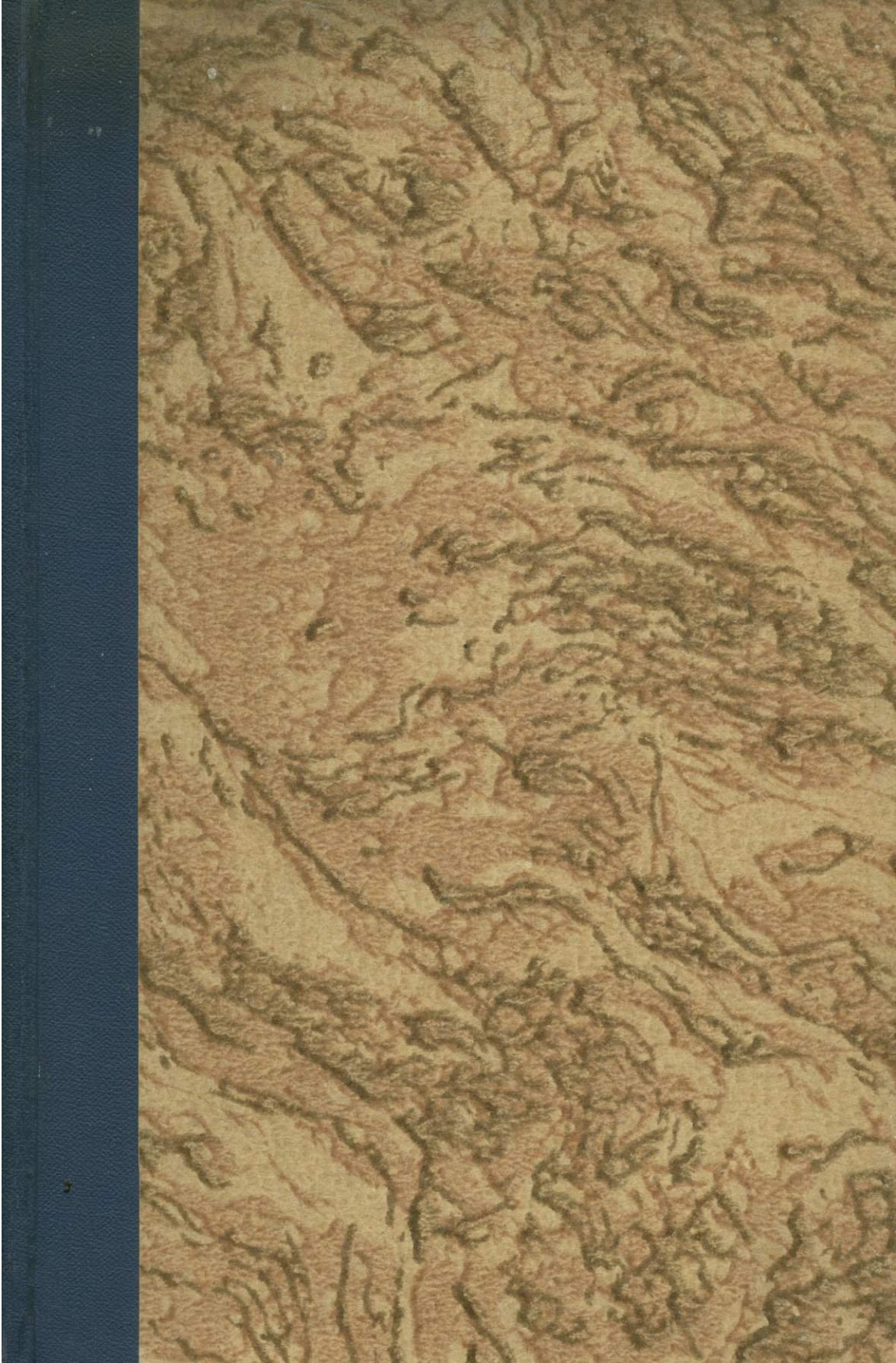


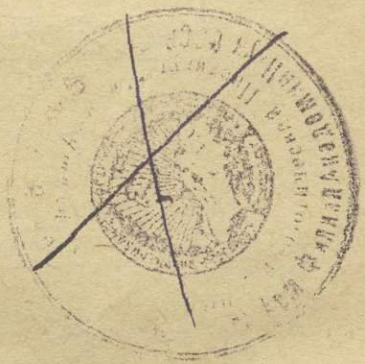
О. ГАССЕЛЬ

548.3
Г22

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Перевод и дополнения К. В. Белова
под редакцией и с приложением статьи
проф. А. В. Шубникова

669 101









ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ-ЛЕНИНГРАД-1936

ХЛ 11-5-4(2)

Книга Гасселя дает обзор тех исключительных проникновений в мельчайшую структуру главным образом неорганического вещества, которые наука сделала со времени замечательных открытий Лауэ и Брэггов.

Значительная часть материала в книге на русском языке появляется впервые. При переводе приняты во внимание и введены в текст также все новые работы из данной области по март 1935 г.

Книга предназначена для химиков-теоретиков, физиков, минералогов и кристаллографов.

Kristallchemie

von

Dr. O. Hassel

Dozent für physikalische Chemie
der Universität Oslo

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig
1934

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие редактора и переводчика	5
Предисловие автора	7
Введение	9
1. Эффективные атомные и ионные радиусы в кристаллах	10
2. Вывод значений ионных и атомных радиусов Гольдшмидтом (1926)	13
3. Роль поляризации в построении кристаллических решеток	21
4. Изоморфия и морфотропия и зависимость их от величины и деформируемости ионов	25
5. Энергетическое истолкование переходов между различными типами кристаллических решеток как результата геометрических соотношений в картине распределения ионов	33
6. Позднейшие выводы значений ионных радиусов:	
а) Теоретическое вычисление радиусов Паулингом (1927)	36
б) Эмпирические радиусы ионов со строением благородных газов [Захариасен (1931)]	41
7. Краткий обзор кристаллохимии простейших соединений (AX, AX_2)	51
8. Законы построения ионных кристаллов Паулинга	63
9. Кристаллохимия силикатов	70
Прибавление. Строение стекловидных окислов в свете представлений о кристаллистических ионных соединениях	110
10. Симметрия радикальных ионов и других атомных группировок, участвующих в построении кристаллической решетки	116
11. Значение для кристаллохимии вернеровских комплексных соединений	125
12. Атомы в металлических системах, их расположение и взаимные расстояния	133
13. Кристаллохимия интерметаллических и металлоподобных фаз	138
14. Кристаллохимия молекулярных соединений	156
15. Геометрический метод определения молекулярного веса веществ в твердом состоянии (А. Рейс и К. Вейсенберг)	175
16. Вращение молекул и радикальных ионов в кристаллических решетках	184
Закон симметрии и кристаллохимия (статья проф. *А. В. Шубникова*)	190
Предметный указатель	198

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА И ПЕРЕВОДЧИКА

Кристаллохимия — наука, в которой сейчас в равной степени заинтересованы химик-теоретик, кристаллофизик и минералог.

Книга Гасселя не является введением в науку, ни тем менее учебником кристаллохимии. Это обзор развития науки и главным образом состояния ее на сегодняшний день, обзор, сделанный исключительно добросовестно и интересно одним из энергичных работников в этой области. Можно было бы назвать эту книгу хорошим толковым путеводителем по современным кристаллохимическим работам, разбросанным в десятке журналов на разных языках.

Из сказанного ясно, что книга Гасселя требует некоторой подготовленности и при больших ее достоинствах не может заменить более систематического изложения кристаллохимической науки и, прежде всего, только что появившейся книги Брэгга—сына „Кристаллическое состояние" (W. L. Bragg, The Crystalline State, Lond. 1933), которая, нужно думать, в ближайшее время появится и на русском языке. Многое необходимое читатель сможет найти в ранее появившихся на русском языке работах: В. Г. и В. Л. Брэгги „Рентгеновские лучи и строение кристаллов" (М.-Л. 1929) и В. Г. Брэгг „Введение в анализ кристаллов" (М.-Л. 1930), далее в посвященных кристаллохимии главах „Геохимии" А. Е. Ферсмана, в „Основных идеях геохимии", т. I (работы Гольдшмидта) и, наконец, в сборнике „Металлофизика" из серии „Успехи физики".

Классическая электростатическая теория химической валентности и координации (Коссель-Борн) с исключительной подробностью и ясностью изложена в книге Ван-Аркеля „Химическая связь".

Сравнение общих глав этой замечательной книги и настоящей должно показать, как широко и далеко шагнула кристаллохимическая мысль за 5 последних лет.

Полезный навык в обращении с атомными и ионными радиусами читатель приобретет из недавно вышедшей книжки Ю. В. Ходакова „Элементы электростатической химии."

Обзорный, но вместе с тем справочный характер книги Гасселя не позволил в русском переводе отказаться от приведения литературных ссылок, которыми изобилует оригинал.

Переводчиком в большинстве случаев цитируемые в книге Гасселя работы просмотрены в подлинниках, и встретившиеся ошибки исправлены. Точно также принята во внимание новейшая журнальная литература предмета вплоть по март 1935 г. Соответствен-

ные дополнения даны в примечаниях, а иногда в самом тексте и заключены в квадратные скобки. В целях уяснения текста добавлены фигуры №№ 1—7, 18—19, 24, 35, 38—49, 52, 55—57.

Книга Гасселя, книга сегодняшнего университетского дня, написана на том полуусловном языке, который характерен для немецких университетов и который переводчик не считал нужным изменять, и таким образом в книге сокращенные химические обозначения используются не только в формулах, но и повсюду в тексте, не делается различия между простым телом и элементом и т. д.

Проф. А. В. Шубников
и Н. В. Белов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Поставленная химическою кристаллографией девятнадцатого века задача установить закономерности, связывающие кристаллическую форму с химическим составом, привлекла в соответствующую пограничную между кристаллографией и химией область интересы стольких выдающихся химиков и кристаллографов той эпохи, что уже к началу нового столетия был собран обширный материал по кристаллическим формам разнообразнейших химических соединений. Если все же не было получено настолько глубоких результатов, чтобы уже тогда можно было говорить о кристаллохимии, то это являлось просто следствием того, что в то время не имелось еще экспериментального метода, позволявшего разобраться в детальном внутреннем строении кристаллов. Лишь открытие Лауэ интерференции рентгеновых лучей и прославленные первые определения структуры кристаллов В. Г. и В. Л. Брэггами привели, наконец, к возможности проникновения во внутреннюю архитектуру кристалла.

Помимо обширнейшего экспериментального материала по более или менее подробному исследованию различных кристаллических структур, который сам по себе позволяет сделать непосредственно достаточно важные выводы, в первые же два десятилетия рентгенокристаллографической науки благодаря трудам В. М. Гольдшмидта и брэгговской школы, а также работам Л. Паулинга и Стокгольмского металлографического института (можно было бы упомянуть еще много других исследователей) смогли быть установлены также основные принципы наиболее общего характера. Уже на основании этих теоретических обобщений удалось достаточно глубоко расшифровать также строение и некоторых таких классов веществ, о которых еще десять лет тому назад наши представления были совершенно недостаточны, либо мы оказывались на ложном следу благодаря трактовке их в неподходящих понятиях, заимствованных из химии простых молекулярных соединений. В результате сейчас мы можем с полным правом говорить о кристаллохимической науке, науке, которая в первой своей фазе подобно химии носила сугубо эмпирический характер, но которая сейчас с каждым днем приобретает все более солидный физический фундамент.

В тех сжатых рамках, которые предоставлены для настоящего обзора,* по необходимости приходится отказаться от подробного

* [Книга Гасселя составляет XXXIII выпуск серии Wissenschaftliche Forschungsberichte].

изложения многих работ, которые несомненно должны оказать весьма большое влияние на дальнейшее развитие этой науки. Мы только укажем на обширные работы П. Ниггли и его сотрудников по „стереохимии кристаллических соединений" и также на весьма значительные результаты Борна и Майера, подробно изучавших вопросы устойчивости некоторых простых ионных решеток в зависимости от вандерваальсовских потенциалов. Предоставленный объем еще менее позволил остановиться на подробном описании тех многочисленных простых и сложных кристаллических структур, которые упоминаются в тексте. За всеми такими подробностями читателя приходится отослать к Strukturbericht (1913—1926) Эвальда и Германа и его продолжениям в Zeitschrift für Kristallographie (с 1927).

Автор все же надеется, что в пределах предоставленного объема он коснулся всего более важного из опубликованного по кристаллохимии вплоть до момента окончания рукописи.

О. Гассель

Осло. Октябрь 1933 г.

Введение

Задачей кристаллохимии является установление тех закономерных связей, которые имеются между строением кристалла и химическим составом кристаллических веществ. Первым важным поводом к систематическому изучению зависимости формы кристалла от химического состава послужило открытие Митчерлиха (1818—19), что первичные калиевые и аммониевые соли фосфорной и мышьяковой кислот показывают весьма резко выражающееся совпадение в форме кристаллов. Вскоре вслед за этим открытием изоморфии Митчерлих показал, что химический элемент — сера — в зависимости от внешних условий может кристаллизоваться в нескольких совершенно различных формах. Тем самым окончательно оказывалось опровергнутым утверждение Гаюи, что все кристаллические формы какого-либо определенного химического вещества могут быть в конечном счете всегда сведены к одной общей основной форме. Открытие Митчерлиха послужило поводом к многочисленным важным работам прошлого столетия по установлению кристаллических форм как простых, так и сложных веществ, при чем параллельно был собран обширный материал также и по вопросу о смешанных кристаллах. Помимо дальнейших работ Митчерлиха особого упоминания заслуживают прежде всего работы Раммельсберга и Мариньяка, а также работы обоих великих химиков Велера и Бунзена.

Установление изоморфных отношений дало значительные результаты прежде всего в области неорганической химии; постепенно, однако, стало выясняться, что во многих случаях точное ограничение понятия об изоморфии встречается с затруднениями. Так достаточно рано уже создалось впечатление, что часто для совпадения кристаллических форм решающей оказывается не „химическая схожесть" двух атомов или двух атомных групп, но совпадение соответственных атомных или молекулярных объемов. В результате известный физикохимик первой половины XIX столетия Копп пришел к выводу, что понятие изоморфии может иметь только относительное значение.

Важным этапом послужило открытие Пастера (1848), что соли рацемической виноградной кислоты при кристаллизации могут выделяться в виде энантиоморфных (правых и левых) кристаллов. Это явление далее было доказано также для самой виноградной кислоты и для многих других аналогично построенных веществ и впослед-

ствии получило простое объяснение в теории „асимметрического" углеродного атома Вант Гоффа и Лебеля (1874). Попытки Митчерлиха установить для органических веществ простые зависимости между формою кристаллов и химическим составом большого успеха не имели, но Йортдалю (1865) удалось добиться интересных результатов в отношении кристаллических форм внутри гомологических рядов, а именно им было показано, что в некоторых случаях имеет место совпадение углов в определенных зонах этих кристаллов („частичная изоморфия"). Вскоре Грот занялся разработкою различных проблем кристаллографии органических соединений, и за ним многие другие авторы получили большое число результатов в отношении кристаллических форм важнейших химических соединений. При систематизировании собранного экспериментального материала чрезвычайно полезным и ценным оказалось понятие „топических параметров", введенное Мутманом. Действительно, эти топические параметры смогли по крайней мере частично выявить то, что дают для кристаллической структуры современные размеры элементарного параллелепипеда. В результате этих поставленных в большом масштабе работ был собран чрезвычайно обширный опытный материал и одновременно сделаны важные обобщения, позволившие из промежуточной между химией и кристаллографией области создать самостоятельную науку „химическую кристаллографию".

В 1912 г. пришло открытие Лауэ, давшее возможность с помощью рентгеноскопии точно установить положения отдельных атомов внутри кристалла, сначала лишь в простейших случаях; но это сразу дало необходимые эмпирические отправные точки для более глубокого понимания тех закономерностей, которые связывают строение кристалла как с химическим составом, так и с индивидуальными свойствами его компонентов.*

1. Эффективные атомные и ионные радиусы в кристаллах

Лауэвское открытие интерференции рентгеновых лучей и вслед за ним последовавшее определение первых кристаллических структур В. Г. и В. Л. Брэггами подвело под химическую кристаллографию совершенно новое основание. Установленные в последующие годы структуры сначала более простых по составу кристаллов дали не только блестящее подтверждение предсказаниям классической геометрической теории строения, но также вышли из ее пределов, неожиданным образом бросив свет на те силы, которые действуют внутри кристалла. Мы напомним только структуру алмаза, в котором каждый атом углерода окружен четырьмя соседними в виде правильного тетраедра, что составляет поразительное подтверждение представлений органиков о направленности линий

* [Изложенную в весьма привлекательной форме историю кристаллохимии, главным образом последних 2-х десятков лет с 1913 г., читатель найдет в указанной на стр. 5 книге В. Л. Брэгга].

валентности углеродного атома; далее кристаллические структуры простых галогенидов щелочных металлов. В кристаллической решетке каменной соли, например, каждый атом натрия окружен в форме правильного октаэдра 6 атомами хлора, а каждый атом хлора таким же образом окружен 6 атомами натрия, расположение, которое в предположении, что атомы ионизованы, представляется особенно естественным. Как известно, большая часть щелочных галогенидов кристаллизуется в решетке каменной соли, при чем наблюдаются замечательные закономерности в атомных расстояниях для различных решеток, а именно разность постоянных решетки (а следовательно, и разность атомных расстояний) у двух галогенидов с общим катионом приблизительно одинакова для любого катиона с данною парою галогенов, и, наоборот, при неизменной паре катионов соответственная разность также остается постоянной независимо от природы общего аниона (табл. I).

ТАБЛИЦА I

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2,01	0,30	2,31	0,35	2,66	0,16	2,82	0,18	3,00
Δ	0,56		0,50		0,48		0,45		(0,57)
Cl	2,57	0,24	2,81	0,33	3,14	0,13	3,27	(0,30)	(3,57)
Δ	0,18		0,17		0,15		0,16		(0,14)
Br	2,75	0,23	2,98	0,31	3,29	0,14	3,43	(0,28)	(3,71)
Δ	0,25		0,25		0,24		0,23		(0,24)
J	3,00	0,23	3,23	0,30	3,53	0,13	3,66	(0,29)	(3,95)

Приведенные в таблице I данные показывают, что атомам в кристаллах можно приписать в первом приближении постоянные „эффективные радиусы", суммою которых и должны выражаться опытно найденные атомные расстояния. При этом возникает также естественная тенденция рассматривать все кристаллические структуры, как плотнейшие шаровые упаковки, хотя о действительно плотнейшей упаковке во всех случаях не может быть речи уже потому, что, как известно, у полиморфных веществ при данной температуре атомные и молекулярные объемы вообще различны. Все же еще в 1920 г. В. Л. Брэгг сделал первую попытку объяснить существующие атомные расстояния, принимая атомы шарообразными с постоянными эффективными радиусами. Радиусы металлических атомов он при этом вычислял, исходя из атомных расстояний в чистых металлах, а радиус атома серы, например, из расстояния S-S в пирите (FeS_2). Эти атомные радиусы Брэгга в свое время оказались чрезвычайно полезными при установлении новых кристаллических структур, но одновременно во многих других случаях приводили к противоречиям, поскольку при выводе их не было обращено внимания на природу связи атомов в различных их соединениях.

До тех пор, пока сравниваются соединения, в которых действуют силы несомненно одинаковой природы, как, например, в ряду ще-

лочных галогенидов, где силы имеют главным образом электростатическое происхождение и где действительно установлены достаточно ярко выраженные закономерности в атомных расстояниях,— во всех этих случаях вывести значения атомных или ионных радиусов достаточно легко. Из измеряемых атомных расстояний всегда определяются лишь с у м м ы радиусов анион + катион и р а з н о с т и радиусов односортных ионов. Чтобы из измеренных ионных расстояний получить абсолютные значения эффективных радиусов, необходимо независимым путем определить эффективный радиус для одного какого-либо иона. Впервые такая попытка была сделана в 1921 г. Д э в и, который, исходя из сходства электронного расположения как в ионе K^+, так и в ионе Cl^-, счел возможным принять эти ионы за равновеликие. Однако, хотя число электронов в обоих ионах одинаково, все же заряд ядра в ионе K^+ на две единицы больше, чем у Cl^-, и это уже заставляет ожидать, что эффективный радиус иона K^+ будет меньшим, чем у иона Cl^-. Действительно, дальнейшие расчеты Д э в и привели к малоправдоподобному выводу, что у иона Na^+ эффективный радиус на 10% больше, чем у иона F^-. Л а н д е* указал на возможность независимого определения эффективного радиуса в ионных кристаллах, а именно в таких кристаллах, в которых с вероятностью можно предположить взаимное соприкасание анионов между собою в то время, как катионы занимают („болтаются") лишь остающиеся в шаровой упаковке пустые промежутки между шарами. В этом случае расстояние между двумя анионами может быть приравнено удвоенному эффективному радиусу аниона. Так, если сравнить атомные расстояния A—X в следующих соединениях, которые все принадлежат к типу каменной соли:

MgO	2,10 Å	MnO	2,24 Å
MgS	2,60 Å	MnS	2,59 Å
MgSe	2,73 Å	MnSe . . .	2,73 Å

то нетрудно видеть, что в то время как MgO и MnO имеют разные размеры решетки, у MgS и MnS и также у MgSe и MnSe размеры решеток совпадают. Это позволяет предположить, что в обоих последних случаях имеет место соприкасание анионов, и структуры эти можно рассматривать как плотнейшие упаковки анионов с катионами лишь в пустых промежутках между шарами анионов. Отсюда вычисляется без труда, например, для двувалентного отрицательного иона серы эффективный радиус

$$2{,}60 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 10^{-8}\ см$$

и аналогично для двувалентного отрицательного иона селена

$$2{,}73 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}\ Å.$$

* A. Landé. Z. Physik 1, 191; 2, 87 (1920).

В таблице II дана сводка радиусов некоторых анионов, вычисленных по этому методу. Однако, этот исторически первый метод Ланде стал широко применяться для вычисления эффективных

ТАБЛИЦА II

Эффективные радиусы анионов, вычисленные по методу анионного соприкасания Ланде (в единицах Ангстрема)

Кристалл	Анион	Радиус	Кристалл	Анион	Радиус
MgF_2—MnF_2	F^-	1,25—1,33	TiO_2	O^{2-}	1,32
CdF_2	—	1,35	SiO_2	—	1,27
LiCl	Cl^-	1,81	Al_2O_3	—	1,35
$SrCl_2$	—	1,74	MgS	S^{2-}	1,83
LiBr	Br^-	1,94	MnS	—	1,83
TlBr	—	1,99	MgSe	Se^{2-}	1,93
LiJ	J^-	2,14	MnSe	—	1,93
AgJ	—	2,16	MgTe	Te^{2-}	2,26
TlJ	—	2,10	CaTe	—	2,24
			PbTe	—	2,28

радиусов атомов только впоследствии, при чем, как легко усмотреть из сравнения табл. II и далее табл. IV, результаты по Ланде находятся в очень хорошем совпадении с теми значениями радиусов, которые были вычислены, исходя из определенных Вазашерна эффективных радиусов одновалентного отрицательного иона фтора и двувалентного отрицательного иона кислорода (Гольдшмидт, 1926).

2. Вывод значений ионных и атомных радиусов Гольдшмидтом (1926)

Вазашерна* на основании своих рефрактометрических исследований вывел для F^- ионный радиус 1,33 Å, и для иона кислорода O^{2-}—1,32 Å, и именно эти значения были приняты Гольдшмидтом** в его систематических исследованиях по кристаллохимии простейших соединений за исходные при выводе ряда эмпирических ионных радиусов.

Гольдшмидт исходил из предположения, что в структурах, например, типа хлористого натрия, шаровые ионы действительно соприкасаются друг с другом, так что атомное расстояние просто равно сумме эффективных радиусов соответственных атомов. Работы

* Jarl A. Wasastjerna. Soc. Sci. fenn., Comment. physic.-math. 1, 38 (1923).

** V. M. Goldschmidt. „Геохимические законы распределения элементов" в трудах Академии Наук в Осло. См. в особенности 7 (Осло 1926) и 8 (Осло 1927). [Подробное изложение этих работ со всем числовым материалом в обзорной статье И. Б. Боровского—„Основные идеи геохимии", т. I, стр. 75—200].

Гольдшмидта по установлению эффективных атомных и ионных радиусов представляются столь ценными не только потому, что они дают огромное количество нового эмпирического материала, но также и по той особенной тщательности, с которою в них разбирается каждый раз характер связи в различных кристаллических структурах, в противоположность более ранним работам, в которых *при выводе атомных радиусов из соответствующих расстояний* безоговорочно сравнивались часто кристаллы, о которых заранее можно было сказать, что силы, связывающие их атомы между собою, совершенно различны. Гольдшмидт резко подчеркнул, что радиус какого-либо кристаллического компонента определяется не только атомным (порядковым) номером, но также специфическим состоянием этого атома. Таким образом один и тот же атом, в зависимости от степени ионизации, может оказаться обладающим совершенно различными радиусами, а именно имеет место следующее правило:

Атомный или ионный радиус возрастает с увеличением отрицательного заряда и уменьшается с увеличением положительного заряда атома.

При этом, однако, должно иметь в виду, что возрастание эффективного радиуса за счет увеличившегося отрицательного заряда находит свое выражение в увеличении атомного расстояния не целиком, поскольку вместе с увеличением заряда происходит параллельно и возрастание кулоновских сил взаимодействия между противоположно заряженными компонентами решетки, что ведет к уменьшению атомных расстояний и таким образом обусловливает частичную компенсацию основного эффекта. Наоборот, сокращение *кажущегося атомного радиуса, происходящее в результате увеличения* положительного заряда за счет возросших кулоновских сил между ионами, проявляется еще более резко.

Только говоря о каком-либо компоненте кристалла с одним и тем же порядковым числом и в одном и том же состоянии, можно считать его „атомный радиус" в первом приближении постоянным, тогда как у атомов определенного порядкового числа, но в различных состояниях, атомные радиусы могут быть совершенно различными. Это „состояние" атома определяется в первую очередь его степенью ионизации.

В согласии с этими представлениями Гольдшмидта оказывается возможным разбить кристаллические структуры на различные группы в зависимости от вычисляющихся из этих структур значений *радиусов таким образом, что внутри групп* эффективные радиусы уже, действительно, могут рассматриваться, как достаточно постоянные. Так, например, одну подобную группу составляют ионные решетки типа хлористого натрия; решетки типа хлористого цезия объединяются в другую группу; третья такая группа охватывает решетки, построенные по типу флуорита. Атомные расстояния во всех этих трех типах решеток, которые можно объединить в одну группу высшего порядка (Hauptgruppe), все еще между собою соизмеримы, *что позволяет говорить о значительном* сходстве атомных состояний в этих решетках. Второю группою высшего порядка

(Hauptgruppe) из соизмеримых между собою типов решеток представляется, по Гольдшмидту, совокупность решеток типа цинковой обманки, типа вюрцита и также типа куприта. К этой же второй большой группе Гольдшмидт полагает возможным причислить также и те решетки, в которых кристаллизуются элементы. Внутри этих групп высшего порядка атомные расстояния таким образом между собою соизмеримы; наоборот, атомные расстояния в решетке, например, цинковой обманки несоизмеримы с атомными расстояниями в типично ионных решетках (например, типа CsCl). Из этого Гольдшмидт считал возможным сделать вывод, что в решетках типа цинковой обманки и соизмеримых с нею типов компоненты этих решеток нельзя считать ионизированными в обычном смысле слова.

Помимо состояния ионизации атомов на расстояние между ними в кристалле может оказать влияние еще целый ряд других факторов. Если сначала ограничиться лишь высокосимметрическими расположениями атомов, при которых можно отвлечься от односторонних проявлений поляризации, то в качестве таких факторов нужно прежде всего считаться с „координационными числами" и, конечно, также с зарядами данных ионов. Так Гольдшмидт показал, например, что в случае решеток, вообще соизмеримых между собою [как например, типа CsCl (коорд. число 8) и типа NaCl (коорд. число 6)], все же имеет место систематическое на несколько процентов уменьшение атомных расстояний при переходе от одной соизмеримой решетки к другой. Можно, конечно, считать само собою разумеющимся, что необходимым условием сравнимости атомных и ионных радиусов является определение их, по возможности при тождественных внешних условиях (давление, температура), а также, что все те ионные и атомные радиусы, о которых идет здесь речь, не являются истинными радиусами ионов и атомов, но представляют собою лишь „кажущиеся радиусы", выводящиеся из допущения о соприкасающихся жестких сферах.*

С характерным влиянием координационного числа на расстояния между атомами приходится встречаться уже при выводе кажущихся ионных радиусов для одновалентных ионов. Аммониевые галогениды, как известно, диморфны и кристаллизуются как по типу NaCl, так и по типу CsCl, так что на них можно непосредственно наблюдать различие между расстояниями атомов в шестерной и восьмерной координации. Выведенное из этого ряда значение коэффициента для перехода от восьмерной к шестерной координации Гольдшмидт использовал для вычисления ионного радиуса атомных расстояний из решетки прочих галогенидов, кристаллизующихся по типу CsCl, а именно (для приведения к типу NaCl) он уменьшает экспериментально полученные расстояния на 3%.

Факт возрастания атомных расстояний в кристалле, с увеличением координационного числа наблюдается также в других случаях,

---

* Попытка вывести действительные величины ионов была сделана Гриммом в ряде работ, опубликованных в Z. physik. Chemie.

и этот эффект имеет совершенно общий характер, к чему придется еще неоднократно возвращаться.

Распространение подобных расчетов на галогениды одновалентного таллия и серебра приводит к заключению, что атомные расстояния в галогенидах одновалентного таллия значительно уменьшены по сравнению с теми величинами, которые получаются из ионных радиусов соответствующих галогенов и из атомных расстояний других (легкорастворимых) соединений одновалентного таллия. У галогенидов серебра наблюдается подобный же эффект, а именно для труднорастворимых галогенидов найдены также уменьшенные значения атомных расстояний по сравнению с теми, которых можно ожидать из атомного расстояния легко растворимого фтористого серебра. Это сокращение, которое, очевидно, стоит в связи с трудною растворимостью соответствующих солей, приходится рассматривать как следствие большой поляризующей способности ионов Ag^+ и Tl^+, т. е. такого свойства, которое особенно значительно сказывается на больших и легко поляризующихся галогенных ионах. Как известно, иодистое серебро кристаллизуется в решетках типа цинковой обманки и вюрцита, и тою же решеткою типа цинковой обманки обладают галогениды закисной меди, катионы которой также являются энергичными поляризаторами. Гольдшмидт, принимая, что эти решетки построены из атомов и поэтому соизмеримы с решетками свободных металлов, попытался таким образом с помощью известных атомных радиусов металлов получить также и радиусы нейтральных атомов галогенов.

Совершенно таким же способом, каким из атомных расстояний в щелочных галогенидах с помощью вазашерновского значения 1,33 для эффективного радиуса иона фтора произведен расчет ионных радиусов для одновалентных ионов, — Гольдшмидт определил, исходя из окислов двувалентных щелочноземельных металлов (которые также кристаллизуются по типу NaCl) и кладя в основу вазашерновское значение 1,32 для радиуса иона O^{2-}, также ионные радиусы многих двувалентных ионов.

Найденные таким образом значения ионных радиусов щелочноземельных металлов могут быть проверены с помощью их фторидов, которые все (за исключением MgF_2) обладают структурою флуорита. При этом выяснилось, что хотя и можно утверждать, что решетки типа NaCl, флуорита и рутила соизмеримы, но все же атомные расстояния в двух последних типах решетки несколько меньше тех, которые вычисляются, если исходить из радиусов, полученных из решеток типа NaCl. Очень интересным также представляется поведение соединений двувалентных элементов из побочных рядов (строк) периодической системы (а также кристаллохимически родственного им бериллия) с кислородом, серою, селеном и теллуром. Эти соединения кристаллизуются большею частью в структурах типа цинковой обманки—вюрцита, что, повидимому, так же, как и соответственно малые значения атомных расстояний нужно рассматривать как следствие сильного поляризующего действия названных катионов. Гольдшмидт показал, что удается

притти к весьма хорошему согласию с опытными данными, если этот тип решеток считать соизмеримым как с решетками типа куприта, так и с решетками чистых металлов, и если затем, исходя из решеток Ag_2O и Cu_2O (оба типа куприта), принять для радиуса неионизированного кислорода 0,60 Å. Замечательно, что при этом атомные радиусы кадмия и ртути выходят почти тождественными, чего на самом деле и должно ждать, как следствие так называемого лантанидного сжатия, о чем подробнее будет сказано в дальнейшем.

Фтористые соли двувалентных положительных ионов переходных элементов от Mn до Ni так же, как MgF_2, кристаллизуются в решетках типа рутила, тогда как их окислы обладают структурою типа NaCl; сравнение этих двух рядов показывает, что ионные радиусы в решетках типа рутила на несколько процентов меньше, чем в решетках типа NaCl. Но так как в случае Mg ионный радиус Mg^{2+} уже известен из решетки окиси магния, то тем самым даются непосредственно ионные радиусы переходных металлов Mn^{2+} и прочих; а так как атомные радиусы этих металлов также известны, то получается возможность выяснить, обладает ли кристаллизующийся в решетке типа NaCl сернистый марганец MnS атомною или ионною решеткою.* Результат, полученный подстановкою соответствующих значений радиусов, показал, что действительно в MnS мы имеем дело с ионной решеткою.

* * *

В рамках настоящего обзора не представляется возможным, не заходя слишком далеко, останавливаться на подробностях вывода Гольдшмидтом в его работе 1926 года значений атомных и ионных радиусов, но все же должно ближе остановиться на некоторых принципиальных деталях. Для вывода значений атомных радиусов берутся преимущественно решетки чистых кристаллических элементов; в нужных случаях результаты можно проверять также на соединениях, кристаллизующихся по типу цинковой обманки или других соизмеримых структур. Если же дело касается ионных радиусов, то обычно имеется достаточный выбор соединений, которые можно с большой уверенностью считать построенными из ионов, и из анализа их получить значения радиуса соответствующего элемента в ионизированном состоянии. Для установления радиусов трехвалентных катионов преимущественно пользуются полуторными окислами As_2O_3, которые, повидимому, по большей части кристаллизуются в ионных решетках; исключение составляют решетки As_4O_6 и Sb_4O_6, которые построены из высокосимметрических одиночных

* [Соединение MnS по своей кристаллохимической структуре резко и неожиданно выделяется из ряда BeS, ZnS, CdS, FeS, NiS, которые все кристаллизуются либо по типу цинковой обманки — вюрцита, либо мышьяковистого никкеля. Как известно, это выделяющееся положение Mn (также и в других соединениях) в ряду Sc ... Cu нашло в последнее время объяснение в исключительном положении Mn в середине большого периода периодической системы, о чем см. у Клемма в ряде работ в Z. anorg. Chemie (Н. Б.)].

101 559

молекул приведенного состава. * При катионах с еще большим зарядом число соединений, в отношении которых можно быть уверенным, что они построены из ионов, значительно уменьшается. Все же, однако, в случае, например, SiO_2, а также во всех силикатах представляется весьма удобным, хотя бы и формально вести расчет с положительным ионом Si^{4+}. ** Часть четырехвалентных элементов образует двуокиси типа рутила, из которых и вычисляются радиусы соответствующих четырехвалентных ионов. При пяти- и еще более высоковалентных элементах оказалось, однако, во многих случаях, что невозможен даже формальный вывод соответствующего ионного радиуса, поскольку, например, в группе NO_3^- расстояние N—O меньше, чем радиус одного иона O^{2-}.

Сравнение радиусов, полученных из различных типов кристаллических структур и собранных в сводке Гольдшмидта, показывает, что возможны три различных случая:

1. Атомные расстояния остаются одинаковыми в различных типах структур (пример: цинковая обманка — вюрцит), разность менее 1%.

2. Атомные расстояния лишь приблизительно равны; при более точном же измерении в них наблюдаются систематические отклонения (решетки типа NaCl и CsCl с разницею в расстояниях около 3%).

3. Разница в атомных расстояниях того же порядка величины, как и сами радиусы и очевидно, что в сравниваемых решетках мы имеем дело с совершенно различными состояниями атомов (пример: решетка типа цинковой обманки, решетка типа NaCl и т. д.).

Оба первых случая Гольдшмидт объединяет и говорит о соизмеримости подобных типов решеток, тогда как в случае 3 сравниваемые решетки несоизмеримы. Этим путем Гольдшмидт приходит к разделению на две взаимно несоизмеримые группы решеток. Первая группа охватывает решетки типа цинковой обманки—вюрцита, тип куприта и тип алмаза. К этой же группе он причисляет также свойственные многим элементам кубические и гексагональные решетки с плотнейшею упаковкою, а также объемноцентрированные кубические решетки. Во второй класс попадают решетки типа NaCl, CsCl, а также CaF_2, т. е. типические ионные решетки.

Однако, еще в одной из ранних своих работ Гольдшмидт подчеркнул, что некоторые решетки, которые геометрически тождественны с решетками типа NaCl и CaF_2, т. е. с типичными ионными структурами, тем не менее составлены не из ионов, но из атомов (решетки многих нитридов и карбидов; то же самое относится также к некоторым решеткам, геометрически аналогичным решетке CsCl). Таким образом, чисто геометрическое расшифрование решетки позволяет переходить к вопросу о состоянии образующих ее атомов лишь с некоторой осторожностью.

---

* Ср. стр. 165.

** Гольдшмидт дает подобным образом для Si^{4+} радиус около 0,39, для Ge^{4+} радиус около 0,44 Å.

Что касается, наконец, атомных расстояний в различных соизмеримых между собою типах решеток, то Гольдшмидт принимает, что атомные расстояния в решетках типа CsCl систематически на 3% больше, чем те же расстояния в решетках типа NaCl; в решетках же типа рутила соответственные расстояния приблизительно на 5% меньше. Атомные расстояния в решетках типа CaF_2 несколько выше, чем в типе рутила, но все же меньше, чем в решетках типа NaCl (приблизительно на 3%).

Очень интересное сопоставление делает Гольдшмидт для атомных расстояний тех бинарных соединений, в которых сумма атомных номеров обоих компонентов постоянна и которые кристаллизуются в соизмеримых типах решеток, например, у соединений CdTe (атомные номера 48 и 52) и AgJ (атомные номера 47 и 53). В обоих этих соединениях компоненты, в случае если они образовывали бы ионы, имели бы в этих ионах попарно одинаковые числа электронов (у Cd^{2+} и Ag^{+} по 46 электронов; у Te^{2-} и J^{-} по 54 электрона). Совершенно такие же отношения имеют место между ZnTe (30 и 52) и CuJ (29 и 53); в этом случае у катионов должно было быть по 28 электронов, у анионов по 54 электрона. Опыт обнаруживает, что в подобных парах, если они кристаллизуются в решетках типа вюрцита — цинковой обманки, атомные расстояния совпадают между собою с весьма значительною точностью и мы имеем почти идентичные постоянные решетки. В таблице III-а дана выборка некоторых таких пар из сводки, составленной Гольдшмидтом.

ТАБЛИЦА III-а

Группа соизмеримых решеток типа цинковой обманки—вюрцита—алмаза

Формула	Атомный номер	Постоянные решетки	Атомное расстояние
SnSn	50 + 50 = 100	6,46 Å	2,79 A
InSb	49 + 51 = 100	6,45 „	2,79 „
CdTe	48 + 52 = 100	6,44 „	2,79 „
AgJ	47 + 53 = 100	6,49 „	2,81 „
ZnS	30 + 16 = 46	5,42 „	2,35 „
CuCl	29 + 17 = 46	5,41 „	2,34 „

Если же сравнивать бинарные соединения, обладающие структурами, соизмеримыми с решетками типа NaCl, то подобного правила уже не имеется, и атомные расстояния с увеличением ионного заряда убывают (таблица III-б). Эти правила во многих случаях позволяют весьма просто разрешить вопрос о роде связи атомов в данной решетке.

ТАБЛИЦА III-6

Сумма атомных номеров	Формулы		Атомные расстояния		Δl в %
28	KF	CaO	2,66	2,38	12
46	RbF	SrO	2,82	2,59	9
64	CsF	BaO	3,01	2,75	9
28	NaCl	MgS	2,81	2,54	11
44	RbCl	SrS	3,27	2,93	11
72	CsCl	BaS	3,57	3,17	13

Изучение данных в 1926 г. Гольдшмидтом эффективных радиусов атомов и ионов, собранных в таблице IV, с приведением *по возможности всех значений к решетке типа* NaCl (*6-ная координация*), показывает прежде всего, что эти эффективные радиусы— как, впрочем, нужно думать, это имеет место и в отношении действительных радиусов—убывают по мере того, как в пределах какого-либо периода мы переходим от ионов с малым положительным зарядом к ионам с большим положительным зарядом, например, в ряду:

$(F^-$ 1,33)

Na^+ 0,98

Mg^{2+} 0,78

Al^{3+} 0,57

Si^{4+} 0,39

Точно так же если выбрать какой-либо определенный элемент, то его эффективный радиус возрастает по мере увеличения отрицательного заряда атома:

S^{6+} 0,34

S 1,04

S^{2-} 1,74

Наоборот, при переходе в пределах одного и того же периода менделеевской системы — к ионам со все более увеличивающимся отрицательным зарядом — эффективный радиус не увеличивается, очевидно, вследствие возрастающего кулоновского притяжения, компенсирующего эффект свободного заряда (стр. 14). Так, например:

F^- 1,33

O^{2-} 1,32

или Cl^- 1,81

S^2 1,74

Среди многих интересных обобщений, установленных Гольдшмидтом уже в 1926 г., мы здесь остановимся на том эффекте, который был назван Гольдшмидтом „лантанидным сжатием". *Этим термином Гольдшмидт обозначает уменьшение кристаллических объемов в аналогично построенных соединениях элементов группы лантанидов* (№ 57—71), которое происходит параллельно возрастанию атомного номера от La до Ср. Гольдшмидтовские значения эффективных радиусов для трехвалентных редкоземельных катионов составляют: (57) $La^{3+} = 1{,}22$ и до (71) $Ср^{3+} = 0{,}99$ Å; для (39) Y^{3+} ионный радиус равен 1,06; очевидно, что внутри ряда лантанидов также можно найти элемент с тем же приблизительным значением атомного радиуса, что и Y^{3+}. Согласно Гольдшмидту такими элементами являются либо Dy = 1,07, либо Ho = 1,05. Нормально идущее (в III группе периодической системы) возрастание эффективного радиуса от Y и до La за счет лантанидного сжатия парализуется настолько, что у Ho происходит возврат снова к радиусу иттрия. Эффект лантанидного сжатия, однако, проявляется не только внутри ряда лантанидов, но простирается также на элементы, следующие за Ср. В частности, именно лантанидным сжатием объясняется обстоятельство, что в то время как при переходе от Cu к Ag мы имеем увеличение кристаллического объема, Ag и Au в соответствующих атомных состояниях обладают почти тождественными эффективными радиусами, и лантанидное сжатие таким образом полностью компенсирует нормально ожидавшееся (внутри побочной I группы менделеевской системы) увеличение объема Au по сравнению с Ag. Поскольку, по Гольдшмидту, кристаллохимическая родственность в значительной части обусловливается близостью ионного (или атомного) объема, естественно приписать эффекту лантанидного сжатия и то исключительно большое химическое сходство, которое имеется между Zr и Hf (совершенно то же имеет место и для пары Nb — Ta).

3. Роль поляризации в построении кристаллических решеток

Раньше чем переходить к рассмотрению дальнейших работ по установлению *размеров ионов, следует вкратце изложить те важные соображения* о роли поляризации при построении кристаллических решеток, которые были высказаны Гольдшмидтом еще в его работе 1926 года. Он исходил при этом из фаянсовских представлений о взаимной поляризации деформирующихся ионов, согласно которым поляризующее действие иона возрастает с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона.* Поляризационный эффект ионов

* Об определении понятия поляризуемость и об относительных значениях соответствующей величины см. работу Борна и Гейзенберга.—Z. Physik 23, 388 (1924). О поляризуемости катионов см. у Шредингера,—Ann. Physik 77, 43 (1925). О связи между напряжением ионизации и поляризующей способностью катионов см. у Гольдшмидта.—Norsk. Geologisk Tidsskrift 12, 247 (1931).

ТАБЛИЦА IV

Атомные и ионные радиусы по Гольдшмидту (1926) *

I	II	III	IV	V	VI	VII	
H^- 1,27							
(H^- 1,54)							
Li 1,56	Be 1,05		C 0,77	N 0,71	O 0,60	F^- 1,33	
Li^+ 0,78	Be^{2+} 0,34				O^{2-} 1,32		
					S^{2-} 1,74		
Na 1,86	Mg 1,62	Al 1,43	Si^{4-} 1,98		S 1,04	Cl^- 1,81	
Na^+ 0,98	Mg^{2+} 0,78	Al^{3+} 0,57	Si 1,13		S^{6+} 0,34	Cl 1,07	
			Si^{4+} 0,39				
					Cr 1,25	Mn 1,29	Fe 1,26 Co 1,26 Ni_2 1,24
K 2,23	Ca 2,21	Sc 1,51	Ti 1,49	V 1,32	Cr^{3+} 0,65	Mn^{2+} 0,91	Fe^{2+} 0,83 Co^{2+} 0,82 Ni^{2+} 0,78
			(Ti^{3+} 0,69)	(V^{3+} 0,65)	(0,64)	(Mn^{3+} 0,70)	
K^+ 1,33	Ca^{2+} 1,06	Sc^{3+} 0,83	Ti^{4+} 0,64	V^{4+} 0,61	Cr^{6+} 0,3—0,4	Mn^{4+} 0,52	Fe^{3+} 0,67
Cu 1,27	Zn 1,33	Ga 1,33	Ge 1,22	As 1,16	Se^2 1,91	Br^- 1,96	
	Zn^{2+} 0,83	Ga^{3+} 0,62	Ge^{4+} 0,44	As^{3+} 0,69	Se 1,13	Br 1,19	
					Se^{6+} 0,3—0,4		
Rb^+ 1,49	Sr^{2+} 1,27	Y^{3+} 1,06	Zr 1,62	Nb 1,43	Mo 1,36		Ru 1,30 Rh 1,34 Pd 1,37
			Zr^{4+} 0,87	Nb^{4+} 0,69	Mo^{4+} 0,68		Ru^{4+} 0,65 Rh^{3+} 0,69
				Nb^{5+} 0,69			(Rh^{3+} 0,68)
Ag 1,44	Cd 1,49	In 1,45	Sn^{4-} 2,15	Sb 1,34	Te^{2-} 2,03	J^- 2,20	
					(Te^{2-} 2,11)		

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
23	3 снизу	$R_{X}п\mp = R_{X} \mp 0{,}75\text{Å}$	$R_{Xп\pm} = R_{X} \mp 0{,}75\text{Å}$

Ag^+ 1,13	Cd^{2+} 1,03	In^{3+} 0,92	Sn 1,40 Sn^{4+} 0,74	Sb^{3+} 0,90	Te 1,33 Te^{4+} 0,89 W 1,37	J 1,36 J^{5+} 0,94	
Cs^+ 1,65	Ba^{2+} 1,43		Hf 1,66	Ta 1,42	W^{4+} 0,68		Os 1,31 Ir 1,35 Pt 1,38 Os^{4+} 0,67 Ir^{4+} 0,66
Au 1,44	Hg 1,49 Hg^{2+} 1,12	Tl 1,99 Tl^+ 1,49 Tl^{3+} 1,05	Pb^{4-} 2,15 Pb 1,74 Pb^{2+} 1,32 Pb^{4+} 0,84	Bi 1,46			
			Th 1,82 Th^{4+} 1,10		U^{4+} 1,05		
La^{3+} 1,22	Ce 1,83 Ce^{3+} 1,18 Ce^{4+} 1,02	Pr^{3+} 1,16 Pr^{4+} 1,00	Nd^{3+} 1,15		Sm^{3+} 1,13	Eu^{3+} 1,13	
Gd^{3+} 1,11	Tb^{3+} 1,09 Tb^{4+} 0,89	Dy^{3+} 1,07	Ho^{3+} 1,05	Er^{3+} 1,04	Tu^{3+} 1,04	Yb^{3+} 1,00	Cp^{3+} 0,99

* Цифры в скобках — позднейшие исправления Гольдшмидта, цифры для H^- взяты из работы Цинтля по щелочным гидридам.

Ср. E. Zintl и A. Harder. Z. physik. Chem. Ser. B. **14**, 265 (1931), где подробно разбирается также замечательное совпадение решеток LiF и LiH.

[Для многих, наиболее часто встречающихся, элементов, как можно усмотреть из таблицы, приблизительно имеет место следующая зависимость между ионным радиусом и атомным:

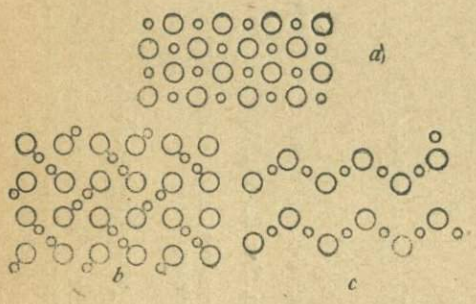
$$R_{X^{n\mp}} = R_X \mp 0{,}75\ \text{Å},$$

при чем знак определяется тем, будет ли ион отрицательным или положительным.

Подробнее об этом см. у Ю. В. Ходакова.—Элементы электростатической химии. (*Н. Б.*).]

друг на друга в кристаллической решетке вообще выражен более резко, поскольку внутри решетки отдельные ионы могут приблизиться друг к другу особенно тесно. При очень симметрическом расположении ионов в кристаллической решетке, как, например, в случае решетки типа цинковой обманки, влияние поляризации сказывается главным образом в уменьшении атомных расстояний (*ср., например, атомные расстояния в* HgTe, PbTe и т. п.). Как известно, наибольшею способностью к деформации должны обладать катионы с восемнадцатиэлектронною оболочкою, и, действительно, при наличии подобных катионов наблюдается особо значительное сжатие решетки; очевидно, параллельно должна также сильно возрасти и энергия решетки, т. е. соответственное соединение во многих случаях трудно растворимо.

Решетки, в которых благодаря одностороннему действию поляризации происходит понижение симметрии, это так называемые „слоистые решетки". * Для них характерно расположение сильно поляризующихся ионов (анионов) двумя параллельными слоями, между которыми помещается промежуточный слой поляризующих ионов (катионов). Подобные тройные слои простираются через весь кристалл и образуют каждый как бы одну бесконечную двухмерную молекулу, внутри которой действуют, повидимому, главным образом те же ионные силы связи. Два таких тройных слоя всегда обращены друг к другу своими наружными анионами, так что, понятно, сцепление кристаллов в направлении, перпендикулярном к плоскостям слоев, несравненно меньше сил, которые действуют внутри тройных слоев, и это сразу же дает объяснение исключительной спайности параллельно базису у подобных слоистых решеток. Поскольку силы, действующие между слоями, имеют тот же характер, что и вандерваальсовские силы между молекулами, можно, очевидно, рассматривать слоистые решетки как промежуточные формы между молекулярными и ионными координационными решетками. Такому взгляду на эти структуры соответствует и обнаруживаемое экспериментально всегда очень малое расстояние в слоистых решетках между катионами и соответствующими анионами.



