sup> (6s) <sup>2</sup>	Lu 71 Xe (4f) <sup>14</sup> (5d) <sup>1</sup> (6s) <sup>2</sup>
Ac 89 Rn (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>	Th 90 Rn (5f) <sup>1</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>	Pa 91 Rn (5f) <sup>2</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>	U 92 Rn (5f) <sup>3</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>	Np 93 Rn (5f) <sup>4</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>	Pu 94 Rn (5f) <sup>5</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>	Am 95 Rn (5f) <sup>7</sup> (7s) <sup>2</sup>								

<sup>1)</sup> Сокращения:

He (1s)<sup>2</sup>  
 Ne (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup>  
 Ar (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup>  
 Cu (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup> (3d)<sup>10</sup>  
 Kr (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup> (3d)<sup>10</sup> (4s)<sup>2</sup> (4p)<sup>6</sup>  
 Ag (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup> (3d)<sup>10</sup> (4s)<sup>2</sup> (4p)<sup>6</sup> (4d)<sup>10</sup>  
 Xe (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup> (3d)<sup>10</sup> (4s)<sup>2</sup> (4p)<sup>6</sup> (4d)<sup>10</sup> (5s)<sup>2</sup> (5p)<sup>6</sup>  
 Hf (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup> (3d)<sup>10</sup> (4s)<sup>2</sup> (4p)<sup>6</sup> (4d)<sup>10</sup> (4f)<sup>14</sup> (5s)<sup>2</sup> (5p)<sup>6</sup>  
 Au (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup> (3d)<sup>10</sup> (4s)<sup>2</sup> (4p)<sup>6</sup> (4d)<sup>10</sup> (4f)<sup>14</sup> (5s)<sup>2</sup> (5p)<sup>6</sup> (5d)<sup>10</sup>  
 Rn (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p)<sup>6</sup> (3s)<sup>2</sup> (3p)<sup>6</sup> (3d)<sup>10</sup> (4s)<sup>2</sup> (4p)<sup>6</sup> (4d)<sup>10</sup> (4f)<sup>14</sup> (5s)<sup>2</sup> (5p)<sup>6</sup> (5d)<sup>10</sup> (6s)<sup>2</sup> (6p)<sup>6</sup>