Фиг. 1. *a* — ионная решетка, *b* — молекулярная, *c* — слоистая.

Уже выше было отмечено, что атомные расстояния внутри многих радикальных ионов, как NO_3^-, SO_4^{2-} и т. д. слишком малы, чтобы их можно было рассматривать как сумму эффективных радиусов жестких ионов; если все же удобно или желательно и эти радикалы

* F. Hund. Z. Physik 34, 833 (1925).

представлять себе построенными из ионов, то приходится учитывать весьма сильную взаимную поляризацию этих ионов. Так в кальците (известковом шпате) расстояние C—O оказывается 1,23 Å, тогда как принятое Гольдшмидтом значение радиуса кислородного иона, как известно, уже 1,32 Å. [Впрочем, в отношении кальцита нужно заметить, что вычисление расстояния C—O по Захариасену (см. стр. 41) приводит к числу 1,26 Å]*.

Но если далее представить себе, что в кристаллическую решетку, с подобными анионами-радикалами, в качестве положительных партнеров вводятся катионы с особенно большою поляризующей способностью, то можно ожидать, что эти катионы окажут заметное поляризующее действие на внешние части анионного радикала. Следствием этого будет при соответствующей симметрии кристаллической решетки то, что анионы-радикалы окажутся расшатанными, а в предельном случае мы будем иметь дело даже с расщеплением радикала. Подобный эффект обозначается Гольдшмидтом как „контраполяризация". Понятно, что наибольший контраполяризационный эффект должны производить малые катионы, несущие в то же время большой заряд, и, преимущественно, катионы с восемнадцатиэлектронною оболочкою. Одновременно, конечно, большое влияние на степень поляризации имеет как геометрическое расположение ионов, составляющих данный радикал, так и соотношения между их размерами. Соответственно аналогичный эффект контраполяризации комплексного катиона окружающими анионами, согласно Гольдшмидту, представляет собою случай, значительно более редкий, чем обратный. **

На основании этих гольдшмидтовских соображений можно было бы ожидать, при достаточном уточнении определений размеров решетки, что, например, для $LiNO_3$ расстояние N—O окажется больше, чем для $NaNO_3$, поскольку небольшой ион Li обладает значительно большею поляризующей способностью, чем сравнительно крупный ион Na; опыт однако показал, что если подобный эффект и имеет место, то все же величина этого эффекта весьма незначительна (в $LiNO_3$ N—O = 1,25 Å против N—O = 1,22 Å в $NaNO_3$).

4. Изоморфия и морфотропия и зависимость их от величины и деформируемости ионов

Уже тот материал, который мог быть собран в 1926 году, дал Гольдшмидту возможность сделать важные выводы в отношении явлений изоморфии и морфотропии и их зависимости от величины

* [К тем же цифрам приходит для NO_3^- и CO_3^{2-} и Паулинг из квантовомеханических соображений, см. стр. 161].

** Пример подобной контраполяризации мы имеем по Гольдшмидту в структуре фтористого аммония, в котором, по Гольдшмидту, имеет место смещение одного из водородов группы NH_4 в направлении иона фтора, чем и обусловливается столь легкая расщепляемость этой соли в противоположность другим аммонийным солям.

и поляризационных свойств ионов, входящих в кристаллическую решетку. Естественно, что понятие изоморфии смогло быть значительно уточнено с тех пор, как в результате детального определения структуры с помощью рентгеноскопии в распоряжении исследователя кроме кристаллографического класса и отношения осей оказались также и пространственная группа и элементарная ячейка, а в значительном числе случаев даже расположение внутри этой ячейки отдельных атомов. Если два вещества изоморфны, то, конечно, прежде всего их брутто-формулы должны быть аналогичны в отношении как общего числа атомов, так количества положительных и отрицательных компонентов, и затем уже кристаллические структуры должны обладать сходными элементарными параллелепипедами, в которых в геометрически подобных положениях размещаются одинаковые числа положительных и отрицательных компонентов. В качестве компонентов при этом могут играть роль как отдельные атомы, так и атомные группы, при чем не редок случай, когда ту роль, которую в одной структуре несет группа атомов, в изоморфной структуре выполняет один атом ($NH_4^+ — Rb^+$). Явление изоморфии возникает по Гольдшмидту в том случае, если имеется соответствие—в определенных пределах—во-первых, между относительными размерами кристаллических компонентов и, во-вторых, между их относительною поляризуемостью, а также поляризующей способностью. Так, предпосылкою к возникновению структуры типа цинковой обманки или вюрцита по Гольдшмидту является комбинация небольшого и сильно поляризующего иона с крупным и легкополяризующимся ионом. При этом происходит передвижка электронов от поляризующихся ионов к поляризующим, и возникают типичные неионизованные структуры. (Это, например, имеет место у галогенидов меди, в частности даже у хлорида, тогда как в ряду галогенидов серебра гомеополярно построено только иодистое серебро). * Если же разница в поляризационных свойствах обоих сортов ионов сравнительно невелика, то возникает структура типа NaCl. Признаком, определяющим структуру типа CsCl, является малая разница как в величине обоих сортов ионов, так и в их поляризационных свойствах.

В качестве примера рассмотрим соединения состава AX_2, ** среди которых наиболее распространенными являются три типа структур:

1) тип плавикового шпата (флуорита),
2) тип рутила,
3) слоистые структуры.

Гольдшмидт, на основании имевшегося достаточно обширного экспериментального материала, показал, что при не слишком сильно поляризующихся ионах X решающую роль в возникновении той или иной структуры играет соотношение размеров обоих ионов: если

---

* [У которого таким образом уменьшившаяся поляризующая способность катиона с избытком покрыта максимальною поляризуемостью аниона (*Н. Б.*)].

** Здесь и повсюду в дальнейшем A, B и т. д. обозначают катионы или вообще ионы с электроположительным характером, X, Y и Z же обозначают анионы или вообще атомы электроотрицательного характера.

отношение кажущихся ионных радиусов катионов и аниона $R_A : R_X$ превышает 0,67, имеет место тип флуорита; при значении этого соотношения в пределах 0,43—0,67 получается решетка типа рутила; в случае еще меньшего соотношения радиусов возникает либо слоистая решетка, либо молекулярная, либо, наконец, решетка типа одной из кристаллических модификаций SiO_2. Если ион X поляризуется особенно сильно, либо если он сам по себе уже обладает дипольным моментом, то слоистые структуры образуются при соотношении радиусов и большем 0,43: — [$Ca(OH)_2$, $Cd(OH)_2$]. Эти правила сохраняют свое значение также и для решеток, в которых компонентами являются радикальные ионы: в этом отношении, например, чрезвычайно характерно, что $Ni(NH_3)_6Cl_2$ кристаллизуется в решетке типа флуорита, тогда как соединение $NiCl_2$ дает слоистую решетку. Очень показательно также поведение иодистых соединений: вследствие весьма большого радиуса иона J ни одна из простых двуиодистых солей не может дать решетки типа флуорита, тогда как аммиакаты этих же двуиодистых солей все кристаллизуются по типу флуорита, например, $Ni(NH_3)_6J_2$. *

Кроме случая соединений AX_2 Гольдшмидтом была разобрана связь между типом решетки и отношением соответствующих ионных размеров также у полуторных окислов A_2O_3 на ряду с соединениями формулы ABX_3. ** Среди соединений этого последнего типа ABX_3 особое положение занимает псевдокубическая структура перовскита ($CaTiO_3$). До тех пор, пока последнюю можно рассматривать как псевдокубическую, она будет характеризоваться тем, что в ней атомы A и B занимают соответственно вершины и центр элементарного псевдокуба, атомы же X попадают в центры граней куба. Покуда отклонение от кубической симметрии незначительно, расстояние A—X (считая A в вершинах куба) должно быть в $\sqrt{2}$ раз больше, чем расстояние B—X, т. е.

$$R_A + R_X = \sqrt{2}(R_B + R_X).$$

Если рассматривать A и B только как шары несжимаемые и не могущие проникать друг сквозь друга, то нетрудно видеть, что должно иметь место лишь такое соотношение:

$$R_A + R_B \leqq \sqrt{3}(R_B + R_X).$$

Это последнее условие оправдывается для всех перовскитов, по крайней мере в случаях, когда имеется ионная решетка. Наоборот, уже тот факт, что в структуре перовскита кристаллизуются самые разнообразные ионные соединения свидетельствует, что первое из написанных условий:

$$R_A + R_X = \sqrt{2}(R_B + R_X)$$

---

* То же имеет место в отношении гексаметиламиновых соединений вернеровского типа „внедрения". Ср. стр. 129.

** Дальнейшее развитие этих работ Захариасеном привело к ряду чрезвычайно интересных результатов (см. следующую сноску).

не всегда может быть строго выполнено, т. е. что структуру перовскита в общем виде рассматривать как кубическую нельзя. В виду этого Гольдшмидт заменил первое условие более общим

$$R_A + R_X = t \cdot \sqrt{2}(R_B + R_X),$$

где t является коэффициентом допуска (Toleranzfaktor), определяющим отклонение от кубичности. Если принять радиусы ионов по Гольдшмидту в шестерной координации, то для всех известных перовскитов этот коэффициент лежит в пределах между 0,8 и 1; в частности, для действительно изотропного представителя перовскитов $SrTiO_3$ коэффициент t принимает среднее значение (0,91). Если коэффициент опускается ниже 0,8, имеет место структура корунда — ильменита (табл. IV-а), при значении t свыше 1,0 (когда B мало в сравнении с X), возникают структуры подобные кальциту (известковому шпату) и, наконец (при еще более высоких значениях t), структура арагонита. Однако, должно учесть еще обстоятельство, что атомы A, занимающие вершины элементарного куба, окружены 12 атомами X, когда как атом B, помещающийся в центре куба, окружен только 6 атомами X. Эта разница в координации заставляет ожидать (см. далее стр. 43), что расстояния A—X относительно более велики, чем расстояния B—X. Действительно, удалось установить, что в кислородных перовскитах расстояния B—O приблизительно на 5% менее тех значений, которых должно ожидать из гольдшмидтовских ионных радиусов в шестерной координации; наоборот, расстояния A—O оказались больше, чем бы они должны быть, если исходить

[ТАБЛИЦА IV-а

Влияние отношения $\frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$ на тип решетки соединений ABO_3

		$MgTiO_3$	0,76					Тип ильменита-корунда
		$FeTiO_3$	0,78					
$LiNbO_3$	0,74	$MnTiO_3$	0,80	$AlAlO_3$	0,71	$GaGaO_3$	0,71	
$NaNbO_3$	0,81	$CaTiO_3$	0,86	$YAlO_3$	0,89	$LaGaO_3$	0,93	Тип перовскита
		$SrTiO_3$	0,91	$GaAlO_3$	0,95			
$KNbO_3$	0,93	$BaTiO_3$	0,99					

Н. Б.].

из этих же радиусов. Принимая * это увеличение в 6% (цифра, выведенная Гольдшмидтом для перехода от шестерной координации к двенадцатиричной), мы вместо среднего значения 0,88 для коэффициента допуска у кислородных перовскитов приходим к коэффициенту $0{,}88 \cdot 1{,}06 : 0{,}95 = 0{,}98$. Таким образом для изотропных

* Захариасен. Исследование строения полуторных окислов и соединений ABO_3. Skrifter utgitt av Det Norske Videnskapsakademie Oslo, I. Mat.—Naturw. Kl. № 4, 152 (1928).

перовскитов удается, действительно, притти к коэффициент удопуска, весьма близкому к 1,00 ($SrTiO_3$, $KNiF_3$ и т. д.). Представляется достаточно замечательным, что как раз в структурную группу перовскита попадает большое число химически чрезвычайно разнородных тел (например, KJO_3, $CaTiO_3$ и $LaAlO_3$), которые, однако же, в свете всего изложенного, приходится все считать изоморфными. Нетрудно также видеть, что у этих в указанном смысле изоморфных тел не происходит также и взаимного замещения обязательно иона ионом равного заряда, но требуется лишь, чтобы при постоянном числе и роде анионов совпадала только сумма электровалентностей обеих замещающих друг друга пар ионов A и B. Очень выпукло выступает подобное же обстоятельство при сопоставлении формул соединений, кристаллизующихся в структурах типа шпинели:

$$[Al_2MgO_4 — Zn_2TiO_4;\ Fe_2CdO_4 — Fe_3O_4 — Co_3S_4;$$
$$Mg_2SnO_4 — K_2Zn(CN)_4 — K_2Cd(CN)_4].$$

Естественно, что величины радиусов ионов и способность последних к деформации играют большую роль в вопросе об образовании смешанных кристаллов. В частности, в этом вопросе главную роль играет не только отношение радиусов компонентов, но и абсолютная величина ионов. Вместе с тем, однако же, всегда должно иметь в виду, что возможные различия в величине эффективных радиусов могут быть скомпенсированы за счет различия зарядов. Поскольку в гольдшмидтовских значениях ионных радиусов это влияние заряда уже учтено, то можно принимать, что мы имеем широкую изоморфную смесимость во всех тех случаях, когда разность гольдшмидтовских радиусов для заменяющих друг друга компонентов не превышает 15% от меньшего радиуса. Обстоятельство, что в связи с этим внутреннее строение ионов приобретает лишь второстепенное значение, лучше всего иллюстрируется хорошо известным минералогу фактом изоморфного замещения, например Mg^{2+} двувалентными положительными ионами Fe, Co, Ni, в целом ряде соединений. Сюда же относится факт весьма частого взаимного изоморфного замещения катионов главных рядов периодической системы катионами из побочных рядов ($CaF_2 — CdF_2$).

Как известно, существуют решетки, которые геометрически тождественны с решеткою флуорита, но в которых, однако места катионов заняты новыми анионами, и наоборот (например, решетка Li_2O). В подобном случае уже нельзя говорить прямо об изоморфизме и называть изоморфными, например, соединения ThO_2 и Li_2O. Гольдшмидт предложил для этого случая термин антизоморфии, при чем этот термин может быть распространен и на такие соединения, о которых хотя и достоверно является неизвестным, построены ли они из ионов, но все же в них могут быть различены металлические и неметаллические компоненты. В качестве примера антизоморфной пары типа AX Гольдшмидт приводит фтористый аммоний и иодистое серебро, при чем последнее соединение характеризуется Гольдшмидтом как „изовюрцит", фтористый же аммоний им определяется как „антивюрцит". Точно также и к слоистым

решеткам можно себе представить соответствующие „антирешетки", т. е. такие решетки, в которых в качестве поляризующихся объектов выступали бы катионы и два слоя последних исполняли бы роль внешних обкладок в трехслойном конденсаторе. Однако, возможность возникновения таких антирешеток представляется мало вероятною по обычно весьма незначительной поляризующей способности анионов. Исключением могут, впрочем, явиться случаи, когда катион обладает весьма большим естественным дипольным моментом.

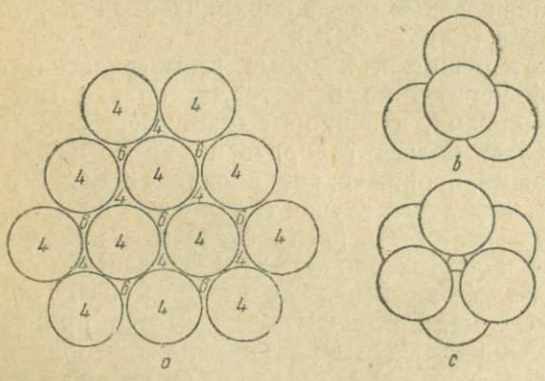
Кроме обычных видов изоморфии должно рассмотреть еще и такие случаи, когда элементарные ячейки сопоставляемых структур друг другу не соответствуют, но могут быть между собою сравнены целые кратные элементарных параллелепипедов. В подобных случаях Гольдшмидт говорит о „полимерной изоморфии" (например, между рутилом TiO_2 и трехвалентными рутилами $FeNb_2O_6$ и $FeTa_2O_6$). В этих случаях иногда наблюдаются не смешанные кристаллы, а образование ориентированных сростаний обоих кристаллических видов.

Совершенно особенный вид изоморфии, который, повидимому, также связан с образованием смешанных кристаллов, имеет место в ограниченных пределах также и между веществами с различными химическими формулами. Примером является указанный Гольдшмидтом случай CaF_2—YF_3. Для этой пары рентгенограммы дают одинаковую картину кубической решетки флуорита как у одиночных кристаллов, так и у смешанных. В последних избыточные ионы фтора очевидно располагаются по середине ребер элементарных кубов и в центре последних. * Рентгенограммы показывают, что такая замена CaF_2 на YF_3 сопровождается лишь самым незначительным увеличением объема. **

---

* Гольдшмидт говорит в этом случае об „изоморфии с заполнением пустых мест решетки"—Geochem. Verteilungsgesetze, 7, 89 (1926). Повидимому, подобный же случай мы имеем с решетками PbF_2 и BiF_3. O. Hassel и S. Nilssen. Z. anorg. allg. Chem. **181**, 172 (1929). [Ср. изоморфию производных от CoX_2 и CoX_3 стр. 126].

[** Если взять плотнейшую шаровую упаковку (гексагональную или центрогранную кубическую), то нетрудно подсчитать, что на каждые n шаров приходится пустот тетраедрического типа (между 4 шарами) 2 n, а пустот октаедрического типа (между 6 шарами, значительно большего объема)—n. Если в центрогранной кубической шаровой упаковке заполнить все пустоты второго типа (например, в упаковке из O - шаров атомами магния), мы придем к структуре типа NaCl (MgO - периклаз). Если же в той же упаковке заполнить все меньшие пустоты тетраедрического типа, мы придем к структуре флуорита CaF_2 (или антифлуорита ThO_2). Если же заполнить все пустоты как одного, так и другого типа, мы придем к структуре иттрофлуорита YF_3. Поскольку



Фиг. 2. Тетраедрический (*b*) и октаедрический (*c*) типы пустот в плотнейшей шаровой упаковке (*a*).

Кристаллохимическая тесная близость между Y^{3+} и Ca^{2+}, по Гольдшмидту, представляет собою лишь частный случай общего правила, гласящего, что всегда имеется большое кристаллохимическое сродство между каким-либо металлом главного ряда и тем металлом, который в периодической системе стоит непосредственно вслед за высшим гомологом первого. * Дальнейшими примерами этого правила могут служить пары ионов: $Sc^{3+} - Zr^{4+}$, $Ti^{4+} - Nb^{5+}$.

Под морфотропией понимают явление, заключающееся в том, что при систематическом ступенчатом изменении химического состава данного типа соединений (например, AX_m или ARX_n) путем последовательной замены одного из компонентов (например, A) различными представителями какой-либо группы — мы на определенной ступени сразу выходим из границ изоморфии, при чем закономерно возникает новый тип кристаллической структуры, и с нею новый ряд изоморфии, в дальнейшем, возможно, с новым морфотропным переходом. Естественно, что изложенные выше в этом разделе новые идеи Гольдшмидта о зависимости между структурой кристалла, величиною и поляризационными свойствами его архитектурных компонентов пролили также много света и на явления морфотропии. Каждый структурный тип оказалось возможным охарактеризовать и ограничить некоторыми численными пределами в отношении возможностей замещения отдельных компонентов, так что при всяком выходе за эти пределы возникает новый тип структуры. Явление полиморфии имеет место как раз тогда, когда после происшедшего (в результате подстановки) закономерного морфотропного перехода, вновь образовавшийся структурный тип еще настолько чувствителен ко внешним термодинамическим факторам (давление, температура), что изменения последних уже достаточно, чтобы вызвать переход к прежнему типу структуры, и наоборот. Границы областей существования отдельных структурных типов определяются прежде всего соотношением атомных или ионных радиусов компонентов и их поляризационными свойствами. Наиболее естественно связать бо́льшую часть явлений полиморфии именно с весьма значительной зависимостью поляризационного эффекта от температуры. Если решетки одного и того же соединения при различных температурах считать изоморфными между собой, то весьма удобно по Гольдшмидту определить полиморфию, как самоморфотропию химического соединения. Таким образом, тесно между собою связанные явления изоморфии, морфотропии и полиморфии

незамещенные в CaF_2—октаедрические пустоты больше заполненных тетраедрических, действительно, подобное восполнение решетки CaF_2 до YF_3 (через центрирование ребер и занятие центра) происходит особенно непринужденно и без увеличения размеров элементарного параллелепипеда (ср. фиг. 2).

Конечно, при небольших количествах второго компонента этот случай изоморфии, равно как аналогичный у пары $LiF—MgF_2$, проще объяснить допущением образования фторокиси YOF и соответственно MgO, тем более, что получение подобных смешанных кристаллов всегда производится путем сплавления компонентов при высокой температуре (*Н. Б.*)].

* „Закон диагоналей". V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze, 5, 58 (1925) и 7, 90 (1926). [См. весьма подробно об этом у А. Е. Ферсмана, в его Геохимии ч. I (1933) стр. 117 и след.].

сразу оказывается возможным рассматривать с единой и общей точки зрения. Так, например, если путем только изменения внешних термодинамических факторов нам не удается заставить данный кристалл перейти в другую модификацию, то можно все же вызвать нужный переход либо заменою в кристалле какого-либо компонента на другой, имеющий несколько большие или меньшие размеры или обладающий другими поляризационными свойствами, либо, быть может, притти к решению той же задачи путем изоморфной подмеси подходящего другого вещества.

В качестве особенно яркого примера морфотропного ряда, в котором переходные члены показывают явление полиморфии, может быть приведен ряд соединений состава ABO_3. Как у щелочноземельных карбонатов, так и у щелочных нитратов с подобною общею формулою прежде всего мы имеем ясную зависимость структурного типа от размеров катиона. Если взять, в частности, особенно хорошо известные структурные типы кальцита и арагонита, то сравнение показывает, что уменьшение размеров катиона приводит к типу кальцита, а увеличение—к типу арагонита. При промежуточных размерах катиона имеет место полиморфия, и мы можем наблюдать кристаллические формы, принадлежащие к обоим классам. * Во всех соединениях, приведенных в табл. V, не приходится говорить о конкуренции между двумя различными катионами A и B по отношению к ионам кислорода. В других случаях, однако, считаться с возможностью такой конкуренции становится необходимым, и чтобы иметь возможность характеризовать различные структурные типы, нужно вести расчет уже не с одним каким-либо соотношением размеров катион : анион, а с двумя (т. е. в соединении ABX_3 приходится иметь в виду помимо отношения радиусов $R_A : R_X$, также отношение $R_B : R_X$).

ТАБЛИЦА V

Переход от структуры кальцита к типу арагонита
(цифры в скобках — радиусы катионов)

$LiNO_3$	(0,78)					
$NaNO_3$	(0,98)	$MgCO_3$	(0,78)	$ScBO_3$	(0,83)	Структура кальцита
KNO_3	(1,33)	$CaCO_3$	(1,06)	$InBO_3$	(0,92)	
KNO_3		$CaCO_3$				
		$SrCO_3$	(1,27)	$LaBO_3$	(1,22)	Структура арагонита
		$BaCO_3$	(1,43)			

Как уже отмечено выше, полиморфное превращение какого-либо вещества с изменением температуры объясняется не сравнительно небольшим изменением соотношения радиусов компонентов, но ставится в связь с происходящим при повышении температуры значительным возрастанием поляризационных свойств ионов—компонентов решетки. Это объяснение, данное Гольдшмидтом, позволяет

* В табл. V показаны эти переходы для нитратов, карбонатов и боратов (для последних из недавних результатов Гольдшмидта и Гауптмана.—Göttinger Nachrichten, Math.-Phys. Kl. 1932).

установить еще одну простую, но тесную связь между явлениями полиморфии и морфотропии, а именно: если при замене в какой-либо решетке одного катиона другим с большею поляризующею способностью происходит определенный морфотропический переход, то нужно вообще ожидать, что и полиморфное превращение исходного вещества при высоких температурах будет происходить в том же направлении, поскольку, как указано, повышение температуры также вообще ведет к повышению поляризационного эффекта.

5. Энергетическое истолкование переходов между различными типами кристаллических решеток как результата геометрических соотношений в картине распределения ионов

Значение отношения радиусов $R_A : R_X$ для устойчивости того или иного типа кристаллической решетки подчеркивалось несколько раз: в частности было указано, что при значении отношения радиусов $R_A : R_X \sim 0{,}43$ имеет место переход от слоистых решеток к решеткам типа рутила, при значении же этого отношения около 0,67 наступает переход от решеток типа рутила к типу флуорита. Для объяснения существования для данного типа структуры определенных граничных значений отношения радиусов Гольдшмидт воспользовался идеями Магнуса,* который в 1922 г. попытался дать объяснение вернеровским представлениям о связи молекул в комплексные соединения, рассматривая последние как составленные из жестких недеформирующихся ионов. Если комплексный ион образован из отрицательных ионов вокруг положительного центрального иона, то согласно Магнусу максимальное координационное число ** центрального иона определяется как его зарядом, так и отношением между радиусами катиона и аниона. А именно при определенной величине этого отношения возникает соприкасание не только между центральным катионом и отрицательными ионами, но также отрицательных ионов между собою. Если увеличивать радиус отрицательных ионов и далее, сохра-

---

* A. Magnus. Z. anorg. Chem. **124**, 288 (1922).

** Вернеровское понятие о координации было применено к кристаллическим соединениям Пфейфером в 1915 г. [Z. anorg. Chem. **92**, 376 (1915)]. Вскоре затем Ниггли распространил его на сложные кристаллические структуры [Z. anorg. Chem. **94**, 207 (1916)]. *Большой упор на геометрическую сторону координации позволяет осуществить единообразное истолкование большинства кристаллических структур, несмотря на очевидное наличие внутри их связей совершенно различной природы.* В своих работах по „Стереохимии кристаллических соединений" Ниггли пришел к чрезвычайно интересным результатам, сравнивая геометрически возможные расположения внутри кристалла при определенном составе с теми, которые наблюдаются в природе. Чрезвычайно широко охватывающие исследования Ниггли и его сотрудников, к сожалению, в рамках настоящего обзора не могут быть изложены подробно, и мы должны ограничиться лишь указанием на важнейшие из этих работ: Z. Kristallogr. **74**, 375; **75**, 228, 502; **76**, 235 (1930); **77**, 140; **79**, 379 (1931) (совместно с Бранденбергером); **82**, 210 (1932) (совместно с Бранденбергером); В. Новацкий (W. Nowacki). Z. Kristallogr. **82**, 355; **83**, 97 (1932). [Новейшие работы Ниггли: Z. Kristallogr. **86**, 65 и 121 (1933) (*Н. Б.*)].

няя при этом радиус центрального иона неизменным, то отрицательные ионы вынуждены расталкивать друг друга, и тем самым соприкасание центрального иона с отрицательными ионами становится уже невозможным. Обусловливающееся этим удаление положительного иона от отрицательных сопряжено со значительной затратой работы против кулоновских сил; потенциальная энергия комплексного иона возрастает и соответственно уменьшается его устойчивость. В этом Магнус и полагает причину ограничения координационного числа у комплексных соединений верхним пределом (энергетическое сопротивление — energetische Hinderung). Предельная величина отношения $R_A : R_X$, при которой начинается это взаимное расталкивание отрицательных ионов, вычисляется из самых простых геометрических соображений, при чем для различных расположений с наиболее высокою симметрией получаются следующие значения:

Если три иона X окружают центральный ион A в виде правильного треугольника, центром которого является A, то предельное нижнее значение отношения радиусов составляет

$$\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0{,}155.$$

В случае правильного тетраедрического расположения четырех ионов X вокруг центрального иона A это предельное отношение равно

$$R_A : R_X = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0{,}225,$$

при плоском же квадратном расположении четырех ионов величина предельного отношения возрастает до

$$R_A : R_X = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414.$$

Нетрудно видеть, что значение отношения радиусов в последнем случае тождественно с тем, которое получается при правильном октаедрическом расположении шести ионов X вокруг одного иона A. Наконец, для случая кубического окружения иона A восьмью ионами X предельное нижнее отношение становится

$$R_A : R_X = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732. \ *$$

* [Табулируя эти „критические условия" Магнуса, получаем:

Координационное число	Конфигурация комплекса AX_n	Условие возникновения структуры
2	Гантель	$R_A : R_X \geqq 0$
3	Треугольник	$R_A : R_X \geqq 0{,}155$
4	Тетраедр	$R_A : R_X \geqq 0{,}225$
6	Октаедр	$R_A : R_X \geqq 0{,}415$
8	Куб	$R_A : R_X \geqq 0{,}732$
12	Плотнейшая кубическая или гексагональная упаковка	$R_A : R_X \geqq 1{,}0$

В эту таблицу дополнительно включены конфигурация плотнейших упаковок большинства элементарных металлов с 12 соседями у каждого атома, а также кон-

Приведенные значения соотношений между радиусами являются граничными в том смысле, что при переходе этих значений начинает действовать энергетическое сопротивление; это, однако, еще не означает, что возможность соответствующей координации исчезает резко при данном соотношения радиусов. Большая или меньшая резкость этого перехода определяется тем, насколько более или менее жесткою и несжимаемою сферою можно представлять себе данный ион.

Согласно сейчас сказанному должно ожидать, что у соединений AX предельное отношение, разграничивающее структуры типа NaCl с шестерною координацией от структур типа CsCl с восьмерною координацией, составляет 0,73. Действительно, соответствующее отношение для соединений CsCl, CsBr и CsJ, вычисляемое из гольдшмидтовских радиусов, во всех случаях больше, чем 0,73. Что это условие, однако же, недостаточно для возникновения структуры типа CsCl, доказывают галогениды рубидия, также KCl, KF, главным же образом окислы щелочноземельных металлов, которые все кристаллизуются по типу NaCl, хотя отношение радиусов (по Гольдшмидту) во всех этих окислах больше 0,73. Вполне очевидно, что кроме отношения радиусов компонентов столь же важное влияние на выбор координационного числа оказывают поляризационные свойства ионов. * Так, в частности, если бы различие между структурами типа CsCl и типом NaCl главным образом определялось отношением радиусов, то с повышением температуры переход к структуре типа NaCl был бы обязателен только для CsJ, между тем все три галогенида цезия претерпевают при повышении температуры перестройку в решетку NaCl. Точно так же не укладываются в рамки, даваемые голыми соотношениями радиусов, ни LiBr, ни LiJ, которые оба кристаллизуются по типу NaCl с шестер-

---

фигурация гантели с конфигурационным числом 2, поскольку подобный линейный комплекс имеется в группах $N-N-N=N_3$, а также JCl_2, но главным образом, как показал Паулинг и др., подобную координацию мы встречаем в радикалах C—H—C (ацетилидная группа, например, в $NaHC_2$) и в O–H—O, F—H–F (две последние группы являются особо характерными для всех кислых солей кислородных кислот и фтористоводородной, о чем см. стр. 121). Центральный катион H^+ в данном случае является почти бестелесным протоном, что и обусловливает двойную координацию его ионных комплексов.

Подобно тому, как ионы NO_3^{1-} и CO_3^{2-} являются типическими плоскими анионами, точно так же NF_2^{1-} или NC_2^{1-} являются типичными линейчатыми анионами. Если исходить из куба структуры NaCl, поставленного на вершину и затем все Cl^{1-} заменить на плоские анионы NO_3^{1-}, мы получаем соответственный сплюснутый ромбоедр $NaNO_3$. Совершенно аналогично из того же куба NaCl через замену Cl^{1-} на HF_2^{1-} мы получим вытянутые ромбоедры $NaHF_2$. (*Н. Б.*)].

* Другим предварительным условием возможности возникновения структуры типа CsCl (помимо отношения радиусов $> 0{,}67$) является по Гольдшмидту взаимное соответствие ионов-партнеров в отношении поляризационных свойств. Действительно, новые расчеты, в которых были приняты во внимание вандерваальсовские силы, действующие между ионами, привели к установлению зависимости между решетками типов NaCl и CsCl в хорошем соответствии с имеющимся опытным материалом [См. M. Born и J. Mayer. Z. Physik 75, 1 (1932)].

ною координацией, тогда как отношение радиусов требует для них четверной координации. Это становится, однако, понятным, если учесть особо сильную поляризующую способность небольшого по размерам литиевого катиона.

В структурах типа флуорита каждый ион А окружен восьмью ионами X по кубу, в структурах же типа рутила координационное число равно 6, и имеет место расположение атомов X по приблизительно правильному октаедру. Изложенные элементарные геометрические соображения заставляют ожидать, что при значениях отношения радиусов $> 0{,}732$ устойчивою будет решетка флуорита, при низших же значениях вплоть до 0,414 должна быть устойчива решетка типа рутила. Установленные Гольдшмидтом эмпирические значения двух границ области рутиловой решетки 0,4—0,45 и 0,67 (Паулингу позднее с помощью подробного анализа изменений в энергии системы при связывании в решетку ионов удалось и теоретически получить для величины верхнего переходного отношения 0,65).* У кремнезема SiO_2 отношение между радиусами компонентов по Гольдшмидту равно приблизительно 0,3, и поэтому SiO_2 никогда не встречается в структурах типа рутила, а лишь в таких, которые соответствуют координационному числу 4. Обширным материалом для применения принципов Магнуса послужили Гольдшмидту структуры типа перовскита, в которых каждый атом В окружен шестью атомами X. Согласно сказанному область существования структур этого типа ограничивается значениями отношения $R_B : R_X$ между 0,73 и 0,41, и, действительно, Гольдшмидт получил эмпирические предельные значения 0,70 и 0,39.

6. Позднейшие выводы значений ионных радиусов

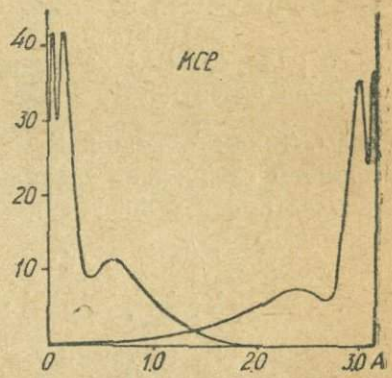
а) Теоретическое вычисление радиусов *Паулингом* (1927)

Линус Паулинг ** был первым, кто попытался в 1927 г., при помощи новой еще тогда квантовой теории, вывести значения ионных радиусов теоретически, а именно, исходя из шредингеровской волновой механики. Для водородного атома шредингеровская теория дает модель с шаровою симметрией, в которой ядро упаковано в оболочку из отрицательного электричества („размазанный электрон"). Плотность этой оболочки наибольшая в непосредственной близости к ядру, с увеличением же расстояния r от последнего она убывает экспоненциально и остается конечною для всякого конечного значения r, при чем максимальная часть заряда сосредоточивается в расстоянии 1—2 Å от ядра. Паулинг развил аналогичную модель и для атомов с бо́льшим числом электронов, рассматривая каждый электрон как подобный первому водородному электрону. На такой электрон действует эффективный ядерный заряд $(Z - S_s) \cdot e$, где Z есть

* L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. 49, 765 (1927).
** Loc. cit. и Z. Kristallogr. 67, 377 (1928).

действительный заряд ядра, а S_s — поправка на экранирующий эффект внутренних электронов. Волновая модель показывает, что *атомы или ионы обладают шаровою симметрией во всех тех случаях*, когда они составлены из законченных электронных подгрупп плюс, быть может, один s-электрон.* Подобный ион или атом представляется состоящим из ядра, которое запрятано в небольшом электронном сгустке двух K-электронов, и далее концентрически окружено более или менее резко очерченными шаровыми оболочками с большою электронною плотностью в каждой, число которых равно главному квантовому числу *последнего связанного электрона*.

В волновой механике взаимное отталкивание двух ионов или атомов является следствием их взаимного проникновения. Для того, чтобы подойти к размерам иона, Паулинг приписывает каждому атомному электрону пространственное распределение электричества („размазывает электрон"), подобное электрону атома водорода, но при условии величины эффективного заряда ядра $(Z - S_s) \cdot e$. Вычисление величины S_s для различных ионов уже раньше составило предмет первой большой работы Паулинга. Размеры иона или атома определяются из пространственного распределения размазанных наружных электронов. [Характер распределения электронного „облака" иллюстрируется фиг. 3, дающей это распределение для KCl в зависимости от радиуса (*Н. Б.*)].



Фиг. 3. Распределение электронных масс в решетке KCl вдоль линии, соединяющей центры тяжести ионов K и Cl.

Для подобно построенных ионов распределение электронов весьма сходно, и радиусы указанных шаровых оболочек обратно пропорциональны соответственным эффективным ядерным зарядам. Естественно то же принять и в отношении искомых ионных радиусов. Далее остается учесть требование, чтобы сумма искомых ионных радиусов равнялась расстоянию между центрами ионов в нормальной решетке, построенной из этих ионов со структурою типа NaCl, однако, такою, в которой нет непосредственного контакта между анионами. В качестве исходных Паулингом были использованы экспериментальные атомные расстояния в решетках NaF, KCl, RbBr и CsJ (*последнее со скидкою в 2,7% для компенсации перехода* от типа CsCl к NaCl). Кроме того для Li^+ принят радиус 0,60Å, который получается из экспериментально находимого расстояния в Li_2O.**

* [См. Рабинович и Тило. Периодическая система элементов М.-Л. (1935)].

** [При малости катиона Li^+ во всех его галогенных соединениях (с коорд. числом 6) имеет место контакт анионов. Вот почему необходимо обратиться к антифлуоритовой структуре Li_2O, где координационное число катиона Li^+ равно 4, и потому контакта анионов нет (*Н. Б.*)].

Разделяя далее эти исходные расстояния в отношении, обратном эффективным зарядам соответствующих ионов, Паулинг и получает свой ряд значений ионных радиусов для щелочных и галогенных ионов. Для прочих неодновалентных ионов с таким же строением радиусы можно вычислить все из той же обратной их пропорциональности эффективному заряду ядра. Так, из радиуса K^+ мы получим Ca, Sc, Ti и т. д., а из Cl — S, P, Si и т. д. Однако, вычисляющиеся таким образом радиусы являются условными, а именно, данные ионы обладали бы такими радиусами, если бы они были одновалентными („univalent radii"). Реальные радиусы, отвечающие соответствующей валентности, получаются умножением „одновалентного радиуса" (R_1) на множитель $z^{-\frac{2}{n-1}}$, в котором z есть действительная валентность, а n — борновский коэффициент отталкивающей силы. Таким образом: $R_z = R_1 \cdot z^{-\frac{2}{n-1}}$. Для n Паулингом были приняты следующие значения:

Для ионов с конфигурацией

He	n = 5
Ne	n = 7
Ar (и также Cu^+)	n = 9
Kr (и также Ag^+)	n = 10
Xe (и также Au^+)	n = 12.

Сводка паулинговских радиусов дана в таблице VI (см. также фиг. 4), при чем под каждым „действительным" радиусом внизу помещено (в скобках) значение соответствующего одновалентного радиуса. Сравнение этих теоретических радиусов со значениями ионных радиусов, определенных Гольдшмидтом в 1926 г. чисто эмпирически (табл. IV, стр. 22), приводит почти во всех случаях к замечательному совпадению, и тем самым подтверждается также правильность значений радиусов F^- и O^{2-}, данных Вазашерною.* Более подробное рассмотрение атомных расстояний у щелочных галогенидов показывает [см. табл. IX на стр. 48], что экспериментальные результаты для литиевых солей все же превышают сумму паулинговских радиусов. В случаях, однако, хлорида, бромида и иодида (ср. фиг. 5) имеет место соприкасание анионов между собою, так что все значение отстояния определяется одним анионным радиусом [$AX = R_x\sqrt{2}$]. В случае LiF (с отношением радиусов $R_{Li^+} : R_{F^-} = 0{,}44$) должно иметь место соприкосновение как анионов с катионами, так и анионов с анионами, и в результате двойного расталкивания атомное расстояние не определяется ни из суммы

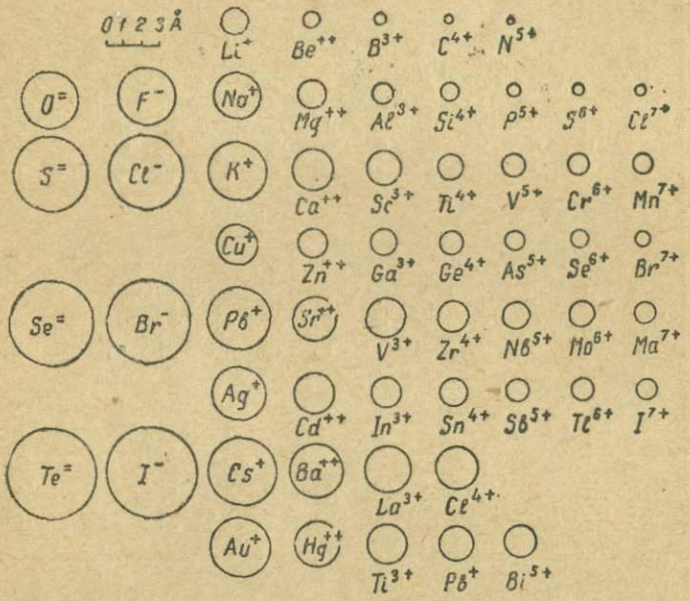
* [В дальнейшем Паулингом было найдено, что значения постоянных экранирования могут быть определены непосредственно из наблюдаемых потенциалов ионизации и рентгеновских термов. Новая таблица постоянных экранирования оказалась почти полностью совпадающей с первоначальной, что еще раз подтверждает правильность основного паулинговского метода расчета [Z. Kristallogr. 81, 1 (1932)] (*Н. Б.*)].

ТАБЛИЦА VI

Радиусы ионов по Паулингу (1927)

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
	H^- 2,08 (2,08)						
He (0,93)	Li^+ 0,60 (0,60)	Be^{2+} 0,31 (0,44)	B^{3+} 0,20 (0,35)	C^{4-} 2,60 (4,14)	N^{3-} 1,71 (2,47)	O^{2-} 1,40 (1,76)	F^- 1,36 (1,36)
				C^{4+} 0,15 (0,29)	N^{5+} 0,11 (0,25)	O^{6+} 0,09 (0,22)	F^{7+} 0,07 (0,19)
Ne (1,12)	Na^+ 0,95 (0,95)	Mg^{2+} 0,65 (0,82)	Al^{3+} 0,50 (0,72)	Si^{4-} 2,71 (3,84)	P^{3-} 2,12 (2,79)	S^{2-} 1,84 (2,19)	Cl^- 1,81 (1,81)
				Si^{4+} 0,41 (0,65)	P^{5+} 0,34 (0,59)	S^{6+} 0,29 (0,53)	Cl^{7+} 0,26 (0,49)
Ar (1,54)	K^+ 1,33 (1,33)	Ca^{2+} 0,99 (1,18)	Sc^{3+} 0,81 (1,06)	Ti^{4+} 0,68 (0,96)	V^{5+} 0,59 (0,88)	Cr^{6+} 0,52 (0,81)	Mn^{7+} 0,46 (0,75)
	Cu^+ 0,96 (0,96)	Zn^{2+} 0,74 (0,88)	Ga^{3+} 0,62 (0,81)	Ge^{4-} 2,72 (3,71)	As^{3-} 2,22 (2,85)	Se^{2-} 1,98 (2,32)	Br^- 1,95 (1,95)
				Ge^{4+} 0,53 (0,76)	As^{5+} 0,47 (0,71)	Se^{6+} 0,42 (0,66)	Br^{7+} 0,39 (0,62)
Kr (1,69)	Rb^+ 1,48 (1,48)	Sr^{2+} 1,13 (1,32)	Y^{3+} 0,93 (1,20)	Zr^{4+} 0,80 (1,09)	Nb^{5+} 0,70 (1,00)	Mo^{6+} 0,62 (0,93)	
	Ag^+ 1,26 (1,26)	Cd^{2+} 0,97 (1,14)	In^{3+} 0,81 (1,04)	Sn^{4-} 2,94 (3,70)	Sb^{3-} 2,45 (2,95)	Te^{2-} 2,21 (2,50)	J^- 2,16 (2,16)
				Sn^{4+} 0,71 (0,96)	Sb^{5+} 0,62 (0,89)	Te^{6+} 0,56 (0,82)	J^{7+} 0,50 (0,77)
Xe (1,90)	Cs^+ 1,69 (1,69)	Ba^{2+} 1,35 (1,53)					
	Au^+ 1,37 (1,37)	Hg^{2+} 1,10 (1,25)	Tl^{3+} 0,95 (1,15)	Pb^{4+} 0,84 (1,06)	Bi^{5+} 0,74 (0,98)		
	La^{3+} 1,15 (1,39)	Ce^{4+} 1,01 (1,27)					

двух радиусов, ни из радиуса одного аниона, но превышает вычисляемое по каждому из этих двух методов. Из натриевых солей приходится ожидать такого же двойного расталкивания и соответственно наибольшего расхождения между вычисляемым и найденным значением у иодида NaJ, для которого соотношение радиусов также составляет 0,44. * У щелочных галогенидов типа CsCl совпадение вполне удовлетворительно: экспериментальные цифры на 2,5% превышают простые суммы радиусов, чего и должно ждать в результате более высокой координации (8). (В дальнейшем Паулингу удалось с помощью более сложного расчета вывести формулы **



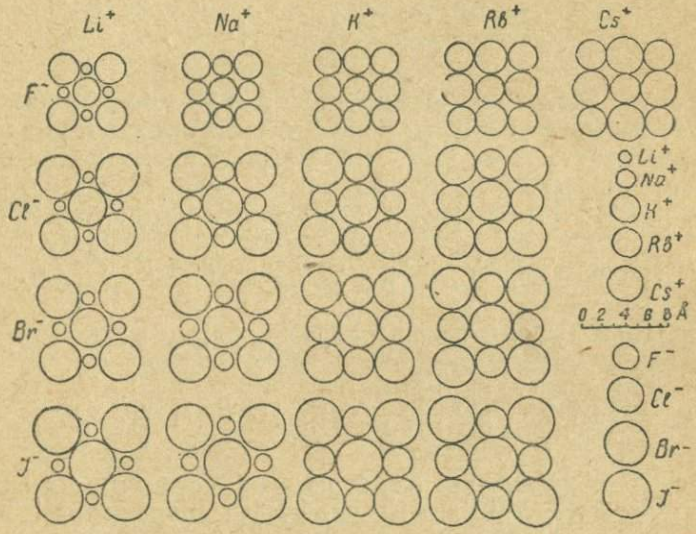
Фиг. 4. Ионные радиусы по Паулингу.

для точного расчета атомных расстояний у щелочных галогенидов, из которых получились уже чрезвычайно тонкие совпадения с экспериментальными данными). Превосходное схождение экспериментальных атомных расстояний с вычисленными имеет место также и для соединений щелочноземельных металлов (за исключением соединений Mg) с элементами группы кислорода. Это представляется тем более замечательным, что сами расстояния никаким образом не фигурируют при выводе теоретических радиусов. В случае, однако, MgS и MgSe имеет место соприкасание между собою анионов (ср. стр. 12), а для MgO соотношение радиусов 0,46 снова заставляет

* [Эффект двойного расталкивания чрезвычайно выразительно сказывается в резком снижении температуры плавления и температуры кипения соответствующих соединений (LiF, NaJ)].

** В них вводится поправка на величину соотношения радиусов. Z. Kristallogr. 67, 393 (1928).

ожидать двойного расталкивания, что влечет за собою увеличение атомного расстояния на 0,05Å сверх простой суммы радиусов. Хорошее схождение вычисленных и найденных атомных расстояний обнаружено также у щелочноземельных галогенидов со структурою типа флуорита; исключением оказался лишь $SrCl_2$, для которого, однако, этого и должно было ожидать в результате двойного расталкивания его ионов. Согласие расстояний, вычисляемых из атомных радиусов по Паулингу, с экспериментально найденными простирается даже на соединения ZrO_2 и CeO_2, в которых Паулингу пришлось рассчитывать радиус четырехвалентных катионов. В тех случаях, однако, когда возможно ожидать значительных деформа-



Фиг. 5. Структуры типа NaCl при различных радиусах компонентов.

ций и когда заранее можно предполагать наличие скорее атомной, чем ионной решетки, паулинговские радиусы показывают мало удовлетворительное совпадение.

б) Эмпирические радиусы ионов со строением благородных газов (*Захариасен* 1931)

В своем теоретическом выводе значений ионных радиусов (1927) Паулинг ввел понятие одновалентного радиуса, которое, несомненно, очень удобно для многих применений, как дающее возможность относительно просто вводить поправки на координацию, на кулоновские силы, на значения отношения радиусов и т. п. Для практических, однако, применений сам Паулинг предпочел вместо этих одновалентых радиусов вычислить ряд эффективных радиусов, из которых так же, как из гольдшмидтовских эмпирических радиусов,

атомные расстояния для шестерной координации получаются простым сложением. Захариасен в 1931 г. * вывел ряд эмпирических радиусов в одновалентной форме, которые позволяют весьма просто вычислять атомные расстояния при любой координации и любой валентности. Поправкою на значение отношения радиусов, введение которой, как то показали расчеты Паулинга, сильно усложняет получение результата, по Захариасену, в громадном большинстве случаев можно пренебречь.

Вывод поправочных формул на координацию и кулоновские силы и составил основную часть работы Захариасена.

Для энергии решетки, построенной из ионов, Захариасен, как обычно, принимает выражение

$$\Phi = -\frac{A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{R} + \frac{B}{R^n},$$

в котором A — постоянная Маделунга и B — борновский коэффициент отталкивающих сил (в общем случае приходится также учитывать зависимость n от R), — и далее подставляет следующие значения маделунговской постоянной: 1,762 для решеток типа CsCl, 1,748 для решеток типа NaCl и 1,640 для решеток типа ZnS. Написав затем условие равновесия $\frac{\partial \Phi}{\partial R} = 0$ и найдя $R = \sqrt[n-1]{\frac{B}{A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}}$, Захариасен путем деления получает формулы:

$$R_{CsCl} = R_{NaCl} \sqrt[n-1]{\frac{8}{6} \cdot \frac{1{,}748}{1{,}762}}^{**} \quad R_{ZnS} = R_{NaCl} \sqrt[n-1]{\frac{4}{6} \cdot \frac{1{,}748}{1{,}640}}^{**}$$

При среднем значении $n = 9$ из этих формул вычисляется для перехода от решетки типа CsCl к типу NaCl сокращение 3,3% и при переходе от типа NaCl к ZnS округленно 4,3% в хорошем согласии с эмпирическими значениями Гольдшмидта. *** Сжатие при переходе от структуры флуорита к структуре рутила вычисляется по аналогичным формулам и оказывается приблизительно таким же, как в случае перехода от типа CsCl к NaCl; сжатие же, вычисляемое для случая перехода от рутиловых структур к типу SiO_2, — также тождественно с сжатием при переходе от типа NaCl к типу ZnS. Таким образом возможно с достаточным приближением принять, что расстояние между ионами для различных координационных чи-

---

* W. H. Zachariasen. Z. Kristallogr. 80, 137 (1931).

** В этих расчетах всюду предположено, что отношение коэффициентов B определяется отношением чисел соприкасающихся с катионами анионов, т. е. координ. числом; конечно, в тех случаях, когда мы имеем соприкасание аниона с анионом, это простое допущение невозможно [см. изложение теории решетки Борна, напр. у Я. И. Френкеля—Электрическая теория твердых тел, Л. (1924) (*Н. Б.*)].

*** V. M. Goldschmidt. Geochem. Verteilungsgesetze 8,69 (1926). Некоторые соли встречаются одновременно как в решетке NaCl, так и в решетке ZnS. Таковы AgJ и MnS, атомные расстояния в которых непосредственно измеренные дают разницу в 7%. Однако, в обоих этих случаях катионы не принадлежат к числу ионов со строением благородного газа.

сел изменяется в соотношении, зависящем только от координационных чисел, но не от типа решеток, т. е.

$$R_{12}/R_8 = R_9/R_6 = R_6/R_4 = R_3/R_2$$

и

$$R_{12}/R_9 = R_8/R_6 = R_4/R_3.$$

Доводя до конца написанные выше расчеты, Захариасен приходит к значению коэффициента укорочения атомных расстояний при переходе от восьмерной координации к шестерной $\sqrt[n-1]{1{,}296}$ и при переходе от шестерной координации к четверной $\sqrt[n-1]{1{,}391}$; в обоих случаях Захариасеном берется среднее для соединений AX и AX_2. По примеру Гольдшмидта и Паулинга, Захариасен за основное принимает координационное число 6 и вычисляет таблицу (VII), в которой дается зависимость ионного расстояния от координационного числа, а также от величины показателя n, при чем все табличные числа представляют собою дроби от принятого за единицу расстояния для координационного числа 6.

ТАБЛИЦА VII

Зависимость междуионных расстояний от координационного числа. Расстояние при шестерной координации принято 1,00 (Захариасен)

n	5	6	7	8	9	10	11	12
Коорд. ч. 12	1,160	1,126	1,104	1,088	1,077	1,068	1,061	1,056
„ 9	1,087	1,069	1,057	1,048	1,043	1,038	1,034	1,031
„ 8	1,067	1,053	1,044	1,038	1,033	1,029	1,026	1,024
„ 6	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
„ 4	0,920	0,936	0,946	0,954	0,959	0,963	0,967	0,970
„ 3	0,862	0,889	0,906	0,919	0,928	0,936	0,942	0,947
„ 2	0,793	0,834	0,857	0,877	0,890	0,902	0,911	0,919

Из таблицы явствует, что поправки на координационное число могут достигать весьма больших значений.

Вычисляемые из этой таблицы суммы определяют атомные расстояния сразу только для одновалентных ионов. Чтобы вывести поправку на валентность, т. е. на кулоновские силы, Захариасен возвращается к основному уравнению энергии решетки

$$\Phi = -\frac{Az_1z_2e^2}{R} + \frac{B}{R^n},$$

откуда легко получается

$$R_{z_1z_2} = \sqrt[n-1]{\frac{B_{z_1z_2}}{Az_1z_2}}$$

и

$$R_{11} = \sqrt[n-1]{\frac{B_{11}}{Az_1z_2}}.$$

Так как B определяется лишь координационным числом, то $B_{z_1z_2} = B_{11}$ и, следовательно, окончательно, вторая поправочная (аналогичная паулинговской) формула

$$R_{z_1z_2} = \frac{R_{11}}{\sqrt[n-1]{z_1z_2}}.$$

Значения показателя n у Захариасена те же, что и у Паулинга (для ионов с гелиевой конфигурацией $n = 5$, для ионов с неоновой конфигурацией $n = 7$ и т. д., см. стр. 38).

Величины $\sqrt[n-1]{z_1z_2}$ даются в таблице VII-а.

ТАБЛИЦА VII-а

n	5	6	7	8	9	10	11	12
$z_1z_2 = 2$	1,189	1,149	1,122	1,104	1,091	1,080	1,073	1,065
„ = 3	1,316	1,246	1,201	1,170	1,147	1,130	1,116	1,105
„ = 4	1,414	1,320	1,259	1,219	1,190	1,166	1,151	1,134
„ = 6	1,565	1,431	1,348	1,292	1,251	1,220	1,196	1,177
„ = 8	1,682	1,516	1,414	1,346	1,297	1,260	1,231	1,208
„ = 9	1,732	1,552	1,443	1,369	1,317	1,276	1,246	1,221
„ = 10	1,778	1,585	1,468	1,390	1,333	1,292	1,259	1,234
„ = 12	1,861	1,644	1,513	1,426	1,364	1,318	1,282	1,253
„ = 16	2,000	1,742	1,585	1,486	1,416	1,360	1,320	1,286

Эти две таблицы позволяют все наблюденные расстояния привести к стандартным значениям координации (6) и кулоновских сил ($e_1 = e_2 = 1$). Как отмечалось уже, Захариасен не вводит поправки на отношение радиусов, которая несомненно имеет значение не только при соприкасании анионов, но и при достаточной взаимной близости их.

Наконец, таблица VIII представляет собою сводку одновалентных ионных радиусов по Захариасену. Эти радиусы были вычислены таким образом, что в основу брался исключительно эмпирический материал, а именно атомные расстояния только в таких кристаллах, в структуре которых нет соприкасания анионов между собою. Для вывода предварительно нужно задаться абсолютным значением одновалентного радиуса по меньшей мере для одного иона. Захариасен в качестве таких исходных значений берет два: радиус иона K^+ (= 1,33 Å) и радиус иона Cl^- (= 1,81 Å). Это как раз те ионы, для которых полностью совпали значения радиусов, данные как Гольдшмидтом, так и Паулингом, и кроме того совпадающие значения получаются и при выводе этих радиусов по методу Ланде — методу соприкасающихся анионов.

ТАБЛИЦА VIII

Одновалентные радиусы ионов с конфигурацией благородных газов (по Захариасену)

			H^{1-}	Li^{1+}	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}		
			1,36	0,68	0,55	0,42	0,38	0,35		
C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^{1-}	Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}
2,49	2,02	1,76	1,33	0,98	0,89	0,79	0,69	0,66	0,64	0,63
Si^{4-}	P^{3-}	S^{2-}	Cl^{1-}	K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}
2,97	2,56	2,20	1,81	1,33	1,17	1,03	0,88	0,82	0,70	0,68
	As^{3-}	Se^{2-}	Br^{1-}	Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	
	2,62	2,29	1,96	1,48	1,34	1,19	1,07	0,98	0,90	
	Sb^{3-}	Te^{2-}	J^{1-}	Cs^{1+}	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}			
	2,77	2,47	2,19	1,67	1,49	1,30	1,14			
							Th^{4+}			
							1,24			

Чтобы, обратно, найти с помощью таблицы кратчайшее расстояние между двумя какими-нибудь ионами, надо просто сложить значения радиусов соприкасающихся аниона и катиона. Эта сумма a, поделенная на $\sqrt[n-1]{z_1 z_2}$ (z_1 и z_2 — валентности ионов), дает расстояние между ионами для случая шестерной координации. Если главные квантовые числа тех благородных газов, по типу которых построены анион и катион, различны, то для n принимают среднее из соответствующих значений n для катиона и для аниона. Далее, для перехода от шестерной координации к заданной, нужно воспользоваться таблицею VII, при чем снова в случае различных n для катиона и аниона берут среднее из соответствующих табличных коэффициентов. Для малых валентностей найденные по такому методу ионные расстояния совпадают очень удачно с теми, которые определяются из радиусов Паулинга; для ионов с большим зарядом, однако, получаются значительные расхождения.

Захариасеновский метод одновалентных радиусов полезен еще в том отношении, что позволяет весьма просто подойти к разрешению вопроса о наибольшем возможном сближении между анионом и анионом же. Во многих случаях, при более сложных кристаллических структурах, приходится иметь дело с парами анионов, которые одновременно принадлежат координационным сферам двух катионов, и при неодинаковости зарядов катионов и тем более при различии их координационных чисел анионный радиус в обеих сферах вычисляется различным. Если представить себе вокруг каждого

катиона „анионные полиедры", то возникает недоумение, какую длину приписать соответствующему общему ребру. Так, в решетке $NaClO_4$ два кислородных иона одновременно входят как в полиедр иона Cl^{7+}, так и Na^{1+}, и понятно, что из формул Захариасена расстояние между кислородными ионами в первом полиедре вычисляется значительно меньшим, чем во втором. По Захариасену вопрос в подобном случае должен решаться в пользу кратчайшего расстояния, т. е. если два анионные полиедра обладают общим ребром, то длина этого ребра определяется катионом с наибольшим зарядом и наименьшим координационным числом. При вычислении расстояния анион—анион Захариасен считает, что как в случае катион—анион и это расстояние также помимо *табличного значения* радиуса определяется: 1) координационным числом центрального катиона и 2) кулоновскими силами (т. е. валентностью как аниона, так и катиона), при чем величина каждой поправки зависит от показателя отталкивающих сил n. Так, например, чтобы вычислить эффективный радиус кислородного иона, мы исходим из одновалентного ионного радиуса $O = 1{,}76$ и делим последний на $\sqrt[n-1]{2 \cdot z}$, где 2 и z — заряды кислородного и центрального ионов. В зависимости от значения n таким образом, для эффективного радиуса иона кислорода в шестерной координации вокруг одновалентного катиона вычисляются величины от 1,53 до 1,62 Å, т. е. наименьшее расстояние между двумя ионами кислорода при среднем $n = 3{,}15$ Å вместо $2R_O$ по Гольдшмидту $= 2 \times 1{,}32 = 2{,}64$ Å, т. е. значительно больше. Должно отметить, что величины, вычисленные согласно Захариасену, находятся в весьма хорошем совпадении с определяемыми эмпирически. При более высоком заряде катиона расстояние кислород—кислород уменьшается все значительнее и в решетках типа рутила спускается до 2,4. Эти значения не согласуются с постоянным кислородным радиусом 1,32 Å, но, повидимому, хорошо сходятся с тем, что дает опыт.

Интересен случай двух модификаций $CaCO_3$—кальцита и арагонита. В первом мы находим нормальную шестерную координацию, тогда как в арагоните координация кальция = 9. Рассмотрение структуры последнего показывает наличие полиедров CaO_9, которые имеют общие ребра с треугольниками CO_3. Понятно, что последнее обстоятельство настолько уменьшает величину ребра O—O, что вполне возможною становится девятерная координация Ca. Аналогичен случай циркона, $ZrSiO_4$. В то время, как в ZrO_2 координация Zr в соответствии с отношением $R_A : R_X = 0{,}66$ — шестерная, в цирконе, в котором все ребра O—O являются общими и для тетраедров SiO_4, координация вокруг Zr уже восьмерная, как и в прочих циркониевых силикатах.

Сравнение эмпирически найденных ионных расстояний с вычисленными по Захариасену показывает весьма хорошее согласие. В общем захариасеновские значения большею частью ближе к наблюденным, чем получающиеся из радиусов Гольдшмидта и Пау-

линга. Заметные отклонения наблюдаются в тех случаях, когда имеет место соприкасание между собою анионов (соли Li, MgS, MgSe). Поскольку в формулы не введено поправки на двойное взаимное расталкивание, в этих случаях вычисленные расстояния всегда должны быть несколько меньше, чем наблюденные. В этом отношении заслуживающим внимания представляется хорошее совпадение у MgTe (структура типа вюрцита), в структуре которого соприкасания анионов нет. Особенно выступают преимущества метода одновалентных радиусов при сравнении расстояний между каким-либо определенным катионом и анионами различной валентности, например, Li — F и Li — O; Mg — F и Mg — O и т. д. Весьма удовлетворительны результаты у иона аммония, трактуемого как ион с криптоновою оболочкою, подобный Rb с $n = 10$ и радиусом $R_1 = 1{,}44$ Å. *

В табл. IX приведен целый ряд примеров сравнительного подсчета атомных расстояний с помощью трех методов, взятых из работы Захариасена. Совпадение вычисленных величин с экспериментальными настолько хорошо, что в нем можно было бы видеть доказательство действительной ионизации компонентов соответствующих кристаллических решеток. Против этого, однако, говорит то, что, например, и расстояния в решетке алмаза также с успехом вычисляются по этому же методу, если исходить из предположения о положительных и отрицательных ионах C ($C^{4+} + C^{4-}$) ** и точно такое же хорошее совпадение получается и для карборунда SiC (ср. указанное на стр. 146 и сл. о структурах внедрения и об обращенных структурах внедрения).

Однако, для ионов, не обладающих структурой благородного газа, Захариасен подобным образом удовлетворительных значений одновалентных ионных радиусов получить не смог, и в результате этого его таблица не содержит ни Zn, ни Ag, ни прочих важнейших катионов с 18-электронною оболочкою. ***

---

* [Аналогично ион оксония OH_3^+ (напр. в $HClO_4 \cdot H_2O = OH_3ClO_4$) вполне подобен K^+ (эффективные радиусы соответственно = 1,32 и 1,33)].

** [Все же предположение о том, что в структуре алмаза присутствуют два рода атомов C (полная аналогия с цинковою обманкою ZnS) и выводящаяся отсюда гемиэдричность форм, а также полярность алмаза — иногда проявляющаяся в природе (см. в Минералогии Ниггли — II часть, стр. 175), придают некоторое основание и подобному представлению об ионной природе $C^{4+} - C^{4-}$ структуры (внедрения) алмаза. В этом случае пришлось бы считать, что один сорт атомов C (напр. 0, 0, 0) связывается вершинами своих тетраедров, другой же сорт атомов C ($^1/_4$, $^1/_4$, $^1/_4$) центрами своих четырех граней. (Ср. J. Beckenkamp. N. Jahrb. Miner., Geol. u. Paläont. 48, 28 (1923). (*Н. Б.*)].

*** [Ю. В. Ходаков и А. Н. Капустинский обосновали два интересных приема вычисления ионных радиусов: „химический" — из данных о крепости кислот и констант диссоциации соответственных соединений и „термохимический" из сравнения тепловых балансов соответственных реакций.

Эти методы, не претендующие на большую прецизионность, имеют значение, как подтверждающее положение о том, что несмотря на некоторую неопределенность понятия „ионный радиус", реальность выражаемой этим понятием величины несомненна. (Ю. В. Ходаков. Элементы электростатической химии. А. Н. Капустинский. Журн. Физ. Химии 5, 59 (1934) (*Н. Б.*)].

ТАБЛИЦА IX

Сравнение эмпирически найденных атомных расстояний с вычисленными по Гольдшмидту, Паулингу и Захариасену

A — X	Найденное расстояние	Соединение	К. ч.	Вычисленное расстояние		
				Захариасен	Гольдшмидт	Паулинг
Li — O	2,15	$LiNO_3$	6	2,13	2,10	2,00
Li — F	2,01	LiF	6	2,01	2,11	1,96
Li — S	2,47	Li_2S	4	2,42	2,38	2,31
Li — Cl	2,57	LiCl	6	2,49	2,59	2,41
Li — J	3,03	LiJ	6	2,87	2,98	2,76
Be — Te	2,43	BeTe	4	2,40	2,34	2,41
Na — O	2,46	$NaClO_3$	6	2,44	2,30	2,35
Na — O	2,40 *	Na_2O	4	2,31	2,37	2,42
Na — F	2,31	NaF	6	2,31	2,31	2,31
Na — S	2,82	Na_2S	4	2,75	2,59	2,66
Na — Cl	2,81	NaCl	6	2,79	2,79	2,76
Mg — O	2,10	MgO	6	2,10	2,10	2,05
Mg — F	1,99	MgF_2	6	1,98	2,11	2,01
Mg — S	2,59	MgS	6	2,53	2,52	2,49
Mg — Se	2,73	MgSe	6	2,64	2,69	2,63
Mg — Te	2,76	MgTe	4	2,74	2,78	2,75
Al — N	1,87	AlN	4	1,84	—	2,09
Al — F	1,79	Топаз	6	1,77	1,90	1,86
Al — P	2,36	AlP	4	2,34		2,50
Al — Sb	2,64	AlSb	4	2,64		2,83
Si — O	1,55—1,65	Силикаты	4	1,64	1,63	1,71
K — O	2,95	$KClO_3.KBrO_3$	9	2,93	2,78	2,86
K — O	2,82	KH_2PO_4	8	2,90	2,75	2,83
K — F	2,66	KF	6	2,66	2,66	2,69
K — Cl	3,14	KCl	6	3,14	3,14	3,14
K — Br	3,29	KBr	6	3,29	3,29	3,28
Ca — F	2,36	CaF_2	8	2,35	2,48	2,44
Ca — S	2,84	CaS	6	2,83	2,80	2,83
Ca — Te	3,17	CaTe	6	3,14	3,17	3,20
Ti — O	1,96	TiO_2	6	1,96	1,96	2,08
Ti — S	2,42	TiS_2	6	2,38	2,38	2,52
Rb — Cl	3,29	RbCl	6	3,29	3,30	3,29
Rb — J	3,66	RbJ	6	3,67	3,69	3,64
Cs — F	3,00	CsF	6	3,00	2,98	3,05
Cs — Br	3,71	CsBr	8	3,72	3,70	3,73
Ba — O	2,77	BaO	6	2,76	2,75	2,75
Ba — F	2,68	BaF_2	8	2,68	2,85	2,80
Ba — Se	3,30	BaSe	6	3,28	3,34	3,33

* Ср. E. Zintl и H. H. v. Baumbach. Z. anorg. Chem. 198, 88 (1931).

* * *

[Вводя свои одновалентные радиусы, Паулинг указал, что этими значениями ионных радиусов должно пользоваться при выводе координационного числа по отношению радиусов, поскольку именно одновалентные радиусы дают расположение в пространстве наружных электронов, обусловливающих магнусовское расталкивание. Действительно, применение паулинговских (или захариасеновских) одновалентных радиусов к решению вопроса о выборе координационного числа приводит к значительно лучшему согласию, чем применение „кристаллических радиусов" Гольдшмидта. Это, прежде всего, касается, например, иона Ca^{2+}, для которого гольдшмидтовские радиусы требуют максимального координационного числа 8 как в отношении O^{2-}, так и в отношении F^{1-}, по Паулингу же и Захариасену получается для CaO — 6 и для CaF_2 — 8 в полном согласии с тем, что дает опыт.

Рассматривая, в частности, координационное число катионов по отношению к O, удобно составить табличку (IX-а) величин $\eta = R_A : R_O$. Эта таблица выделяет тройную координацию для B, C, N

ТАБЛИЦА IX-а

Отношения одновалентных радиусов $R_A : R_O$

Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}				
0,25	0,20	0,17	0,14	область RO_3			
Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}		область RO_4
0·48	0,41	0,37	0,34	0,31	0,28		
Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	As^{5+}	Se^{6+}	Br^{7+}	Kr^{8+}	
0,50	0,46	0,43	0,40	0,37	0,36	0,33	
Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{4+}	Sb^{5+}	Te^{6+}	J^{7+}	Xe^{8+}	
0,65	0,59	0,55	0,51	0,47	0,44	0,42	
		область RO_6					

в согласии с формулами соответственных кислот: H_3BO_3, H_2CO_3 и HNO_3. Бор, впрочем, наиболее близок к переходному значению 0,22 и действительно в сложных гетерополикислотах (стр. 131) B имеет координацию 4.* Кислоты H_4SiO_4, H_3PO_4, H_2SO_4, $HClO_4$, $HAsO_4$ и H_2SeO_4 или их соли являются наиболее обычными. В солях кислот, подобных H_3PO_3 или H_2SO_3, мы имеем полимерные анионы, в которых центральные катионы все же окружены по тетраедру. В Cl_2O_7, $H_2S_2O_7$, $H_4P_2O_7$, $H_6Si_2O_7$ ($Sc_2Si_2O_7$ — минерал тортвейтит) два тетраедра RO_4 дают один „остров" R_2O_7. В берилле $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ шесть SiO_4-тетраедров образуют кольцо „метакислоты" формулы $H_{12}Si_6O_{18}$. Точно также пироксены и амфи-

* И точно также у C и N формально можно ожидать координацию 2, как например, в CO_2 или N_2.

болы являются производными от кислот $(H_2SiO_3)_\infty$ и $(H_6Si_4O_{11})_\infty$ с бесконечными анионами. Даже чистый кремнезем в формах кварца, тридимита, кристобалита (и гейландита, см. стр. 87) составлен из тетраедров SiO_4, разделяющих между собой общие O-атомы. Четверная координация Be особенно хорошо иллюстрируется его сернокислым соединением $Be(H_2O)_4 \cdot SO_4$. Близость радиуса Ge к граничному значению определяет то, что GeO_2 помимо кварцеобразной модификации встречается также и в рутилоподобной форме, соединение же $BaGeO_3$ должно принадлежать к типу перовскита. Радиус J^{7+} также недалек от граничного значения между тетраедрической и октаедрической областями, и действительно в солях периодатов мы встречаемся с ионами JO_4^- (например, KJO_4). Однако, более обычной формой иодной кислоты и ее солей является H_5JO_6, Ag_5JO_6, $K_2H_3JO_6$ и т. д. Теллуровая кислота всегда имеет формулу $Te(OH)_6 = H_6TeO_6$, и это строение вполне подтверждается рентгенографически. Соли, отвечающие этой кислоте, известны давно: Ag_6TeO_6, Hg_3TeO_6, $Ag_2H_3TeO_6$. Как теллураты, так и периодаты могут заменять свои O на MoO_4, как, например, $K_5J(MoO_4)_6$, $K_6Te(MoO_4)_6$ с сохранением шестерной координации.

Формулы станнатов давно уже пишутся в виде $Na_2Sn(OH)_6$; в случае формул типа $CaSnO_3$, подобные соединения кристаллизуются в структурах перовскита, где каждый Sn окружен шестью O, так что мы и в этом случае имеем дело с бесконечным полианионом кислоты $(H_2SnO_3)_\infty$.

Интересно приложение этих соображений к выводу истинной формулы пиросурьмянокислого калия—обычного реактива на Na. Ранее его формула писалась $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot xH_2O$. В свете указанных соображений рациональная формула должна быть $KSb(OH)_6$, что отвечает минералу сведенборгиту $NaAl_2SbO_6$.* Формально мы можем также для Xe^{8+} написать его кислоту в виде H_4XeO_6.

Отношение одновалентных радиусов O^{2-} к F^{1-} составляет 1,29 и, следовательно, величины η, помещенные в табличке, при переходе к анионам F^-, должны быть помножены на этот фактор. Таким образом, мы приходим к обычным формулам Na_2BeF_4, KBF_4, $(NH_4)_3AlF_6$, $(NH_4)_2SiF_6$, KPF_6, SF_6, K_3HSnF_8 и гипотетическим KrF_6 и XeF_8.

Одновалентный радиус Cl^{1-} почти тождественен с одновалентным радиусом O^{2-}, так что мы имеем, например, H_3InCl_6, H_2SnCl_6, K_2SnCl_6 (со структурою антифлуорита, т. е. с конкретными анионами $SnCl_6$—ср. выше $CaSnO_3$) и наконец $HSbO_3$.**

* * *

Должно остановиться еще на одном значении координационного числа, определяемого из таблицы IXa. Вопрос идет о различии

* Другим замечательным примером является кубический (O_h^7) ромеит (Ca, Na, Mn) $Sb_2(O, OH, F)_7$ (O. Zedlitz. Z. Krist. 81, 253 (1932). Ср. Ю. В. Ходаков. Z. physik. Chem. B, 25, 387 (1934), а также в Элем. электрост. химии, стр. 121.

** L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. 55, 1895 (1933).

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
50	3 и 4 снизу	$(Ca, Na, Mn)Sb_2$...	$(Ca, Na, Mn)_2Sb_2$....

ионной, т. е. электровалентной—от ковалентной связи атомов в решетке. Нередко резкое изменение свойств между двумя членами какой-либо серии соединений (например, температуры плавления или кипения у галогенидов) принимается за указание на коренное изменение и характера связи. Так, в серии фторидов с точками плавления:

NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
980°	1400°	1040°	— 77°	— 83°	— 55°

первые три члена обычно считаются солями, тогда как связям в последних трех соединениях приписывается ковалентный характер. Нет сомнения, все же, что Al — F-связь по характеру гораздо ближе к Si — F, чем к Na — F. Поскольку, однако, в AlF_3, так же как в NaF и MgF_2, координационное число металла (6) больше, чем стехиометрическое отношение металлоид : металл, то каждый металлоидный атом удерживается в решетке одновременно двумя и большим числом металлических атомов, что приводит как к высокой температуре плавления, так и к весьма повышенной точке кипения. В SiF_4, PF_5 и SF_6, координационные числа как раз соответствуют стехиометрической пропорции, так что в этих соединениях мы имеем дискретные молекулы, которые связываются между собою только остаточными силами, т. е. весьма непрочно, результатом чего являются весьма низкие точки плавления и кипения. (*Н. Б.*)]. *

7. Краткий обзор кристаллохимии простейших соединений (AX, AX_2)

В предыдущих разделах в обзорной форме были изложены представления Гольдшмидта, согласно которым строение кристалла кроме стехиометрического состава в первую очередь опре-

---

* [Легкая летучесть симметрических ионных молекул была подчеркнута Косселем в его первоначальных работах. Подробное рассмотрение вопроса о влиянии соотношений между координационным числом и валентностью на характер и свойства химических соединений составляет предмет последней большой работы Ниггли „Стереохимия кристаллических соединений". P. Niggli и W. Nowacki. Z. Kristallogr. 83, 65 (1933).

Ср. также ряд: MgO (к. ч. 6), SiO_2 (к. ч. 4) и CO_2 (к. ч. 2)

> 2500°	1470°	— 57°

Однако, в часто приводящемся ряде точек плавления:

$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5
800°	712°	194°	— 69°	148°

„граница" находится как раз слева от Al. Как показал Кетелар (Z. Kristallogr., 90, 237 (1935), объяснение заключается в том, что структура $AlCl_3$, представляющая плотнейшую кубическую упаковку из шаров Cl, в соответствии с крупностью этих шаров, имеет и столь большие октаэдрические пустоты (ср. стр. 30), что в этих пустотах среди 6 атомов Cl умещается сразу по два атома Al (отчасти подобное мы имеем в корунде Al_2O_3, где атомы Al располагаются между шарами O в двух соседних пустотах, весьма близких). Тем самым решетка оказывается и здесь составленной из дискретных молекул Al_2Cl_6, которые так характерны и для газообразной фазы данного соединения. В следующей строке периодической таблицы с заменою Al на более крупный Sc мы в ряде соответственных хлоридов возвращаемся к прежней границе между III и IV группою:

KCl	$CaCl_2$	$ScCl_3$	$TiCl_4$	
768°	780°	940°	— 22°	(*Н. Б.*)].

деляется соотношением размеров кристаллических компонентов и поляризационными свойствами последних. Раньше чем переходить к рассмотрению более сложных кристаллических структур, мы считаем необходимым дать краткий обзор кристаллохимии самых простых по составу соединений. Поскольку до сих пор о способе связи атомов в структурах, которые не могут быть причислены к типичным ионным решеткам, известно сравнительно меньше, представляется целесообразным пока и такие решетки представлять себе построенными, в конечном счете, также из ионов.

Соединения AX. Если считать кристаллы построенными из жестких ионов, то должно ожидать (стр. 34) следующей зависимости координационного числа от отношения радиусов $R_A : R_X$:

При отношении радиусов в пределах 0,155—0,225 координационное число 3.

При отношении радиусов в пределах 0,225—0,414 координационное число 4.

При отношении радиусов в пределах 0,414—0,732 координационное число 6.

При отношении радиусов большем 0,732 координационное число 8.

Мы рассмотрим только единственный тип соединений с координационным числом 3, а именно тип борнитрида (графита). Хотя a priori представляется мало вероятным, чтобы связи в борнитриде показали большое сходство с ионными связями, тем не менее вычисление отношения радиусов ионов B^{3+} и N^{3-} приводит к значению, как раз соответствующему координационному числу 3. * При замене в борнитриде бора значительно более крупным алюминием такой же расчет позволяет ожидать уже координационного числа 4, и опыт на самом деле это подтверждает: соединение AlN построено по типу вюрцита. При дальнейшей замене Al на Sc отношение радиусов попадает в пределы, соответствующие координационному числу 6, и, действительно, соединение ScN кристаллизуется по типу каменной соли. Совершенно подобное изменение координационного числа с возрастанием радиуса катиона имеет место для пар: окись бериллия BeO—окись магния MgO или окись цинка ZnO—окись кадмия CdO; в обоих случаях происходит переход от типа вюрцита к типу каменной соли. Очевидно, что аналогичные изменения в кристаллической решетке будут иметь место и если вместо того, чтобы систематически увеличивать размеры катиона, мы будем соответственно уменьшать анионы. Так, взяв соединения кадмия с Te, Se, S и O, мы увидим, что соединение CdTe кристаллизуется по типу цинковой обманки; в такой же решетке кристаллизуется и соединение CdSe, при чем для последнего возможна еще и вюрцитовая форма. Сульфид кадмия также дает кристаллы как типа цинковой обманки, так и вюрцита, и переход координационного числа от 4 к 6 наступает у окиси кадмия CdO, которая кристаллизуется только по типу каменной соли. Помимо, однако, отношения

* Взяв ионные радиусы по Захариасену (стр. 45), для значения отношения $R_A : R_X$ получаем при BN=0,208, при AlN = 0,391 и при ScN=0,510.

радиусов, как сказано, другим важнейшим фактором, определяющим переход к шестерной координации от четверной, является еще поляризационная способность. Это обстоятельство определяет то, что CaS (сернистый кальций) обладает структурой каменной соли, а не цинковой обманки (или вюрцита) подобно CdS, несмотря на то, что значения ионных радиусов Ca^{2+} и Cd^{2+} почти одинаковы.

В особенности четко выступает влияние на выбор координационного числа других факторов, помимо отношения радиусов, при рассмотрении щелочных галогенидов. В частности, выше было показано, что для возникновения структуры хлористого цезия (с восьмерною координацией) хотя соотношение радиусов в пределах 0,73—1,37 (= 1 : 0,73) и есть условие необходимое, но все же оно не является достаточным. Согласно Гольдшмидту * таким вторым условием является достаточное сходство обоих ионов A и X в отношении поляризационных свойств. Это объясняет, почему, например, окислы щелочноземельных металлов, хотя они и вполне удовлетворяют первому условию по величине отношения радиусов, все же не встречаются в структурах типа хлористого цезия, поскольку в этих окислах поляризуемость катиона слишком мала в сравнении с поляризуемостью аниона. Точно так же из сказанного становится совершенно понятным, что структура хлористого цезия и близко родственные ей типы структур имеют чрезвычайное распространение в интерметаллических соединениях (сильная и более или менее одинаковая поляризуемость ионов тяжелых металлов с их в большинстве случаев восемнадцатиэлектронною оболочкою, ср. стр. 139 и сл., а также табл. IX-б).

[ТАБЛИЦА IX-6

Решетки простейших соединений AX

	F	Cl	Br	J		O	S	Se	Te
Li	6	6	6	6	Be	4	4	4	4
Na	6	6	6	6	Mg	6	6	6	4
K	6	6	6	6	Ca	6	6	6	6
Rb	6	6	6	6	Sr	6	6	6	6
Cs	6	8	8	8	Ba	6	6	6	6
Cu	—	4	4	4	Zn	4	4	4	4
Ag	6	6	6	4	Cd	6	4	4	4
Ti	6	8	8	8	Hg	—	4	4	4
					Mn	6	6(4)	6(4)	H
					Fe	6	H	H	H
8 — тип CsCl, 6 — тип NaCl,					Co	6	H	H	H
4 — ZnS (цинковая обманка, вюрцит),					Ni	6	H	H	H
H — тип мышьяковистого никкеля.					Pb	—	6	6	6

(*Н. Б.*)].

* V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze, 7, 74 (1926).

Мы уже имели несколько примеров перехода решеток типа NaCl в решетки типа цинковой обманки—вюрцита в результате возрастания поляризующего воздействия катиона на анион. Но если электроположительным компонентом A в решетке является так называемый „переходный металл" из ряда Cr...Cu, Mo...Pd, или W...Au, то возрастающий эффект поляризации может проявиться также в возникновении нового типа решетки мышьяковистого никкеля (NiAs).* В то время, как возникновение решетки цинковой обманки или вюрцита связано с расположением компонентов A и X в периодической системе таким образом, что атом A на столько клеток предшествует элементам C, Si, Ge, Sn, Pb, на сколько клеток позади этих элементов расположен атом X (правило Гримма-Зоммерфельда), появление решеток типа NiAs, повидимому, определенно связано с неполным заселением внутренних электронных оболочек в атоме A. При переходе от структуры типа NaCl к типу NiAs координационное число (6) остается прежним; и все же различие между двумя типами структур достаточно резкое, так как кристаллы со структурой мышьяковистого никкеля все обладают полуметаллическим характером; в них таким образом всегда оказываются „свободные" или во всяком случае весьма рыхло связанные электроны. ** Морфотропный переход от типа NaCl к типу NiAs очень наглядно иллюстрируется следующею (X) таблицею Гольдшмидта:

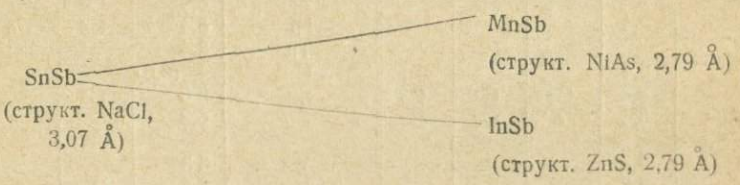
ТАБЛИЦА X

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
Радиус двувалентного катиона в Å	1,06	0,91	0,83	0,82	0,78
O	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
S	NaCl	NaCl / ZnS	NiAs	NiAs	NiAs
Se	NaCl	NaCl (ZnS ?)	NiAs	NiAs	NiAs
Te	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs

* Однако, должно здесь же отметить, что структуры типа мышьяковистого никкеля не наблюдаются ни у MnS ни у MnSe. Оба эти соединения дают структуры типа NaCl, но кроме того у MnS известны также обе структуры с четверною координацией: т. е. и типа цинковой обманки и типа вюрцита. Это первый установленный случай несоблюдения правила Гримма-Зоммерфельда (стр. 61). Впрочем, Mn вообще чрезвычайно аномален в своем кристаллохимическом поведении. См. у Horst Schnaase. Z. physik. Chem. (B) 20, 89 (1933). [См. также примечание на стр. 17].

** [О многих интересных свойствах этого типа структур см. у В. М. Гольдшмидта, например, в его „Строении кристаллов" в сборнике „Металлофизика" (М.-Л. 1933) стр. 122 и сл.].

Таким образом, если исходить из соединения AX со структурою типа NaCl (например, SnSb), и замещать ион A другим ионом, то в зависимости от того, будет ли заместитель взят из числа вышеприведенных „переходных металлов", или же он будет обладать достаточно сильными поляризующими свойствами, можно получить решетки, в которых атомные расстояния тождественны, но структура окажется в первом случае типа NiAs (с коорд. ч. 6), во втором же случае типа цинковой обманки-вюрцита (коорд. ч. 4), как например (в скобках, вслед за типом структуры приведено атомное расстояние):



Настоящие слоистые решетки (типов $CdCl_2$, CdJ_2, MoS_2) обычно считаются характерными лишь для соединений формулы AX_2, но Гунд (1925) показал теоретически, * что подобные решетки возможны при сильном поляризующемся анионе также и у соединений формулы AX. Однако, в то время, как слоистые решетки AX_2 обязательно гексагональны, также обязательно слоистые решетки соединений AX должны быть тетрагональны.

Экспериментально это удалось показать в 1932 г. Эрнсту, ** обнаружившему подобного рода структуру у гидроокиси лития LiOH, которая оказалась тетрагональною, того типа, которого требовали теоретические выводы Гунда.

Соединения AX_2 [ср. табл. X-a]. Среди соединений с общею формулою AX_2 имеется целый ряд весьма изящных примеров переходов от одних типов решеток к другим, переходов, определяемых с одной стороны соотношением между размерами компонентов и, с другой стороны, степенью поляризации. Классические примеры таких морфотропных переходов у ионных решеток даются двуокисями четырехвалентных металлов и двуфтористыми солями двувалентных металлов (стр. 56).

Нетрудно видеть, исходя из простейших геометрических соображений, что координационные числа каждого из атомов A и X в соединениях AX_2 (или A_2X) должны между собою находиться в отношении 2 : 1 (или 1 : 2). Таким образом, если оставить пока в стороне случай образования чисто молекулярной решетки, возможны следующие комбинации координационных чисел A и X:

Координационные числа 4 и 2 — в различных модификациях SiO_2, а также в структурах типа куприта.

Координационные числа 6 и 3 — в структурах различных модификаций TiO_2, также в слоистых структурах типа $CdCl_2$, типа CdJ_2 и т. д.

Координационные числа 8 и 4 — в структурах типа флуорита.

* F. Hund. Z. Physik, 34,833 (1925).
** Th. Ernst. Naturwiss. 20,124 (1932); Z. physik. Chem. (B) 20,65 (1933).

[ТАБЛИЦА X-а

Решетки соединений AX_2

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2		O_2	S_2	Se_2	Te_2
Be	4,2				C	M	M		
Mg	6,3	Сл	Сл	Сл	Si	4,2			
Ca	8,4				Ti	6,3	Сл	Сл	Сл
Sr	8,4	8,4			Zr	8,4	Сл	Сл	
Ba	8,4				Hf	8,4	Сл	Сл	
					Th	8,4			
Zn	8,4				Ge	4,2(6,3)			
Cd	8,4	Сл	Сл	Сл	Sn	6,3	Сл		
Hg	8,4	?	Сл	Сл	Pb	6,3			
Mn	6,3				V	6,3			
Fe	6,3				Mn	6,3	П		
Co	6,3	Сл	Сл	Сл	Nb	6,3			
Ni	6,3	Сл	Сл	Сл	Mo	6,3	Сл	Сл	Сл
					Ru	6,3	П	П	П
Cu		Сл			Te	6,3			
Rh		Сл							
Pd	6,3	Сл			W	6,3	Сл	Сл	Сл
					Os	6,3	П	П	П
Ir		Сл			Ir	6,3			
Pt		Сл							
Pb	8,4			Сл	Ce	8,4			
					U	8,4			

8,4 — тип флуорита
6,3 — „ рутила
4,2 — „ SiO_2—модификац ий
M — молекул. решетка
Сл — слоистая „
П — тип пирита

(*Н. Б.*)].

Соберем в таблицу соотношения радиусов $R_A : R_O$ для хорошо известных окислов четырехвалентных элементов главной подгруппы IV группы периодической системы:

Элемент	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	CeO_2	ThO_2
$R_A : R_O$	$<0{,}30$	0,49	0,66	0,78	0,83

Во всех известных модификациях SiO_2 атом Si окружен четырьмя кислородами тетраедрически, как того и нужно ожидать при соотношении радиусов 0,30. В различных кристаллических модификациях TiO_2 титан находится в шестерной координации, опять в полном согласии с вычисляемым по Гольдшмидту соотношением радиусов. В случае ZrO_2, где значение соотношения радиусов 0,66 достаточно близко к теоретическому переходному значению 0,73,—известны лишь модификации с низшею симметрией. Но для CeO_2 и ThO_2 теоретический расчет требует восьмерной координации для катиона, и, действительно, оба эти окисла кристаллизуются в решетках типа флуорита. Представляется весьма инте-

ресным случай окиси германия GeO_2, которая также полиморфна. Отношение радиусов для нее по Гольдшмидту приблизительно 0,36. Опытно установлены как структура типа α-кварца, * так и типа рутила. ** Отметим здесь же, что GeO_2 подобно SiO_2 и BeF_2 обладает способностью очень легко образовывать стекла.***

Совершенно аналогичную картину наблюдаем мы в ряду двуфтористых солей двувалентных металлов, точно также и здесь налицо весьма хорошее совпадение экспериментально наблюденных форм с теми, которых должно ожидать на основании вычисляемых отношений радиусов. Особенно интересным представляется в этом ряду фтористый бериллий BeF_2, для которого отношение радиусов меньше 0,4, что позволяет ожидать структур подобных структуре модификаций SiO_2. Имеющийся экспериментальный материал в отношении кристаллических форм BeF_2, повидимому, это подтверждает. ****

Заменяя в дифторидах или в диоксидах сравнительно слабо поляризующиеся ионы F^{1-} и O^{2-} на ионы, поляризующиеся более сильно, мы получаем в ряду соединений AX_2 очень красивый морфотропный переход от координационных решеток к слоистым. Так, исходя из решетки типа рутила, напр. CdF_2, и замещая F на Cl, мы приходим к слоистым решеткам так называемого типа хлористого кадмия. Если Cl заменить на еще более сильно поляризующийся ион J, либо на какой-нибудь комплексный ион, например OH, который сам по себе является диполем, мы получим слоистые структуры типа иодистого кадмия CdJ_2.***** Совершенно аналогично совершается переход к решеткам типа иодистого кадмия, если исходить из рутиловых решеток двуокисей, а именно от TiO_2 к $TiSe_2$ и $TiTe_2$; обе последние решетки типа иодистого кадмия. Только что изложенные морфотропные переходы между различными структурами AX_2 можно также сопоставить в виде весьма наглядной таблицы XI, в которой в направлении слева направо и сверху вниз имеет место все более усиливающаяся поляризация, снизу же вверх возрастают величины отношения радиусов. ******

---

* W. H. Zachariasen. Z. Kristallogr. 67, 226 (1928).

** V. M. Goldschmidt. Z. physik. Chem. (B) 17,172 (1932). Интересно отметить очень близкое совпадение размеров решетки рутиловой модификации GeO_2 с размерами решетки MnO_2.

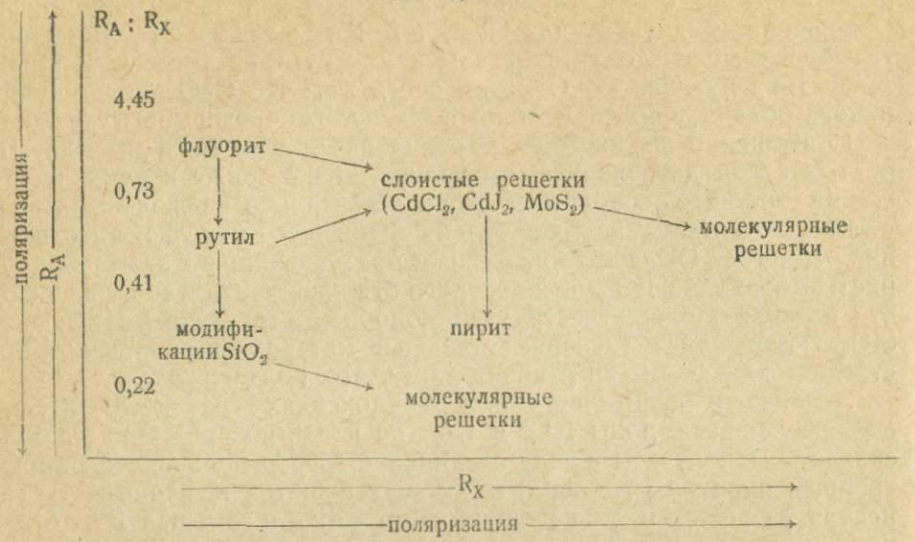
*** [Эти две модификации GeO_2 резко отличаются между собою прежде всего по физическим свойствам: уд. вес: рутилоподобная 6,24, кварцеподобная 4,22; показатели преломления: $\omega = 2{,}0$ и 1,7, $\varepsilon = 2{,}05$ и 1,74; т. плавления 1086 и 1116°. Еще резче различие в химических свойствах: кварцеподобная растворима в H_2O (0,45%), рутилоподобная же нерастворима в HCl и даже HF. Точка перехода 1033°, при чем при низких т-рах должна быть устойчива рутилоподобная модификация, однако, в виду крайне медленного перехода нормально приходится иметь дело только с кварцеподобною GeO_2. [A. W. Laubengager и D. S. Morton. J. Amer. Chem. Soc. 54, 2303 (1932). (*Н. Б.*)].

**** Ср. E. Brandenberger. Schweiz. Min. Petr. Mitt. XII, 243 (1932), который описывает модификацию BeF_2 подобную β-кристобалиту.

***** [В частности, $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ (минерал брусит). Гексагональные слои последнего, равно как вполне аналогичного по типу решетки гидраргиллита $Al(OH)_3$, являются основаниями, на которых строятся все пластинчатые магнезиальные и алюминиевые силикаты (*Н. Б.*)].

***** V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze 8, 101 (1927). [H. G. Grimm. Handbuch der Physik, 2-te Aufl. XXIV, 2, 922 (1933)]. (*Н. Б.*)].

ТАБЛИЦА XI



Из других известных типов структур для AX_2 особого внимания заслуживает решетка пирита (FeS_2). Соединения AX_2 с этим типом структуры во многих отношениях аналогичны соединениям AX со структурою NiAs. Представителями этого типа структур, в которых два атома X образуют комплекс, внутри же последнего связи имеют, повидимому, гомеополярный характер, — является весьма значительное число сульфидов, а также селенидов и теллуридов. У платины известны аналогичные структуры PtP_2, $PtAs_2$, $PtSb_2$. Очень любопытно, что на выбор между слоистою решеткою и решеткою типа пирита решающее влияние имеет эффективный радиус соответственного металлического компонента в его металлических же соединениях. В частности, соединение AX_2 кристаллизуется в слоистой решетке, если атом A в металлическом состоянии обладает относительно большим радиусом, если же радиус мал, образующаяся решетка AX_2 будет типа пирита. По Гольдшмидту можно представить себе, что большие металлические атомы легче смогут отдать молекуле S_2 то количество электронов, которые необходимы ей для расщепления на два отрицательных иона; за счет же маленьких атомов такое расщепление может происходить лишь с большим трудом. В таблице XII дается* сопоставление между „металлическими" атомными радиусами металлов при координационном числе 12** и структурой соответствующих дисульфидов, диселенидов и дителлуридов.***

* V. M. Goldschmidt. Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr., **15**, 100 (1931).

** [В решетках чистых металлов координационное число 12 является наиболее частым, и потому принимается за нормальное, подобно тому как в случае солей за нормальное коорд. ч. принимается 6 (см. стр. 134)].

*** Мы сохраняем название „тип CdJ_2" для кристаллографического типа C 6, хотя во время печатания этой книги установлено, что как раз сам иодистый кадмий CdJ_2 не обладает этой структурой. Ср. O. Hassel. Z. physik. Chem. (B) **22**, 333 (1933).

ТАБЛИЦА XII

Металл	Радиус (12)				Структура	
Zr	1,60	ZrS_2	$ZrSe_2$		Тип CdJ_2	слоистые решетки
Sn	1,58	SnS_2			„ CdJ_2	
Ti	1,45	TiS_2	$TiSe_2$	$TiTe_2$	„ CdJ_2	
W	1,41	WS_2	WSe_2	WTe_2	„ MoS_2	
Mo	1,40	MoS_2	$MoSe_2$	$MoTe_2$	„ MoS_2	
Pt	1,38	PtS_2	$PtSe_2$	$PtTe_2$	„ CdJ_2	
Pd	1,37			$PdTe_2$	„ CdJ_2	
Os	1,34	OsS_2	$OsSe_2$	$OsTe_2$	Тип пирита	
Ru	1,32	RuS_2	$RuSe_2$	$RuTe_2$		
Mn	1,30	MnS_2		$MnTe_2$		
Fe	1,27	FeS_2				
Co	1,26	CoS_2	$CoSe_2$			
Ni	1,24	NiS_2	$NiSe_2$			

Сравнение соответствующих соединений платины показывает, что соединения PtS_2, $PtSe_2$ и $PtTe_2$ кристаллизуются в слоистых решетках типа CdJ_2, тогда как PtP_2, $PtAs_2$, $PtSb_2$ все кристаллизуются по типу пирита. Двое из помещенных в табл. XII соединений кристаллизуются в слоистых же решетках, но так называемого типа MoS_2 (молибденового блеска). Эти решетки геометрически представляют собою настоящие слоистые решетки, однако, в отношении величины расстояния X—X они занимают промежуточное положение между типическими слоистыми решетками обычных дисульфидов и решетками типа пирита.

Помимо указанных представителей соединений с формулою AX_2 известны еще, в особенности среди силицидов, многие такие, свойства которых сдвинуты еще далее в направлении чисто металлических систем. Для подобных силицидов характерна взаимная связь между атомами Si. Так в $CaSi_2$* Si-атомы расположены в виде волнистых слоев, которые простираются через всю решетку перпендикулярно к тригональной оси. Интересно, что такие слои могут быть вырезаны из (алмазоподобной) решетки самого элементарного кристаллического кремния. Наоборот, решетку $MoSi_2$ наиболее просто представить себе как деформированную несколько решетку элементарного молибдена, в которой две трети атомов молибдена заменены атомами Si.**

В отношении соединений A_2X в настоящее время также собран значительный рентгенографический материал, главным образом охватывающий окислы, сульфиды и т. д. одновалентных металлов. Так как радиус иона O^{2-} (и подавно радиусы S^{2-}, Se^{2-} ...) достаточно велик в сравнении с радиусами одновалентных металлических

* I. Böhm u. O. Hassel. Z. anorg. Chem. **160**, 152 (1927).
** W. H. Zachariasen. Z. phys. Chem. **128**, 39 (1927).

ионов, то, как общее правило, можно ожидать во всех этих структурах преобладания более высоких координационных чисел, что и подтверждается для окислов, сульфидов и т. д. щелочных металлов, которые в значительном числе случаев построены по типу антифлуорита. Исключение представляют решетки типа куприта у Ag_2O и Cu_2O, в которых координационное число кислорода равно 4, несмотря на то, что при допущении ионной структуры компонентов должно было ожидать более высокого координационного числа. Несомненно, что в структурах типа куприта перед нами существенно отличный род связи против того, который обычен для окислов щелочных металлов.

Заканчивая на этом обзор кристаллохимии соединений с простейшими формулами (AX и AX_2), мы можем только отметить, что и у кристаллов с более сложным составом были найдены многие интересные зависимости между структурою решетки, отношением радиусов соответствующих компонентов и их поляризационными свойствами, без того, однако, чтобы эти результаты удалось сформулировать в простые правила, подобные установленным для соединений AX и AX_2.

[Для промежуточного типа A_2X_3 Гольдшмидтом составлена следующая чисто эмпирическая таблица (XII-а).

ТАБЛИЦА XII-а

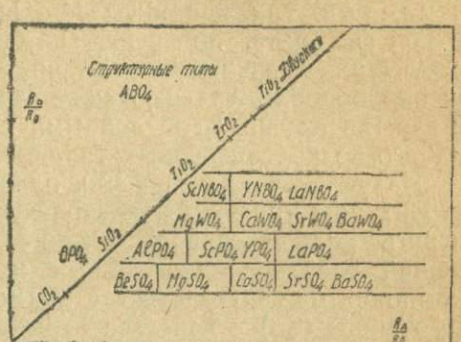
Структурные типы A_2X_3

	Соединения	Структурный тип
0,15	B_2O_3	Известна только в виде стекла
0,43—0,52	Al_2O_3, Ga_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_3, Fe_2O_3, Ti_2O_3, Rh_2O_3	Структура корунда
0,53—0,86	Mn_2O_3, Sc_2O_3, In_2O_3, Lu_2O_3, Yb_2O_3, Tu_2O_3, Er_2O_3, Tl_2O_3, Ho_2O_3, Y_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3, Eu_2O_3, Sm_2O_3	Кубическая C-структура лантанидных полуторных окисей
0,81—0,89	Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3, Eu_2O_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Ce_2O_3	B-структура тех же окисей
0,86—0,92 и выше	Sm_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Ce_2O_3, La_2O_3	Тригональная A-структура

Соединения с формулою A_2X_3 являются предельным случаем соединений ABX_3, о которых была речь выше. Аналогично соединения AX_2 составляют предельный случай соединений ABX_4, структурные типы которых при X = O сведены Гольдшмидтом в следующую схему (фиг. 6, стр. 61).

В отношении соединений с формулою ABO_4 всегда вызывало удивление обстоятельство, что они столь редко встречаются в ку-

бической, либо тетрагональной форме, обычно же в менее симметрических ромбической или моноклинной. Делалось предположение, что это вызывается несимметрическою формою самого радикала BO_4, поскольку казалось, что строгая тетраедричность радикала BO_4 должна приводить к кубической форме ABO_4. Подробный структурнотеоретический анализ Нигли* показал, что радикалы BO_4 почти всегда строго тетраедричны, наблюдающаяся же малая симметричность соединений ABO_4 есть обычно результат искажения первоначально (при высоких температурах) строго кубической решетки типа, например NaCl, искажения, являющегося следствием малой взаимной симметричности ионов X из различных тетраедров, а также и чрезмерного их сближения. Таковы, в частности, легко производящаяся от типа NaCl ромбическая структура ангидрита $CaSO_4$ и моноклинная структура барита $BaSO_4$].



Фиг. 6 Структурные типы ABO_4.

Недостаток места не позволяет входить в дальнейшие подробности, и мы остановимся только на одном важном обобщении, а именно на том, что при переходе к соединениям катионов со все большим зарядом доминирующую роль начинают играть слоистые, а затем и молекулярные решетки. В частности, уже среди соединений состава AX_3 число их, которое кристаллизуется в слоистых решетках, очень велико. **

Цинтлем и Кайзером *** недавно был затронут еще один вопрос, который представляется важным для кристаллохимии соединений AX и AX_2 и потому также излагается здесь. Имеющийся экспериментальный материал позволяет заключить, что обязательным условием возникновения некоторых структурных типов является металлоидный характер одного из компонентов. Таковы структурные типы NaCl, CaF_2, ZnS, FeS_2, NiAs, совершенно не встречающиеся среди чистометаллических соединений [в отличие от типа CsCl, который в виде β-фаз широко распространен в металлических сплавах]. На основании этого вполне естественно границу существования данных структурных типов считать и кристаллохимическою границею электроотрицательных элементов в периодической системе. Обобщая ранее высказанные по этому поводу соображения Гримма и Зоммерфельда, **** а также Гольдшмидта ***** (для решеток

---

* [P. Niggli. Z. Kristallogr. 75, 253 (1930)].

** К сожалению, до сих пор еще не имеется систематической обработки кристаллохимии соединений типа AX_3.

*** E. Zintl и H. Kaiser. Z. anorg. Chem. **211**, 113 (1933).

**** H. G. Grimm и A. Sommerfeld. Z. Physik. 36 36 (1926).

***** V. M. Goldschmidt. Geochem. Verteilungsgesetze, 8 (1927).

типов алмаза-цинковой обманки-вюрцита), авторы считают возможным выставить положение, что, если ограничиться элементами больших периодов системы, то все перечисленные структурные типы встречаются только у таких соединений, у которых один из элементов предшествует благородному газу на 1—4 клетки. Так, например, Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_2Pb обладают структурой флуорита, но не Mg_2Tl, для которого установлена сложная структура, характерная для чисто металлических сплавов. Совершенно подобны таллию также галлий и индий, которые также даже с самыми крупными щелочными ионами не могут дать соединений одного из перечисленных типов.

Наиболее убедительными, однако, являются ряды соединений со структурою типа NiAs, поскольку в этом типе структур перестает играть роль числовое значение валентности и сохраняется лишь общий электроположительный и электроотрицательный характер компонентов. Отдельные структуры типа NiAs с элементами V—IV группы (Sn) в качестве отрицательного партнера известны уже давно, но особенно это положение подчеркивается в исследованном Гардером* ряде платиновых соединений. А именно PtBi, PtPb, как и должно ожидать, оказались кристаллизующимися по типу NiAs, тогда как аналогичного состава PtTl обладает весьма сложною металлическою структурою.**

* [E. Zintl, A. Harder, S. Neumayer. Z. phys. Chem. (A) **154**, 92 (1931)].

** [В позднейшей работе Цинтля и Гуземана. Z. physik. Chem. (B) **21**, 140 (1933) дана для соединения магния таблица, которая эту законность иллюстрирует исключительно выразительно:

ТАБЛИЦА XII-6

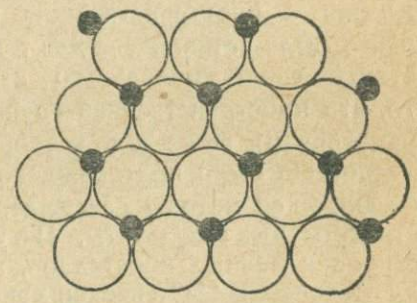
Состав и структурный тип магниевых соединений

I	II	III	IV	V	VI	VII
Настоящие металлы			Анионообразователи			
		Mg_4Al_3	Mg_2X	Mg_3X_2	MgX	MgX_2
Mg_2Cu $MgCu_2$	$MgZn_2$					
MgAg	Mg_3Cd MgCd $MgCd_3$		Структуры флуорита	Структуры антиизоморфные структурам полуторных окислов A_2O_3	Структуры NaCl и вюрцита	Структуры рутила и слоистые
		Mg_5Tl_2 Mg_2Tl Mg_3Tl_2 MgTl				
структуры сплавов			неметаллические структуры (*H Б*)].			

8. Законы построения ионных кристаллов Паулинга

В результате работы многочисленных исследователей по строению ионных кристаллов, и прежде всего классических „законов распределения" Гольдшмидта, при типичных ионных кристаллах приходится считаться с вполне определенными возможностями координации вокруг заданного катиона. Мы знаем сейчас, что координационное число определяется прежде всего отношением ионных радиусов и, во вторую очередь, также поляризационными свойствами ионов.

Однако, только в самых простых случаях знание возможных координаций ограничивает структурные возможности до таких пределов, что окончательный выбор уже легко сделать простым обсуждением немногих возможных. Вот почему явилась событием большого значения данная в 1929 г. Л. Паулингом,* в результате применения принципа минимальной потенциальной энергии, а также на основании имевшегося уже тогда материала по строению комплексных ионных соединений, формулировка нескольких правил, которые позволяют уменьшить число возможных типов структуры столь значительно, что во многих анализах даже весьма сложных структур остается продискутировать на основании рентгенокристаллографического материала действительно лишь весьма малое число возможностей, чтобы притти к окончательному ответу в деле выбора структуры. В очень значительном числе случаев правила Паулинга приводят к плотнейшей упаковке крупных ионов, т. е. к тому принципу построения, с помощью которого В. Л. Брэггу и его школе удалось расшифровать большое количество структур [такова структура корунда Al_2O_3, ср. фиг. 7]; во многих иных случаях, однако, типы строения, покрываемые правилами Паулинга, оказываются гораздо более сложными.



Фиг. 7. Структура корунда (Al_2O_3) — плотнейшая упаковка больших O-ионов с гексагональной прослойкой маленьких Al-ионов.

Рассмотрим для примера структуры двух модификаций TiO_2 — рутила и анатаза. Координационное число титана в обоих случаях равно 6, и кислородные ионы окружают атомы Ti в виде почти правильных октаедров. Расстояние Ti—O равно 1,95—1,96 Å. Если бы эти октаедры были совершенно правильными, то длина каждого ребра составляла бы 2,75 Å; в действительности же, часть ребер короче (2,50 Å), а остальные соответственно более длинны. Далее оказывается, что те ребра, которые короче 2,75 Å, являются общими

* L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. 51, 1010 (1929).

для двух октаедров TiO_6, тогда как ребра с большею длиною, чем 2,75 Å, принадлежат только одному октаедру. В рутиле у каждого из октаедров таких общих с другими октаедрами ребер два, в анатазе же число их достигает четырех. Когда Паулинг и Стердивант* приступили к анализу структуры брукита (третьей, ромбической модификации TiO_2), они прежде всего предположили, что и в структуру брукита входят такие же октаедры TiO_6, и это допущение позволило им построить две простые структурные возможные схемы для брукита, из которых на основании рентгенограммы одну пришлось сразу же отбросить, вторая же модель полностью покрыла все данные рентгенограммы (в структуре 9 параметров!). Этот же метод был приложен к выводу структуры ромбических кристаллов топаза: $Al_2SiO_4F_2$, ** а именно прежде всего было предположено, что в ней каждый Al окружен четырьмя кислородными ионами и двумя ионами фтора в виде правильного октаедра, каждый же Si окружен только четырьмя O, при чем расстояния как O—O, так и O—F равны 2,72 Å. Сочленение этих двух сортов полиедров между собою при соблюдении наиболее простых кристаллохимических требований (отсутствие общих граней, ребер; невозможность связи Si—F) сразу же приводит к весьма простой модели с пространственною группою V_h^{16}, т. е. тою группою, которая ранее была установлена для топаза. Это позволило Паулингу отождествить свою модель со структурою топаза и, несмотря на то, что пространственная группа V_h^{16} требует определения 15 параметров (!), все же это теоретическое предсказание Паулинга полностью было подтверждено Альстоном и Вестом.***

Обобщая методы рассуждения, при помощи которых были достигнуты эти результаты, Паулинг дал следующие правила построения ионных кристаллов, которые, однако, имеют полную силу для небольших **** и несущих значительный заряд катионов (трех- и четырехвалентные, $R_A <$ прибл. 0,8) и, наоборот, для одно- и двувалентных анионов, достаточно крупных ($R_X \geqq 1{,}35$), но с не слишком большою поляризуемостью.

Первое правило гласит:

1. Каждый катион окружен анионным полиедром при чем расстояние катион-анион определяется суммою соответствующих радиусов, координационное же число катиона определяется отношением радиусов $R_A : R_X$.

---

* L. Pauling и C. Sturdivant. Z. Kristallogr. **68**, 239 (1928); см. также разбор Паулингом структуры псевдобрукита (Fe_2TiO_5), Z. Kristallogr. **73**, 97 (1930).

** L. Pauling. Proc. Nat. Acad. Sci. **14**. 603 (1928).

*** N. A. Alston и J. West. Proc. Roy. Soc. A **121**, 358 (1928); Z. Kristallogr. **69**, 49 (1928).

**** [Т. е. для катионов с треугольным, тетраедрическим или октаедрическим окружением. При коорд. ч. 8 (Zr в силикатах) обычно вместо куба получаются сильно деформированные многогранники — „скрученный" (томсоновский) куб и т. д. (Ср. Ю. В. Ходаков. Элементы электрост. химии. Стр. 12—13) (*Н. Б.*)].

Это первое правило, конечно, есть не более, как итог всех предшествующих работ по этому вопросу, главным образом, Гольдшмидта и самого Паулинга. Последний, однако, при этом указал необходимость пользоваться одновалентными радиусами. В частности, при фиксировании этого правила Паулингом было подчеркнуто, что в случае Al, в виду промежуточной величины соответствующего отношения $R_{Al}:R_O$, для него помимо шестерной (октаедрической) координации в некоторых случаях следует ожидать также четверной (тетраедрической) координации, чем и объясняется возможность замещения в силикатах кремния алюминием. (Это предположение было в дальнейшем полностью подтверждено на многих силикатных структурах).

Усилием валентной связи между каким-либо катионом и каким-либо анионом Паулинг называет (при симметрическом расположении анионов вокруг катиона в виде полиедра с n вершинами) число $\frac{z}{n}$, где z есть электровалентность катиона (заряд катиона, следовательно, равен z·e). Если заряд одного из соответствующих n анионов равно—y·e., то, взяв какой-нибудь из этих анионов, мы по Паулингу должны получить равенство между суммою усилий от всех валентных связей, тянущихся к этому аниону от ближайших катионов $\left(\Sigma \frac{z}{n}\right)$, и электровалентностью взятого аниона y, т. е.

$$\Sigma \frac{z}{n} = y$$

или другими словами:

2. Общее усилие всех валентных связей,—воздействующих на какой-либо отдельно взятый анион со стороны всех тех катионов, в полиедрах которых участвует данный анион,—стремится уравновесить заряд этого аниона.

Это правило обычно носит название „электростатического правила валентности" Паулинга. Обоснованием его служит, как указывает Паулинг, представляющееся очевидным стремление всех отрицательных составных частей кристалла занять в решетке места с наибольшим возможным положительным значением потенциала. Вообще говоря, это правило не имеет абсолютной значимости, но оно необходимо должно выполняться в тех случаях, когда все анионы занимают кристаллографически равнозначные положения. Во всяком случае сколько-нибудь значительных отступлений от этого правила нельзя ожидать, и таких до сих пор и не было наблюдено.

Электростатическое правило валентности указывает нам, сколько анионных полиедров могут иметь одну общую вершину, но не говорит ничего о том, сколько вершин может быть общими у двух данных полиедров (только ли одна вершина, или же две вершины, т. е. одно общее ребро, или, наконец, три общие вершины, т. е. одна общая грань). В рутиле, анатазе и бруките усилие каждой электростатической валентной связи составляет $^4/_6 = {}^2/_3$, поскольку заряд катиона равен четырем и вокруг каждого катиона шесть анионов. Во всех этих структурах у одного иона O^{2-} сходится по

три кислородных октаэдра, так что электростатическое правило валентности также выдержано везде, но число ребер, которое для какого-либо данного октаэдра является общим с другими октаэдрами, у рутила 2, у брукита 3 и, наконец, у анатаза 4. Однако, ни в одной из этих структур никакая пара кислородных октаэдров не имеет между собою более двух общих вершин; т. е. тот случай, который мы имеем в корунде (Al_2O_3), где каждая пара соседних октаэдров (вокруг Al) обладает тремя общими вершинами и, следовательно, одною общею гранью.

Следующее правило Паулинга гласит:

3. Наличие общих ребер и, в особенности, общих граней у анионных полиедров уменьшает устойчивость структуры. Этот эффект (общих ребер и граней) особенно велик при катионах с большим зарядом и малым координационным числом и становится еще более резким, когда отношение радиусов $R_A:R_X$ приближается к нижнему пределу устойчивости соответственного полиедра.

Обоснованием этого правила является обстоятельство, что катионы с большим зарядом при наличии общей грани у анионных полиедров подходят друг к другу особенно близко, и это, естественно, обусловливает значительное увеличение потенциальной энергии структуры. Легко рассчитать, что при тетраедрическом расположении анионов переход от конфигурации с общей вершиной к конфигурации с общим ребром снижает расстояние между соответствующими катионами в отношении 1 : 0,58; при переходе от общей вершины к общей грани соответственное отношение 1 : 0 33. При октаэдрах этот эффект значительно меньше (1 : 0,71 и 1 : 0,58). Подобный расчет уменьшения расстояний, однако, предполагает, что анионные полиедры при этом не деформируются; в действительности, деформация происходит и тем большая, чем больше отношение радиусов $R_A:R_X$ в сравнении с нижним пределом устойчивости данного полиедра.

Третье правило обусловливает то, что, например SiO_4- и AlO_4-тетраедры могут иметь общим только вершины (близость отношения радиусов к верхнему пределу для четверной координации), тогда как TiO_6-октаэдры могут иметь и общие ребра, а AlO_6-октаэдры, как указано выше, весьма часто обладают даже общими гранями (играет роль близость отношения радиусов к нижнему пределу шестерной координации). У модификаций TiO_2 отношение радиусов $R_{Ti^{4+}}:R_{O^{2-}}$ настолько далеко от нижнего предела, что разница в устойчивости между различными модификациями сравнительно незначительна; все же устойчивость уменьшается в порядке: рутил, брукит, анатаз, т. е. именно в порядке возрастания числа общих ребер. Эффект малой валентности и большого координационного числа можно иллюстрировать фактом * возможности для SiO_4-тетраедра с AlO_6-октаэдрами иметь лишь общие вершины, в то время как с MgO_6-октаэдрами и с полиедрами ZrO_8 (координац. число 8)

* Равно как различными сочетаниями TiO_6- и AlO_6-октаэдров с SiO_4-тетраэдрами.

возможны также и общие ребра (примеры: оливин Mg_2SiO_4 и циркон $ZrSiO_4$).

Из только что сказанного делается понятным следующее правило:

4. *Если в кристалле имеется несколько сортов катионов, то катионы с большою валентностью и малым координационным числом стремятся расположиться так, чтобы их полиедры имели между собою возможно меньшее число общих анионов.*

На основании этих правил Паулинг еще в 1929 г. высказал положение, что при соотношении в силикатной структуре $O:Si \geqq 4$, SiO_4-группы вообще не могут иметь между собою общих элементов; когда же это стехиометрически необходимо, то они ограничиваются лишь общими вершинами, но никогда не имеют общих ребер. Это, прежде всего, приводит к требованию, чтобы в различных модификациях чистого кремнезема SiO_2 у каждого SiO_4-тетраедра все четыре вершины были бы общими с другими тетраедрами. Для силикатов, содержащих группы Si_2O_7, Паулинг принимает, что в них имеется по два SiO_4-тетраедра с одной общею вершиною; в так называемых метасиликатах с отношением $Si:O = 1:3$ он, как то понятно из только что сказанного, не считает возможным, чтобы у двух тетраедров SiO_4 оказалось общее ребро, но принимает, что имеются цепи или кольца, в которых каждый тетраедр обладает двумя общими вершинами с другими тетраедрами. * Здесь же должно отметить, что строгая значимость электростатического правила валентности не позволяет также, чтобы O-атом, принадлежащий одновременно двум SiO_4-тетраедрам, входил в то же время в состав других полиедров. **

Последнее правило Паулинга гласит:

5. *Число кристаллохимически различных компонентов (кирпичей) структуры стремится к минимуму* (правило экономичности, парсимонии). Согласно этому правилу электростатические связи всех химически сходных анионов должны быть по возможности одинаковы: так, например, в топазе каждый O-атом связан с двумя Al-атомами и с одним Si-атомом, тогда как каждый F-атом связан с двумя Al атомами. Однако, это правило не простирается на кристаллографическую равнозначность анионов. Так в топазе имеется три сорта кислородных ионов, в бруките же два. В некоторых же случаях предыдущее правило даже прямо запрещает одинаковый род связей у всех анионов (как например, для силикатов при отношении чисел атомов кислород : кремний > 4). Правило требует, чтобы все анионные полиедры вокруг химически одинаковых катионов были по возможности одинаковы не только химически, но и геометрически. Мы уже видели, что различие между кислородными

---

* Ср. работу F. Machatschki. Zbl. Miner., Geol., Paläont. Abt. A и B (1928), 97.

** В действительности, однако, наблюдаются, как уже было замечено, небольшие отклонения от этого правила. Так, например, в диопсиде некоторые O-атомы помимо двух Si-атомов связаны еще с двумя Ca-атомами, так что на эти O-атомы вместо 2 единиц электростатической связи приходится $2\frac{1}{2}$. См. стр. 82.

октаедрами вокруг титана в рутиле, бруките и анатазе заключается в том, что у октаедров первого число ребер, общих с соседними октаедрами, два, у брукита их три и у анатаза четыре, но в одной и той же структуре такие геометрически различные октаедры не встречаются никогда, несмотря на то, что кристаллографически эти октаедры зачастую принадлежат более, чем к двум классам.

Уже было указано, что при наличии общих ребер, а тем более общих граней, можно ожидать укорочения этих ребер. Вычисляя минимальное значение свободной энергии как функцию соответствующих структурных параметров, Паулинг показал, что для рутила, брукита и анатаза теоретическая длина укороченного общего ребра около 2,50 Å. К тем же цифрам сокращения общего ребра до 2,50 Å приводит энергетическое рассмотрение кислородных полиедров с общими ребрами вокруг всех трех- и четырехвалентных катионов. В некоторых случаях, кроме того, можно ожидать значительного смещения катиона из центра полиедра за счет взаимного отталкивания двух катионов; в частности, это должно иметь место тогда, когда отношение радиусов (R_A:R_X) оказывается вблизи нижнего предела устойчивости полиедра, и вследствие этого размеры полиедра начинают существенным образом увеличиваться в результате взаимного анионного расталкивания.

Как то было отмечено в начале этого раздела, часто простое допущение плотнейшей упаковки наиболее крупных анионов уже приводит к достаточно правильному представлению о данной структуре; однако, нужно иметь в виду, что в не меньшем числе случаев (например, рутила-TiO_2 и всех модификаций SiO_2) расположение анионов совершенно отлично от плотнейшей схемы.

Метод полиедров, группируемых в согласии с правилами Паулинга, является более общим. Если, однако, из разбираемой структуры возникает указание на то, что перед нами плотнейшая упаковка, это, конечно, (случай брукита и топаза) чрезвычайно облегчает правильное сцепление между собой полиедров. Обратно, метод полиедров всегда позволяет точно установить природу смещения катиона и величину его в пространственной плотнейшей упаковке.

В. Л. Брэгг * разобрал применение паулинговских правил к анализу силикатных структур. Правило 1 в отношении SiO_4 он считает неприменимым в виду значительной сложности связи между Si и O. Точно так же Брэгг вывод четверной и шестерной координации Al из „промежуточного" радиуса последнего считает искусственным опять-таки в силу сложного характера группы AlO_4, тем более, что, даже у катионов со средними величинами ионных радиусов координационное число не является постоянным. Все же нужно признать, что отношение эмпирических радиусов алюминия Al^{3+} и кислорода O^{2-} — 0,4 очень хорошо согласуется с нахождением атома Al то в четверной, то в шестерной координации. Правила 3 и 4 по Брэггу являются удобною формою закона о минимальной

* В. Л. Брэгг. Структура силикатов, русск. изд. стр. 48–50.

потенциальной энергии решетки. Брэгг считает, что наиболее важным результатом Паулинга в теории сложных ионных решеток является электростатическое *правило валентности. Это правило* во всех тех случаях, когда (как, например, в гранате) атомы кислорода занимают в решетке эквивалентные положения, является уже выполненным, поскольку в этом случае оно есть прямое следствие баланса химических валентностей. Но для соединений, в которых атомы кислорода не все кристаллографически тождественны, оно уже не является само собою подразумевающимся, и распространение на них *2-го правила явилось крупным шагом вперед.* Что касается 5-го „правила экономичности", то легко видеть, что для простых структур, как Be_2SiO_4 или Mg_2SiO_4, оно есть простое следствие правила 2. При большой удобопонятности правила 5 его все же нужно рассматривать лишь как простое следствие балансирования электростатических валентностей. Поскольку же, как то отмечено, электростатическое правило валентности в сложных структурах является не абсолютным, то тем самым нельзя считать абсолютным и правило внутренней экономичности.

Исключительно важное значение имеет 2-е правило Паулинга для различения в силикатах атомов O от рентгеноскопически тождественных OH и F. Различие между суммой „усилий" в первом случае ($\Sigma\ z/n = 2$) и во втором ($\Sigma\ z/n = 1$) весьма резкое и оправдывается во всех изученных структурах.

В особенности наглядным становится правило валентностей Паулинга, если представить себе электрические силовые линии, соединяющие противоположные заряды. Отношение чисел силовых линий, оканчивающихся на каких-либо двух атомах, дает непосредственно отношение электростатических валентностей атомов. Хорошо известно, что уменьшение электростатической энергии системы может происходить только путем укорочения этих силовых линий, и таким образом соблюдение электростатического правила валентности означает, что силовые линии, исходящие из одного какого-либо атома, заканчиваются у соседних атомов, и тем самым потенциальная энергия сводится к минимуму. Приближенное же выполнение правила обозначает, что каждая группа кислородных атомов вокруг какого-либо металлического атома составляет весьма тесно замкнутую систему, которая действует наружу лишь возможно меньшим избыточным зарядом. * Вопрос о внутреннем строении группы подобной SiO_4^{4-} является для применения правила Паулинга безразличным, так как во всяком случае во внешнее пространство из группы всегда будут выходить четыре отрицательные валентности, т. е. у каждого атома

---

* [Помимо обычно рассматриваемого берилла весьма четкою иллюстрацией к паулинговскому правилу валентностей является в в к л а з $HBeAlSiO_5 = BeAl(OH)SiO_4$, ортосиликат, в котором Si и Be тетраедричны, Al октаедричен. Сумма усилий, сходящихся у каждого O, составляет $2 = 1\left(Si - \frac{4}{4}\right) + \frac{1}{2}\left(Al - \frac{3}{6}\right) + \frac{1}{2}\left(Be - \frac{2}{4}\right)$, у гидроксила же OH она составляет $1 = \frac{1}{2}(Al) + \frac{1}{2}(Be)$. (Biscoe и Warren Z. Kristall., **86**, 292 (1933). (*Н. Б.*)].

кислорода заканчивается столько силовых линий, сколько их должно соответствовать единичному заряду. *

9. Кристаллохимия силикатов **

Ни в одной отрасли химии рентгенокристаллография не приобрела столь большого значения для выяснения важнейших вопросов строения, как в области силикатов. В то же время силикатные структуры дают наиболее изящные примеры применения кристаллохимических принципов в том виде, как последние были сформулированы Гольдшмидтом и Паулингом. Основным для понимания строения силикатов служит координационное число 4 кремния в отношении кислорода, в согласии с чем во всех известных решетках атом Si обязательно окружен четырьмя O без возможности замены хотя бы одного из этих O на одинаковые по объему ионы F или OH. *** Другая отличительная черта силикатов это пол-

* [Одним из наиболее изящных следствий законов Паулинга, в частности принципа балансирования электровалентностей, является данное Захариасеном [Z. Kristallogr. 88 160 (1934)] доказательство невозможности существования кислых нитратов и перхлоратов. Для соответственных кислот и кислых солей, как то указывается на стр. 35 и более подробно в примечании на стр. 121 обязательною деталью структуры является группа $O^{2-} - H^{+} - O^{2-}$, в которой атом H входит с двойной координацией.

Возьмем наиболее общий случай кислотного радикала (XO_n^{m-}) и определим, при каких условиях возможно образование кристаллической кислой соли без нарушения принципов Паулинга. Для этого рассмотрим баланс электровалентности тех атомов O, которые связаны: 1) с центральным атомом X радикала, 2) с одним водородным атомом (координ. ч. 2) и, наконец, 3) с одним или бо́льшим числом катионов. Можно предположить, как и всюду в этом обзоре, что связи внутрикислотного радикала имеют ионный характер. Пусть электровалентность центрального иона X равна z. Кислород, как всегда, несет заряд -2 и водород $+1$. Тогда сумма усилий связей, сходящихся у кислорода, составляет $z/n + \frac{1}{2} + k$ ($^1/_2$ усилие связи от водорода с зарядом $+1$ и координ. ч. 2), а k есть усилие связи от металлического иона. Если бы электростатическое правило валентности выполнялось точно, то эта сумма должна бы равняться 2, т. е. заряду O. Поскольку же наблюдаются отклонения, в уравнение вводится поправочный член (допуск) $\pm 0{,}25$, т. е. $z/n + \frac{1}{2} + k = 2{,}00 \pm 0{,}25$ или $1{,}25 - k < z/n < 1{,}75 - k$. Значение k, конечно, меняется от соединения к соединению в зависимости от стехиометрических отношений и координационного числа металлических ионов. При $n = 4$ найдем, что $z < 7$, т. е., что центральный ион радикала наверно должен нести заряд < 7. Таким образом кислые перхлораты невозможны. Если $n = 3$, получается $z < 5{,}25 - 3k$. Уже для минимальных возможных k, заряд центрального иона должен быть меньше 5, т. е. и кислые нитраты невозможны.

Подобные соображения могут быть развиты и в отношении прочих кислотных радикалов, с очевидными следствиями в отношении крепости соответственных кислот.

Много прекрасных примеров подобных расчетов читатель найдет в книжке Ю. В. Ходакова.—Основы электростатической химии. (*Н. Б.*)].

** [Раздел „Кристаллохимия силикатов" переводчиком значительно расширен по наиболее обстоятельному обзору силикатных структур: E. Schiebold. Kristallstruktur der Silikate. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, XI, 352–434 (1932) и XII, 219—296 (1933). *На русском языке: В. Л. Брэгг. Структура силикатов.* Перевод под редакцией Н. Н. Падурова, М.-Л. (1934). (*Н. Б.*)].

*** [Либо также равные по объему частицы H_2O. Обстоятельство это является весьма существенным для различения между собою этих рентгеноскопически тождественных частиц. Ср. стр. 105. (*Н. Б.*)].

ное отсутствие в них замкнутых молекул, столь частых в неорганической химии. Основным принципом построения является координационный, т. е. каждый атом или группа одновременно связаны с целым рядом других атомов или ионов, как то имеет место в прототипе всех координационных структур — в решетке NaCl.

Что касается рода связей внутри комплекса SiO_4, то, как указано выше, на этот предмет имеются различные точки зрения. Гольдшмидт полагает, что в первом приближении все свойства группы SiO_4 могут быть объяснены, если рассматривать эту группу как укладку из жестких ионов; но возможно также допустить, что здесь связи гомеополярны и ближе подобны тем, с которыми мы имеем дело в органической химии. * Несомненно, однако, положение, что во всех силикатных структурах группа SiO_4 играет роль конструктивной единицы. Взяв по Гольдшмидту для отношения ионных радиусов Si^{4+} к O^{2-} около 0,3, мы, действительно, должны ожидать для Si^{4+} в отношении кислорода координационного числа 4. Переходя затем от Si^{4+} к Al^{3+}, мы из гольдшмидтовских радиусов получаем для $R_{Al} : R_O$ значение 0,43, из паулинговских же одновалентных радиусов 0,41. Таким образом для второго основного компонента большинства силикатов отношение радиусов лежит вблизи граничного значения, разделяющего структуры с координационным числом 4 от таковых с координационным числом 6. Действительно, опыт дает, что алюминий фигурирует в силикатах как с координационным числом 4, так и с координационным числом 6, и кроме того известен также ряд структур, в которых алюминий окружен еще менее симметричным образом различными (изостеричными) ионами O^{2-}, OH^- либо F^-.** Кроме Si^{4+} в силикатных структурах, повидимому, еще только два катиона Be^{2+} и Zn^{2+} в отношении кислорода всегда и строго имеют координационное число 4,*** хотя для цинка из его радиуса по Гольдшмидту следовало бы ожидать координационного числа 6. Исключительно шестерною координацией в отношении кислорода и фтора обладают Sc^{3+} и Ti^{4+}, у иона же Zr^{4+} координация восьмерная. Другие катионы в силикатных структурах могут обладать, вообще говоря, различными координационными числами.

---

* [Следует думать, что здесь мы имеем дело с состоянием промежуточным между чисто полярною (ионною) связью и гомеополярною. Это можно вывести из рентгенографических данных Брэгга, который в большинстве исследованных силикатов обнаружил у атомов Si и O из группы SiO_4 не 10+10 электронов, как то соответствовало бы полной ионизации, и не 14+8 — *случай атомной связи—но*, в среднем, у Si 12,47 и у O 8,95 [Trans. Faraday Soc. **25**, 291—314 (1926)].

Во всяком случае в силикатах мы почти не имеем дела с теми многочисленными проявлениями изомерии, которые столь характерны для химии углерода с его преимущественно неполярными связями (*Н. Б.*)].

** Так в случае андалузита алюминий обладает координационным числом 5 (стр. 78).

*** Грунер [Z. Kristallogr. (A) **83**, 75 (1932)] однако, пытается доказать, что минерал ануксит образуется из каолина как раз путем замещения в этом последнем шестерных атомов Al шестерными же атомами Si.

Расшифровка обычно чрезвычайно сложных структур силикатов, как известно, составляет главным образом заслугу В. Л. Брэгга (сына), и экспериментально осуществить ее удалось лишь благодаря возможности измерять абсолютные интенсивности рентгеновских интерференционных картин. Параллельно, однако, весьма существенную роль сыграло предположение о том, что многие силикаты с большим приближением можно рассматривать как плотнейшие упаковки из крупных кислородных ионов, при чем прочие ионы соответственно своей координации 4 или 6 попадают лишь в свободные тетраэдрические и октаэдрические промежутки между вплотную прилегающими шарами кислородных ионов. Комбинируя четырех- и шестичленные кислородные группы вокруг катионов и подчиняя их условию плотнейшей упаковки, Брэггу удалось с большою точностью разобраться во многих сложных силикатных структурах. Значительною долей своих успехов в самый ранний период рентгенокристаллография силикатов обязана также Ф. Махачки, * давшему общую классификацию различных сочетаний между кремнием и кислородом в отдельных типах силикатов, классификацию, которая оказалась чрезвычайно целесообразною и с которою в последующем нам придется иметь дело неоднократно. Махачки показал, что наиболее удобно производить подразделение силикатных структур, исходя из способа, по которому сочленены между собою в решетке составляющие ее SiO_4-тетраэдры. В первый класс помещаются те силикатные структуры, в которых никакие два SiO_4-тетраэдра не обладают общим кислородным атомом, связь же тетраэдров в решетку осуществляется исключительно через посредство других катионов. Подобные силикаты с „изолированными" тетраэдрами SiO_4 являются по Махачки действительными „ортосиликатами". Прочие силикаты классифицируются в зависимости от характеристики той группы, которая возникает в результате сцепления между собою SiO_4-тетраэдров. Уже в предыдущем разделе было указано несколько возможностей такого сочленения. Если связываются между собою лишь по два SiO_4-тетраэдра помощью одного общего атома кислорода, мы получаем группу Si_2O_7; присоединяя линейно еще один SiO_4-тетраэдр, мы пришли бы к группе Si_3O_{10} и т. д.

Характерною чертою химии SiO_4-тетраэдров является (в отличие от химии углерода) невозможность линейчатых конечных цепочек с числом тетраэдров бо́льшим 2, так что если каждый SiO_4-тетраэдр будет сочетаться лишь с двумя соседними тетраэдрами, то в конечном результате мы сможем притти либо к бесконечно длинной цепочке из SiO_4-тетраэдров, которая простирается через всю решетку, либо, в частном случае, к кольцевому образованию. В обоих случаях, как легко проверить, для состава такой цепи или кольца получается метасиликатная формула $[SiO_3]_n$. Однако, силикаты с (2-, 3-, 4- и 6-членными) кольцевыми группами мы должны отнести к числу островных силикатов, и лишь силикаты с бесконечным цепочками попадают в класс собственно метасиликатов —

* F. Machatschki. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A (1928), 97.

линейчатых силикатов. Подобные цепочки могут сдваиваться (боковым сцеплением через третьи атомы O) в пояса, но пояса с конечным числом цепей больше двух также неизвестны, и мы сразу переходим к бесконечно широким поясам — к плоским сеткам класса пластинчатых силикатов с числом таких сцепленных слоев в каждой пластине также не больше двух. При бесконечном числе сочленяющихся между собою слоев возникают трехмерные сетки или „вязь" из SiO_4-тетраедров — „островный" класс силикатов. * Трехмерное сочетание SiO_4-тетраедров в „островы" чрезвычайно изящно осуществлено в различных модификациях SiO_2, но также, как то впервые подчеркнул Махачки, является характерным для всего полевошпатового семейства.

Классификация силикатных структур по подобному принципу наталкивается на некоторые затруднения в том отношении, что как известно, в силикатах в четверной координации могут аналогично кремнию встречаться и атомы алюминия, которые при этом даже могут замещать атомы кремния в совершенно равнозначных узлах решетки. Тем самым в подобной систематике силикатов приходится приписывать принципиально тождественную роль как кремнию, так и алюминию в четверной координации. Сам Махачки аналогично трактует также и группы BeO_4 и полагает, что подобную же роль может играть и B^{3+} в BO_4. Но так как во многих силикатах тождественна также роль Be^{2+} и Zn^{2+}, то уже возникает необходимость аналогичной трактовки и для групп ZnO_4. ** Вот почему Брэггом в его систематике силикатных структур таковые с AlO_4 либо BeO_4 выделены в особую группу. ***

Если обратиться к атомным расстояниям, то для самой группы SiO_4 характерно, что расстояние Si—O в ней всегда и всюду близко

---

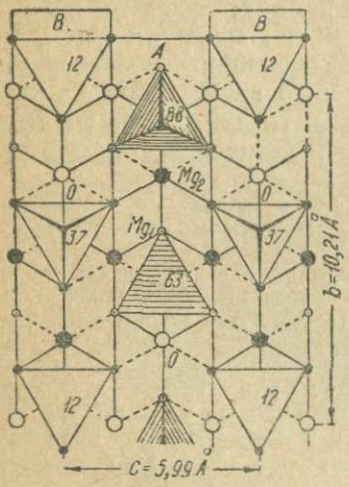
* [В первоначальной своей классификации Махачки пропустил пластинчатый тип, но сразу сочетанием цепей в двух перпендикулярных к оси направлениях перешел к трехмерному „полевошпатовому" типу].

** Согласно Барту и Позняку [Z. Kristallogr. 81, 376 (1932)] структура кубического α-карнегита (кубическая модификация нефелина Na [$AlSiO_4$]) возникает из высокотемпературной модификации кристобалита (SiO_2) путем замены половины атомов Si на Al, при чем на каждый атом Al одновременно вводится один Na для сохранения электронейтральности. Аналогичным путем из карнегита выводится структура $Na_2[CaSiO_4]$. Принимая эти результаты Барта и Позняка, приходится, таким образом, в качестве аналогичных SiO_4 рассматривать не только группу AlO_4, но и CaO_4, что, впрочем (в гранате, например) уже ранее принимали Махачки и Ниггли, но что с точки зрения ионных радиусов ($Ca^{2+} = 1{,}06$) представляется неправдоподобным.

*** В последнее время Гольдшмидтом с кристаллохимической точки зрения исследован ряд германатов, при чем обнаружилось, что они, как того и должно было ожидать, построены совершенно аналогично силикатам, с особенно далеко идущею взаимною замещаемостью тетраедров SiO_4^{4-} и GeO_4^{4-}, несмотря на то, что значение ионного радиуса $Ge^{4+} = 0{,}44$ приводит в некоторых случаях к шестерной координации Ge [например, вторая (кроме кварцеподобной) модификация GeO_2]. При ничтожных абсолютных количествах Ge это ведет к исключительному его распылению. Совершенно подобные отношения имеют место между Ga ($R = 0{,}62$) и Al ($R = 0{,}57$). Галлий таким образом в виде GaO_4 также может замещать SiO_4: V. M. Goldschmidt. Norsk geolog. tidsskrift, **12**, 247 (1931), работа, в которой даются интересные подробности кристаллохимических соотношений между Na и Cu, Mg и Zn, P и As, S и Se.

к 1,6 Å, Be—O (в берилле) = 1,73, Al—O в четверной координации (силлиманит) 1,7, в шестерной же координации Al—O = 1,94 (берилл). Весьма большую роль в силикатах играет междуатомное расстояние O—O. У кислородного ребра SiO_4-тетраэдра оно 2,53 Å (кристобалит), в тетраэдрах AlO_4 O—O = 2,75, для двух же атомов O, принадлежащих различным SiO_4, O—O = 2,8—2,9. Среднее расстояние 2,7 очень хорошо таким образом сходится с удвоенным радиусом O^{2-}, что и позволяет толковать многие силикатные решетки как плотнейшие упаковки O-атомов.

Примером силикатных структур, расшифрованных очень рано и представляющихся по Махачки типическими ортосиликатами, служат прежде всего оливины $Mg_2[SiO_4]$, $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$.* Отдельные „островные" тетраэдры структуры связаны между собою только при посредстве ионов Mg^{2+} (либо Fe^{2+}), при чем эти катионы окружены кислородами октаэдрически. Правило электростатической валентности Паулинга заставляет ожидать, что каждый кислородный атом помимо одного иона Si^{4+} еще связан с тремя двувалентными катионами, поскольку из двух валентностей кислорода на связь O—Si расходуется $1 = \frac{4}{4}$, на каждую же связь O—Mg при шестерной координации последнего расходуется всего лишь $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$. Из требования, чтобы общая сумма валентных усилий, сходящихся на ионе O^{2-}, равнялась двум, как только что сказано, следует, что каждый атом кислорода связан с одним Si и с тремя Mg. Представление о способе, которым сочетаются между собою островные SiO_4-тетраэдры с кислородными октаэдрами вокруг Mg, поясняет (несколько идеализированная) фиг. 8, в которой кислородные тетраэдры изображены непосредственно, октаэдрическое же окружение Mg показано с помощью линий связи. Ромбическая структура оливина дана здесь в проекции на плоскость $b—c$, т. е. ось a перпендикулярна к плоскости чертежа. Ионы магния, представленные пустыми кружками, лежат на высоте a (т. е. на верхней грани элементарной ячейки), изображаемые же зачерненными кружками расположены на высоте $\frac{a}{2}$. Пустые и штрихованные кислородные треугольники располагаются соответственно на высоте $\frac{3}{4}a$ и $\frac{a}{4}$.



Фиг. 8. Оливин по Брэггу и Брауну.

* W. L. Bragg и G. B. Brown. Z. Kristallogr. 63, 538 (1926).

Из схемы достаточно ясно, что кислородные тетраедры поочередно обращены вершинами то вверх, то вниз. Более внимательное рассмотрение проекции в отношении атомов магния показывает, что их в данной структуре два сорта, при чем только половина из них расположена в центрах симметрии. За счет этой неравноценности атомов магния из структуры оливина можно вывести структуру монтичеллита ($MgCaSiO_4$), а именно путем простой замены одной половины атомов Mg на Ca, чем, как ясно из только что сказанного, симметрия решетки не затрагивается. Какая именно половина атомов магния заменяется при этом кальцием, это дают измеренные Брауном и Вестом * интенсивности соответственных отражений, а именно в центрах симметрии остаются атомы магния, и положения в плоскостях отражения заменяются кальцием. В идеализированной схеме фиг. 8 показано достаточно ясно, что кислородные атомы в оливине и в монтичеллите близки по расположению к схеме плотнейшей гексагональной упаковки (на чертеже изображена идеальная плотнейшая упаковка).

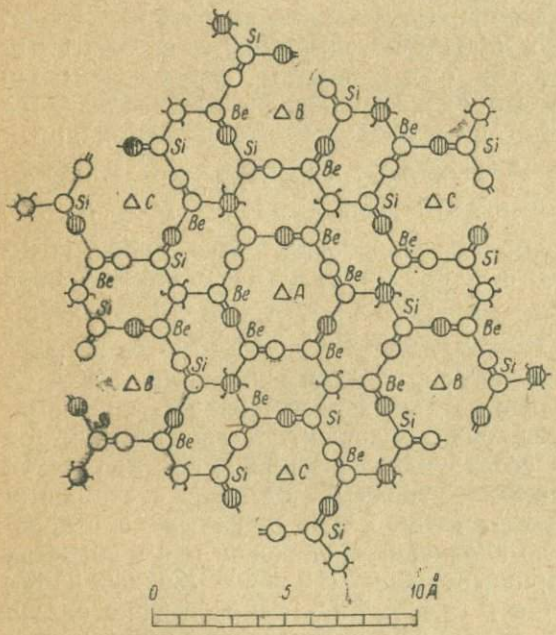
Тесно связаны со структурою оливина структуры соединений с общей формулою $Mg(F,OH)_2 \cdot nMg_2SiO_4$ ($n=1$, норбергит; $n=2$, хондродит; $n=3$, юмит; $n=4$, клиноюмит), которые в указанном порядке поочередно кристаллизуются то в ромбическом классе V_h^{16} (при n нечетном), то в моноклинном классе C_{2h}^5 (при n четном). У всех этих структур тождественны значения двух взаимно перпендикулярных периодов (оси *a* и *b*) 4,7 и 10,2 Å, период же *c* в ромбических членах ряда, либо проекция этого периода на нормаль к плоскости (001) в моноклинных членах ряда, есть целое кратное от 1,45—1,50 Å. Все эти структуры приближенно представляют собою плотнейшие гексагональные упаковки из ионов кислорода и фтора, при чем периоду 4,7 Å во всех соответствуют два последовательных слоя шаровой (кислородной) упаковки. Каждый член ряда содержит в своей структуре участки, которые идентичны со структурою оливина, но эти участки отделены друг от друга промежуточными слоями, состоящими вместо O из равновеликих ионов F либо OH. Эти последние перемешаны с O в общую шаровую плотнейшую упаковку таким образом, что у атомов Si нигде нет соприкосновения с F или OH. Каждый из тех кислородов, который входит в тетраедр SiO_4, одновременно связан также с тремя атомами Mg, тогда как гидроксильные кислороды и атомы F каждый связан лишь с тремя атомами Mg (в соответствии с единичным только зарядом у F или OH). И действительно на простых шаровых моделях можно показать, что взаимным прикладыванием „блоков", отвечающих формулам $Mg(OH)_2$ и Mg_2SiO_4, в зависимости от соотношения чисел поочередно кладущихся блоков того и другого сорта, получается либо ромбическое расположение (V_h^{16}) либо моноклинное (C_{2h}^5). ** Более того, таким обра-

* G. Brown и J. West. Z. Kristallogr. 66, 154 (1927).

** [См. В. Л. Брэгг. Структура силикатов (русское изд. 1934) стр. 13. (*Н. Б.*)].

зом возможно предсказать структуру еще недостающих членов данной группы минералов, что, действительно, и было сделано Тейлором и Вестом в отношении вскоре открытого, но дотоле неизвестного члена этой группы норбергита.

В то время как в только что разобранных силикатах (а также в изоморфных с оливином соединениях Fe_2SiO_4, Mn_2SiO_4) металлические катионы всегда располагаются внутри октаедра из кислородных ионов, в решетке фенакита (Be_2SiO_4) * или изоморфного с ним виллемита (Zn_2SiO_4) и металлические катионы подобно ионам Si окружены тоже тетраедрами из кислородных ионов. В этих тетраедрах усилие связи между атомом металла и кислорода имеет значение $^2/_4 = {}^1/_2$, и поэтому каждый атом кислорода помимо кремния еще может быть связан с двумя атомами Be. Относительно сложная с геометрической стороны ромбоедрическая структура фенакита представляется весьма простой кристаллохимически, а именно сцепление (через общие атомы кислорода) между собою кислородных тетраедров вокруг Be и Si осуществляется таким образом, что каждый кислород одновременно принадлежит трем подобным тетраедрам: двум Be-тетраедрам и одному Si-тетраедру. Взяв три тетраедра, каждый из которых составлен четырьмя соприкасающимися между собою шарами, и пытаясь затем так сочленить эти тетраедры между собою, чтобы один шар у них оказался общим, нетрудно убедиться, что в результате мы получим расположение с общим шаром в центре правильного треугольника, вершинами которого служат центры тяжести соответствующих тетраедров. Эти почти правильные треугольники из Si, Be и Be вокруг центрального атома O являются основным мотивом архитектуры фенакита. Поставив требование, чтобы не отдельные атомы, но каждый O был центром подобного треугольника, мы



Фиг. 9. Фенакит по Брэггу и Захариасену.

* Фенакит: W. L. Bragg. Proc. Roy. Soc. A. 113, 642 (1927); W. L. Bragg и W. H. Zachariasen. Z. Kristallogr. 72, 518 (1930). [С фенакитом изоморфны Li_2BeF_4, Li_2WO_4, Li_2MoO_4, а также диоптаз H_2CuSiO_4. См. „Структура силикатов" В. Л. Брэгга, русск. перевод, стр. 15].

непринужденным образом придем к структуре фенакита (фиг. 9). Упаковка O-атомов в решетке фенакита весьма рыхлая, что очевидно из сравнения с оливином. В самом деле, в структуре последнего каждый атом O должен быть связан помимо Si еще с тремя ионами Mg, то есть одновременно входить в состав трех октаедрических групп. Это, понятно, требует более тесного сближения O-атомов и приводит к плотнейшей их упаковке. В частности, этот принцип построения одинаково хорошо удовлетворяется как в кубической так и в гексагональной плотнейшей упаковке, и пока невозможно определенно сказать, почему в случае оливина предпочтенной оказывается гексагональная плотнейшая упаковка.

Переходя к строению моноклинного титанита (сфена) * ($CaTiSiO_5$), мы из известных координационных чисел Si и Ti по отношению к кислороду (4 и 6), а также из общих принципов построения ионных кристаллов можем ожидать, что в этой структуре кремний даст независимые группы SiO_4, атомы же титана должны быть окружены октаедрами из 6 атомов кислорода. Оба эти соотношения и подтверждены в псевдокубической весьма плотной решетке титанита, при чем атомы кальция в ней оказались окруженными каждый семью атомами кислорода.

Структура циркона ($ZrSiO_4$) ** является характерною иллюстрацией положения, что в координационных структурах координационное число играет не менее важную роль, чем валентность. В то время, как в этой структуре Si нормально окружен тетраедром из четырех O, его химический аналог Zr окружен восьмью O в виде, однако, не куба, но весьма „скрученного“ полиедра с 8 вершинами.

Обращаясь к рассмотрению силикатов, содержащих алюминий, должно иметь в виду, что координация атомов кислорода вокруг алюминия может быть как тетраедрическою, так и октаедрическою. Особенно интересными в этом отношении являются силикаты глинозема с общею формулою $Al_2O_3 \cdot SiO_2 = Al_2SiO_5$. Таких минералов известно три, при чем в то время как у кианита*** (дистена) все атомы Al обладают координационным числом 6, в силлиманит**** часть атомов алюминия входит с координационным числом 4. Промежуточное положение занимает андалузит, ***** в решетке которого координационное число у одной части алюминиевых атомов шесть, у остальных же пять. Для всех модификаций Al_2SiO_5 характерна взаимная цепочкообразная связь между группами AlO_6

---

* W. H. Zachariase Zn. . Kristallogr. **73**, 1 (1930).

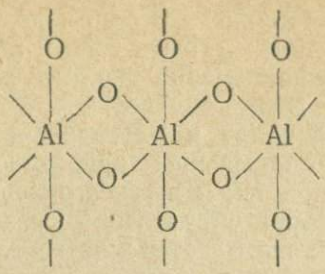
** [L. Vegard. Z. Kristallogr. **67**, 482 (1928). Совершенно аналогична структура ксенотима YPO_4].

*** St. Naray-Szabo, W. H. Taylor и W. W. Jackson. Z. Kristallogr. **71**, 117 (1929), те же авторы в Proc. Roy. Soc. London A **119**, 132 (1928). G. M. Cardoso, Ber. Sächs. Ges. **80**, 165 (1928).

**** W. H. Taylor. Z. Kristallogr. **68**, 503 (1928).

***** W. H. Taylor. Z. Krystallogr. **71**, 205 (1929).

за счет двух общих атомов кислорода у каждой соседней пары групп:



Это приводит к периоду в направлении цепочек со значением 5,6—5,7 Å. Возникновение той или иной из трех названных различных структур определяется способом боковой связи между собою этих цепей $[AlO_6]_n$.* Расстояние между атомами Al и O при четверной координации Al значительно менее, чем при *шестерной координации*, когда оно равно 1,9. Но меньше ли этого значения расстояние Al—O в андалузите при пятерной координации Al с определенностью установить не удалось.** Боковое сочленение цепей AlO_6 в кианите приводит к приблизительно плотнейшей кубической упаковке кислородных атомов, и все наибольшие наблюдаемые интенсивности в рентгенограммах этого минерала обусловлены именно этою простейшею решеткою из атомов кислорода. Все три модификации Al_2SiO_5 характеризуются независимыми („островными") группами SiO_4, и потому, согласно ранее сказанному, должны быть причислены к ортосиликатам (по Гроту же ортосиликатами являлись только андалузит и силлиманит).

Очень интересным представляется большое сходство рентгенограммы силлиманита (Al_2SiO_5), в котором половина атомов Al обладает четверною координацией, с рентгенограммою минерала муллита с формулою $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 = Al_6Si_2O_{13}$. Число атомов, составляющих элементарную ячейку в силлиманите: 8Al, 4Si и 20O, в муллите же 9Al, 3Si и 19,5O,*** и таким образом замена

---

* [Эти цепочки из октаэдров AlO_6, являясь характерною отличительною чертою рентгеновской интерференционной картины трех модификаций Al_2SiO_5, в то же время не определяют собою (подобно цепочкам из тетраэдров SiO_4 в метасиликатах—о чем см. далее) характерных черт внешнего строения трех минералов. В самом деле, поскольку в цепочках AlO_6 составляющие октаэдры связаны между собою не только общими вершинами, но и общими ребрами, то это обстоятельство определяет собою скорее уменьшение прочности в соответствующем направлении. Иное дело цепочки из поочередно связанных (одними вершинами) тетраэдров SiO_4 и тетраэдров же AlO_4, найденных в структуре силлиманита. Эти цепочки, подобные таковым же из SiO_4-тетраэдров в метасиликатах, действительно определяют собою характерную волокнистость, столь отличающую силлиманит от обеих других форм Al_2SiO_5.

Остается отметить формулу аниона данной цепочки. Очевидно, что она напишется $[AlSiO_5]$, т. е. Si_2O_5, в котором Si замещено на Al. Таким образом перед нами линейный случай формулы Si_2O_5, хотя нормально эта диметасиликатная формула принадлежит плоским сеткам (ср. прим. на стр. 79). (*Н. Б.*)].

** I. S. Hey и W. H. Taylor. Z. Kristallogr. 80, 428 (1931).

*** W. H. Taylor. Z. Kristallogr. 68, 503 (1928).

при переходе к муллиту одного атома Si из силлиманита на Al повлекла за собою параллельный вывод из структуры полуатома кислорода для сохранения электростатического баланса. Нетрудно видеть, что в связи с этим истинная элементарная ячейка муллита должна быть значительно крупнее, чем у силлиманита.

На отличительных чертах структуры топаза $Al_2(F,OH)_2SiO_4$ мы уже останавливались (стр. 64), и в качестве последнего примера силиката с независимыми группами SiO_4 упомянем гранат ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$). * Это соединение (точно так же, как выводимые из него путем замены алюминия трехвалентным железом или хромом, а кальция магнием, двувалентным железом или марганцем) характеризуется шестерною координацией трехвалентных катионов, в то время как Ca окружен восемью кислородами на приблизительно равных расстояниях. Эта восьмерная группа распадается на две четверные из уже вполне равносортных атомов, так что в случае замены Ca^{2+} другими двувалентными катионами действительно может иметь место четверная координация. Кубическая элементарная ячейка граната заключает в себе 96 атомов O, равнозначных кристаллографически, и вся структура является особенно красивым примером чисто координационной структуры из трех компонентов (Ca, Al, SiO_4).

До сих пор мы имели дело лишь с такими типами структур, в которых каждый атом кислорода был связан с одним атомом Si. Во всех далее разбираемых примерах часть атомов O или даже все они принадлежат одновременно двум атомам Si. ** Наиболее просто это осуществляется путем сцепления двух SiO_4-тетраэдров в одну диортосиликатную (по прежней терминологии пиросиликатную) группу $[Si_2O_7]^{6-}$ за счет общего атома кислорода. Примером является структура торвейтита $Sc_2[Si_2O_7]$, *** а также барисилита ($Pb_3[Si_2O_7]$). Однако, аналогичных линейчатых SiO_4-групп из 3, 4 и большего числа членов неизвестно. Поэтому удобно

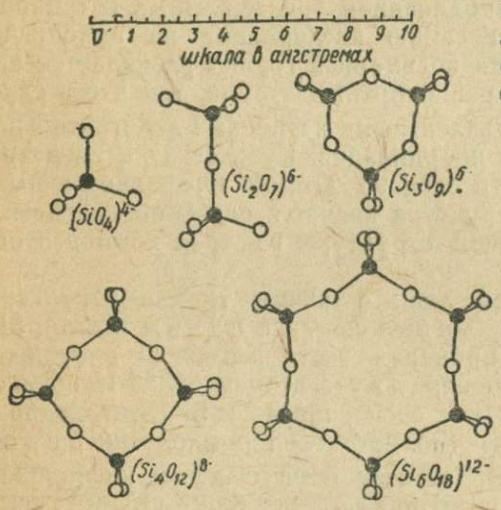
---

* G. Monzer, Z. Kristallogr. **63**, 157 (1926) и **69**, 300 (1928).

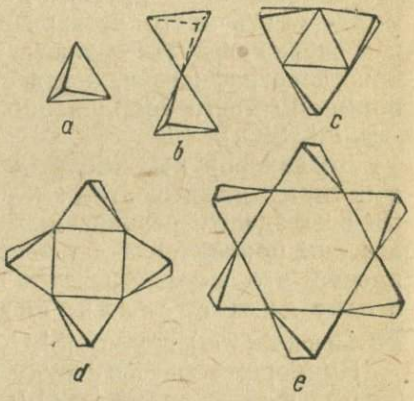
** F. Laves [Z. Kristallogr. **82**, 1 (1932)] в интересной работе исследовал вопрос, какие принципиально различные сочетания из SiO_4-тетраэдров (в 0, 1, 2, 3 измерениях) могут быть осуществлены геометрически при различных соотношениях Si : O и при соблюдении некоторых с кристаллохимической точки зрения почти само собою разумеющихся условий в отношении способа связи. Одним из результатов его является, например, вывод, что при соотношении $Si : O = 2 : 5$ возможны все упомянутые уже способы сочетания (микроострова, цепочки, плоские сетки соответственно связи в 0, 1, 2 измерениях), и кроме того существует по меньшей мере один способ, дающий бесконечную в 3 измерениях решетку („вязь") кристаллографически одинаковых тетраэдров SiO_4, приводящуюся к той же формуле $(Si_2O_5)_n$.

*** W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **73**, 1 (1930). Ито и Вест [Z. Kristallogr. **83**, 1 (1932)] доказали, что в решетку галмея или гемиморфита ($H_2Zn_2SiO_5$) также входят диортосиликатные группы Si_2O_7. Однако, внутри каждой группы Si_2O_7 здесь имеется не центр симметрии, но плоскость симметрии, в результате чего все SiO_4-тетраэдры смотрят вершинами в одном и том же направлении, и эта полярность кристаллов выражается в резких пироэлектрических свойствах. Связью между дискретными группами Si_2O_7 служат атомы Zn, каждый из которых окружен тремя O и одним OH. Таким образом формулу гемиморфита должно писать (как то давно было указано Ниггли) $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7] \cdot H_2O$. Замечательною чертою структуры является сочетание между собою указанных тетраэдров вокруг Zn в четырехчленные кольца, подобные SiO_4-кольцам на фиг. 11.

возникновение группы Si_2O_7 рассматривать как результат вращения тетраэдра SiO_4 вокруг двойной оси, проведенной через одну из вершин тетраэдра. Если операцию вращения производить вокруг соответственным образом расположенной каждой из кристаллографически возможных осей (L_2, L_3, L_4, L_6, L_∞), мы придем к простейшим сочленениям из SiO_4-тетраэдров: трех-, четырех- и шестичленным кольцам и наконец (L_∞ и бесконечно удаленный центр вращения) к бесконечным цепочкам. Все эти сочленения имеют одну и ту же общую „метасиликатную формулу (в расчете на один Si) — SiO_3, и в них каждый SiO_4-тетраэдр разделяет по одному общему атому O с двумя соседними SiO_4-тетраэдрами (фиг. 10 и 11).



Фиг. 10. Типы сочетания групп SiO_4 в кольца.



Фиг. 11. Типы сочленения SiO_4 тетраэдров в кольца.

Подобные изолированные трехчленные кольца с несокращенною формулою $[Si_3O_9]^{6-}$ по Захариасену * имеются в бенитоите $BaTi[Si_3O_9]$. Изолированные четырехчленные кольца еще не встречены, но в переплетении с другими формами четырехчленные кольца составляют отличительную черту полевошпатовых и цеолитовых структур (см. далее — ортоклаз, ультрамарины, натролит, анальцим).

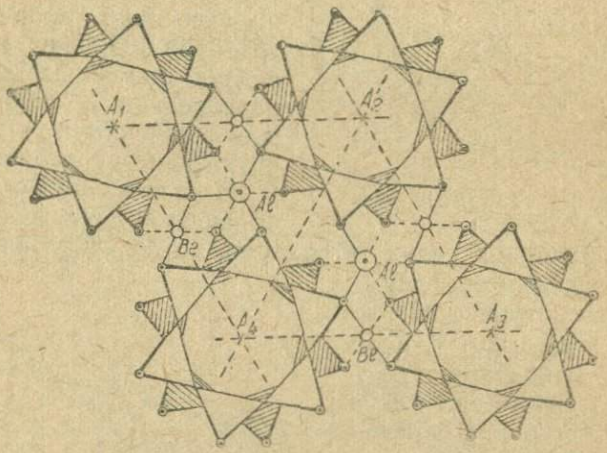
Исключительно красивый пример изолированных шестичленных колец $[Si_6O_{18}]^{12-}$ представляет решетка гексагонального берилла $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, ** в котором эти шестерные кольца наслаиваются одно над другим в направлении оси *c*, так что в структуре возникают сквозные каналы значительной длины. Между собою

* W. H. Zachariasen. Z. Kristallogr. **74**, 139 (1930). Аналогичные тройные кольца $[Si_3O_9]$ обнаружены Б. К. Бруновским в катаплеите $(Ca,Na_2)Zr(Si_3O_9) \cdot 2H_2O$. По Гольдшмидту совершенно подобно бенитоиту также соответственное германиевое соединение $BaTiGe_3O_9$.

** W. L. Bragg и J. West. Proc. Roy. Soc. A. **111**, 69 (1926).

кольца соединяются боковою связью через посредство ионов Be^{2+} и Al^{3+}, при чем первые окружены кислородными атомами по тетраедру, вторые же по октаедру, и вся структура служит классической иллюстрацией к законам Паулинга (фиг. 12).*

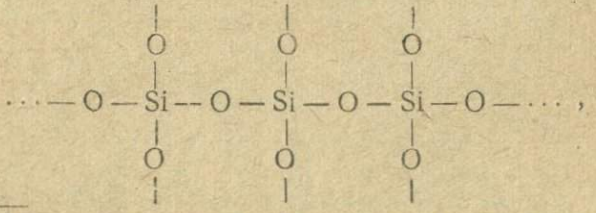
[По Брэггу аналогичными шестерными кольцами, но с заменою одного Si на Al в четверной координации, характеризуется также структура ромбически-псевдогексагонального кордиерита, формула которого таким образом должна писаться $Mg_2Al_3[Si_5AlO_{18}]$ (ср. стр. 108).



Фиг. 12. Берилл по Брэггу и Весту.

В гранатоподобной структуре везувиана** с развернутою формулою $(OH,F)_8Ca_{19}(Al,Mg,Fe)_{13}[SiO_4]_{10}[Si_2O_7]_4$ атомы кремния связаны в островные группы двух родов: ортосиликатные $[SiO_4]$ и диортосиликатные $[Si_2O_7]$. Согласно пятому правилу Паулинга такие структуры с кристаллохимически нетождественными тетраедрами SiO_4 чрезвычайно редки.

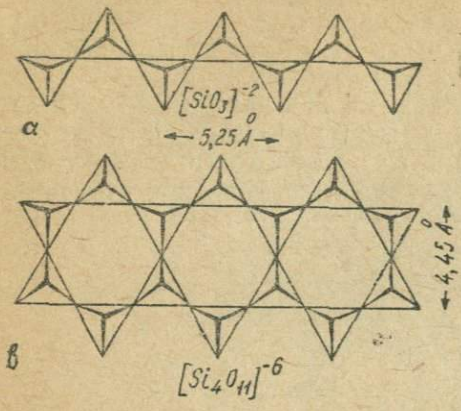
Наиболее важен случай, когда метасиликатное отношение $Si:O = 1:3$ возникает в результате сочленения SiO_4-тетраедров в бесконечную цепочку, плоское изображение которой будет:



* Каналы в берилле привлекают к себе особенное внимание, поскольку именно в них, вероятно, располагаются те значительные количества гелия, которые обычны в бериллах и которые, можно думать, образуются из Be в результате радиоактивного воздействия по уравнению $Be^9 = Be^8 +$ нейтрон с дальнейшим распадом Be^8 на две α-частицы (О. Ган).

** F. Machatschki. Zbl. Mineral. (A), 284 (1930); B. E. Warren и D. J. Modell. Z. Kristallogr. 78, 422 (1931).

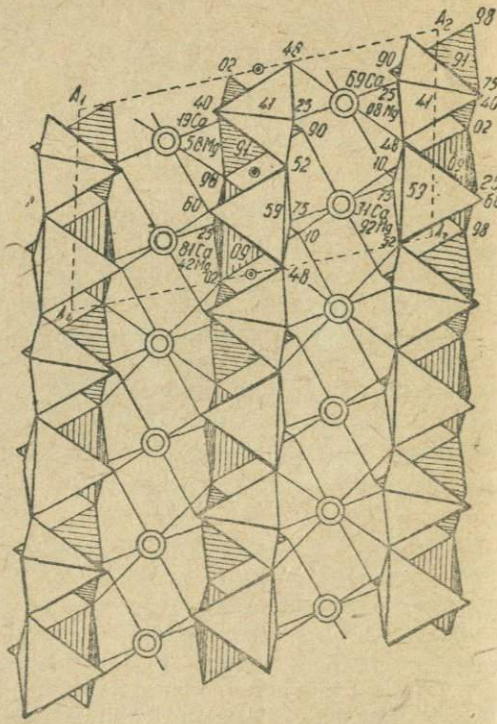
но которую нужно представлять себе пространственно согласно фиг. 13].



Фиг. 13. Цепочки и пояса из SiO_4-тетраэдров.

Из подобных цепочек, как то доказал Воррен, построены принадлежащие к числу главных породообразующих минералов пироксены, в частности, простейший из пироксенов диопсид $MgCa[SiO_3]_2$.* [На фиг. 13*а* изображены несколько звеньев пироксеновой цепочки из тетраэдров SiO_4; фиг. 14 и 15 дают в двух проекциях на плоскость параллельно и перпендикулярно к оси цепочки всю кристаллическую решетку диопсида.

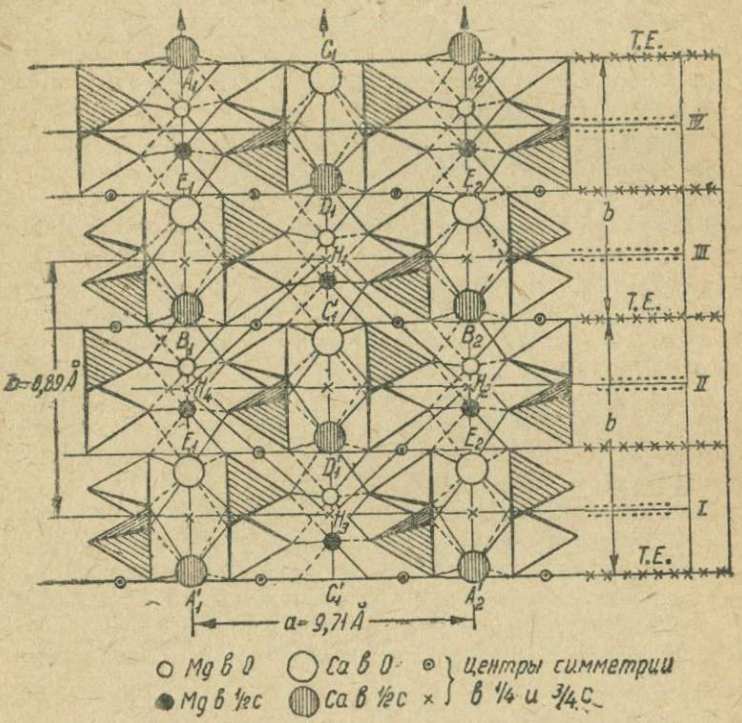
В направлении оси *a* цепочки обращены друг к другу поочередно то вершинами своих тетраэдров, то их основаниями. В первом случае связью между двумя вершинными полунасыщенными O служат ионы Mg^{2+}. Каждый из них одновременно координативно связан еще с 4-мя соседними O и таким образом оказывается в центре октаэдра из O-ионов. Между двумя цепочками, обращенными друг к другу основаниями своих тетраэдров, располагаются ионы Ca^{2+}, которые в этом случае помимо ненасыщенных O связываются координативно также и с общими насыщенными O из SiO_4-тетраэдров и тем самым имеют уже восьмерную координацию, которая обычна для Ca^{2+}. Подобные цепочки из SiO_4-тетраэдров при раскалывании этих минералов по спайности остаются ненарушенными из-за большой прочности химической связи между Si и O, и как результат этого является хорошо известная и часто встречающаяся столбчатая и волокнистая структура



Фиг. 14. Диопсид по Брэггу и Воррену.

* B. Warren и W. L. Bragg. Z. Kristallogr. **69**, 168 (1928); B. Warren, и J. Biscoe. Ibidem **80**, 391 (1931). В формулах везувиана и диопсида взяты

пироксенов. Другая особенность этих минералов — обилие изоморфических замещений, на которые они способны. Прежде всего это касается ионов, служащих связью между цепочками $[SiO_3]_n$. Помимо характерной для всех силикатов замены Mg^{2+} на Fe^{2+} в пироксенах весьма обычна также одновременная замена пары ионов $Mg^{2+} + Ca^{2+}$ на другие пары с тем же общим зарядом, а именно: подстановка $Na^{1+} + Al^{3+}$ дает жадеит, при $Na^{1+} + Fe^{3+}$ мы



Фиг. 15. Диопсид, проекция || оси *c*.

имеем эгирин. Если пару $Mg^{2+} + Ca^{2+}$ заменить менее крупными ионами $Mg^{2+} + Mg^{2+}$ либо $Al^{3+} + Li^{1+}$ (оба иона с коорд. ч. 6), мы придем (с уменьшением в решетке периодов *b* и *c*) соответственно к клиноэнстатиту и сподумену.

Еще более важной представляется возможность замены в самих стержневых цепях атома Si^{4+} на Al^{3+} и на Fe^{3+} в четверной координации. Поскольку (из условия электростатического баланса) одновременно Mg^{2+} должен быть замещен на трехвалентный катион,

в квадратные скобки вместе с Si те атомы O, которые связаны с Si непосредственно. Этого способа обозначения (Махачки) мы будем придерживаться и в дальнейшем, при чем, понятно, в квадратные скобки будет попадать также Al, когда он замещает Si в четверной координации].

главным образом на Fe^{3+}, тем самым в метасиликат вводится большое количество окисного железа, что мы и имеем в наиболее распространенных пироксенах — в авгитах.

Если перпендикулярно к плоскости фиг. 13*a* провести зеркальную плоскость через центры наружных атомов O, то в результате отображения возникает другой вид цепи, иллюстрируемой фиг. 13*b*. В подобном поясе, как нетрудно убедиться, отношение Si : O составляет 4 : 11]. Согласно Воррену из подобных поясов построены весьма близкие к пироксенам и столь же распространенные амфиболы, в частности простейший из них тремолит, * формула которого прежде изображалась в виде $CaMg_3(SiO_3)_4$, вместо чего в результате рентгенографического анализа Воррена сейчас следует писать $(OH)_2Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}]$. **

[Роль появляющихся добавочных гидроксильных групп в решетке амфиболов чрезвычайно интересна. Рассматривая одно из шестичленных колец Si_4O_{11}-пояса (фиг. 13б), нетрудно видеть, что слой кислородных атомов в плоскости оснований тетраедров значительно плотнее, чем в плоскости, проходящей через вершинные атомы кислорода. По методу, указываемому в примечании к стр. 89, можно рассчитать, что в нижнем слое на один гексагон в среднем приходится 3 атома O, в верхнем же лишь 2. Поскольку в силикатах имеется стремление к наиболее равномерному заполнению пространства крупными O- (либо OH-, F-) атомами, легко видеть, что вставка между двумя гексагонами из соседних Si_4O_{11}-цепей одной молекулы $Mg(OH)_2$ как раз эту задачу разрешает (фиг. 16), причем лишний атом Mg (координативно связавшись с еще 4 O) служит между цепочками Si_4O_{11} добавочной боковой связью помимо тех атомов Mg, которые уже играют эту роль в структуре пироксенов. С подобною функцией $Mg(OH)_2$ как наполнителя при докомплектовании решеток мы уже встретились в ряде производных оливина и еще раз встретимся в структурах слюд.

Изоморфическая замещаемость в амфиболах совершенно аналогична тому, что мы имели у пироксенов: так, частично замещая Mg^{2+} на Fe^{2+}, мы приходим к актинолиту, при $Na^{1+}Al^{3+}$ вместо CaMg мы получим глаукофан. И снова наиболее важна замена $Mg^{2+}Si^{4+}$ на $Fe^{3+}Fe^{3+}$. Эта подстановка приводит к роговым обманкам, занимающим среди амфиболов такое же положение, как авгиты среди пироксенов.

По наружным физическим свойствам амфиболы показывают значительное сходство с пироксенами, также обладают прекрасною спайностью и склонностью давать столбчатые и волокнистые аггрегаты. В частности, из „амфибольных" цепочек Si_4O_{11} по Воррену и Брэггу построен хризотил — главная составная часть обычного асбеста. ***

---

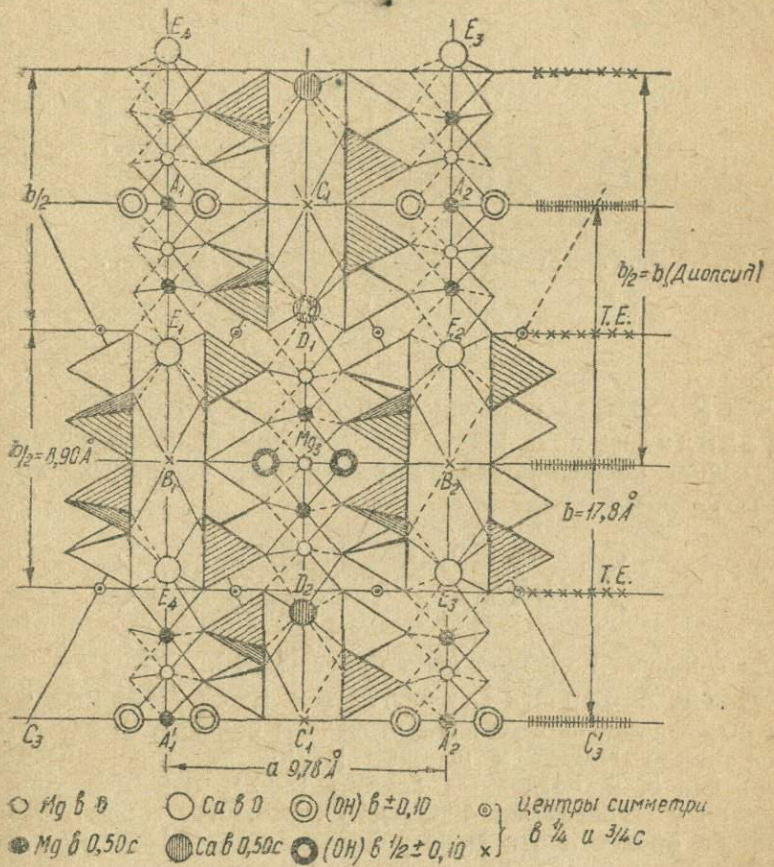
* B. Warren. Z. Kristallogr. **72**, 493 (1929).

** [Весьма тщательная химическая проверка этой формулы была сделана Пенфильдом (Z. Kristallogr. **43**, 233 (1907) и Куницем (N. Jb. Mineral. (A), **60**, 171 (1929)].

*** B. E. Warren и W. L. Bragg. Z. Kristallogr. **76**, 201 (1930).

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
84	14 снизу	$Fe^{3+}Fe^{3+}$	$Fe^{3+}Al^{3+}$

Характерное внешнее минералогическое различие между обеими группами цепочечных силикатов может быть легко выведено уже из рассмотрения фиг. 13*a* и 13*b*. В самом деле, нетрудно видеть, что при одинаковых у обеих форм периодах *c* (период повторяемости „вдоль" цепи) * и *a* („толщина" цепи) период *b* у амфибо-



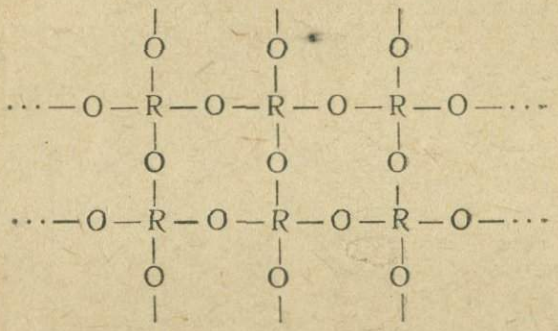
Фиг. 16. Тремолит по Воррену.

лов в 2 раза больше (полукольцо и кольцо), чем у пироксенов. Если взять характерную для псевдотетрагональных пироксенов ромбическую призму спайности с углом в 93° и удвоить в ней большую диагональ основания, то простой тригонометрический расчет показывает, что мы таким путем действительно придем к углу 124°, столь характерному для спайности псевдогексагональных амфиболов.

* Их величина 5,25 Å весьма близка к $4 \times 1{,}32$ Å (1,32 Å = радиус кислородного иона; ср. фиг. 17).

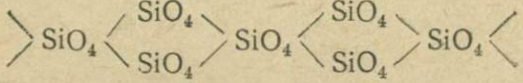
Повидимому, из аналогичных цепей SiO_3 и поясов Si_4O_{11} построены не только моноклинные пироксены и амфиболы, но и ромбические их формы. *

Цепочки с иными помимо гексагонального планом сочетания SiO_4-тетраедров — весьма редки. Так в примечании к стр. 78 указано, что для структуры силлиманита характерны цепочки формулы $[R_2O_5]$, которые могут быть изображены в плоскости таким образом:



при чем R поочередно замещается то Si, то Al.

В эпидидимите Ито ** обнаружил цепочки, представляющие собою последовательное сочленение четверных колец из SiO_4-тетраедров:



Общая формула подобной цепи будет $[Si_3O_8]$.

Наконец, в бертрандите Ито и Вест *** обнаружили еще одно исключение из 5-го паулинговского правила. В эту структуру *одновременно входят и цепочки* $[SiO_3]$, *простирающиеся параллельно* оси *b*, и островные группы $[SiO_4]$. Эти два типа групп совместно с тетраедрами $Be(O, OH)_4$ сочетаются таким образом, что возникает общая плотнейшая упаковка из шарообразных ионов O и OH.

Если пояса Si_4O_{11}, изображенные на фиг. 13*b*, путем зеркального отображения повторять снова и снова, то, в конечном счете, образуется сетчатообразное переплетение шестиугольников из SiO_4-тетраедров с гексагональною общею симметрией (фиг. 17), бес-

---

* Ср. работу по структуре энстатита (ромбический пироксен — (Mg, Fe) $[SiO_3]$) и антофиллита (ромбический амфибол $Mg_7(OH)_2[Si_8O_{22}]$) Воррена и Моделя, Z. Kristallogr. 75, 1, 161 (1930), в которой подробно разобрано близкое структурное родство этих минералов к моноклинным членам группы — диопсиду и тремолиту.

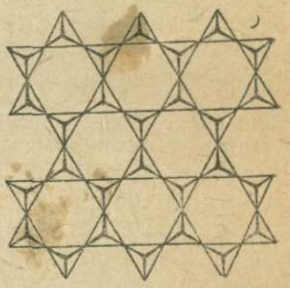
** Эпидидимит ($HNaBe[Si_3O_8]$). T. Ito. Z. Kristallogr. 88, 142 (1934).

*** Бертрандит $H_2Be_4Si_2O_9 = (OH)_2Be_4[SiO_3][SiO_4]$, T. Ito и J. West. Z. Kristallogr. 83, 384 (1932).

конечно простирающееся в двух измерениях. * При подобном расположении возникает кроме указанного периода 5,2—5,3 Å еще период в перпендикулярном направлении со значением около 9,1Å. Понятно, что теми же размерами в плоскости рисунка будет обладать и такое бесконечное двухмерное расположение, при котором SiO_4-тетраэдры не все обращены своими вершинами кверху, как на фиг. 17, но поочередно смотрят то вверх, то вниз. Нетрудно рассчитать, что общею формулою для бесконечной плоской сетки из тетраэдров SiO_4 будет Si_2O_5:

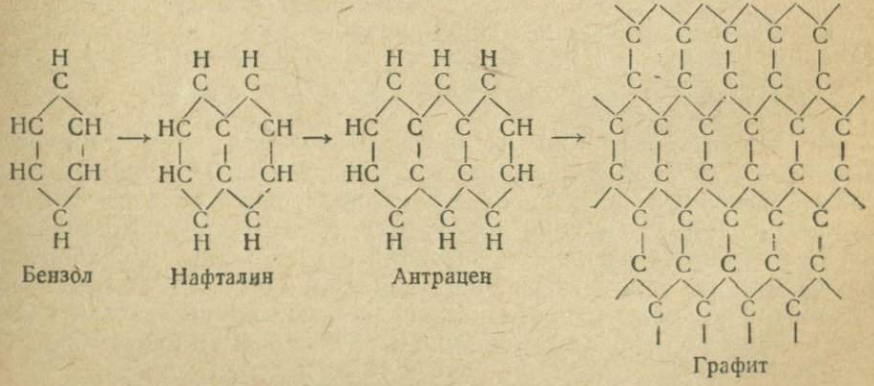
$$[SiO_4] \rightarrow [Si_2O_{11}] \rightarrow [Si_8O_{21}] \rightarrow [Si_{2n}O_{5n-1}] \rightarrow [Si_2O_5]_n$$

Если в такой бесконечной в двух измерениях сетке гексагонов из плоско сочлененных между собою SiO_4-тетраэдров все ненасыщенные кислороды смотрят вверх, то, очевидно, наиболее простое их насыщение будет достигнуто через симметрическое соединение со вторым подобным слоем (смотрящим вниз) с заменою 2 наполовину ненасыщенных O через один общий O, располагающийся в плоскости симметрии. Таким образом, мы приходим к простейшей пластинчатой модификации кремнезема SiO_2 ($2Si_2O_5 - 2O = 4SiO_2$), которая, повидимому, осуществляется в цеолитах гейландите и стильбите. Эти цеолиты характеризуются исключительной спайностью по базису. Отдельные плоские сдвоенные слои структуры указанного состава связываются между собою случайными катионами и молекулами воды, которая может быть удалена в количестве до $^3/_5$ первоначального количества без изменения структуры кристалла, но с сокращением соответствующей оси на $4^1/_2\%$. **



Фиг. 17. Гексагональная плоская сетка из SiO_4-тетраэдров.

* Должно, конечно, вспомнить аналогию из органической химии, где плоскостным сцеплением ароматических кольцевых систем мы через нафталин, антрацен и т. д. в конечном счете восходим к графиту:



** W. H. Taylor. Proc. Roy. Soc. A, 145, 80 (1934).

Стильбит и гейландит представляют довольно редкие силикаты по малой устойчивости. Причиною служит обстоятельство, что в трех плоских кислородных слоях каждого пакета этих форм SiO_2 плотность упаковки кислородных атомов неодинакова. Подобно тому, что мы имели в амфиболах, и здесь в двух наружных слоях плотность O-атомов в $^3/_2$ раза больше, чем в промежуточном. Вставить в замкнутую полость целую молекулу $Mg(OH)_2$ — невозможно по недостатку места, и задача укомплектования OH- (либо F-) ионами дефектных плоских O-слоев из Si_2O_5, как показал Паулинг, * решается прокладкою внутри между двумя составляющими Si_2O_5-слоями в гейландитовом пакете сплошного слоя $Mg(OH)_2$. Как указывалось выше, последнее соединение в форме минерала брусита есть наиболее типичный представитель слоистых решеток. Каждый пакет этой решетки состоит из слоя Mg-ионов, размещенных в гексагональвые промежутки между двумя плоскими слоями плотнейшей шаровой упаковки из OH (F)- ионов. Большая *величина ионного радиуса* Mg^{2+} (0,78) *по сравнению с предельным* гольдшмитовским значением для шестерной координации (0,73) раздвигает несколько ионы OH и доводит расстояние между каждой соседней парою до того значения, которое измеряет отстояние двух вершинных кислородов в кольце Si_2O_5, и тем самым оба плоских размера решеток Si_2O_5 и $Mg(OH)_2$ приводятся к совпадению. Если далее осуществить слияние гексагонов OH из брусита с вершинными гексагонами Si_2O_5 через замену OH из брусита на свободные валентности вершинных O-атомов в слое Si_2O_5, то легко видеть, что центральный OH каждого гексагона $Mg(OH)_2$ (фиг. 18) этой замене не подвергается, но, попав в центр пустого вершинного гексагона Si_2O_5, как раз выполняет задачу укомплектования дефектного O-слоя.

Аналогичную $Mg(OH)_2$ роль может играть также слоистая решетка $Al(OH)_3$ (гидраргилит), в пакетах которого наружные гидроксильные слои вполне тождественны гидроксильным слоям брусита, и лишь внутренняя катионная „начинка" в $^3/_2$ раза менее плотна (пустые шестиугольники вместо центрированных — фиг. 19) при том же общем положительном заряде (на гексагон) этой „начинки" из Al.

Подобные сдвоенные и процементированные слои Si_2O_5 являются основною чертою строения наиболее обширного минерального семейства слюд, талька, каолина, хлоритов и родственных пластинчатых *минералов.*

Все эти вещества при псевдогексагональной симметрии обладают исключительно выраженною спайностью параллельно плоскости, заключающей в себе оба указанных периода идентичности, спайностью, определяемою, несомненно, особенною значительностью сил, связывающих в силикате кремний с кислородом и сравнительною слабостью сил, связывающих плоские пакеты между собою в перпендикулярном направлении. Отдельные представители семейства различаются по двум основным признакам: во-первых, по при-

* L. Pauling. Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 123 (1930).

роде цементирующего вещества [$Mg(OH)_2$ или $Al(OH)_3$], проложенного между слоями Si_2O_5. Другим отличием служит доля общего числа атомов Si из элементарного слоя Si_2O_5, которая замещена на Al в четверной координации.

Если со слоем $Mg(OH)_2$ спаривается только (с одной стороны) один слой Si_2O_5 по элементарному уравнению:

$$Si_2O_5 + Al_2(OH)_6 - 2\,OH = Al_2[Si_2O_5](OH)_4,\ *$$

то таким простейшим путем получится элементарный пакет каолина, основной минеральной составляющей всех каолиновых глин ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$). Один слой $Al(OH)_3$ может связать сразу (двумя сторонами листа) два слоя Si_2O_5: $2\,Si_2O_5 + Al_2(OH)_6 - 4\,OH = Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$, и мы приходим к пирофиллиту или бентониту ($2\,Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$), основной минеральной составляющей многих отбеливающих глин („кил").

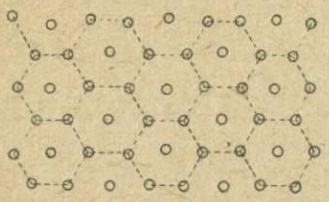
Если цементирующей прокладкою пакета служат слои $Mg(OH)_2$, мы приходим к структуре талька, формула которого таким образом дается из уравнения:

$$2\,Si_2O_5 + Mg_3(OH)_6 - 4\,OH = Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2\ **$$

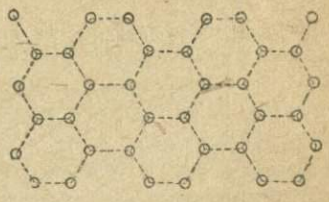
---

* С выброскою (на один гексагон) двух OH, принадлежащих первоначальной молекуле $Al_2(OH)_6$ и заменяемых наполовину свободными валентностями тех двух кислородных атомов из кольца Si_2O_5, которые смотрят вверх.

Для стехиометрических операций с бесконечными плоскими сетками необходимо привыкнуть подсчитывать число различных атомов, приходящихся на один гексагон сетки. Так, обратясь к фиг. 13, мы увидим, что в ней каждый атом Si принадлежит трем соседним гексагонам и то же относится к вершинным атомам O. Следовательно, на один гексагон атомов того и другого сорта приходится по $6:3=2$. Остальные (полностью связанные) атомы O участвуют каждый лишь в двух гексагонах, т. е. на один гексагон их приходится по $6:2=3$. Итого на один гексагон приходится два атома Si и $2+3=5$ атомов O, что и выражается формулою $(Si_2O_5)_n$.



Фиг. 18. Простейшая гексагональная точечная плоская решетка (центрированная).



Фиг. 19. Простейшая гексагональная точечная плоская решетка (нецентрированная)

В $Mg(OH)_2$-брусите мы имеем расположенные один над другим три центрированных гексагональных слоя OH, Mg, OH (фиг. 18).

Нетрудно подсчитать, что в каждом из этих слоев на один гексагон приходится по три атома (1 центральный плюс 6 : 3 периферических), всего же на гексагон из трех слоев: $3\,Mg + 6\,OH = Mg_3(OH)_6$.

В гидраргилите $Al(OH)_3$ гидроксильные группы сохраняют такое же расположение, но средний слой атомов алюминия расположен уже в виде простых (а не центрированных) шестиугольников (фиг. 19).

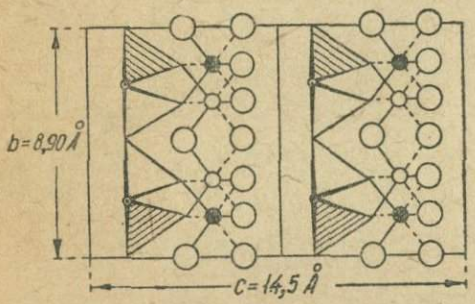
Легко видеть, что такое расположение приводит уже только к двум атомам Al на гексагон, т. е. к формуле $Al_2(OH)_6$.

** Тальк и пирофиллит: J. W. Gruner. Z Krist. 88, 412 (1934).

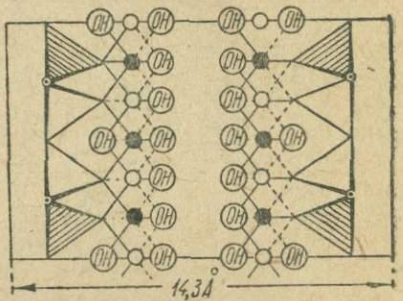
Если слой $Mg_3(OH)_6$ *связывает только одной своей стороной* один слой Si_2O_5, мы придем к антигориту (серпентину):

$$Si_2O_5 + Mg_3(OH)_6 - 2\,OH = Mg_3\,[Si_2O_5]\,(OH)_4$$

Как то следует из фиг. 20 и 21, основным отличием между структурами каолина и серпентина является присутствие в последней зеркальных плоскостей, т. е. в серпентине составляющие пакеты попарно обращены друг к другу своими гидроксильными слоями.



Фиг. 20. Каолин по Паулингу и Грунеру.



Фиг. 21. Антигорит по „Шибольду.

Эта своеобразная „смазка" и обусловливает шелковистость как антигорита, так и волокнистой формы змеевика — хризотила (фиг. 22). * Последний, как очевидно из фиг. 22, стоит в таком же отношении к тремолиту как антигорит к тальку.

Написав уравнение превращения диопсида в тремолит:

$$4\,\{CaMgSi_2O_6\} - 2\,CaO + Mg(OH)_2 \rightleftarrows Ca_2Mg_5\,[Si_8O_{22}]\,(OH)_2$$

Диопсид — Тремолит

и продолжая конденсацию дальше, мы в конечном счете приходим к тальку:

$$Ca_4Mg_4\,[Si_8O_{24}] \rightleftarrows Ca_2Mg_5\,[Si_8O_{22}]\,(OH)_2 \rightleftarrows Mg_6\,[Si_8O_{20}]\,(OH)_4$$

Диопсид — Тремолит — Тальк

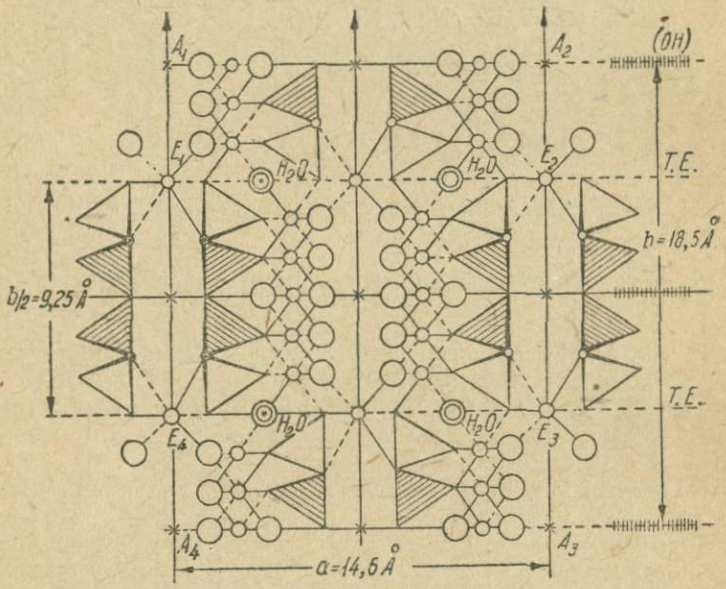
Сущность этого широко распространенного в природе процесса отальковання таким образом составляет сочленение разрозненных цепочек SiO_3 и поясов Si_4O_{11} в общую двумерную сетку Si_2O_5. Так как в этом процессе конденсации выпадают оставшиеся несвязанными атомы O в плоскостях оснований тетраедров SiO_4, то одновременно исчезает надобность в промежуточных ионах Ca^{2+}. Тем самым связь слоев между собою сводится лишь к остаточным вандерваальсовским силам, что обусловливает исключительную мягкость как талька, так и пирофиллита.

Замещая в плоских пакетах пирофиллита (согласно стр. 89) одну четверть атомов кремния на Al в четверной координации, мы должны из условия электростатического баланса одновременно

* Хризотил: C. E. Warren и W. L. Bragg. Z. Krist. 76, 201 (1930).

ввести на каждый атом Al один одновалентный катион, например, K^+. Получающаяся структура с формулой $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ отвечает мусковиту, наиболее типичному представителю семейства слюд. Из трех атомов Al в мусковите, таким образом, один входит в четверной координации (замещая Si), оба же других в шестерной координации (среди $4O^{2-}$ и $2OH^{1-}$).

Фиг. 23 дает модель пакетов слюды, соединенных между собою крупными щелочными катионами K. Соответственные Na- и Li-слюды — парагонит и лепидолит.

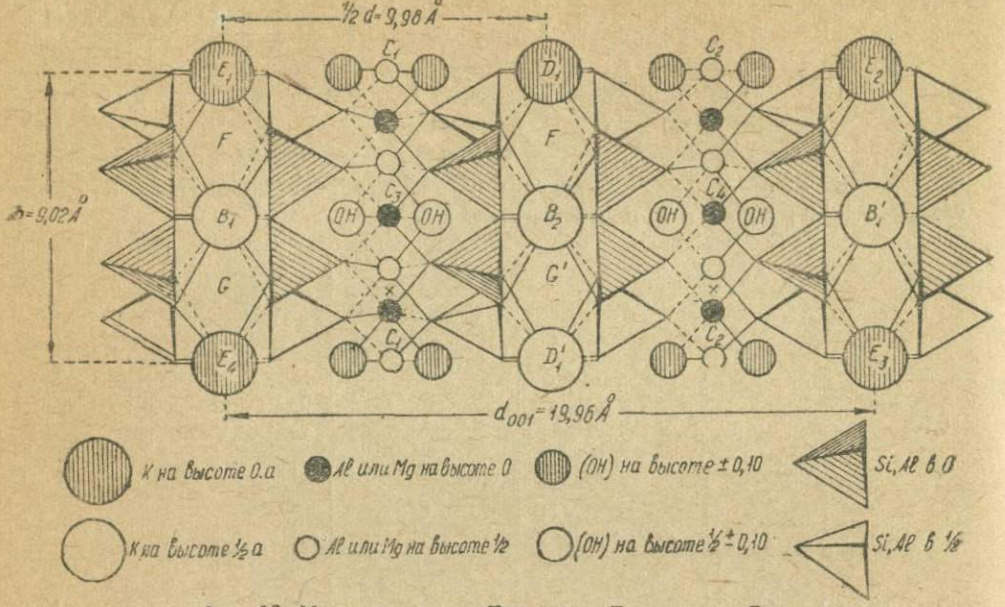


Фиг. 22. Хризотил (асбест) по Воррену и Брэггу.

Если замену четверти атомов Si на Al в четвертной координации произвести в решетке талька, мы придем к магниевой разновидности слюды флогопиту $KMg_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$. Оба сорта атомов Al в мусковите и во флогопите могут замещаться на окисное Fe^{3+}; однако, преимущественно замещается Mg^{2+} из флогопита на закисное Fe^{2+} с образованием темных масс биотита.

В отличие от каолина и талька в решетках собственно слюд появляются одновалентные катионы K^+, Na^+, Li^+, которые в состав плоских пакетов не входят, но располагаются между ними (фиг. 24), по одному между каждыми двумя (соответственно доле атомов Si, замещенных на Al, — одна четверть от Si_2O_5, т. е. $\frac{1}{2}(Al+K)$ на каждое кольцо Si_2O_5) гексагонами, т. е. в 12-ричной координации. Тем самым остаточные (вандерваальсовские) силы, которые были единственным родом связи между составляющими

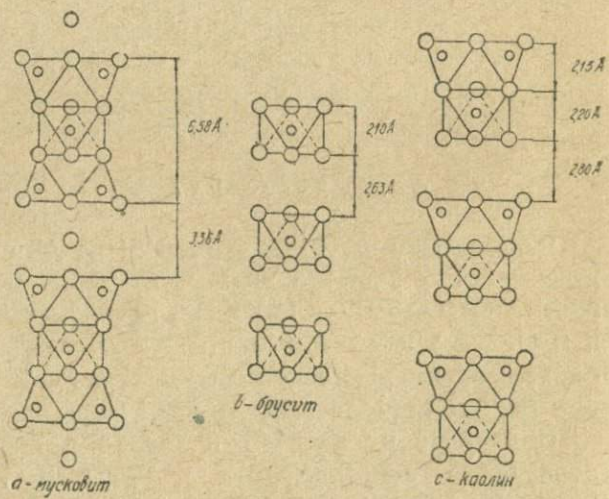
пакетами в тальке, при переходе к слюде заменяются слабыми



Фиг. 23. Мусковит по Паулингу, Джексону и Весту.

ионными. Понятно, что соответственно этому упрочнению связи возрастает и твердость кристаллов от единицы (по Моосу) у талька, до 2—3 у мусковита и биотита.

Общие и даже весьма близкие черты структуры, устанавливаемые кристаллохимией на основании рентгеноскопии, конечно, не определяют также и генетического родства соответственных минералов. Так мы видели, что оталькование — один из основных процессов выветривания пироксенов и амфиболов — идет с конденсацией цепочек и поясов SiO_3 и SiO_4 в сетки Si_2O_5



Фиг. 24. Сочетание плоских слоев в (*a*) мусковите, (*b*) брусите и (*c*) каолине.

$$4Mg[SiO_3] + CO_2 + H_2O = MgCO_3 + Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \qquad (I)$$

Авгит — Тальк

Наоборот, мусковит является обычно продуктом процесса выветривания как раз „остовных“ силикатов, в которых отношение (Al + Si) : O минимальное, т. е. 2.

$$3K[AlSi_3O_8] + H_2O + CO_2 = KH_2[Al_3Si_3O_{12}] + 6SiO_2 + K_2CO_3 \quad (II)$$

Полевой шпат — Мусковит — Кварц

Основною кристаллохимическою чертою этого последнего процесса будет переход двух третей Al полевошпатового каолинового ядра из четверной координации в шестерную.

То, что оба процесса приводят к одной и той же форме сочетания Si и O — в виде Si_2O_5, есть, очевидно, результат соотношения в земной коре (Si + Al) : O, близко подходящего к формуле Si_2O_5.

Вышеуказанная общность строения флогопита (биотита) с мусковитом позволяют предположить, что столь радикальный переход Al из четвертной координации в шестерную, который обычен при возникновении мусковита из полевого шпата, становится ненужным, если рядом находятся массы Mg^{2+}, могущие заменить Al, т. е. если процессы I и II могут итти параллельно. И действительно, биотиты иногда являются продуктом контактного метаморфоза полевошпатовой интрузии в роговообманковые, либо змеевиковые породы.

Если в Si_2O_5-слое *заменить не четверть, но половину* атомов Si на Al в четверной координации, то для нейтрализации добавляющегося анионного заряда на каждую пару колец Si_2O_5 понадобится два положительных заряда, в результате чего вместо K в 12-ричной координации между кольцами Si_2O_5 из соседних пакетов появляются катионы Ca^{2+} с образованием кальциевой слюды или маргарита:

$$CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2.$$

В маргарите таким образом связь между пакетами более упрочнена, что выражается в увеличении твердости (до 6) и укорочении расстояния между пакетами на 5%. Значительно уменьшившаяся спайность и большая ломкость маргарита сближает его с собственно хрупкими слюдами (хлоритоидами) того же строения, но с замещением Ca^{2+} на $Fe^{2+} + Fe(OH)_2$.

Хлоритами минералоги называют относительно бедные SiO_2, не содержащие щелочей (при значительном в то же время количестве групп OH) — Mg-Fe-силикаты с прекрасной спайностью и твердостью, одинаковою со слюдами. Сходство периодов *a* и *b* со слюдами при значительно возросшем периоде *c* дали основание Паулингу * предположить, что в хлоритах между флогопитовыми анионными пакетами вставлены прослойки из брусита, как то показано на фиг. 25.

Уже расшифровка первых рентгенограмм Паулинга дала качественное подтверждение этого предположения, и анализом Мак-Мерфи это было сделано и количественно. **

Условие электростатического баланса требует для компенсации отрицательного заряда слюдяных пакетов, чтобы внедряющиеся слои

---

* L. Pauling. Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 578 (1930).
** R. C. Mc-Murphy. Z. Kristallogr. **88**, 420 (1934).

брусита несли соответствующий положительный заряд. Это осуществляется простою заменою в брусите одного или двух (на гексагон) ионов Mg^{2+} на Al^{3+}. Исходя из слюдяных анионов флогопито-биотитового типа [хлориты, производные (по строению) от мусковита, в самостоятельном виде не встречаются], мы можем написать следующие уравнения:

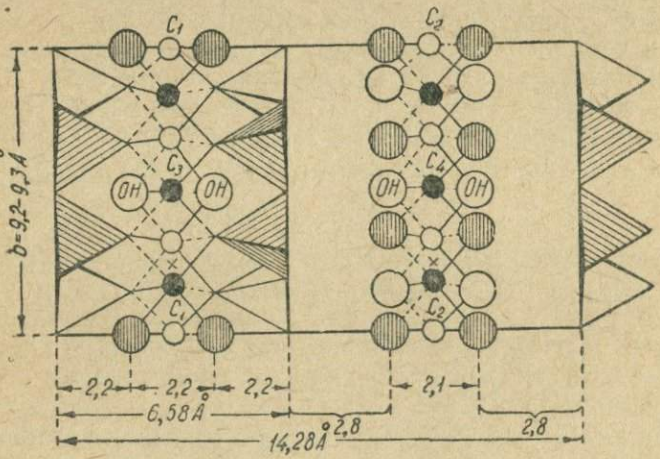
$$\left\{Mg_3(OH)_2[Si_3AlO_{10}]\right\}^{1-} + \left\{Mg_2Al(OH)_6\right\}^{1+} = \left\{[Si_3AlO_{10}](OH)_8Mg_5Al\right\}$$

$$\left\{Mg_3(OH)_2[Si_2Al_2O_{10}]\right\}^{2-} + \left\{MgAl_2(OH)_6\right\}^{2+} = \left\{[Si_2Al_2O_{10}](OH)_8Mg_4Al_2\right\}.$$

Первое уравнение приводит к формуле пеннина и клинохлора, второе — к амезиту.

Отметим, что формально таково же уравнение, приводящее от нейтральных слоев талька и брусита к антигориту (листоватому змеевику):

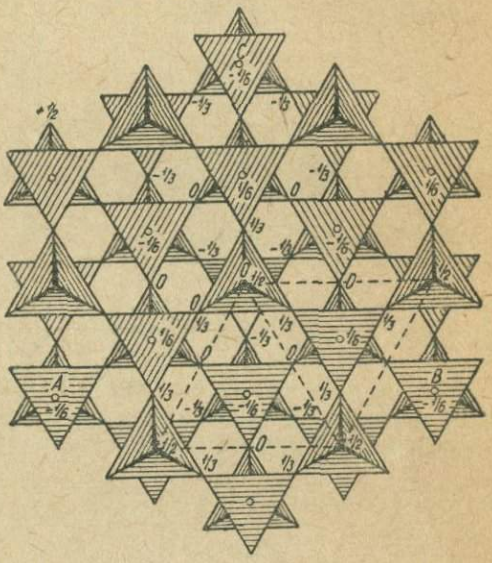
$$\left\{Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]\right\}^{0} + \left\{Mg_3(OH)_6\right\}^{0} = \left\{[Si_4O_{10}](OH)_8Mg_6\right\}.$$



Фиг. 25. Схема строения хлоритов по Паулингу.

Атомы кремния в пластинчатых силикатах обладают на каждый тетраедр по одному односвязному кислороду, и отрицательный заряд этого последнего приходится балансировать с помощью посторонних металлических катионов, либо симметрическим сцеплением слоев парами в гейландит. Если же в слоях Si_2O_5 ненасыщенные O смотрят уже в каждом слое и вверх и вниз, то при сопряжении таких слоев и замене ненасыщенных O-атомов половинным числом дважды связанных O, каждая скатерть Si_2O_5 в шахматном порядке сцепляется и с верхней и с нижней такой же скатертью. Возникают пространственные SiO_4-решетки (губки или соты). Отрицательные заряды исчезают, одновременно отпадает нужда в металлических катионах, и „вязь" из SiO_4-тетраедров становится нейтральною. Трехмерное пере-

плетение тетраедров в точности такого же характера, как в одномерных цепочках и двухмерных скатертях, но элиминирование металлических катионов приводит эту вязь к составу чистого кремнезема SiO_2. * При подобном наслаивании пластин Si_2O_5 возможны два случая. Если общие O-атомы двух спаренных тетраедров SiO_4 становятся центрами симметрии каждой пары тетраедров, мы получаем кубический кристобалит (фиг. 26), если же через общий атом проходит плоскость симметрии, возникает вторая высокотемпературная форма SiO_2 — гексагональный тридимит. На модели нетрудно убедиться, что в первом случае повторяться будет каждый четвертый слой Si_2O_5, во втором же каждый третий (аналогично тому, что мы имеем в плотнейших шаровых кубической и гексагональной упаковках). В решетке тридимита наличие плоскости симметрии между слоями Si_2O_5 приводит к тому, что кольца Si_2O_5 располагаются одно над другим и образуют трубы, пронизывающие насквозь кристалл. В кристобалите этим трубам соответствуют замкнутые полости высотою в три слоя. На тетраедрической модели (фиг. 26 — решетка кристобалита) отчетливо видно, что структура и в том и в другом случае весьма ажурна (уд. вес 2,3), чему и соответствует устойчивость данных форм лишь при высоких температурах. При медленном охлаждении наступает коллапс, тетраедры наклоняются друг к другу до угла 150°, возникает значительно более плотная спиральная структура (без центра или плоскостей симметрии) кварца (уд. вес 2,65), хотя, разумеется, и в кварце соблюден основной принцип, а именно каждый атом кремния тетраедрически окружен четырьмя кислородами, а каждый кислород связывает два атома кремния (фиг. 27).



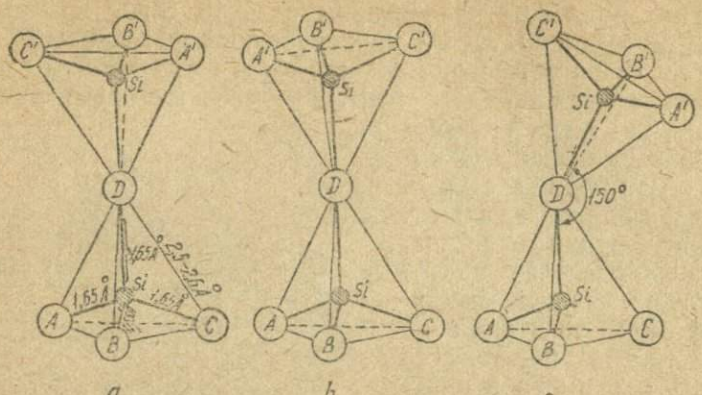
Фиг. 26. Тетраедрическая модель структуры кристобалита.

* В модификациях SiO_2 и производных от них силикатах весьма удобно тетраедр SiO_4 с лишь наполовину принадлежащими Si атомами O изображать:



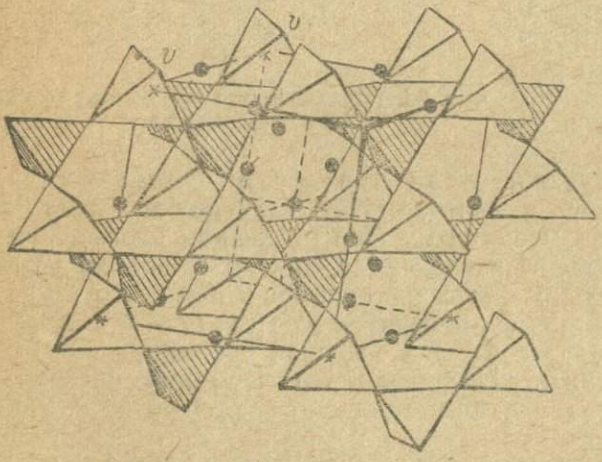
где эта половинная принадлежность атома O центральному катиону выражена разрезкою знака O пополам.

Сохранение архитектуры высокотемпературных форм помимо искусственной или природной „закалки" возможно и другим спосо-



Фиг. 27. Различные способы сочленения двух SiO_4-тетраедров в (*a*) кристобалите, (*b*) тридимите и (*c*) кварце.

бом, а именно путем замены части атомов Si в решетке SiO_2 на Al в четверной координации. Вводящиеся в результате этой замены добавочные крупные одновалентные ионы Na или K как раз и заполняют собою пустующие трубы или полости высокотемпературных форм SiO_2. Поскольку в этих модификациях SiO_2 кольца Si_2O_5 имеют каждое двух спаривающихся с ними соседей (сверху и снизу), то число могущих быть введенными одновалентных катионов удваивается по сравнению со слюдами, т. е. в пространственной SiO_2-решетке из атомов Si на Al^{3+} в четверной координации замещается половина.

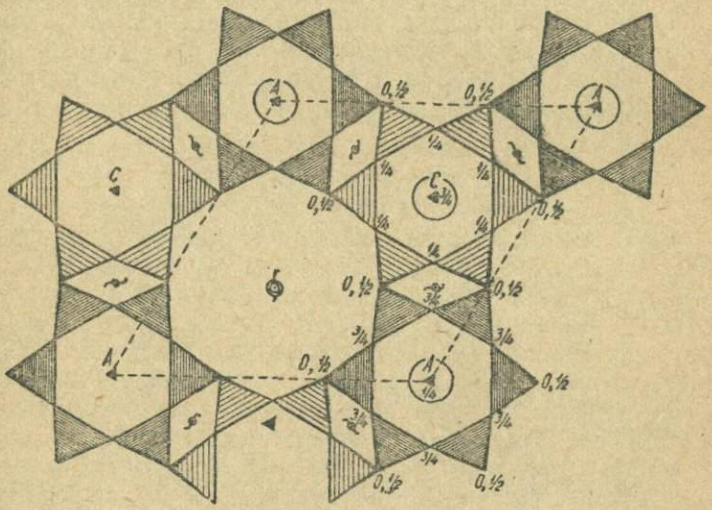


Фиг. 28. Карнегит (SiO_4-тетраедр в верхнем правом углу для ясности удален). Черными кружками обозначены положения атомов Na.

Так из SiO_2 в форме тридимита возникает гексагональный нефелин ($2SiO_2 \rightarrow Na[AlSiO_4]$), из кристобалита — кубический нефелин — карнегит (фиг. 28).

В рамках симметрии группы D^4_{6h} тридимита или подгруппы C^6_6 (нефелин) возможен и другой тип сцепления тетраедров между

собою, а именно SiO_4-тетраедры в шестичленных кольцах располагаются так, что у первых одно ребро параллельно и другое перпендикулярно плоскости (0001) (подобным расположением также характеризуются изолированные кольца берилла — фиг. 12). Соединив свободные вершины тетраедров, мы получим систему из шестерных колец, центры тяжести которых поочередно расположены на высоте 0 и $^1/_2 c$ (фиг. 29), при чем в структуре возникают большие полости, внутри которых помимо необходимых для баланса электровалентностей катионов K, Na, Ca размещаются целые



Фиг. 29. Гексагональный SiO_4—AlO_4-каркас в канкринite по Паулингу.

нейтральные молекулы. Такова *по Паулингу* * структура обычно причисляемых к группе нефелина гексагональных канкринита и дэвина и их различных изоморфных сочетаний:

$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot 2CaCO_3$ = Ca-канкринит,
$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot Na_2CO_3\cdot 3H_2O$ = Na-канкринит,
$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot 2CaCl_2$ = дэвин,
$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot 2CaSO_4$ = сульфатканкринит.**

Более часто подобные „структуры внедрения“ осуществляются сочетанием тех же слоев фиг. 29, но с кубическим планом всего архитектурного комплекса, т. е. повторяющим элементом симметрии являются не зеркальные плоскости, но центры симметрии, так что повторяется не каждый третий, но каждый четвертый слой

* L. Pauling. Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 453 (1930).

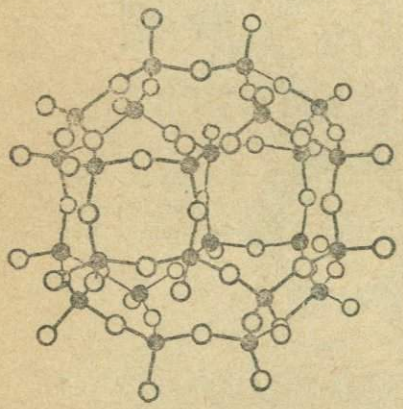
** Формально (ср. стр. 107) по Шибольду сюда же можно отнести сильно деформированную, но строго гексагональную решетку апатита $3Ca[Ca_2P_2O_8]\cdot CaF_2$ и $3Ca[Ca_2P_2O_8]\cdot NaF$, в которой, таким образом, пара Al + Si замещена на Ca + P.

из двух изображенных на фиг. 29. Сюда относится обширная группа содалита:

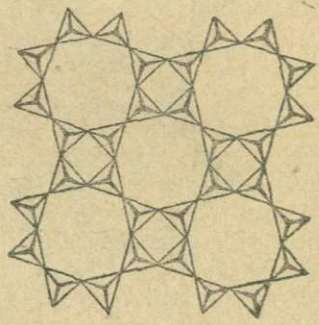
$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot 2NaCl$ = содалит,
$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot 2CaSO_4$ = гаюин,
$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot Na_2SO_4$ = нозеан,
$3Na_2[Al_2Si_2O_8]\cdot Na_2S_3$ = лазурит.

Строение нозеана, типичное для группы ультрамаринов, чрезвычайно подробно изучено Иегером. *

Кубический план структуры этих соединений обусловливает образование внутри не обширных гексагональных каналов как в канкринite, но замкнутых кубооктаедрических полостей (фиг. 30). В центрах этих кубооктаедров и располагаются объемистые анионы Cl, SO_4, ** которые координативно связаны со всеми восьмью



Фиг. 30. Ультрамарин (нозеан) по Иегеру.



Фиг. 31. Тетрагональная плоская сетка из SiO_4-тетраедров.

(6 + 2) (Na — Ca)-катионами (по граням октаедра) „молекулы" содалита, так что структурно нет разницы между Na из нефелиновых „молекул" и Na из „солевого остатка". Следствием этой строгой координативной связанности является четкое (как видно из вышенаписанного ряда) замещение каждый раз одного Na^{1+} на один Ca^{2+}, но не двух Na^{1+} на один Ca^{2+}, как то нередко имеет место в нефелинах. ***

---

* F. M. Jaeger. Trans. Faraday Soc. 25, 320 (1929); отдельная книга: The Constitution and Structure of Ultramarines. N. York (1930).

** Но не CO_3^{2-}, поскольку группа CO_3 является характерною „гексагональною группою" — ср. основные компоненты группы канкринита.

*** По Паулингу и Барту (Norsk. Geol. Tidskr. 9, 40 (1926) совершенно аналогична содалиту, структура гельвина $3(Mn, Fe, Zn)_2[Be_2Si_2O_8]\cdot 2MnS$, в которой заместителем Si в четверной координации вместо Al служит Be, в связи с чем Na-катионы замещаются двувалентными катионами.

Как видно из фиг. 30, в этих структурах первичною формою сочетания SiO_4-тетраедров являются 6- и 4-членные кольца. Повидимому, именно 4-членные формы являются основным видом связи SiO_4-тетраедров между собой (все полевые шпаты и родственные им структуры), * 6-членные же кольца более случайны (в пространственных структурах) и возникают лишь в высокосимметрических кристаллических структурах (с кубической и гексагональной симметрией).

Фиг. 31 дает аналогичную ранее приводившейся (фиг. 17) гексагональной—соответствующую плоскую тетрагональную сетку из тетраедров $Si(Al)O_4$. Ее существенное внешнее отличие—чередование четверных и восьмерных колец. Такие тетрагональные сетки составляют основной мотив псевдотетрагональных полевых шпатов и родственных структур. Во всех этих решетках идеальная сетка фиг. 31 искажена в том отношении, что восьмерные кольца вытягиваются, как показано на фиг. 32 a и b, поочередно в двух взаимно-перпендикулярных направлениях с сохранением, однако, квадратной симметрии целого.

Путем наслаивания подобных тетрагональных сеток (с тетраедрами, смотрящими то вверх, то вниз) возникает по Шибольду и Тейлору решетка натриевого (альбит) $Na[AlSi_3O_8]$ и калиевого полевого шпата (ортоклаза—санидина)** $K[AlSi_3O_8]$. Так как четверные кольца слишком узки, восьмерных же в 2 раза меньшее число, чем шестерных в гексагональной сетке, то при одновалентном катионе отношение $Al:Si=1:3$ является предельным, и точно также возможно замещение Na на Ca лишь один на один, а не Na_2 на Ca, как то часто имеет место в нефелинах. Соответственно необходимости заполнения всех восьмичленных кольцевых пустот, очевидно, формула кальциевого полевого шпата (анортит) должна быть $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Большая близость между собою остовов $[AlSi_3O_8]$ и $[Al_2Si_2O_8]$ при равенстве объемов ионов-наполнителей Na и Ca приводит к особо далеко идущей взаимозамещаемости альбита и анортита в виде плагиоклазов различных номеров.

Аналогичны взаимоотношения между калиевым полевым шпатом $K[AlSi_3O_8]$ и бариевым (цельзиан) $Ba[Al_2Si_2O_8]$.

С (псевдо)моноклинными полевыми шпатами по основному мотиву структуры—тетрагональные сетки фиг. 31, деформированные в слои фиг. 32 a и b—весьма близок ромбический боросиликат данбурит $Ca[B_2Si_2O_8]$, *** в котором таким образом вместо Al

---

* В том смысле, что каждый $SiO_4(AlO_4)$-тетраедр входит в одно и только одно 4-членное кольцо, тогда как каждый тетраедр при этом одновременно может входить в состав нескольких 6-членных колец, как то хорошо видно в изображенном на фиг. 30 элементарном кубооктаедре ультрамарина. Эти четырехчленные кольца $(2SiO_4+2AlO_4)$ и составляют те каолиновые ядра, которые „с гениальною интуицией" (Э. Шибольд) были предугаданы В. И. Вернадским в его классификации алюмосиликатов. Z. Kristallog. **34**, 61 (1901), также **84**, 337 (1933).

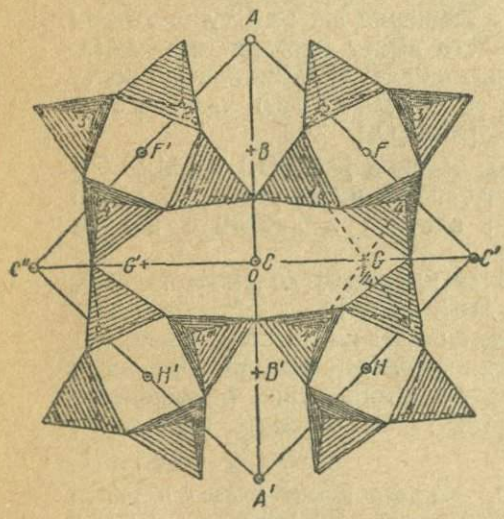
** E. Schiebold. Jb. Miner. **64**, 251 (1931). W. H. Taylor. Z. Kristallogr. **85**, 425 (1933).

*** C. Dunbar и F. Machatschki. Z. Krist. **76**, 133 (1930).

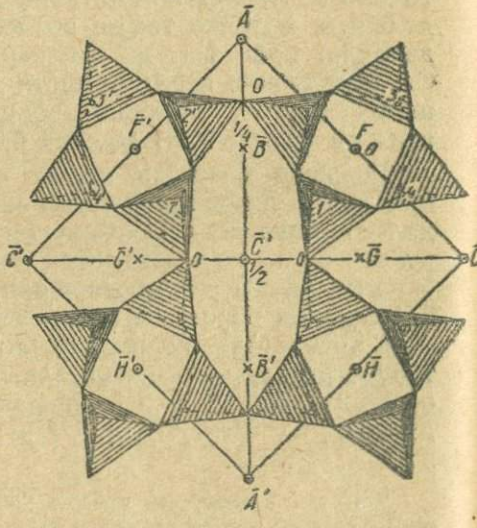
в тетраедрах основного остова $[X_nO_{2n}]$ находится *B*. Тетрадеры BO_4 мельче, чем AlO_4 и даже SiO_4, и такая замена приводит к значительному сокращению размеров ячейки *данбурита*. Большая разница атомных весов Si и B позволяет в данном случае осуществить рентгеноскопическое различение между соответственными тетраедрами, в результате чего четверные кольца $[B_2Si_2O_8]$ оказываются разбитыми на островные группы $[Si_2O_7]$ и $[B_2O_7]$, что формально (В. Л. Брэгг, стр. 73) позволяет отнести данбурит также к числу диортосиликатных минералов, аналогичных тортвейтиту и гемиморфиту.

До сих пор гомогенные пространственные структуры (остовного типа) выводились нами из плоских сеток через сцепление последних в перпендикулярном направлении. Возможен, конечно, и другой способ построения пространственных структур, а именно, если исходить из тетраедрических цепочек или поясов и далее связывать их между собою в двух, например, перпендикулярных к оси цепочки, направлениях. Эти цепочки иногда закручиваются в спирали, как то, например, имеет место в структуре кварца. Наиболее часто, однако, цепочки бывают трубчатыми, при чем основными звеньями являются те четверные кольца из SiO_4-тетраедров, о которых говорилось неоднократно.

Различие многих силикатных семейств в значительной степени определяется характером этого сцепления четверных колец в бесконечные цепочки.



Фиг. 32a.

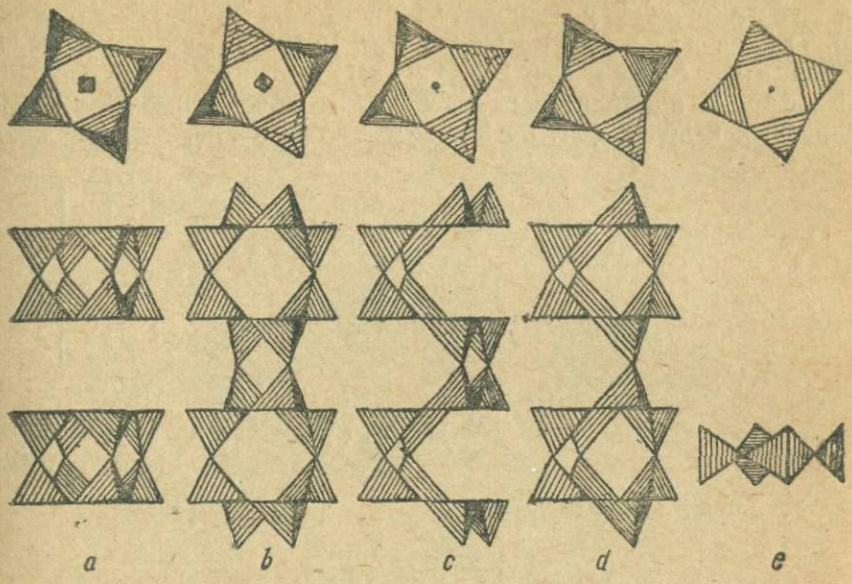


Фиг. 32b.

Псевдотетрагональные сетки из полевошпатовых структур.

На фиг. 33 даны основные мотивы подобных сочленений. В частности, типом *c* характеризуются все полевые шпаты. Этот второй способ описания основного мотива полевошпатовой структуры хо-

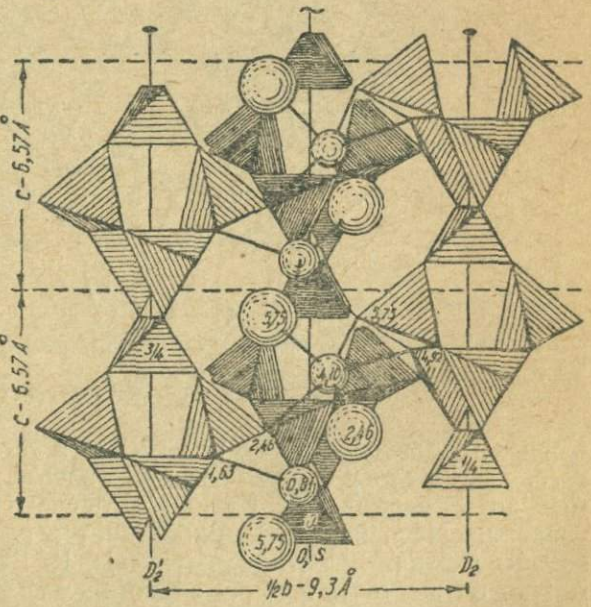
рошо объясняет и обычно наблюдающуюся столбчатость этих основ-



Фиг. 33. Различные типы сочленения 4-ных колец в цепочки.

ных минералов и близкий к 90° угол спайности.

Паулинг * обратил внимание на обстоятельство, что четверные кольца из $2SiO_4 + 2AlO_4$ - тетраедров (*каолиновые ядра*) могут быть сделаны совершенно *жесткими* несколькими способами; так например, поперечиною в виде пятого тетраедра SiO_4 на каждое четверное кольцо, т. е. между каждыми двумя кольцами. В результате такой *силификации* (Ниггли) каолинового ядра мы приходим к жестким квадратного сечения цепочкам, которые дей-

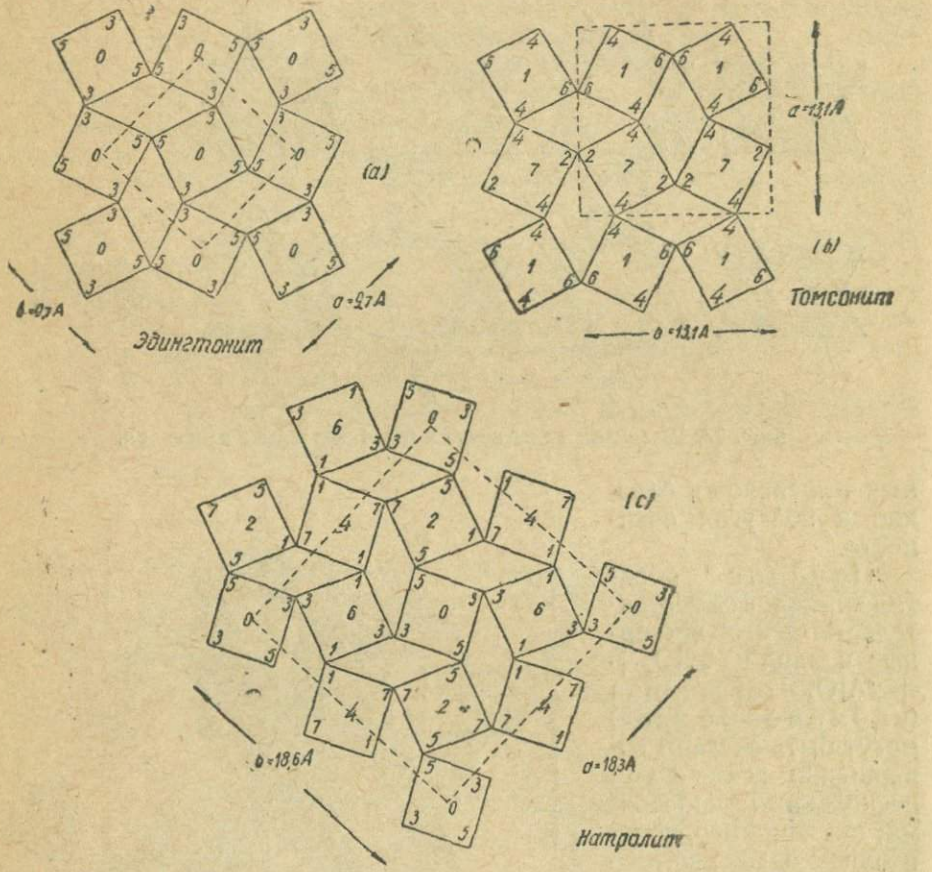


Фиг. 34. Натролит по Паулингу.

* L. Pauling. Proc. Nat. Acad. Sci. 16, 453 (1930); W. H. Taylor, C. A. Meek, W. W. Jackson. Z. Kristall. 84, 373 (1933).

ствительно оказались основною чертою строения обширного семейства волокнистых цеолитов, в частности, наиболее известного из них натролита $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ (фиг. 34) и его Са-аналога сколецита $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$.

На фиг. 35 приводится схема бокового сочленения между собою квадратных цепочек фиг. 34 как для натролита, так для анало-

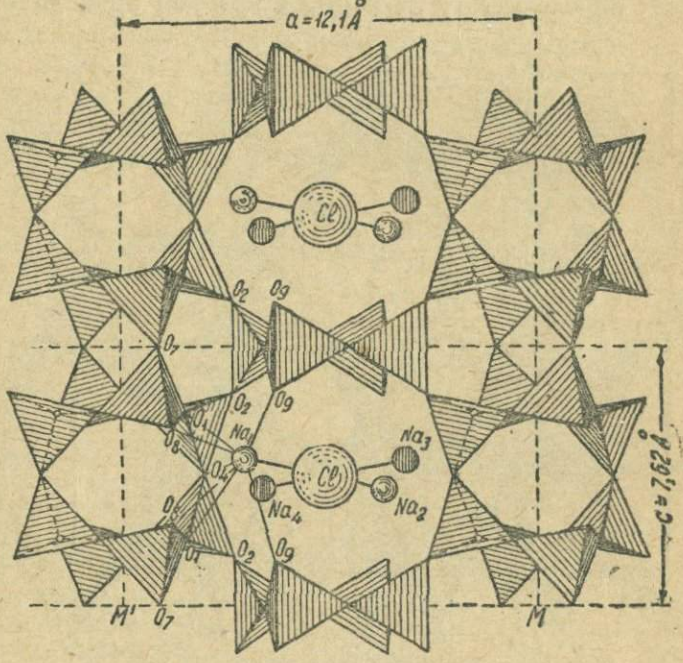


Фиг. 35. Схема строения волокнистых цеолитов.

гичных цеолитов — эдингтонита и томсонита (цифры 0, 1, 2,... дают высоту соответствующих элементов звена цепочки в восьмых долях периода c). Величина острого угла, который образуют сочленяющиеся квадраты, определяется размером заполняющих эти каналы различных катионов (Na, Ca, K, Ba...). Жесткость цепочек можно осуществить и менее экономным силификированием добавкою поперечин сбоку (фиг. 36)—по два добавочных SiO_4 на каждое 4-ное кольцо. Цепи подобного рода характеризуют семейство также тетрагональных скаполитов.* Благодаря сцеплению между собою

* L. Pauling. Ibidem.

этих добавочных SiO_4-тетраедров в скаполитах образуются обширные внутренние полости, в которых, подобно тому, что имеет место в группах содалита и канкринита, также могут размещаться целые нейтральные молекулы (фиг. 36). Обычно скаполиты представляют собою смеси двух основных компонентов: $Na_6[Al_6Si_{18}O_{48}]\cdot 2NaCl$ (мариалит) и $Ca_6[Al_{12}Si_{12}O_{48}]\cdot 2CaCl_2$ (мейонит). 2NaCl и $2CaCl_2$ могут замещаться на соответственные сернокислые и углекислые соли, при этом снова, как и в ранее рассмотренных „структурах внедре-



Фиг. 36. Скаполит.

ния", ионы Cl^{1-}, SO_4^{2-} и CO_3^{2-} принадлежат не только тем катионам Na^{1+}, Ca^{2+}, которые введены вместе с ними, но в равной степени и всем окружающим катионам Na^{1+} и Ca^{2+} из „нефелиновой молекулы".

Дальнейшая силификация каолиновых ядер приводит к наиболее типичным представителям цеолитов — псевдокубическому анальциму $Na_2[Al_2Si_4O_{12}]\cdot 2H_2O$ (фиг. 37) * и максимально оводненному цеолиту — ромбоедрическому хабазиту $Ca[Al_2Si_4O_{12}]\cdot 6H_2O$. **

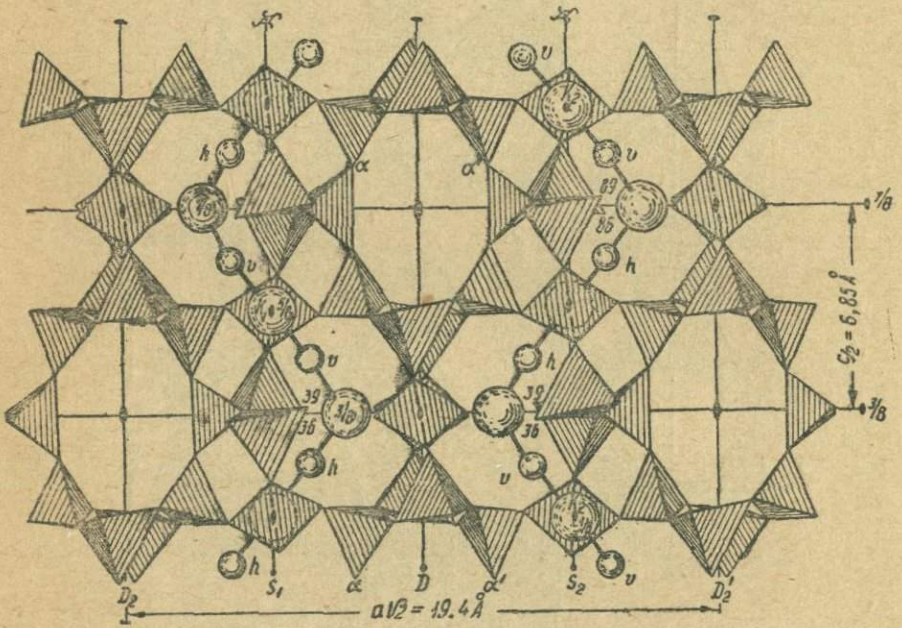
Структура всех ультрамаринов, цеолитов и пермутитов характеризуется пронизывающими их открытыми каналами, по которым беспрепятственно проходят молекулы воды, а также и отдельные

* J. W. Gruner. Z. Kristall. 68, 363 (1928); W. H. Taylor. Z. Kristall. 74, 1 (1930).

** J. Wyart. Bull. Soc. Min. Franc. 56, 81 (1933).

взаимозамещающие друг друга ионы: Na^+, Ca^{2+} и даже Ag^+. В весьма хорошо разобранном анальциме эти каналы идут по непересекающим друг друга тригональным кубическим осям элементарной ячейки. В ультрамаринах каналы пересекаются, и это пересечение обусловливает образование тех обширных полостей, о которых говорилось выше.

В высокосимметрическом анальциме с его непересекающимися каналами положение молекул воды удалось определить особенно точно (фиг. 37). Понятно, что нахождение воды в подобных сквозных каналах определяет ту легкость, с которой происходит обезво-



На рисунке показаны цепочки... Na—H_2O—Na—H_2O.. вокруг четверной винтовой оси || *c*. Частицы, расположенные впереди и сзади оси, обозначены соответственно через *v* и *h*.

Фиг. 37. Анальцим по Тейлору.

живание и обратное оводнение цеолитов, поскольку структура остова силиката этими процессами нимало не нарушается в противоположность тому, что мы имеем, напр., в $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ или $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, где частицы воды являются архитектурными компонентами самого каркаса. Тем не менее характер связи молекул воды и в цеолитах подобен тому, что мы имеем в ионных кристаллах, в частности, связь эта имеет определенный полярный характер. Катион или два катиона всегда находятся по одну сторону молекулы воды. С другой ее стороны, примерно, по противоположному ребру описанного тетраедра обычно располагаются два аниона O из Si—Al-решетки. Сам же катион (Na) попадает между четырьмя O и двумя H_2O из соседних непересекающихся каналов в геометрическую середину кратчайшего

расстояния между осями каналов. Таким образом, пермутация, напр., иона Na^+ на Ag^+ обязательно должна иметь в качестве предшествующего акта удаление молекулы воды в одном из двух каналов.

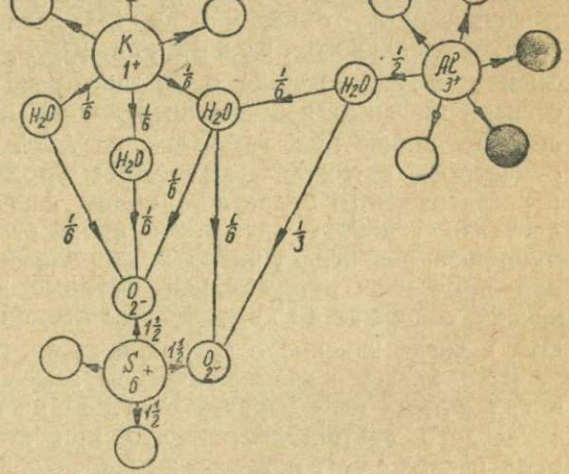
Подобная тетраедричность расположения ионов вокруг молекулы воды может рассматриваться как подтверждение новейшей теории структуры самой воды, * считающей шаровидную частицу H_2O тетраедрической в том смысле, что на поверхности этого шара точно локализуется четыре точки сгущения (двух положительных—протоны—и двух отрицательных) зарядов, по которым и происходит соединение молекул воды как с другими катионами и анионами, так и между собой (тридимитоподобная структура льда с координационным числом 4). **

Эта чисто электростатическая природа присоединения воды даже в цеолитах находит характерное выражение в том, что аммониевый цеолит (натролит, в котором Na^+ замещен на NH_4^+) не обладает способностью поглощать воду. В самом деле, четыре иона O, окружаю-

* J. D. Bernal и R. Fowler. Journ. Chem. Phys. 1, 515 (1933). Дж. Бернал и Р. Фаулер. Структура воды и ионных растворов. Усп. Физ. Наук, XIV, 586 (1934). Новые исключительно интересные работы о роли водорода в различных его соединениях с кислородом: J. D. Bernal и H. D. Megaw. Proc. Roy. Soc. A. 151, 384 (1935); L. Pauling. J. Am. Ch. Soc. 57, 2680 (1935).

** Выше в терминах паулинговских правил мы охарактеризовали различие между рентгеноскопически тождественными анионами O^{2-} и $OH(F)^{1-}$ следующим образом. На первом сумма сходящихся электровалентных усилий равна 2, на втором же 1, и кроме того на стр. 121 установлено, что в некоторых структурах встречены также пары рентгеноскопически тождественных частиц с суммою сходящихся на них усилий $1^1/_2$ и отвечающих комплексу $(OHO)^{3-}$.

На рентгеноскопически также неотличимой частице воды H_2O эта сумма усилий всегда <1, но в то же время сама частица воды служит катионом, посылающим ту же сумму усилий к соседним анионам, в том числе к другим частицам H_2O. Это положение, сформулированное из силикатных структур, особенно красиво подтвердилось на только что окончательно фиксированной (с помощью абсолютного метода коэффициентов Фурье) структуре кварцов [H. Lipson и C. A. Beevers. Proc. Roy. Soc. A 148, 664 (1935)].



Фиг. 38. Структурная роль различных частиц H_2O в решетке кварцов.

Из фиг. 38 видно, что в то время, как 6 частиц H_2O, окружающих каждый Al, служат по отношению к прочим компонентам решетки только катионами, те частицы H_2O, которые расположены вокруг K, являются в отношении двух O катионами, но анионами в отношении частиц H_2O, окружающих Al, при чем строго соблюдена по Берналу тетраедричность окружения каждой H_2O. Новые работы Биверса и сотрудников в лаборатории В. Л. Брэгга посвящены идентичной роли воды в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (Z. Kristallogr. 91, 157 (1935).

щие катион, здесь полностью насыщаются четырьмя атомами H из NH_4-группы, и молекулам воды негде закрепиться ни своими положительными, ни своими отрицательными полюсами. (*Н. Б.*)].

* * *

В заключение главы о силикатах следует остановиться на основных принципах, характерных для кристаллохимии этих соединений.

Таким прежде всего является положение, что для определенного типа силикатных структур всегда фиксировано и постоянно число кислородных атомов в элементарной ячейке. Во многих случаях введение новых кислородных атомов является невозможным просто потому, что кислородные атомы уже находятся в состоянии наиболее плотной упаковки. Однако, невозможно и удаление атомов O, поскольку тем самым были бы разрушены группы SiO_4 или иные конфигурации, обусловленные электростатическою валентностью. Но даже и в случае менее плотной упаковки O-атомов (слюды), все же число их в данной группе силикатов играет доминирующую роль, поскольку катионы могут попадать только в промежутки между кислородными атомами и тем самым ограничивается как род (величина), так и число их. *

Исключения из правила постоянства числа атомов кислорода все же могут быть названы, в частности, выше разобранный пример кажущейся изоморфии между муллитом и силлиманитом (стр. 78). Возможны также случаи, когда в структуре имеются пустые места, которые то заполняются, то остаются пустыми в зависимости от выбора прочих катионов. Так в элементарной ячейке идеального тремолита $[(OH)_2Ca_2Mg_5Si_8O_{22}]$, имеется свободное место, могущее быть занято ионом Na^+ либо K^+; до какой степени идет это заполнение в данном кристалле, зависит от того, сколько ионов Si^{4+} замещено на Al^{3+}. Каждая такая замена, как отмечалось, автоматически — чтобы удовлетворить требованию электростатического баланса — вводит параллельно и новый одновалентный катион. В качестве примера структур, в которых доминирующую роль играет число кислородных атомов, можно в заключение привести группу слюд, которые все в своей элементарной ячейке содержат 48 кислородных атомов (из них 8 в форме ионов OH^-), тогда как число катионов может быть различным (28 или 32).

[Что касается изоморфической замещаемости различных ионов в силикатных структурах, то нельзя не подчеркнуть еще раз замечательного обстоятельства, что при этих замещениях решающую роль играет объем ионов, а за электровалентностью остается лишь подчиненное значение; достаточно указать классический пример за-

---

* Здесь должно указать на интересную работу покойного Замбонини совместно с Лавесом [(Z. Kristallogr. 83, 26 (1932)], в которой отмечается тесное родство литиевого ортофосфата (Li_3PO_4) с оливиновыми структурами. В обеих структурах налицо с большим приближением плотнейшая гексагональная упаковка кислородных атомов, но в то время как в оливине и литиофиллите ($LiMnPO_4$) замещена катионами лишь половина октаэдрических промежутков, в Li_3PO_4 замещено три четверти свободных промежутков. В Li_4SiO_4 мы уже, вероятно, сможем получить замещение всех промежутков полностью.

мещения Na + Si на Ca + Al или K + Si на Ba + Al в полевых шпатах.

Замена Ca на Na_2 в полевых шпатах невозможна потому, что при равенстве ионных объемом Ca^{2+} и Na^{1+} — для двух ионов вместо одного в плотноупакованной решетке просто не оказывается места. Наоборот, в цеолитах с их пустыми полостями и каналами более обычно замещение Ca на Na_2. Это замещение идет, однако, и в цеолите до тех пор, пока для новых ионов еще имеется пустое место. Так, в томсоните $Na_2Ca_4Al_{10}Si_{10}O_{40}$ на 8 полостей требуется 10 зарядов. Понятно, что этому требованию можно удовлетворить, поместив в решетку томсонита Na_6Ca_2, и действительно наиболее богатые Na формы имеют состав $Na_{5,4}Ca_{2,3}$.

Ион Al^{3+} замещает иногда Si^{4+} в четверной координации, иногда же Mg^{2+} в шестерной координации, при чем может случиться, что Al^{3+} эти обе функции выполняет в одной и той же структуре (мусковит, пироксены и амфиболы). Всюду, однако же, при этом соблюдается общая электронейтральность и, с большим или меньшим приближением, также и электростатическое правило валентности. В особенности большое значение имеет первый тип замещения Si^{4+} на Al^{3+}, поскольку в структуре каркасов основных силикатов тетраедры AlO_4 играют почти столь же важную роль как и SiO_4-тетраедры. Это имеет место в составляющих 60% земной коры полевых шпатах, и Махачки все характеризующиеся этой постановкой группы нефелина, цеолитов и др. также объединяет в „полевошпатовый тип". *

Применение разобранных принципов к установлению „истинной" формулы минерала можно все же на основании предыдущего считать достаточно ясным. Оно уже привело к крайне интересным и важным следствиям, в частности, в результате выдающихся исследований Махачки, ** как то хорошо иллюстрируют следующие примеры:

Раньше принималось, что гомилит и гадолинит являются примером замещения двувалентного кальция двувалентным бериллием и трехвалентного бора иттрием, как то представляется вытекающим из простого параллельного написания формул:

Гомилит $FeCa_2B_2Si_2O_{10}$

Гадолинит $FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$.

На основании, однако, достаточно точно установленных значений соответственных ионных радиусов (по Гольдшмидту: $Ca^{2+} = 1{,}06$;

---

* [Относительно возможности и целесообразности включения в эту классификацию силикатов помимо групп SiO_4 и AlO_4 с BO_4, также и групп BeO_4 (Махачки) было уже сказано на стр. 73. Нельзя, однако, не признать значительных преимуществ этой классификации. Так, в частности, вышеописанные решетки с островными SiO_4-группами в фенаките и бериллe (гранате) по Махачки также содержат сплошной каркас из тетраедров, аналогичный модификациям кремнезема, но в котором значительная часть SiO_4-тетраедров замещена BeO_4-тетраедрами. Это приводит к весьма удобно запоминающимся формулам берилла $Al_2[Be_3Si_6O_{18}]$, граната $Al_2[Ca_3Si_3O_{12}]$ и фенакита $Be[BeSiO_4]$. Ср. сказанное на стр. 97 о структуре апатита].

** Помимо указываемых примеров ср. еще работу Махачки—Die Formeleinheit des Turmalins. Z. Kristallogr. **70**, 211 (1929); **71**, 45 (1929).

$Y^{3+} = 1{,}06$; $B^{3+} = 0{,}2$; $Be^{2+} = 0{,}3$) кажется весьма невероятным, чтобы имело место изоморфное замещение между ионами со столь резко отличными радиусами, и, наоборот, легко понятна замена иона кальция равным ему по объему ионом иттрия и аналогичная замена бора бериллием. Таким образом при сравнении обоих минералов представляется более целесообразным при сопоставлении обеих формул вторую формулу писать в виде:

$$Fe\,Y_2Be_2Si_2O_{10}$$

[Аналогичен случай берилла и кордиерита, тесное морфологическое сродство которых было отмечено еще Ринне. По Брэггу из формулы берилла $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ получается формула кордиерита заменой Al на Mg, Be на Al и одного Si через Al в четверной координации:

$$\text{Берилл} \quad Al_2Be_3[Si_6O_{18}].$$
$$\text{Кордиерит} \quad Mg_2Al_3[Si_5AlO_{18}]$$

(ср. стр. 81)].

В заключение мы разберем еще связь минерала берцелита * с минералами группы граната ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), с которыми первый сходен также и по кристаллической структуре. Замещая в гранате Si^{4+} на As^{5+}, мы тем самым вводим три избыточных положительных заряда, которые таким образом должны быть одновременно съэкономлены в других местах структуры, что и осуществляется в берцелите, во-первых, за счет замены одного двувалентого Ca^{2+} на Na^{+} и, во-вторых, путем замещения двух ионов Al^{3+} на Mn^{2+} либо Mg^{2+}. Таким образом формулу берцелита по аналогии с формулою граната следует писать в виде $Ca_2Na(Mn, Mg)As_3O_{12}$.

Эти и другие обобщения Махачки весьма способствовали потере силикатами того обособленного положения в химии, которое им прежде приписывалось в сравнении с прочими неорганическими соединениями.

* * *

Целою группою соединений, кристаллохимия которых, правда, до сих пор еще разработана сравнительно мало, но которая, несомненно, в качестве параллели к химии силикатов, в будущем должна приобрести весьма большой интерес, представляются различные соли борных кислот. Соотношение радиусов B^{3+}: O^{2-} заставляет ожидать для бора тройной координации в отношении кислорода, и, действительно, Захариасену удалось показать, что в минерале гамбергите ** имеются почти равносторонние треугольники

---

* F. Machatschki. Z. Kristallogr. **73**, 123 (1930); **90**, 44 (1935). В этом случае мы имеем конкретный случай применения гольдшмидтовского „правила диагоналей" (ср. стр. 31) с поправкою на лантанидное сжатие.

[Дальнейшим весьма интересным подтверждением этого правила было установление полной тождественности структуры BPO_4 и $BAsO_4$ с решеткою высокотемпературного кристобалита $SiSiO_4$ [G. E. R. Schulze. Z. physik. Chem. B, **24**, 215 (1933)].

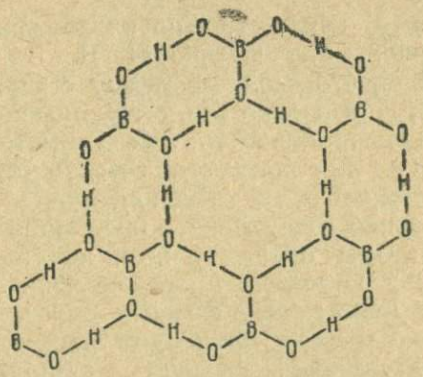
** W. H. Zachariasen. Z. Kristallogr. **76**, 289 (1931).

из О-атомов, в центре которых расположен атом В. Подобная же структура была установлена и у метабората кальция (CaB_2O_4). * Но в то время как в гамбергите каждый кислород этих треугольников связан лишь с одним атомом В, так что мы имеем дело в решетке с независимыми „островными" группами $[BO_3]$, в метаборате кальция треугольники $[BO_3]$ соединены между собою таким образом, что два кислородных атома каждого треугольника помимо центрального атома бора связаны еще с атомом бора из соседнего треугольника. В результате возникают бесконечные цепочки из групп BO_3, которые простираются в направлении оси *c* ромбической элементарной ячейки и которыми определяется в метаборате соотношение бор: кислород = 1 : 2. Особенный интерес должно представить разъяснение структуры самой кристаллической борной кислоты, поскольку ее замечательно выраженная спайность указывает на совершенно различную связь в плоскостях табличек и перпендикулярно к ним. **

---

* W. H. Zachariasen и G. E. Ziegler. Z. Krist. (A) 83, 354 (1932).

** [B Z. Kristallogr. 88, 150 (1934) Захариасен дает подробный рентгеноскопический анализ кристаллов борной кислоты. Как и должно было ожидать, структуру H_3BO_3 составляют последовательные совершенно плоские слои, связанные между собой лишь столь слабыми вандерваальсовскими силами, что борная кислота весьма близко осуществляет собою пример двухмерного кристалла. В каждом плоском слое основными единицами постройки являются шестерные кольца из шести атомов О, но между каждыми двумя О посредине расположен (в двойной координации, подобно тому, как это принимается в структуре льда H_2O) один водородный атом. С помощью атомов бора, располагающихся между каждых трех кислородно-водородных колец, последние сочленяются в бесконечную в двух измерениях гексагональную сетку, легко изображаемую в плоскости бумаги:



В последовательных слоях, однако, кольца расположены не одно над другим, но таким образом, что кислородные атомы верхнего слоя почти в точности располагаются над атомами бора и водорода из ниже лежащего слоя (из чертежа нетрудно видеть что при совпадении расстояния В—О с половиною расстояния О—Н—О такое наложение осуществляется весьма просто). Это обусловливает триклинную симметрию табличек борной кислоты (пространственная группа C_i^1), но, как не трудно видеть, уже 3-ий слой повторяет 1-й, так что периоду идентичности перпендикулярно базису отвечает только 2 слоя: $2 \times 3{,}18 = 6{,}36$Å; в элементарной же ячейке всего 4 молекулы $H_3BO_3 \cdot 3{,}19$Å — это таким образом расстояние между двумя последовательными слоями, тогда как длина стороны О – Н – О всего 2,71Å.

Характерны группы О—Н—О, которые, как сейчас выясняется все более отчетливо, обязательны во всех кислородных кислотах и их кислых солях (ср. стр. 121). (*Н. Б.*)].

ПРИБАВЛЕНИЕ

Строение стекловидных окислов в свете представлений о кристаллических ионных соединениях

Далеко идущее сходство свойств многих стекол (в особенности это относится к механическим и упругим свойствам) с кристаллическими веществами давно уже заставляло предположить, что строение первых в действительности обладает значительным сходством со строением кристаллов соответствующего химического состава. Так как при выдерживании чистого SiO_2-стекла в течение многих часов при 1500° С оно полностью расстекловывается в кристобалит—с соответствующей характерной интерференционною картиною,—то в 1930 г. Рандаль, Руксби и Купер * предположили, что обычная интерференционная картина SiO_2-стекла—размытые гало—есть диффузная картина микрокристаллов кристобалита, которая теоретически получается, если приписать последним средний размер около 15 Å („кристаллитная" гипотеза). Оказалось, однако, что определяющиеся при этом постоянные решетки на 7% ниже тех же постоянных у крупных кристаллов кристобалита, и это разногласие усугубляется несхождением вычисляемого удельного веса с фактическим.

[Еще более серьезно то обстоятельство, что при выдерживании SiO_2-стекла при высокой температуре следовало бы ожидать лишь постепенного утонения и прояснения диффузных гало стекла до ширины колец нормальных кристаллов кристобалита, между тем замена одной картины другой происходит резко, независимо от теплового режима].

Совершенно новая, исключительно плодотворная, точка зрения на структуру стекол была выдвинута В. Захариасеном. ** Исходя их положения, что сходство между стеклами и кристаллами простирается достаточно далеко без того, однако, чтобы в стеклах смогли проявиться периодичность или симметрические свойства кристаллов, Захариасен попытался создать теорию стеклообразного состояния с помощью тех закономерностей, которые даются кристаллохимией ионных соединений, в предположении, что в стеклах составляющие их атомы обладают хотя не симметрическими, но фиксированными положениями равновесия. Захариасен заранее ограничивает свою задачу главным образом окисными стеклами, но все же затрагивает мимоходом вопрос возможности существования соответствующих фтористых стекол.

Уже Гольдшмидт связал способность SiO_2 и B_2O_3 к образованию стекол с отношением радиусов $R_A : R_O$, а именно он предположил, что тетраедрическое расположение кислородных атомов вокруг центрального катиона является необходимою предпосылкою способности окисла к стеклообразованию. Это допущение оказалось опровергнутым на примере BeO с соотношением $R_{Be} : R_O = 0{,}3$, которая стекол не дает, а, следовательно, одною величиною отношения

* J. T. Randall, H. P. Rooksby и B. S. Cooper. Z. Kristallogr. 75, 196 (1930).

** W. H. Zachariasen. J. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).

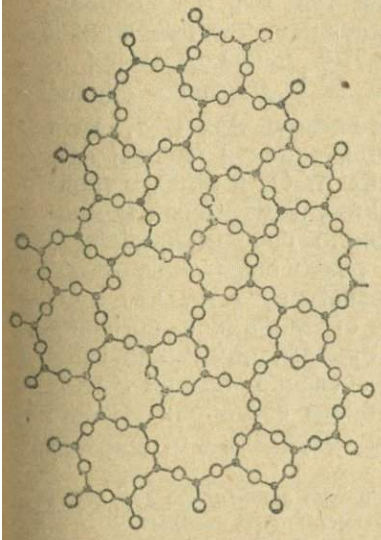
радиусов способность окисла к образованию стекла еще не определяется. Сразу, однако, очевидно, что возможность иметь вещество в стекловидном состоянии должна обусловливаться достаточно *малою скоростью* превращения стекловидной формы в кристаллическую, а это в свою очередь определяется чрезвычайно малою разницею в значениях свободной энергии стекловидной и кристаллической модификаций. Это заключение непосредственно позволяет перенести на стеклообразное состояние те современные представления кристаллохимии вообще и кристаллохимии силикатов в частности, с которыми мы познакомились в предыдущих разделах.

Прежде всего должно принять, что и в стекле катионы окружены анионными полиедрами, которые между собою образуют пространственную решетку за счет общих вершин у полиедров. Как то показывает сравнение различных кристаллических модификаций SiO_2 или TiO_2, энергия ионной постройки в несравненно большей степени определяется координационным числом катионов, нежели способом сцепления между собою соответственных анионных полиедров. В случае SiO_2-стекла таким образом нам прежде всего приходится исходить из представления о наличии SiO_4-тетраедров и далее принять, что каждый кислородный атом — этих тетраедров связан с двумя Si-атомами. Однако же, угол между этими двумя связями O—Si, относящимися к определенному атому кислорода, в стеклах уже не один и тот же для всех атомов кислорода (как в кристаллах), а от атома к атому значительно изменяется. *

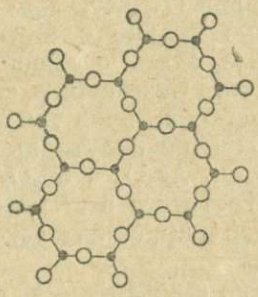
---

* [Если воспользоваться двухмерной аналогией, то фигуры 39 и 40 представляют, по Захариасену, — первый двухмерное стекло состава A_2O_3, второй же дает двухмерный кристалл того же состава.

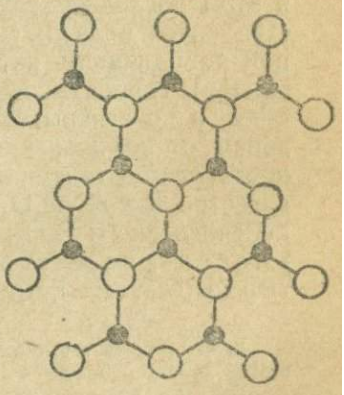
Угол между тремя O у какого-либо A (Si или B) один и тот же, но различны углы между двумя связями у одного и того же O. Фигура 41 дает двухмерную



Фиг. 39. Двухмерное стекло A_2O_3 по Захариасену.



Фиг. 40. Решетка двухмерного кристалла A_2O_3 по Захариасеву.



Фиг. 41. Двухмерный кристалл AO по Захариасену.

решетку кристалла AO, в котором три атома O окружают один A и наоборот. Нетрудно видеть, что в данном случае составить AO-стекло невозможно.

[Таким образом, при непрерывной между собою связанности всех тетраедров вообще (что обусловливает прозрачность стекла) * способ сочленения каждого отдельного тетраедра с соседями различен для каждого индивидуального тетраедра SiO_4. Это определяет основное отличие стекол: в то время, как в кристаллах с повышением температуры все связи претерпевают одинаковое ослабление и более или менее одновременный обрыв при некоторой температуре—точке плавления,—в стеклах ослабленные связи обрываются раньше, очень крепкие значительно позже, и температура плавления стекла растягивается на значительный интервал].

Попытка построить более детальные чисто геометрические модели сцепления полиедров приводит для окисных стекол к следующим простым правилам:

1) Ни один из атомов O не может быть связан более, чем с двумя атомами A.

2) Координационное число атомов A должно быть невелико.

3) У O-полиедров могут быть общими лишь вершины, но не ребра или грани.

4) Обязательной предпосылкою возникновения пространственной сетки в трех измерениях является условие, чтобы по меньшей мере три вершины каждого кислородного полиедра были бы общими с соседними полиедрами.

Достаточно очевидно, что окислы A_2O и AO этим условиям не удовлетворяют, окислы же A_2O_3 и высшие окислы удовлетворить условиям 1, 3 и 4 могут, при чем, начиная с AO_3, координационное число центрального катиона обязательно должно быть более 4. Тот факт, что такие высшие окислы до сих пор в стекловидной форме не получены, заставляет предположить, что правилом 2 для катионов исключаются координационные числа больше 4. Координационное число 3 в случае иона B^{3+} доказано вполне определенно и представляется весьма вероятным для P^{3+}, хотя в этом последнем случае вероятность компланарности группы PO_3 становится мала. В (молекулярных) решетках As_4O_6 и Sb_4O_6 о тройной координации катионов (точнее, электроположительных компонентов) говорить можно только с достаточно грубым приближением, и во всяком случае здесь особенно резко выражены отклонения от компланарности. Сказанному соответствует то, что B_2O_3 образует стекло очень легко и точно так же стекловидное состояние известно и для As_4O_6. Прочие полуторные окислы, помимо четырех перечисленных: B_2O_3, P_2O_3, As_2O_3 и Sb_2O_3, согласно теории Захариасена, не могут встретиться в стекловидном состоянии. Из четырехвалентных катионов в кристаллическом состоянии в отношении

Если принять терминологию кристаллографов, то можно сказать, что структура стекла характеризуется бесконечно большою элементарною ячейкою.

Понятно, что энергия решетки у стекла будет вообще больше, чем у кристалла, но в силу строгой тетраедричности групп SiO_4 не настолько больше, чтобы можно было ожидать катастрофического расстекловывания—превращения в кристобалит].

* Точно так же бесконечно большая „элементарная ячейка" (отсутствие плоскостей спайности—плоскостей сдвига) определяет хрупкость стекла (ср. на стр. 140 сказанное о γ-фазах и металлических сплавах).

кислорода четверною координацией обладают Si^{4+} и Ge^{4+}; соответственно более высокому значению координационного числа приходится считать, что у окислов SiO_2 и GeO_2 тенденция к образованию стекла несколько ослаблена по сравнению с B_2O_3, т. е. „тригональное"—борное (иенское, „пирекс") стекло значительно устойчивее „тетраедрического"—обычного SiO_2-стекла.

Что касается пятивалентных катионов, то из их кристаллических решеток известно, что P^{5+} и As^{5+} окружены четырьмя кислородными атомами, то же, повидимому, относится и к V^{5+}, и весьма возможно и к Nb^{5+} и Ta^{5+}. Таким образом, в общем, образования стекол можно ожидать для следующих окислов: B_2O_3, As_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5, As_2O_5, P_2O_3, Sb_2O_3, V_2O_5 (?), Nb_2O_5 (?), Ta_2O_5 (?). Из этих окислов шесть первых уже получены в форме стекол, и неоконченные опыты Захариасена позволяют далее утверждать, что то же будет осуществлено и с Sb_2O_3 и V_2O_5. Единственный фторид, который на основании вышеизложенных ограничений может быть получен в виде стекла, это фтористый бериллий (BeF_2). О близком кристаллохимическом родстве BeF_2 и SiO_2 была речь уже на стр. 57.

Понятно, что в стеклах, составленных из многих окислов, взаимоотношения компонентов значительно более осложнены, но все же, в указанной работе Захариасену и для таких случаев удалось установить общие точки зрения, которые хорошо объясняют экспериментальные факты.

[Так сразу решается вопрос об Al_2O_3 в стекле. Как следует из вышесказанного, чистое Al_2O_3-стекло получить невозможно, поскольку в Al_2O_3 координация Al шестерная, но при переходном значении $R_{Al} : R_O$, Al_2O_3 будет стеклообразователем во всех тех случаях, когда Al входит в стекло, замещая Si, т. е. будучи в четверной координации.

Al в стекле связан в тетраедры с некоторым натяжением, поэтому условием вхождения его в стекло является возможность построения сплошной SiO_4-решетки и без Al (см. ниже), т. е. отношение Al : Si не должно превышать 0,33. Замечательным подтверждением этого принципа служит пара основных компонентов плагиоклазов—альбита—$NaAlSi_3O_{12}$ и анортита—$CaAl_2Si_2O_{12}$. В природе смешанные кристаллы обоих этих компонентов встречаются во всех отношениях. При расплавлении же чистых компонентов наблюдается поразительная разница: расплавленный альбит дает стекло, тогда как анортит (с его Al : Si = 1 : 1) дает легкоподвижную жидкость, при охлаждении закристаллизовывающуюся опять.

Химический состав стекла обычно дается брутто-формулою A_mB_nO, где m и n числа дробные, показывающие количество атомов A и соответственно B на один атом кислорода. Под B нужно понимать стеклообразующие катионы, перечисленные выше, все же прочие катионы группируются в A. Катионы B могут быть окружены кислородными тетраедрами или треугольниками; соответственно весьма удобны термины: тетраедрическое и тригональное стекло.

Совершенно очевидно, что стекло в том случае будет обладать наилучшими свойствами (в отношении расстекловывания—кристаллизации и, конечно, механической прочности), если тетраедрическая или тригональная сетки будут непрерывно заполнять все три измерения. В тетраедрическом стекле для этого требуется, чтобы по меньшей мере три вершины каждого SiO_4-тетраедра были общими с другими SiO_4-тетраедрами, т. е. чтобы n было в пределах 0,33—0,50. В тригональном стекле, как нетрудно видеть, подобное требование приводит к $n = 0{,}67$.

Если пересчитать $^0/_0$-ный состав известных марок стекла, приведенных, например, в International Critical Tables, то окажется, что для всех почти стекол $n = 0{,}40$ и только для некоторых n несколько выше 0,50, а именно для тех стекол, которые в своем составе имеют много B_2O_3 („пирекс", иенское). Трудно предположить, чтобы подобное совпадение было случайным.

Атомы А в стекле необходимы, поскольку в сетке B_nO валентности вообще не сбалансированы. Катионы А попадают статистически в дырки, всегда имеющиеся между тетраедрами и треугольниками. Появление их создает отталкивающие силы между ними и стеклообразующими катионами В, возможно, даже конкуренцию с последними за те атомы О, с помощью которых построен сплошной каркас В—О. Для избежания подобного ослабления стекла, очевидно, необходимо, чтобы заряды у катионов А были малы, сами же катионы А должны быть велики. Таким образом, маленькие атомы, но несущие большой заряд: Ti^{4+}, Mg^{2+} будут типичными расстекловывателями и минерализаторами (также W^{6+}, Li^+), обычными же компонентами А являются катионы с малым зарядом и большим объемом Na^+, K^+, Ca^{++}, Ba^{++}, Pb^{++}. Понятно также, что калийные стекла должны оказаться более стойкими, чем натриевые и точно также свинцовые превосходят кальциевые.

Любопытно отметить, что в настоящее время понятие координации стало рабочим понятием на стеклянном заводе. Так известно, что Ni-Na-стекла окрашены в коричневые тона, тогда как K-Ni-стекла яркофиолетовые. Подробный анализ показал, что в первом случае в стекло никкель входит в шестерной координации, тогда как в калиевых стеклах у никкеля координация четверная. Практический вывод отсюда тот, что всякий процесс снижения координационного числа (закалка) приводит к фиолетовым тонам, что прекрасно подтверждается опытом.

Очень красиво это значение координации проявляется у другого типичного многоцветного катиона Co. Последний, как известно, изоморфно замещает магний. Если замещаемый магний находится в октаэдрическом положении (шестерная координация), как например, в MgO (периклаз), мы получаем минерал яркокрасного цвета (магнезиарот). Наоборот, в шпинели, где Mg тетраедричен (четверная координация) замещение его Co приводит к яркосиней окраске. Эти замечательные соотношения легли в основу исключительных работ

по окрашенным стеклам Эйтеля, * о которых здесь может быть только упомянуто. **

Теория стеклообразного состояния по Хэггу. Ограниченность круга веществ, к которым Захариасен может приложить свою теорию, равно как искусственность постановки в центре вопроса бесконечно большой элементарной ячейки побудили Хэгга *** поискать более простое объяснение явлений стеклообразования, которое притом охватило бы значительно больший круг стеклообразующих веществ.

Хэгг полагает, что обычное представление о стекле, как о переохлажденной жидкости наиболее близко отвечает фактам и позволяет объединить в таком понимании все стеклообразующие вещества. Надлежит лишь ответить на вопрос, почему одни вещества склонны переохлаждаться, другие же нет.

В случае органических стекол этот вопрос решен вполне определенно: вязкость расплава и способность к образованию стекол в тех органических соединениях, в которых можно варьировать длину молекулярной цепочки от единиц до сотни атомов (см. например, о полиоксиметиленах и стиролах—стр. 170), строго симбатны увеличению числа атомов в углеродно-кислородной цепи.

Если обратиться к силикатам, то оказывается, что ортосиликаты стекла образуют весьма редко, тогда как SiO_2 и полевошпатовые минералы чрезвычайно склонны к стеклообразованию. Стеклообразующая способность цепочечных и пластинчатых силикатов занимает как раз промежуточное положение между двумя крайними случаями. Таким образом и здесь решающую роль играет услож-

* Краткий обзор их дан самим Эйтелем, Z. angew. Chemie, 46, 803 (1933).

** Воррен в 1933—34 гг. исследовал с точки зрения захариасеновской гипотезы (random network hypothesis) простейшие мыслимые стекла, а именно: чистое SiO_2-кварцевое стекло, GeO_2-стекло и BeF_2-стекло.

Воррен исходил из положения, что в стекле даже каждый O-атом сохраняет положение посредине прямой, соединяющей два центральные атома Si. Произволен лишь угол поворота одного тетраедра SiO_4 относительно другого. Это обусловливает то, что в пространственной сетке простейших стекол постоянны расстояния не только между соседними атомами, но и между соседними из ближайших 2, 3 и 4-го слоев, а именно вокруг одного какого-либо атома Si будет находиться:

1	атом	Si	на расстоянии	= 0,00 Å
4	„	O	„ „	= 1,60 Å
4	„	Si	„ „	= 3,20 Å
12	„	O	„ „	= 4,00 Å
12	„	Si	„ „	= 5,20 Å

Лишь расстояния следующих 36 атомов O в зависимости от углов поворота SiO_4-тетраедров будут варьировать от 5,00 до 6,6 Å, а расстояния дальнейших атомов уже совершенно неопределенны. Однако, нетрудно показать, что этих пяти правильных расстояний вполне достаточно, чтобы дать ту интерференционную картину, которая наблюдается у стекла. Воррен дал строгий математический расчет этой картины, который привел к полному совпадению с наблюденными величинами, что нельзя не рассматривать, как подтверждение теории Захариасена. В дальнейшем Ворренуу удалось достигнуть таких же интересных результатов с Na-стеклом, а также с P_2O_5- и B_2O_3-стеклом [R. Warren, Z. Kristallogr. 86, 349 (1933); Physic. Review, 45, 657 (1934); Journ. Amer. Ceram. Soc. 17, 249 (1934)].

*** Gunnar Hägg. J. Chem. Phys., 3, 42 (1935).

няющаяся структура. В самом деле, при расплавлении, например, кристаллов KNO_3, мы всегда уверены, что перед нами распадение решетки KNO_3 на ионы K^+ и NO_3^-, при чем эти последние группы NO_3^- еще до весьма высоких температур будут продолжать свое индивидуальное существование. Точно так же нет оснований думать, что при расплавлении, например, метабората $Ca[BO_2]_2$, его цепочечные анионы $[BO_2]_\infty$, в которых составляющие атомы связаны между собою значительно большими силами, чем с Ca-катионами, распались бы на основные элементы. Конечно, первоначально бесконечные цепочки разламываются, и осколки эти будут с возрастанием температуры еще более укорачиваться, но основная характеристика анионов в расплаве, как состоящих из протяженных плоских тонких обломков, сохраняется весьма надолго.

При охлаждении подобного расплава и приближении к температуре плавления обратное построение прежней решетки из случайных обломков неудобной формы встречает большие затруднения. В самом деле, для питания возникающего кристаллического зародыша приходится либо отрывать нужные атомы и группы их от еще жидких цепочек или плоских сеток, что невозможно, поскольку уже создались условия ассоциации, а не диссоциации,—либо должно ожидать, когда весь „плавающий" обломок станет в положение, соответствующее нуждам зародыша, а это понятно (при значительно возросшей вдобавок вязкости) требует времени, и расплав успевает переохладиться.

Совершенно такие же отношения имеют место при застывании силикатных расплавов с бесконечно протяженными радикалами $(SiO_3)_n$, $(Si_2O_5)_n$, $(SiO_2)_n$ и соответствующими „полевошпатовыми" модификациями этих радикалов (при не слишком большом проценте замещающего Si алюминия—см. стр. 113).

Замечательное подтверждение этой теории дают те простые тела, которые способны образовывать стекла: это прежде всего элементы VI группы Te, Se, S; V—As, P и IV—C (шунгит).

На стр. 134 показано, что как раз структура Te и Se характеризуется сцеплением атомов в бесконечные спиральные цепочки; у Sb и As атомы расположены в виде бесконечных в двух измерениях рифленых плоскостей, у C же мы имеем гексагональные сетки графитового типа. Любопытно отметить, что стекло дает также и жидкий O, в сурьме же мы имеем единственный дающий стекло металл (электролитическая „взрывчатая" сурьма). (*Н. Б.*)].

10. Симметрия радикальных ионов и других атомных группировок, участвующих в построении кристаллической решетки

До сих пор определенное координационное число анионов вокруг катиона интересовало нас главным образом как определяющее расстояния между атомами, и значительно меньшее внимание уделялось геометрическому расположению соответствующих анионов вокруг ка-

тиона. По мере того, как число исследованных со значительною точностью типичных ионных решеток увеличивалось, оказалось возможным определенные радикальные ионы как, например: нитратный ион NO_3^-, карбонатный ион CO_3^{2-}, хлоратный ион ClO_3^-, проследить в целом ряде солеобразных соединений и определить достаточно точно строение этих ионов в различных кристаллах. При этом очень скоро рентгеноскопически было установлено, что как нитратному иону так и карбонатному, а также разобранному выше $(BO_3)^{3-}$ нужно приписать плоскую, компланарную структуру, т. е. центр тяжести атома азота или соответственно углерода и бора располагается в центре правильного треугольника, в вершинах которого находятся центры тяжести атомов кислорода. Наоборот, в отношении ионов ClO_3^- и BrO_3^- выяснилось, что их структура пирамидальная, при чем хотя весь ион обладает тригональною симметриею, но центр тяжести атома хлора и соответственно брома лежит вне плоскости центров тяжести трех кислородных атомов. Захариасеном в 1928 г. * было обращено внимание на обстоятельство, что направления трех линий, соединяющих Cl (Br) с тремя O, достаточно близко совпадают с лучами, идущими из центра правильного тетраедра к трем его вершинам, и поэтому такое пирамидальное строение, вероятно, стоит в связи с тем, что центральный ион группы Cl^{5+} обладает двумя лишними электронами по сравнению с ионом неоновой конфигурации Cl^{7+}. В таком случае, указывает Захариасен, электронная плотность этих двух избыточных электронов в ионе ClO_3^- (и точно так же в BrO_3^-) должна сконцентрироваться у четвертой вершины тетраедра. В двух дальнейших работах Захариасена ** эти допущения разработаны более подробно, в частности, рассмотрен вопрос, действительно ли в ионных постройках при центральном ионе с конфигурацией благородного газа можно ожидать наиболее симметрического расположения и координативно связанных ионов. Эти соображения мы можем распространить на произвольный радикальный ион или молекулу состава AX_m, построенную из заряженного или нейтрального центрального атома и нейтральных атомов X. *** Пусть атом „X" является представителем t-ой группы периодической системы, в построенном же радикале он обладает строением благородного газа с 2^k наружными электронами. Нетрудно видеть, что для постройки m таких полностью завершенных оболочек типа благородных газов требуется $m(2^k - t)$ электронов. Если число электронов, которое отдает заряженный или незаряженный атом A, чтобы самому принять структуру благородного газа, равно n, то ясно, что предварительным условием возникновения высокосимметрического расположения будет равенство

---

* W. H. Zachariasen. Skrifter uigitt av det Norske Videnskapsakademi Oslo, I Mat.-Naturw. Kl. 4, 90, (1928).

** W. H. Zachariasen. Physic. Rev., 37, 775 (1931); Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 2123 (1931).

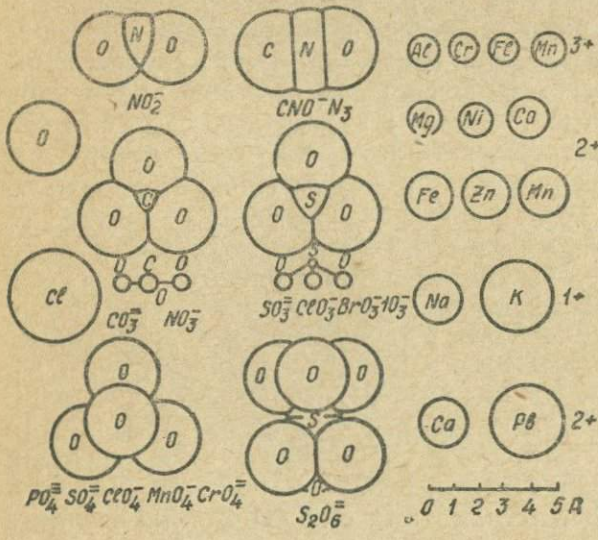
*** O. Hassel. Tidsskr. Kjemi og Bergvesen, 92 (1931).

$n = m \cdot (2^k - t)$. „Общим числом валентных электронов" иона или молекулы AX_m мы будем называть сумму валентных электронов атома или иона A и валентных электронов от m нейтральных атомов X, т. е. „общее число валентных электронов" Σv есть $n + m \cdot t$, и согласно вышенаписанному равенству:

$$\Sigma v = m \cdot 2^k.$$

Таким образом основною предпосылкою для наиболее симметрического расположения является условие, чтобы общее число валентных электронов целого радикала AX_m было в m раз больше, чем число электронов в завершенной оболочке благородного газа у аниона X. Если же Σv больше, нежели $m \cdot 2^k$, то центральный катион всех своих валентных электронов не отщепляет, в результате чего и возникает менее симметричное расположение.

Опыт показал, что это правило в значительном числе случаев приводит к результатам, хорошо подтверждающимся данными рентгеноскопии. Так в ионе SO_3^{2-} общее число валентных электронов равно $8 + 3 \cdot 6 = 26$, тогда как $m \cdot 2^k$ составляет $3 \cdot 8 = 24$. Очевидно, что в этом случае должно ожидать несимметрической структуры и, действительно, в кристаллических решетках сульфитному иону приходится приписать пирамидальное, а не плоское строение (см. ниже). Если же взять вместо сульфитного иона SO_3^{2-} молекулу серного ангидрида SO_3, которая беднее как раз на два электрона, то здесь мы уже вправе ожидать плоской структуры в виде правильного треугольника. Можно привести достаточно много таких примеров; в частности, характерным представляется нитритный ион NO_2^-, для которого рентгеноскопия дает уголковую форму $N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$, * и который, действительно, по вышеприведенному правилу должен быть несимметричен. Очень интересным примером применения этого правила было



Фиг. 42. Конфигурации некоторых радикальных анионов.

* G. E. Ziegler. Crystal structure of sodium nitrite, $NaNO_2$. Physic. Rev. 38, 1040 (1931).

бы рассмотрение галогенидов B и Al, с одной стороны, и тригалогенидов P, As и Sb, с другой. К сожалению, экспериментальных результатов в отношении этих соединений еще очень мало; но на основании имеющихся измерений дипольных моментов тех же соединений в растворе представляется вероятным, что тригалогениды указанных трехвалентных элементов плоски, тригалогениды же пятивалентных элементов обладают пирамидальною структурою. *

Помимо приведенных иллюстраций к правилу Захариасена нужно указать на обладающие правильным тетраедрическим строением ионы PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и ClO_4^- и, наконец, на правильные молекулярные тетраедры большинства тетрагалогенидов четырехвалентных элементов и т. д. Однако, следует подчеркнуть, что примеры последнего рода, в которых связи между атомами обусловливаются типично гомеополярными силами, уже с большою натяжкою могут найти себе место в схеме соединений между полностью „раздетым" центральным ионом и анионами с их завершенными оболочками типа благородного газа. В особенности трудным кажется случай молекул, подобных H_2O или NH_3, в которых допущение отрицательных ионов водорода, естественно, представляется абсурдным. Все же формальное правило до конца оправдывается и в этих случаях, а исключения имеют место для соединений с тяжелыми атомами. ** Так определение кристаллической структуры показало, что ион JCl_2^- в ромбоедрическом дихлориодиде цезия построен прямолинейно в достаточно резком расхождении с установленным правилом.

Подобные эмпирические или выводимые чисто формально правила в кристаллохимии имеют большое значение; и это заставляет особенно приветствовать недавние попытки со стороны теоретической физики дать решение вопроса об образовании сложных молекул и радикальных ионов методами современной квантовой теории. Подобная попытка предпринята была, в частности, Паулингом. *** Он пришел к выводу, что так называемые p-электроны образуют более прочные связи, чем s-электроны с одинаковым главным квантовым числом; и далее, что когда какой-либо атом дает несколько связей по p-электронам, то направления этих связей стремятся расположиться друг к другу перпендикулярно. В качестве примера Паулинг берет атом кислорода, у которого в нормальном состоянии два неспаренных p-электрона. Когда атом кислорода соединяется с двумя атомами водорода, образуется молекула воды, в которой угол между связями атома кислорода 90° или, быть может, несколько больше (за счет взаимного отталкивания обоих водородных атомов).

---

* Имеющиеся данные в отношении PJ_3 этого, однако, не подтверждают, впрочем, они нуждаются в проверке. Данных в отношении других тригалогенидов P и As не имеется.

** Сам Захариасен ограничивал свои рассуждения именно случаем легких атомов.

*** L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc., 53, 1367 (1931); также J. C. Slaters. Phys. Rev. 37, 481 и 38, 1109 (1931).

Аналогичен случай соединения нормального атома азота (с тремя неспаренными p-электронами) с водородом: возникает пирамидальная структура аммиака с тремя взаимно перпендикулярными связями по p-электронам. В кристаллах скуттерудита ($CoAs_3$) * рентгеноскопия обнаруживает сложные плоские анионы из расположенных по квадрату четырех атомов мышьяка. Анион в общем несет четверной отрицательный заряд, и взаимные углы его внутренних связей составляют между собой точно 90°:

$$4CoAs_3 = Co_4^{3+}\left[As_4\right]_3^{4-},$$

где

$$\left[As_4\right]^{4-} = \left[\begin{array}{c} \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ :As:As: \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ :As:As: \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \end{array}\right]^{4-}$$

В значительном числе действительных случаев, однако, непосредственное решение вопроса о том, с каким видом связи мы имеем дело — ионным или гомеополярным — представляется затруднительным: обе формулы одинаково возможны. [По квантовой теории в подобных случаях мы имеем состояние промежуточное в том смысле, что происходит непрерывный переход от одного крайнего состояния к другому и возможно лишь оценить вероятность задержки в каждом из крайних состояний. Так, молекулы кислородных кислот могут быть представлены либо в ковалентной формуле:

$$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :O: \\ \cdot\cdot \\ H:O:Cl:O: \\ \cdot\cdot \\ :O: \\ \cdot\cdot \end{array}$$

либо в ионной:

$$\begin{array}{c} O^{=} \\ H^{+}O^{=}Cl^{7+}O^{=} \\ O^{=} \end{array}$$

и на самом деле связи имеют промежуточный характер.

В кислородных кислотах поливалентных элементов при высшем значении валентности соответствующая связь преимущественно ионная, и свойства кислот проще всего рассматривать именно в этом свете. В кислородных кислотах тех же элементов, но в состоянии с низшею валентностью, например, в H_3PO_3, H_2SO_3, а также в кислотах, производящихся от переходных элементов, как например, H_2CrO_4, связи имеют более выраженный ковалентный

* J. Oftedal. Norsk. geol. Tidskrift, 8, 250 (1925); Z. Kristallogr., 66, 517 (1928).

характер. В первом случае это обусловлено неразделенными электронами центрального атома, во втором случае — незамещенными d-орбитами в слое, следующем за валентным.

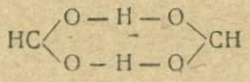
Нередко указание на характер связи дается извне, например, с помощью правила электростатической валентности. Так, в ионных кристаллах различие между рентгенографически тождественными кислородом O и гидроксилом OH делается на основании того, что сумма валентных усилий, сходящихся на первом, всегда есть 2, тогда как на гидроксиле эта сумма составляет 1 (равно как на рентгенографически тождественном ионе F^{1-}). Последнее мы имеем в большинстве силикатных решеток — в топазе, в ряде хондродита, в слюдах. В этих структурах связь между O и H в гидроксиле, очевидно, приходится считать ковалентной. Однако, в некоторых структурах, например, в ставролите $H_2FeAl_4Si_2O_{12}$ мы из рентгенограммы получаем не два O-атома с суммой усилий 1, но имеем четыре атома O с суммой усилий $1^1/_2$ на каждом. Наиболее просто по Паулингу это объясняется возникновением линейчатого ионного радикала $O^{2-}—H^{1+}—O^{2-}$ гантельного типа (стр. 35). Аналогичные радикалы (полуторные O) обнаружены Вестом в решетке KH_2PO_4 (*H. Б*)]. *

Паулингом подробно рассмотрен случай, когда атом (напр., нормальный атом углерода) обладает меньшим числом неспаренных электронов, чем то нужно для проявления максимального эмпирически установленного значения его валентности. В случае атома

---

* J. West. Z. Kristallogr., 74, 306 (1930).

[Работы последних лет (Вест, Захариасен) приводят к заключению, что ионная группа $O^{2-}—H^{1+}—O^{2-}$ является исключительно характерною для кристаллических структур кислородных кислот и кислых их солей. Помимо KH_2PO_4 группа $O^{2-}—H^{1+}—O^{2-}$ характеризует структуру $NaHCO_3$, далее (в виде колец) H_3BO_3 (см. примеч. на стр. 109) и даже муравьиную кислоту. Если в первых трех структурных анализах положение атомов H лишь угадывалось на основании иных соображений помимо рентгенограммы (которая, как известно, не устанавливает положение легких элементов и прежде всего H), то структура муравьиной кислоты была выведена Паулингом электроноскопически, т. е. с фиксированием положения также и H-атомов. Результаты Паулинга привели к следующей кольцеобразной структуре $(HCOOH)_2 = 2HCOOH$:



в которой связи между C и O полуторные, т. е. имеет место непрерывный резонанс между двойною связью и ординарною (см. примеч. на стр. 161) [L. Pauling, Proc. Nat. Ac. Sci., 20, 336 (1934)].

Аналогичный ионный линейчатый комплекс $F^-—H^+—F^-$ характеризует кислые соли фтористоводородной кислоты, для которой, как известно, кислые соли являются наиболее обычными и характерными (ср. примеч. на стр. 35).

Подобные связи с помощью водорода не только обусловливают возможность близкого схождения в кристалле двух O^{2-} или двух F^-, но ими же обусловливается и стабильность вюрцитовой структуры у NH_4F, в которой каждый N связывает четыре соседних. F. [J. Sherman, Chem. Rev. 11, 93 (1932) (*H. Б*)].

Новейшими работами ионные комплексы $O^{2-}—H^{1+}—O^{2-}$ обнаружены также в диаспоре $AlHO_2$ [F. J. Ewing. J. Chem. Phys., 3, 203 (1935)] и даже в $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ [C. E. Ziegler. Z. Kristallogr., 89, 442 (1934)].

углерода достаточно, однако, уже сравнительно незначительной энергии, чтобы перевести атом в возбужденное состояние с четырьмя неспаренными электронами, из которых три p-электрона, а четвертый s-электрон. В возбужденном атоме C связи по трем p-электронам должны составлять между собою углы в 90°, четвертая же более слабая s-связь должна бы иметь в отношении трех первых углы в 125°, т. е. как будто возникает несимметрическая структура, однако, Паулинг же показал, что подобное элементарное рассуждение неправильно и что, в действительности, для углерода мы получаем четыре совершенно равноценные связи с симметрией правильного тетраедра. Таким образом, всякому синтезу соединения с 4-валентным C предшествует изменение квантового состояния элементарного атома C. Аналогично происходит по Паулингу возникновение правильных тетраедров вокруг несущего положительный заряд атома азота в радикальных ионах NH_4^+, $N(CH_3)_4^+$ и т. д. Дальнейшее развитие этих соображений в отношении атома углерода приводит к тем же результатам (например, к возможности свободного вращения вокруг простой углеродной связи и, наоборот, невозможности такого вращения при двойной связи), к которым уже ранее на основании квантовой механики пришел Гюккель. *

[Вопрос о возможности такого перехода решается тем, покроется ли расход энергии при предварительном переходе выигрышем в энергии образования нового симметрического соединения. Как сказано, это действительно имеет место для C и N, но уже в случае высших гомологов азота — P, As, и элементов VI группы, O и его гомологов S, Se, Te — получающейся энергии не хватает, вследствие чего все эти элементы дают несимметрические p-связи с характеристическим углом около 90° (OH_2, SH_2, SeH_2, TeH_2)].

Паулинговское решение вопроса об угле между направлениями связи в химических соединениях приводит таким образом к заключению, что у молекул, подобных H_2O и NH_3, нужно ожидать углов между связями от 90° до 109° 28′; при чем у воды угол должен быть ближе к 90°, в случае же аммиака он ближе к 109° 28′. Эти же пределы от 90° и до 109,5° ограничивают возможные углы и для других атомов, у которых в их соединениях внешняя электронная оболочка формально является восьмерною. ** Паулинг иллюстрирует свои выводы большим количеством экспериментального рентгенокристаллографического материала. [Так, в частности, p-связями соединены между собою атомы в решетках полуметаллов V и VI группы, подчиняющихся закону Юма-Розери, а именно в спираль-

---

* E. Hückel. Z. Physik, 60, 423 (1930).

** [К тому же выводу о необходимости расположения p-связей под углом друг к другу приводит и другой метод приближенного решения шредингеровского волнового уравнения для молекулы. Герцберг [Z. Physik, 57, 601 (1929)], Гунд и Муллике н показали, что при спаривании валентных электронов связывающие пары образуются лишь для первых s-электронов, первых трех p-электронов и т. д. Всякая же избыточная пара из таких электронов есть развязывающая пара (таким образом невозможна молекула He_2). Из двух пар p-связей в одном направлении вторая пара также оказывается развязывающей, что и приводит к необходимости уголкового расположения p-связей, хотя и необязательно под углом 90°].

ных цепочках элементарных Se* и Te и в вафлеподобных ромбоэдрических слоях, из которых построены решетки As, * Sb, Bi (стр. 134). При переходе в ряду аналогичных элементов от легких к более тяжелым происходит уменьшение этого угла. Так, от 105° у Se мы имеем 102° у Te. В ряду As, Sb, Bi соответственные углы будут 97°, 96° и 94°].

В отдельных случаях возможны углы между валентностями и больше 109° 28′, а именно тогда, когда увеличение угла за указанный предел сопровождается лишь незначительным ослаблением силы связи. Так у треугольных ионов NO_3^{1-} и CO_3^{2-} следует ожидать увеличения угла между валентностями за счет взаимного расталкивания O-атомов. Расчет показывает, что максимальные расталкивающие силы проявляются, однако, не точно при 120°, но при несколько меньшем значении угла — около 118°. Как известно, рентгенограммы для этих радикалов дают картину плоского строения с углом между линиями валентности точно 120°. Разногласие теории с опытом не является серьезным, поскольку при равной вероятности зонтичного расположения с углом 118°, то вогнутого, то выпуклого, происходит резонанс между обоими возможными положениями (очень любопытно характерное раздвоение соответствующих спектральных линий), т. е. зонтик непрерывно как бы хлопает, что и приводит к эффективному углу 120°.

Атомы переходных элементов (Sc .... Cu, Y .... Pd, La .... Au, и Ac.... U) помимо s- и p-собственных функций, как известно, характеризуются еще d-собственными функциями, ** Паулинг показал, *** каким образом именно это обстоятельство обусловливает то, что при координационном числе 4 вокруг этих атомов иногда возникает не тетраедрическая координация, но плоская квадратная. Характер конфигурации решается числом связей по d-собственным функциям: если число связей по d-функциям — три, возникает тетраедрическая конфигурация, как в CrO_4^{2-} или MoO_4^{2-}. При одной d-собственной функции мы имеем квадратное расположение, как в $Ni(CN)_4^{2-}$, $Pd(CN)_4^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$ **** и вероятно в $AuCl_4^{1-}$. [Распространением подобных соображений на атомы переходных элементов с координационным числом 6 Паулингу удалось разъяснить аналогичный случай возникновения слоистых решеток типа молибденового блеска (MoS_2), в которых 6 анионов окружают центральный атом не по октаэдру, а по гексагональной призме.

---

* [В серых металлических модификациях Se и As, нерастворимых в CS_2 — см. табл. XVI б].

** [См. Рабинович и Тило. Периодическая система элементов.

*** [L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367 (1931)].

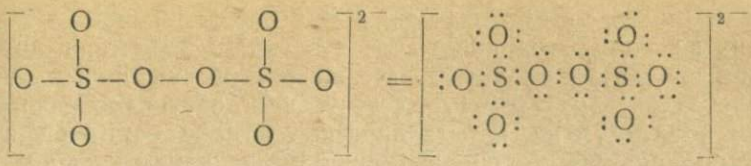
**** В то время, как плоское расположение четырех анионов в комплексном радикальном анионе известно уже давно, только совсем недавно удалось показать, что возможен аналогично построенный радикальный катион, а именно ион $Pt(NH_3)_4^{2+}$. E. Gordon Cox. J. Chem. Soc. London, 1912 (1932), а также E. Gordon Cox, F. W. Pinkard, W. Wardlaw и G. H. Preston. J. Chem. Soc. London 2527 (1932).

Поскольку именно d-электроны обусловливают магнитные моменты соответствующих атомов и ионов, понятно, что возникновение связей по этим электронам ведет к резкому изменению магнитных моментов соответствующих атомов. Установление Паулингом прямой связи между типом координации иона и магнитным моментом составило наиболее блестящую страницу в истории магнитохимии как самостоятельной отрасли науки].

Строение молекул As_4O_6 и Sb_4O_6 приводилось уже выше, и также было указано, что при некомпланарности группы AB_3, направления валентных связей от A к трем B часто с большим приближением оказываются такими же, какие получаются, если в правильном тетраедре соединить его центр только с тремя вершинами. В качестве одного из примеров был приведен ион SO_3^{2-}, и так как сульфатный ион SO_4^{2-} построен в виде правильного тетраедра, то сульфитный ион таким образом весьма похож на сульфатный, но с которого снят один кислород. До сих пор, к сожалению, не дано сколько-нибудь точного определения строения тиосульфатного иона $S_2O_3^{2-}$. Можно со значительною уверенностью предположить, что этот ион происходит из сульфатного в результате простого замещения атома O на атом S, и что линии связи внутри группы $S\text{-}SO_3$ попрежнему расходятся от центрального S тетраедрически. Понятно, что при этом расстояние S—S должно оказаться больше, чем расстояние S—O. Захариасеном разобрана структура калиевого пиросульфита * $K_2S_2O_5$, при чем установлено, что ион $S_2O_5^{2-}$ возникает чисто геометрически из только что предположительно охарактеризованного нами иона $S_2O_3^{2-}$ добавлением еще двух атомов кислорода именно таким образом, что у второго атома серы все три валентных связи оказываются „тетраедрическими", т. е. составляют между собою углы около 110° . Дополняя мысленно радикал S_2O_5 до S_2O_6 таким образом, чтобы насытить четвертую валентность второго атома серы, мы приходим к радикалу S_2O_6 с тригональною симметрией, который, вероятно, представляет собою ион дитионата ($S_2O_6^{2-}$). Из дитионатов рентгенограммы засняты для K, Rb и Cs и соответственная расшифровка их Хеггинсом и Франком ** (K и Rb) и Хэггом *** (для Cs) привела к результатам, хорошо согласующимся с вышепостроенною картиною дитионатного иона. Повторное исследование калиевого и рубидиевого дитионатов Хэггом **** показало, правда, что определения параметров, данные первыми двумя авторами, не вполне правильны, но приводит, однако же, к той же геометрической форме. *****

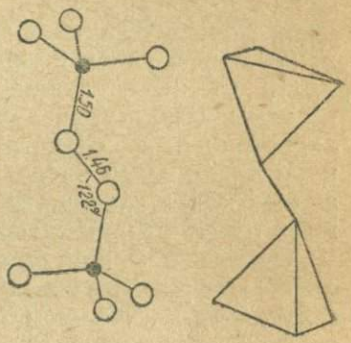
[Анализ персульфатной группы $S_3O_8^{2-}$ в солях $(NH_4)_2S_2O_8$ и $Cs_2S_2O_8$ подтвердил обычно принимаемую химиками формулу, но

* W. H. Zachariasen. Physic. Rev., **40**, 113 (1932).
** M. L. Huggins и G. O. Frank. Amer. Mineral. **16**, 580 (1931).
*** G. Hägg. Z. physik. Chem. (B) **18**, 327 (1932).
**** G. Hägg. Z. Kristallogr., **83**, 265 (1932).
***** Новая работа по тому же вопросу. G. W. Helwig. Z. Kristallogr. (A) **83**, 485 (1932).



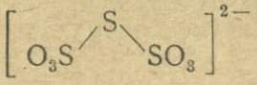
в то же время привел к замечательному результату, что два тетраедра SO_4 располагаются не на общей оси, но следующим образом (фиг. 43).

Подобное расположение является естественным следствием того, что оба центральных атома O связаны между собою и с атомами S лишь p-электронами, и потому угол между соответствующими связями должен стремиться к 90°. Энергичное взаимное отталкивание обоих SO_4-тетраедров обусловливает, однако, увеличение этого угла до 122°. Таким образом, персульфатную группу $(SO_4)_2^{2-}$ должно представлять себе как составленную из двух SO_3-групп, которые связаны друг с другом ковалентными связями двух O-атомов. *



Фиг. 43. Анион персульфатной группы $S_2O_8^{2-}$ по Захариасену.

Аналогично построенным оказался тритионатный ион в соли $K_2(S_3O_6)_2$. В нем два SO_4-радикала связаны между собой не двумя отдельными O, а одним большим S-атомом, при чем угол между p-связями у этого S-атома составляет 103°: **



(*Н. Б.*)]

11. Значение для кристаллохимии вернеровских комплексных соединений

Уже в самом начале рентгенокристаллографических исследований представлялось несомненным, что даваемая новыми методами возможность определения положения атомов внутри кристалла будет иметь особенное значение как для проверки вернеровских идей о строении неорганических соединений, так и для дальнейшего развития этих представлений. Сейчас с достаточным основанием можно утверждать, что рентгенокристаллография дала ожидавшееся от нее подтверждение всем этим представлениям и также позволила далеко выйти за их первоначальные пределы.

Работы Вернера сделали привычным для неорганика представление о координационном числе определенных атомов, как о числе ближайших соседей, окружающих эти атомы, числе, значение которого по большей части на несколько единиц превышает химиче-

* W. H. Zachariasen и R. Mooney. Z. Kristallogr., 88, 63 (1934).
** W. H. Zachariasen, J. Chem. Phys. 2, 109 (1934).

скую валентность соответствующего атома. Как ни крепко связывалось понятие координационного числа в таком представлении с допущением замкнутой молекулы, все же раскрытие первых простейших кристаллических структур, естественно, заставило распространить это понятие и на кристаллическое ионное состояние и говорить о координационном числе 6, например, для обоих компонентов структуры NaCl и координационном числе 8 для обоих компонентов структуры CsCl, при чем оба компонента структуры обладают электрическим зарядом. Однако, в то время, как в типических ионных кристаллах координационное число данного иона в зависимости от индивидуальных свойств партнера (как мы уже знаем, главным образом, величины радиуса этого партнера и его поляризационных свойств) может оказаться весьма различным, — координационные числа Вернера для определенных центральных атомов менее изменчивы и в значительно большей мере определяются гомеополярными силами между соответствующими атомами. *

Определение кристаллической структуры некоторых из типических вернеровских соединений типов „присоединения" и „внедрения" (например, K_2PtCl_6 или $Co(NH_3)_6J_2$), дало непосредственное доказательство правильности вернеровских представлений и дополнило эти представления в том отношении, что позволило точно подсчитать в кристаллах число и расположение атомов во второй координационной сфере. Рентгенография вполне подтвердила также одно из ранних и смелых заключений Вернера, который из числа стереоизомеров некоторых соединений с четверною координацией центрального атома сделал вывод, что эта координация иногда осуществляется путем плоского квадратного расположения вокруг центрального атома. Установление кристаллической структуры, например, K_2PtCl_4, вполне подтвердило это в отношении группы $PtCl_4^{2-}$.

Очень обширный и более или менее хорошо разработанный рентгеноскопический материал имеется по гексамминам и гексагидратам а также смешанным, амминоаквосоединениям внедрения солей дву-и трехвалентных металлов. Этот материал указывает прежде всего на ожидающуюся по Вернеру полную аналогию между собою обоих родов „внедряющихся" групп. Все эти соединения кристаллизуются по большей части в кубической решетке типа плавикового шпата (стр. 30) или, если центральный атом трехвалентный, то в весьма близкой решетке типа иттрофлуорита YF_3 (стр. 30). Если же центральный атом встречается как в двувалентной, так и в трехвалентной форме, то соответственно могут быть получены как один, так и другой тип структуры, напр.:

Структура CaF_2 { $Co(NH_3)_6J_2 — Co(NH_3)_6J_3$; $Co(NH_3)_6(ClO_4)_2 — Co(NH_3)_6(ClO_4)_3$ } Структура YF_3

* Конечно, известны и переходные случаи, когда даже в кристаллах AX координационное число все же, повидимому, определяется гомеополярною валентностью, как, например, в кристаллах со структурою цинковой обманки — карборунде SiC либо алмазе CC.

Уже кристаллографический материал из прежней литературы в отношении гексамминосолей ($6NH_3$) и пентамминоаквосолей ($5NH_3$, $1H_2O$) трехвалентного хрома или трехвалентного кобальта показывает, что замена одной или даже двух молекул NH_3 на H_2O часто совсем не снижает кристаллографической симметрии соединения, и структура последнего остается прежнею. Рентгеноскопическая проверка этого наблюдения показала также, что, действительно, в рентгенограммах двух соединений, отличающихся тем, что в одном из них NH_3 заменен на H_2O, налицо лишь незначительные изменения размеров решетки, но не структуры. Такими парами соединений являются, например:

$Co(NH_3)_6SO_4J$, $\quad Co(NH_3)_6(ClO_4)_3$

$[Co(NH_3)_5H_2O]SO_4J$, $\quad [Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$.

В этих двух примерах, а также в значительном числе других, рентгенограммы показывают столь высокую степень симметрии, что в случае пентамминоаквосолей уже чисто геометрически приходится считаться со структурною равноценностью всех шести молекул, непосредственно связанных с атомом Co. Для объяснения этого кажущегося противоречия автор * считает возможным принять, что при идентичности имеющихся мест „в первой сфере" вокруг атома Co внедряющиеся молекулы H_2O занимают в отдельных комплексах одно из шести октаедрических мест случайно, чисто статистическим образом.

Если это допущение правильно, то можно было бы говорить о своеобразном „внутримолекулярном" образовании смешанных кристаллов подобно тому, как типические смешанные кристаллы возникают в результате статистического замещения различными атомами кристаллографически равнозначных положений во всей кристаллической решетке.

К подобному же заключению был приведен также Паулинг ** при анализе некоторых фторокисей, как например, $(NH_4)_3MoO_3F_3$, рентгенограммы которых указывают на кристаллографическую тождественность атомов O и F. Однако, в то время как принятие возможности подобного заселения кристаллографически тождественных положений в решетке смешанных кристаллов химически различными атомами и атомными группами является необходимостью, *** в случае строго стехиометрических отношений представляется столь же необходимым сначала искать других возможных объяснений. Так, в частности, для тех же пентамминоаквосоединений можно предположить, что кристаллы их обладают не

---

* O. Hassel. Norsk. geol. Tidsskrift **10**, 33 и 92 (1928) также O. Hassel и J. R. Salvesen Z. ph. Chem. **128**, 345 (1927). W. H. Taylor. [Z. Kristallogr. **74**, 1 (1930)] считает, что также в анальциме (стр. 104) имеет место статистическое распределение атомов Al и Si, хотя в этом случае налицо стехиометрическое соотношение между Si и Al.

** L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2738 (1924).

*** *Напротив того, в интерметаллических фазах статистическое распределение* химически различных атомов по кристаллографически равнозначным местам решетки представляется достаточно естественным, равно как и в тех случаях, когда соответствующая фаза имеет простой химический состав.

вполне кубическою симметрией; это, однако, представляется маловероятным из оптических свойств этих кристаллов. До сих пор не исключается возможность, что рентгенограмма все же еще не дает истинной трансляционной группы. Как известно, рентгеноскопия многих структур показала, что очень часто мы имеем дело с „псевдопериодами". Весьма интересною представляется работа Барта и Позняка, * которые, исходя из подобной точки зрения, пытаются объяснить те расхождения, которые наблюдаются у кристаллов типа шпинели между величинами, получающимися путем сложения общепринятых значений ионных радиусов, и теми расстояниями, которые определяются из рентгенограмм. В частности эти авторы полагают, что уже структуру обыкновенной шпинели ($MgAl_2O_4$) следует рассматривать, исходя из 16-членной группы в элементарном кубе, которую совместно образуют половина атомов Al и все атомы Mg. В противовес этому объяснению, Махачки ** кажущееся несовпадение атомных расстояний сводит к неправильности расчета параметра u для 32 атомов кислорода, элементарной ячейки шпинели. С помощью исправленных значений параметра Махачки, действительно, удается притти к нужным величинам атомных расстояний, и в частности, к меньшему значению расстояния Al—O в сравнении с Mg—O. ***

За счет внедрения нейтральных молекул, подобных H_2O или NH_3, центральные катионы (Ni^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+}), ...лишаются значительной части своей поляризующей способности в отношении соседних анионов, в результате чего можно ожидать, что анализ вернеровских комплексов даст возможность изучить в особенно чистом виде кристаллохимические свойства всех анионов, связывающихся с комплексными катионами. В частности, комплексные соли оказываются чрезвычайно полезными при изучении, напр. „диагонального" **** сродства анионов из серии фторокисей:

$$ClO_4^-,\ SO_3F^-,\ PO_2F_2^-,\ (SiOF_3^-),\ldots,\ BF_4^-$$

В первом приближении все эти анионы между собою равны, поскольку при ничтожности размеров центрального иона, объем всего комплекса есть объем тетраедра из четырех тождественных по размерам ионов F^{1-} и O^{2-}.

---

* T. F. W. *Barth u E. Posnjak. J. Washingt. Acad. Sc.* **21**, 255 (1931); *ср.* также работу тех же авторов в отношении феррита лития ($Li_2O \cdot Fe_2O_3$). Physic. Rev. **38**, 2234 (1931).

** F. Machatschki. Z. Kristallogr. **80**. 418 (1931).

*** В новой своей работе Барт и Позняк [Z. Kristallogr. **82**, 325 (1932)] отмечают, что при сходстве рассеивающей способности Mg и Al анализ одного соединения $MgAl_2O_4$ не может дать бесспорного распределения атомов Al и Mg. Исследуя ряд структур типа шпинели, они приходят к выводу, что эти структуры встречаются в двух главных типах: один AB_2O_4 — это тот тип, который прежде принимался в качестве общего, второй — $BABO_4$ — обладающий тою особенностью, что кажущиеся равноценными положения, однако, заселяются то атомами A, то атомами B. *Ср. также новую работу Махачки Z. Kristallogr.* **82**, 348 (1932).

**** H. Seifert. Z. Kristallogr., **81**, 396 (1932), также Fortschr. Min. Krist., Petr. **14**, 73 (1929) и наконец, Z. Kristallogr. **82**, 15 (1932), дает чрезвычайно интересные кристаллохимические зависимости для ряда фторокисей.

Во втором приближении, однако, во-первых, ион F^{1-} немного больше, чем ион O^{2-}, но, главное, последний значительно сильнее поляризуется, чем первый, а следовательно, в состоянии ближе подойти к центру. Таким образом $ClO_4^- < SO_3F^-$ и т. д. В ионе BF_4^- центральный атом принадлежит к другой горизонтальной строке периодической системы, обладает значительно меньшим эффективным радиусом и сильным поляризующим действием. Понятно, что поэтому ион BF_4^- обладает значительно меньшим эффективным радиусом. * Попытка из (вновь определенных) постоянных решеток у галогенидов комплексных катионов $Co(NH_3)_6^{2+}$ и $Ni(NH_3)_6^{2+}$ получить эффективные радиусы этих катионов приводит ** к следующим цифрам:

$$Co(NH_3)_6^{2+} \ldots 2{,}60\ \text{Å}.\quad Ni(NH_3)_6^{2+} \ldots 2{,}58\ \text{Å}$$

Соединение никкеля таким образом и здесь обладает меньшими размерами кристаллической решетки, подобно тому, что мы имеем и в случае не содержащих аммиака соединений Co^{2+} и Ni^{2+}. Подобные соотношения показывают и приведенные в только что цитированной работе соединения вернеровского типа „внедрения" с 6 молекулами CH_3NH_2, которые также кристаллизуются в структурах типа флуорита. ***

С помощью этих радиусов катионов $Co(NH_3)_6^{2+}$ и $Ni(NH_3)_6^{2+}$ вычисляются следующие значения для радиусов анионов:

$$ClO_4^- \ldots 2{,}36\ \text{Å};\quad SO_3F^- \ldots 2{,}37\ \text{Å};\quad BF_4^- \ldots 2{,}28\ \text{Å}$$

Очень интересным представляется также выведенное Бильцем**** из определений удельных весов заключение, что молярные объемы соответствующих солей для $Co(NH_3)_6^{2+}$ и $Co(NH_3)_6^{3+}$ практически идентичны. Многие из солей этих катионов с одновалентными анионами обладают структурами типа флуорита, либо иттрофлуорита, и точное измерение постоянных решетки показало, что весьма часто соли трехвалентных катионов обладают даже слегка меньшими значениями постоянных решетки, чем соответствующие соли двувалентного катиона типа флуорита ***** (иодиды, перхлораты, борфториды и т. д.). Очевидно, совершенно аналогичным должно

---

* O. Hassel и H. Kringstad. Z. anorg. Chem. 209, 281 (1932). К тому же результату приведет вычисление ребер соответствующего тетраедра по методу одновалентных радиусов Захариасена.

** G. Bödtker-Naess и O. Hassel. Z. anorg. Chem. 211, 21 (1933). Найденные значения радиусов других двувалентных, гексамминовых, катионов (Mn 2,65, Fe 2,63, Cd 2,65—2,66 и т. д.) позволяют путем сравнения с радиусами простых ионов сделать выводы в отношении связи молекул NH_3.

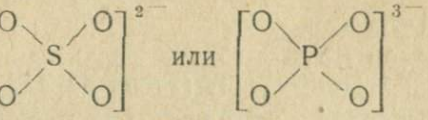
*** В этом случае приходится считаться с вращением молекулы метиламина вокруг оси C—N. (Ср. стр. 187).

**** W. Biltz и F. Birk. Z. anorg. Chem. 127, 34 (1923) и ряд дальнейших работ.

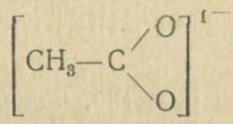
***** [Ср. сказанное на стр. 30 о переходе от решеток типа CaF_2 к решеткам типа YF_3 через заполнение „пустых мест" в первой].

быть объяснение, например, того, что постоянные решетки BiF^6 оказываются меньшими, чем у PbF_2. *

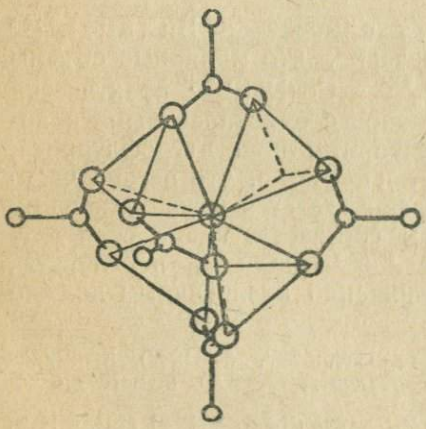
[Одним из замечательных выводов координационной теории Вернера было положение о том, что и симметричную координационную структуру должно приписать не только анионам неорганических кислот, как:



и т. д., но также и анионам простейших органических кислот. В частности, для ацетатного аниона уксусной кислоты была написана координационная формула:



при чем такой анион рассматривается, как полный аналог других треугольных ионов, т. е. прежде всего, NO_3^{1-} и CO_3^{2-}, и должен играть одинаковую с последними структурную роль в решетках кристаллов. Брэгг ** старший еще в 1923 г. с этой точки зрения рассмотрел одно из характернейших соединений бериллия, а именно основную уксуснокислую соль последнего $Be_4O(CH_3COO)_6$. Это соединение, весьма прочное, легко растворимо в органических растворителях и позволяет без труда определить его молекулярный вес в газообразном виде.



Фиг. 44. Структура $Be_4O(CH_3COO)_6$.

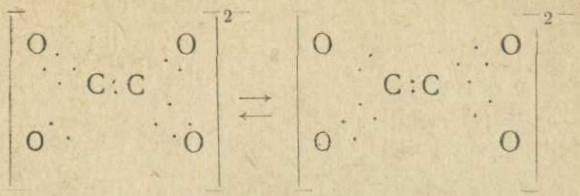
Окончательное рентгенометрическое разрешение этого соединения дано было Паулингом в 1934 г. *** Он показал, что решетка этой соли состоит из отдельных молекул, в каждой из которых 4 тетраедра BeO_4 соединены между собой через общий центральный атом О, остальные же 12 вершинных О даются шестью треугольниками ацетатного аниона. Из полной эквивалентности О-атомов в ацетатном треугольнике следует, что каждый из этих О-атомов связан с центральным С полуторною связью, как того требует закон электростатического уравновешивания по Паулингу, т. е. имеет место резонанс между двойною связью и ординарною (о чем см. подробно в прим. на стр. 160).

---

* O. Hassel и H. Kringstad. Z. anorg. Chem. **209**, 282 (1932).
** W. H. Bragg и G. T. Morgan. Proc. Roy. Soc., **104**, 437 (1923).
*** L. Pauling и J. Sherman. Proc. Nat. Acad. Sci. **20**, 340 (1934).

Эти тетраедрические молекулы распределены по узлам алмазной решетки, что вполне объясняет все перечисленные свойства этого соединения (фиг. 44).

Точно так же симметричным и плоско построенным оказался радикальный анион щавелевой кислоты:



при чем снова обнаружилась эквивалентность всех четырех О-атомов, т. е. связанность последних с центральным радикалом С-С полуторными связями. Чрезвычайно любопытна структура самой кристаллической щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, которая представляет собой координационную решетку из вышеизображенных плоских анионов и сплюснутых катионов оксония OH_3^+

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = (OH_3)_2^{I+}C_2O_4^{2-} *$$

Гетерополикислоты. Весьма изящным примером рентгенографического подтверждения и уточнения вернеровских представлений являются гетерополикислоты. Выше было показано, что группы, образованные атомом бора среди трех кислородных атомов, либо кремнием среди четырех кислородов, обладают свойствами сцепляться в весьма протяженные комплексы. Связующим звеном между двумя соседними группами служит общий атом кислорода, и процесс конденсации может повторяться неопределенно далеко, приводя к цепочкам, поясам и слоям, несущим отрицательные заряды и играющим роль бесконечных кислотных радикалов. Возможность такого протяженного сцепления есть следствие обстоятельства, что у элементов B и Si, при весьма четкой валентности 3 и соответственно 4, с этими числами совпадают столь же четко выраженные координационные числа (B — 3, Si — 4) в отношении кислорода. Вокруг B, окруженного тремя O, и вокруг Si с четырьмя O, валентности кислородных атомов за счет центральных B и Si удовлетворяются лишь наполовину, и полное насыщение кислородов осуществляется путем одновременного участия атомов O в двух группах BO_3 или SiO_4.

Среди других членов периодической системы с подобным соотношением мы встречаемся у молибдена и вольфрама. Их атомы при нормальной валентности 6 в кристаллических структурах по большей частью фигурируют с координационным числом 6 среди шести окружающих их октаедрически кислородов, и последние, таким образом, насыщены также только наполовину. Однако, сочленение между собою подобных октаедров приводит не к длинным цепочкам или слоям, а согласно первоначальной концепции Ве-

* W. H. Zachariasen. Z. Kristallogr. 89, 442 (1934).

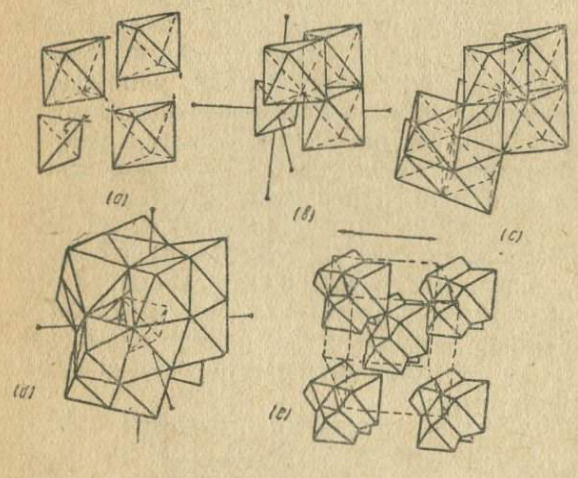
нера к „роям", т. е. к обширным почти шарообразным кислотным радикалам, образующимся путем конденсации многих подобных октаедров вокруг какого-либо центрального ядра, например, тетраедра PO_4, SiO_4 и BO_4.

Эти шарообразные комплексы и служат радикалами гетерополикислот. Типичными соединениями этого рода являются:

кислоты:	соли:
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	$K_5BW_{12}O_{40}$
$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	$K_4SiW_{12}O_{40}$
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	$Na_3PW_{12}O_{40}$

Подобные кислоты обладают замечательными свойствами. При значительных размерах анионов они легко синтезируются, весьма стойки и очень хорошо кристаллизуются в правильных формах. Эти кристаллы содержат большое количество кристаллизационной воды. Так, кислота $H_3PW_{12}O_{40}$ кристаллизуется с $30\,H_2O$. При подсушивании на воздухе количество воды может уменьшиться до 6—7 молекул без нарушения правильной формы кристаллов. Все эти кислоты весьма растворимы как в воде, так и в органических, содержащих О, растворителях, например, в эфирах и спиртах.

Уже Берцелиус дал вышенаписанную правильную формулу этих соединений. Однако, впоследствии (Миолати-Розенгейм) формула была несколько усложнена. Паулинг в 1929 г., на основании своих законов для ионных соединений, впервые предположил для них роеобразную пространственную структуру. Но только в 1933 г. в лаборатории Брэгга был осуществлен рентгенометрический анализ фосфорновольфрамовой и кремневольфрамовой кислоты,* который показал, что данные анионы, действительно, представляют рой из октаедров WO_6, сцепленных между собою вокруг *театраедра* PO_4 *по* несколько иному способу, чем то было предложено Паулингом, но в близком приближении к первоначальной формуле Берцелиуса.



Фиг. 45. Структура аниона $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ по Кеггину.**

Структура, данная Кеггином для $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6-7\,H_2O$, иллюстрируется фиг. 45. В центре клубка, обладающего тетраедриче-

* J. F. Keggin. Proc. Roy. Soc. A, 144, 75 (1934).

** Фиг. (*d*) представляет собою упрощенное (для следующей фиг. *e*) повторение фиг. (*c*).

ской симметрией, располагается тетраедр PO_4. На каждую вершину этого тетраедра надевается по три октаедра WO_6 по способу, указываемому на фиг. 45, т. е. таким образом, чтобы каждые два октаедра имели общее ребро и каждая тройка их имела бы одну общую вершину, которая и сцепляется с тетраедром PO_4. Если подобным образом одеть каждую вершину PO_4-тетраедра и, кроме того, связать между собою группы $(WO_6)_3$ за счет угловых O, мы придем к формуле Берцелиуса $(PW_{12}O_{40})^{3-}$. Кристаллическая кислота состоит из подобных клубков, расположенных в решетке объемноцентрированного куба с большим промежуточным свободным пространством для кристаллизационной воды.

Нетрудно видеть, что такая структура хорошо объясняет замечательные свойства этих соединений. Понятна и их исключительная устойчивость, поскольку внутренние связи столь прочны. Общий отрицательный заряд определяется центральным атомом, составляя 3 при фосфоре, 4 при кремнии, 5 при боре и т. д. Этот заряд распределяется по столь большому числу наружных атомов O (36), что поверхностная его плотность весьма мала в сравнении с другими комплексными анионами. Это обусловливает прекрасную растворимость гетерополикислот в весьма значительном числе растворителей. Наличие пустот в структуре, как сказано, ведет к большим количествам кристаллизационной воды, но также обусловливает возможность соединения со сложными органическими группами, в частности, с красителями и лаками. Почти шаровая форма кислотных радикалов обусловливает то, что при всей сложности гетерополикислот они кристаллизуются в наиболее простых и симметрических кубических формах. *].

12. Атомы в металлических системах, их расположение и взаимные расстояния

Внимательное рассмотрение кристаллического строения металлических элементов и интерметаллических сплавов по отдельным составляющим фазам очень скоро приводит к заключению, что определенной границы между металлическими и неметаллическими элементами проведено быть не может, так как число различных промежуточных и переходных типов весьма велико. Для элементов, у которых те свойства, которые обычно принято называть металлическими, выражены особенно ярко, характерно, что они кристаллизуются в решетках, соответствующих плотнейшим шаровым упаковкам; наоборот, элементы, обладающие более „полуметаллическим" характером, чаще кристаллизуются в структурах с координационным числом меньшим 12 и принятом с таким расположением

* [Интересно отметить, что три элемента B, Si и Mo, для которых столь характерно образование разделенных кислородных полиедров, вместе с четвертым их аналогом в этом отношении V, все расположены на одной диагонали менделеевской таблицы. Естественна также принадлежность к этой группе и W, как результат лантанидного сжатия, имеющего место между Mo и W. (*Н. Б*)].

атомов, которое приводит к менее равномерному заполнению пространства. *

Интересуясь вначале только взаимными расстояниями атомов в металлических элементах, мы, подобно тому, как это было при рассмотрении ионных решеток, должны сравнивать решетки с одинаковым типом структуры. При переходе от решетки с наиболее плотною упаковкою атомов к решетке с координационным числом меньшим 12, естественно ожидать уменьшения атомных расстояний. Имеющийся опытный материал в отношении металлов, кристаллизующихся в нескольких модификациях с различными координационными числами, действительно приводит к установлению подобного эффекта, который таким образом является общим для решеток как металлических, так и неметаллических элементов, и на котором мы подробно остановились в случае полярных соединений. Следующая маленькая таблица дает среднюю величину этого эффекта для элементов и для сплавов.

Координационное число	Расстояние между частицами
12	1,00
8	0,97
4	0,88
3	0,81
1	0,72

---

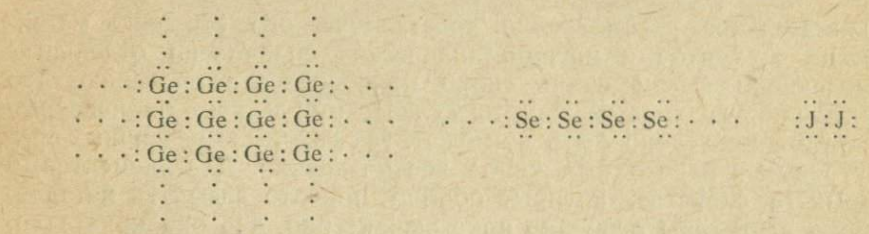
* *Подробные обзоры по этому вопросу* см. у J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. 25, 357 (1929), Metallwirtshaft, 9,983 (1930).

В большинстве случаев для элементов, заканчивающих большой период (побочные строки периодической системы), мы имеем следующее соотношение между координационным числом (K) кристаллического элемента и номером группы периодической системы:

$$K = 8 - n$$

[Закон Юма-Розери, Philos. Magaz. (7) 9,65 (1930)]. Согласно этому правилу координационное число для Zn = 6, для Ga = 5, для Ge = 4, для As = 3, для Se, Te = 2, для Br, J = 1 и формально для Xe = 0.

[Нетрудно видеть, что эта тенденция окружить себя K — n-подобными атомами тождественна стремлению атома завершить свою электронную оболочку до 8, как то показывают следующие электронные (ковалентные) формулы:



Таким образом, C, Ge и серое Sn обладают алмазной структурой, в которой каждый атом окружен четырьмя другими. В As, Sb, Bi каждый атом имеет трех ближайших соседей, которые располагаются в виде ромбоедрических вафельных слоев, бесконечных в двух измерениях решетки. В Se и Te (серые металлоподобные модификации, нерастворимые в CS_2) всякий атом непосредственно связан с двумя ближайшими соседями, с каждым одною общею парою электронов. Две такие связи перпендикулярны друг другу, поэтому в результате возникает расположение в виде бесконечных спиральных цепочек, общее направление которых параллельно оси *c* (о причинах уголкового расположения отдельных звеньев этих цепей см. стр. 122). У Br и J каждые два атома соединены в молекулу, и вся решетка является молекулярной (координационное число 1). (*Н. Б.*)].

В этой таблице за 1,00 взято расстояние при координационном числе 12, расстояния же для меньших координационных чисел выражаются правильными дробями от основного. Таблица XIII, в которой приведены самые атомные расстояния для металлов и некоторых неметаллических элементов при различных координационных числах, помещена на стр. 136—137 и взята из работ Гольдшмидта.* Приведенные в таблице числа, понятно, не все смогли быть получены *из данных для соответственных чистых элементов*; во многих случаях их пришлось вычислять, исходя из расстояний, определенных в смешанных кристаллах. Экстраполируя атомные расстояния чистых компонентов из измерений над смешанными кристаллами,** мы должны иметь в виду, что точной аддитивности по большей части не наблюдается, а обычно имеет место небольшое уменьшение в смешанном кристалле атомного расстояния в сравнении с вычисляемым *из атомных радиусов чистых элементов*. Вот почему всегда предпочтительно брать смешанные кристаллы из таких элементов, у которых разница атомных радиусов насколько возможно мала и которые сходны между собою химически. С помощью смешанных кристаллов во многих случаях удается подойти к значениям постоянных решеток и чистых элементов в таких типах решетки, в которых сами они совершенно неустойчивы. Примером является германий, атомный радиус которого в координации 12 легко выводится из его сплава с медью Cu_3Ge, кристаллизующегося в плотнейшей гексагональной упаковке, хотя в элементарном состоянии германию этот тип координации не свойственен. Аналогично из Ag_3Sb был выведен радиус Sb(12).

В особенности значительные отклонения от аддитивности наблюдаются в тех смешанных кристаллах, в которых участвуют так называемые переходные элементы и в которых из типа решетки (см. далее) можно заключить, что данный переходный металл не отщепляет своих валентных электронов. *** В подобных случаях мы

---

* V. M. Goldschmidt. Z. phys. Chem. (A) **133**, 397 (1928)], ср. также сказанное на стр. 143 об атомных радиусах неблагородных металлов.

** По правилу аддитивности Вегарда [Z. Physik, **5**, 17 (1921): постоянная решетки смешанного кристалла $a = c_1a_2 + c_2a_2$, где c_1 и c_2 атомные концентрации компонентов и a_1, a_2 — постоянные решетки у чистых компонентов. Иначе говоря, постоянная смешанного кристалла есть линейная функция от постоянных компонентов. Примером исключительно точного соблюдения правила Вегарда являются: система Cu — Ni, где мы имеем одну прямую от 100% Cu до 100% Ni, и система Ag — Cd, в которой имеется соответственно пяти фазам (α, β, γ, ε, η_1) пять строго прямолинейных отрезков. Весьма точно это правило (в несколько усложненном виде $a^n = c_1 a_1^n + c_2 a_2^n$, где показатель n для солей типа NaCl равен 8) соблюдается у солеобразных соединений (KCl — KBr).

Вообще же у сплавов (даже беря показатель $n > 1$) отклонения часто весьма значительны [см. A. Westgren и A. Almin. Z. physik. Chem. (B) **5**, 14 (1929)]. Новые исследования Цинтля и Неймайра, Z. Elektrochem. **39**, 84 (1933) показали, что для сплавов с неблагородными компонентами заметное сжатие является даже обязательным, наблюдаемое же иногда расширение есть просто результат заполнения малыми атомами простых промежутков между крупными атомами, при чем кажущийся радиус последних, как показали Хэгг и др., возрастает вместе с концентрацией элемента, что ведет таким образом одновременно с увеличением удельного веса к увеличению размеров решетки. Ср. стр. 147.

*** Ср. далее на стр. 142.

ТАБЛИЦА XIII

Атомные радиусы элементов при гомеополярном или металлическом типе связи (по Гольдшмидту)

Коорд. число	He	Li	Be	B	C	N	O	F
12		1,57	1,13					
8		1,52	1,10					
4				0,97	0,77	0,71		
3				0,83	0,71	0,62		
1					0,62	0,53	0,41	

Коорд. число	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
12	1,60	1,92	1,60	1,43				
8		1,86	1,55	1,39				
4					1,17			
1							0,9—1	

Коорд. число	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
12	1,92	2,36	1,97	1,51	1,45	1,36	1,28	1,30	1,27	1,26	1,24
8		2,29	1,91		1,41	1,32	1,24	1,26	1,24	1,22	1,21

Коорд. число	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
12	1,28	1,37		1,39	1,40		
8	1,24	1,34		1,34	1,35		
4				1,22			

Коорд. число	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd
12	1,98	2,43	2,15	1,58	1,60	1,47	1,40		1,32	1,34	1,37
8		2,40	2,10		1,55	1,43	1,36		1,28	1,30	1,33

Коор число	g	Cd	In	Sn	Sb	Te
12	1,44	1,52	1,57	1,58	1,61	
8	1,40	1,47	1,52	1,53	1,56	
4				1,40		

Коорд. число	Xe	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W		Os	Ir	Pt
12	2,18	2,74	2,25	1,86	1,57	1,46	1,41	1,37	1,34	1,35	1,38
8		2,66	2,18	1,80	1,53	1,42	1,37	1,34	1,30	1,31	1,34

Коорд. число	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	(85)
12	1,44	1,55	1,71	1,74	1,82		
4	1,40	1,50	1,66	1,69	1,77		

Коорд. число	Rn	(87)	Ra	Ac	Th	Pa	U
12					1,80		
8					1,75		

обычно имеем дело с сильно выраженным сжатием, но в некоторых значительно более редких случаях происходит явление противоположного порядка, т. е. расширение решетки (как, например, в системе медь—марганец).

Уже на основании изложенного ранее ясно, что и для атомных радиусов, подобно ионным, должна существовать зависимость между величиною радиуса и положением атома в периодической системе. Обратившись сначала к металлам главных рядов периодической системы, легко подметить уменьшение радиуса, идущее параллельно возрастанию валентности, что одновременно ведет к увеличению твердости и повышенной температуре плавления. Примером служит ряд Na, Mg, Al, Si. В так называемых побочных рядах периодической системы, наоборот, имеет место возрастание атомного радиуса параллельно увеличению порядкового номера элемента, как например в ряде Ag, Cd, In, Sn, Sb. В побочных строках периодической системы таким образом ионные и атомные радиусы изменяются в противоположных направлениях, если сравнивать элементы различной валентности, но с одним и тем же главным квантовым числом. Если же сравнивать между собою элементы с одинаковой валентностью, но с различными главными квантовыми числами, то, как в главных рядах, так и в побочных, мы имеем одинаково возрастание радиусов, идущее симбатно увеличению главного квантового числа. В обоих случаях, однако, это возрастание неожиданно и резко задерживается в результате лантанидного сжатия, которое делает почти тождественными радиусы пар Zr и Hf, Nb и Ta, Rh и Ir, Ag и Au.

* Атомные радиусы лантанидов пока известны еще неполно. В двенадцатиричной координации новейшие значения их следующие (включая и атомный радиус иттрия): Y = 1,814; La = 1,870; Ce = 1,819; Pr = 1,824; Nd = 1.819 (L. L. Quill. Z. anorg. Chem. **208**, 65 и 273 (1932); A. Rossi. Rend. Ac. Linc. (6) 15, 298 (1932); E. Zintl и S. Neumayr. Z. Elektrochemie. **39**, 84 (1933). Ср. также сводку постоянных решеток для элементов Нейбургер, Z. Kristallogr. **80**, 103 (1931) и **89**, 395 (1933).

Юму-Розери* удалось установить зависимость между атомным радиусом, порядковым номером и квантовым числом атомного остова (атома, лишенного своих валентных электронов). Эта зависимость позволяет из последних двух величин вычислить первую численно с весьма хорошим приближением. Если обозначить порядковый номер элемента Z и квантовое число последней из имеющихся в атоме завершенных электронных оболочек через n, то соответственный атомный радиус дается формулою:

$$R = n \cdot \left(\frac{I}{K \cdot Z}\right)^p$$

в которой постоянная K имеет одно и то же значение для каждой подгруппы (колонны) периодической системы и точно так же в пределах одной и той же подгруппы (колонны) постоянным является и p, значение которого, впрочем, вообще мало отличается от 0,33 (и равно ему в точности для колонн I A, II A).

13. Кристаллохимия интерметаллических и металлоподобных фаз

Ни в одной области неорганической химии установление стехиометрических формул не встретилось с бóльшими затруднениями, чем в случае интерметаллических систем. Причиною является способность металлических соединений захватывать в виде твердого раствора больший или меньший избыток любого своего компонента. Вообще говоря, эта способность образования твердых растворов ограничена пределом, по достижении которого избыток компонента входит уже в систему не гомогенно, но с образованием новой фазы. Интервал (выраженный, например, в атомных процентах соответствующих компонентов), в пределах которого существует одна единственная фаза и система таким образом остается гомогенною, называется „областью гомогенности" данной фазы. В одних случаях такая область гомогенности имеет значительное протяжение, на многие единицы атомных процентов, но весьма часто она очень узка. Ширина интервала гомогенности кроме того является функцией температуры.

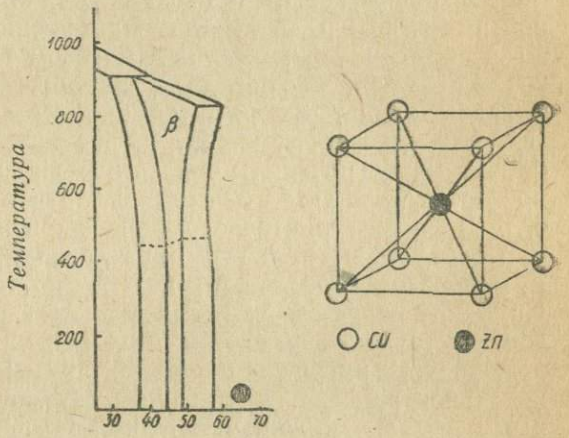
У некоторых фаз область гомогенности может быть настолько узкою, что ее невозможно проследить с помощью наиболее тонких методов рентгеноскопии. В подобном случае, по Тамману, мы имеем дело с „сингулярными кристаллами". Весьма часто, однако, хотя область и чрезвычайно узка, например менее 1%, но все же устанавливается с большою определенностью ($CuAl_2$, Cu_2Mg, Cu_3Sn и т. д.). Если вместе с Вестгреном** принять, что даже сингулярным кристаллам соответствует определенный, весьма узкий, интервал гомогенности, то приходится сделать вывод, что закон постоянных отношений (закон Дальтона) для интерметаллических

* W. H. Hume-Rothery. Philos. Mag., J. Sci. (7), 10, 217 (1930), и (7), 11, 649 (1931).

** A. Westgren. Z. angew. Chem. 45, 33 (1932).

соединений нужно рассматривать лишь как идеальный предельный случай. Подобною переменностью состава характеризуются и многие другие фазы, не являющиеся чисто металлическими, в частности, соединения металлов с металлоидами C, N, S, Se или даже с O (например FeO и FeS, см. далее о фазах „внедрения" и „вычитания"), и таким образом, выше высказанное принципиальное ограничение понятия стехиометрического состава приходится иметь в виду для всех соединений, построенных по недостаточно четкому полярному принципу.

Когда область гомогенности узка, и в то же время ей не соответствует какое-либо простое стехиометрическое соотношение, либо наоборот, когда область гомогенности очень широка, то дать определенную формулу металлической фазы часто представляется затруднительным. В подобных случаях важные критерии для установления формулы даются кристаллической структурой данной фазы. Так, например, область гомогенности β-латуни при обычной температуре не включает точки 50 атомных процентов, при более высоких же температурах эта точка попадает в область гомогенности (фиг. 46). Но несмотря на то, что при обычной температуре сплав состава CuZn не является устойчивым, все же для β-латуни принимают формулу именно CuZn. Рентгенограмма показывает, что в этом случае атомы обоих сортов совместно расположены в решетке объемноцентрированного куба, но чрезвычайная близость рассеивающей способности у Cu и Zn делает невозможным распределение компонентов по отдельным узлам решетки. Представляется, однако, весьма вероятным, что фазы AgZn, AuZn и AgMg имеют то же строение, что и фаза CuZn; последняя же из перечисленных трех фаз в своей рентгенограмме дает уже весьма хорошо различимую картину интенсивностей, которые показывают, что атомы первого компонента расположены главным образом в узлах одной примитивной кубической решетки, атомы же второго компонента занимают узлы второй примитивной кубической решетки, которые центрируют кубы решетки первого компонента. На основании тесной аналогии четырех фаз естественно принять, что то же расположение имеет место при высоких температурах и у сплава CuZn, и что при низких температурах, когда в β-фазе число атомных процентов Cu становится более 50, избыточное число атомов Cu распределяется уже статистически среди узлов Zn-решетки. Таким образом в тех случаях, когда атомами одного



Фиг. 46. β-Фаза системы Cu—Zn.

сорта заселяется бо́льшая часть группы структурно равнозначных положений в решетке, установление формулы фазы чрезвычайно облегчается.

У γ-латуни в элементарной ячейке * 52 атома, и при почти тождественных значениях рассеивающей способности Cu и Zn также представляется невозможным из наблюденных интенсивностей установить, в какие именно подгруппы из соответственно 8, 8, 12 и 24 между собою эквивалентных положений попадает Cu или Zn. Сравнение, однако, с хорошо прочитывающимися картинами интенсивностей у аналогичных γ-фаз: Ag—Zn и Au—Zn позволяет сделать вывод, что и в γ-латуни атомы Cu занимают преимущественно места одной из восьмичленных подгрупп и двенадцатичленной, тогда как атомами Zn преимущественно замещаются положения второй восьмичленной подгруппы и двадцатичетырехчленной. Отношение компонентов во всех этих γ-фазах таким образом выражается числами атомов: $20:32=5:8$, и соответственные формулы будут: Ag_5Zn_8, Au_5Zn_8 и, наконец, для γ-латуни Cu_5Zn_8 (а не Cu_2Zn_3, как то полагали прежде). Подобные же соотношения имеют место и в случае алюминиевой бронзы (и аналогичного сплава Cu—Ga), в элементарной ячейке которой по Бр э дл е ю ** 52 атома разбиваются на подгруппы из 4, 4, 4, 4, 6, 6, 12 и 12 кристаллографически эквивалентных атомов. Одна четырехчленная группа и одна двенадцатичленная замещены главным образом атомами Al, остальные же преимущественно атомами Cu; таким образом соотношение $Al:Cu=16:36=4:9$, и формула соответствующей фазы—$Cu_9Al_4(Cu_9Ga_4)$.

Однако, имеются и такие примеры, когда приблизительно идеальное размещение различных атомов по подгруппам эквивалентных мест невозможно, и потому нельзя из решетки притти к химической формуле. Подобный случай представляет собою γ-фаза $Cu_{31}Sn_8$, элементарная ячейка которой заключает в себе 416 атомов, хотя число 416 и не делится на сумму $8+31=39$. ***

Имеющийся обширный материал по рентгенографии металлических сплавов позволяет разбить двойные сплавы металлов на три большие группы, которые между собой отличаются достаточно резко.

Первая группа охватывает те сплавы, которые при высоких температурах не дают никаких промежуточных фаз, но образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов (в решетках которых, таким образом, вместо атома одного компонента атом другого по-

* Ср. A. J. Bradley и J. Thewlis. Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **112**, 678 (1926).

Элементарная ячейка γ-структуры получается из β-структуры (объемноцентрированный куб с 2 атомами в ячейке) путем соединения 27 объемноцентрированных кубиков β-фазы с длиною ребра a в один большой куб с длиною ребра $3a$. Из 54 атомов этого куба отбрасываются два, а именно центральный и $1=8\times{}^1/_8$ вершинных. Положения остающихся 52 атомов с сохранением симметрии несколько смещаются для более равномерного заполнения пространства, нарушенного этим изъятием. Эта сложность ячейки объясняет исключительную хрупкость γ-фаз, поскольку в их структуре нет плоскостей спайности, т. е. плоскостей сдвига.

** A. J. Bradley. Philos. Mag. (7) 6, 878 (1928).

*** Эта фаза обладает очень узким интервалом однородности, так что приведенная химическая формула дается непосредственно из анализа.

падает путем простой подстановки, почему эти фазы иногда и называются фазами подстановки—Substitutionsphasen). При низких температурах в смешанных кристаллах первой группы сплавов возможны лишь надструктуры (см. ниже). Эту группу составляют сплавы между собой Ag, Cu, Au, а также сплавы между собою семейств железа и платины.

Для второй группы характерно образование химических соединений между компонентами, правильнее, промежуточных фаз. Рентгенография интерметаллических фаз позволяет заключить, что образование химических соединений двух металлов с различными числами валентных электронов (при чем под соединениями здесь должно подразумевать кристаллы с решеткой, структура которой существенно отлична от структуры чистых компонентов) имеет место в тех случаях, когда среднее число валентных электронов, приходящееся на один атом, сильно отличается от целого числа.* Указать заранее, *сколькими валентными электронами обладает* данный атом в металлическом состоянии, вообще нелегко, но все же магнитные свойства позволяют заключить, например, в случае Cu, Ag, и Au, что эти атомы в металлическом состоянии имеют по одному валентному электрону на атом, тогда как Pt и Pd в сплавах вероятно вовсе не отщепляют электронов. Делая достаточно естественное предположение, что, например, Mg, Zn, Hg и др., соответственно своей электрохимической валентности, отщепляют два валентных электрона, а Al три и т. д., мы найдем, что в так называемых β-фазах: CuZn, AgZn, AgCd, Cu_3Al, Cu_5Sn и т. д. среднее число валентных электронов на атом равно $^3/_2$ (правило Юма-Розери).** Это правило может быть распространено на соединения переходных металлов Fe, Ni и Co, фазы которых FeAl, NiAl и CoAl удовлетворяют указанному условию, если число валентных электронов данных переходных металлов также считать равным нулю. Это допущение относительно числа валентных электронов у элементов семейства железа оправдывается, как то вскоре будет показано, и на соответствующем правиле для фаз иного строения.

Весьма распространена в сплавах структура, которая обычно обозначается как структура типа β-марганца и которою помимо элементарного Mn обладают фазы Ag_3Al, Au_3Al, Cu_5Si.*** Эти фазы показывают большое сходство с β-фазами, но в то же время распределение атомов в узлах решетки оказывается исключительно статистическим (β′-фазы). Нетрудно видеть, что во всех этих фазах соблюдено указанное для β-фаз отношение между числом ва-

---

* Ср. U. Dehlinger. Z. Elektrochem. 38, 148 (1932).

** W. Hume-Rothery. J. Inst. Met. 35, 313 (1926). Отдельная книга W. Hume-Rothery, The Metallic State (1931). Чрезвычайно изящный теоретический вывод основных числовых отношений, характерных для правила Юма-Розери (β-фазы) и Вестгрена-Фрагмена (γ- и ε-фазы), дан Джонсом (H. J. Jones. Proc. Roy. Soc. (A), 144, 225 (1934), исходившим при этом из известной электронной теории металлов Блоша. Дальнейшее развитие теории и применение ее к конкретным случаям, см. U. Dehlinger. Z. Physik 94, 231 (1935).

*** [Соединение с чрезвычайно узким интервалом гомогенности. (*Н. Б.*)].

лентных электронов и числом соответствующих атомов, а именно 3:2. *

Примером структур, совершенно отличных от β-структур, являются ранее упомянутые γ-структуры. Легко убедиться, что все они также характеризуются постоянством атомной „концентрации" валентных электронов, т. е. фиксированным отношением числа валентных электронов к числу атомов 21:13 (Вестгрен и Фрагмен). Это отношение легко подсчитывается для основных представителей типа γ-структур: γ-латуни Cu_5Zn_8 и аналогичных Ag_5Zn_8 и Au_5Zn_8, но также для γ-алюминиевой бронзы Cu_9Al_4 и, наконец, для упоминавшегося соединения $Cu_{31}Sn_8$. Аналогичные фазы получаются при замене Zn на Cd и Hg, или Al на Ga. Очень часты γ-структуры в сплавах одного из металлов семейства железа, рутения и осмия с цинком или кадмием, как, напр., Fe_5Zn_{21}, Co_5Zn_{21}, Ni_5Zn_{21}, Rh_5Zn_{21}, Pt_5CN_{21}, Ni_5Cd_{21}, ** в которых, как видно из формул, выдерживается то же отношение 21:13, при чем снова в этих сплавах одному из компонентов (Fe..., Ru..., Os...) приходится приписать число валентных электронов нуль, и с этим, несомненно, связано значительное сжатие, претерпеваемое подобными β- и γ-фазами при образовании их из компонентов. ***

В качестве последнего примера к правилу Юма-Розери, Вестгрена и Фрагмена можно указать на так называемые ε-фазы, которые все характеризуются гексагональною плотнейшею упаковкою атомов при статистическом распределении компонентов. **** Представителями ε-фаз являются $CuZn_3$, $AgZn_3$, Cu_3Sn, Cu_3Ge, $AuCd_3$, Au_5Al_3. Нетрудно видеть, что для всех них „атомная концентрация электронов" равна $^7/_4$.

Однако, в настоящее время можно считать также установленным, что это правило, требующее для определенных структурных типов постоянства отношения числа валентных электронов к числу атомов, не является всеобщим. Цинтль и его сотрудники показали, что целый ряд фаз: NaTl, LiZn, LiCd, LiGa, LiIn, NaIn, все обладают одною и тою же структурой. ***** Этот (NaTl-) тип структуры хара-

* [Изоморфность же с этими фазами элементарного β-Mn, очевидно, нужно объяснить присутствием в комплексной структуре последнего атомов в двух различных состояниях].

** [W. Ekman. Z. phys. Chem. (B) **12**, 57 (1931)].

*** [Так β-фазы FeAl, CoAl, NiAl образуются с сокращением объема свыше 15%. Если представлять себе металл как некоторую упругую решетку из ядер, плавающую в электронном газе, объем которого определяет объем металла, то естественно, что если металл входит в сплав без своей порции электронного газа, то тем самым уменьшается и общий объем сплава.

Тому же правилу подчиняются β- и γ-фазы из трех компонентов. Особый интерес представляют гейслеровы сплавы, которые магнитны, несмотря на то, что составлены из немагнитных компонентов. Наиболее характерен $(Cu, Mn)_3Al$, с весьма четкою β-структурою.

Наоборот, для γ фаз характерною чертою является их диамагнетизм, опять-таки нередко при парамагнетизме всех компонентов (Cu_9Al_4)].

**** Которые, однако, часто могут быть сгруппированы в упорядоченные „надструктуры" (напр. у Cu_3Sn). Об этом см. J. D. Bernal. Nature **122**, 54 (1928); O. Carlsson u. G. Hägg. Z. Kristallogr. Abt. A. **83**, 308 (1932).

***** E. Zintl и W. Dullenkopf. Z. physik. Chem. (B) **16**, 195 (1932); E. Zintl и G. Brauer. Z. physik. Chem. (B) **20**, 245 (1933); E. Zintl и S. Neumayr. Z. physik. Chem. (B) **20**, 272 (1933).

ктеризуется тем, что в нем восьмерки атомов, кубически окружающих каждый A, не однородны (как в CsCl), но распадаются на две подгруппы из 4A и 4B. Теми же авторами одновременно установлена кристаллизация в структуре типа β-латуни целого ряда соединений: LiAg, LiHg, LiTl, MgTl, CaTl и SrTl. И, наконец, ими же показано, что фазы $NaPb_3$, $CaPb_3$, $SrPb_3$, $CePb_3$, $CaTl_3$, $CaSn_3$ и $GeSn_3$—все кристаллизуются в структурах с симметрией объемноцентрированного куба, но с неупорядоченным распределением в решетке составляющих атомов. * Правило Юма-Розери, Фрагмена и Вестгрена в подобных случаях оказывается нарушенным, и это наиболее вероятно объясняется вхождением во все указанные фазы в качестве компонентов также и неблагородных металлов, что и позволяет этот ряд сплавов Цинтля выделить в отдельную третью группу.

В результате этих важных исследований Цинтля и его сотрудников удалось получить чрезвычайно ценные данные в отношении атомных расстояний в сплавах с одним неблагородным компонентом. Дело в том, что структура NaTl обладает следующим замечательным свойством: она требует, чтобы радиусы обоих компонентов были между собою равны, ** так что в этих структурах возможно, подобно тому как то имеет место со структурами чистых металлов, непосредственное определение отдельных атомных радиусов путем деления кратчайшего атомного расстояния пополам. Оказалось, что в структурах типа NaTl, хотя радиусы Zn, Cd, Ga, In и Tl весьма близки к значениям, *** вычисляемым по Гольд-

---

* E. Zintl и S. Neumayr. Z. Elektrochem. 39, 86 (1933); E. Zintl и A. Harder, Z. physik. Chem. (A) 154, 47 (1931).

** [Это нетрудно вывести из фиг. 47, которая требует равенства трех расстояний: Na—Tl, Tl—Tl и Na—Na

$$r_{Na} + r_{Tl} \leqq \frac{a}{4}\sqrt{3} = 3{,}44 \text{ Å}$$

$$r_{Na} \leqq \frac{a}{8}\sqrt{3} = 1{,}62 \text{ Å}$$

$$r_{Tl} \leqq \frac{a}{8} \leqq = 1{,}62 \text{ Å},$$

откуда (считая ионы соприкасающимися)

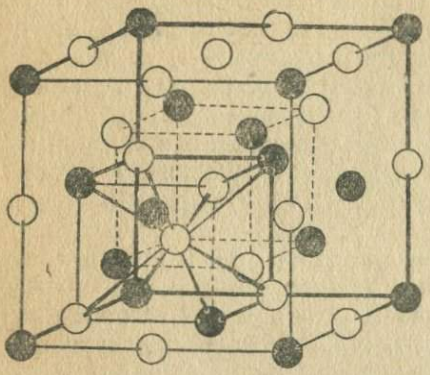
$$r_{Na} = r_{Tl} = 1{,}62 \text{ Å}]$$

*** **Атомные радиусы в структурах типа NaTl**

Атомный радиус	Фаза	Найд. ат. радиус	Ат. радиус (8) Гольдшмидта	Разность в %
Zn	LiZn	1,34	1,34	0
Ga	LiGa	1,34	1,34	0
Cd	LiCd	1,45	1,47	1
In	LiIn	1,47	1,52	3
Tl	NaTl	1,62	1,66	2
Li		1,34—1,47	1,52	3—12%
Na		1,62	1,86	13

(*Н. Б.*)].

шмидту для этих металлов в восьмимерной координации, однако, равные им каждый раз радиусы Na и Li не постоянны, но увеличиваются или уменьшаются в зависимости от размеров партнера по решетке, при чем всегда остаются меньшими, чем „металлические" радиусы тех же атомов (в аналогичной структуре NaIn отклонение достигает 15%).



Фиг. 47. Структурный тип NaTl.

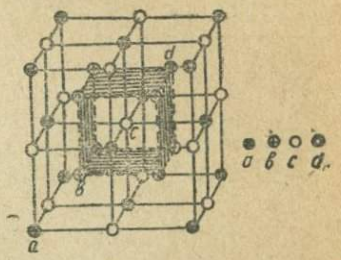
На сплавах типа $NaPb_3$ Цинтлю и Неймару* удалось в соответствии с этим показать тождественность элементарных размеров у структур $NaPb_3$ и $SrPb_3$, т. е. возможность в один и тот же объем, предоставляемый в структуре $NaPb_3$ упаковать как атом Na, так и много больший атом Sr.

Представляется вероятным, что оба эти факта: уменьшение атомного расстояния и неприменимость правила валентных электронов, — имеют общую причину, которая связана с легкою отщепляемостью валентных электронов у неблагородного компонента сплава. Можно считать, что атомы Na, Li и прочих неблагородных металлов в структурах NaTl и $NaPb_3$ находятся в переходном состоянии между ионным и атомным, а тогда естественно, что и радиусы приобретают промежуточное значение между двумя пределами.

[Надструктуры (Überstrukturen, Supperlattices). ** В сплавах каждая отдельная фаза обладает двумя характеристиками. Первая и основная определяет „рисунок", т. е. тип расположения всех металлических атомов независимо от их природы (например, объемно- или гранецентрированный куб). Каждая фаза (α, β, γ, δ, ε) этим рисунком расположения характеризуется вполне, и переход от одной фазы к другой есть, прежде всего, назначение нового рисунка фазовой структуры. Вторая характеристика металлической фазы—это распределение данных нескольких сортов атомов между кристаллографически различными положениями, отвечающими рисунку данной фазы. Это распределение может изменяться непрерывно без нарушения однородности фазы от совершенно случайного при высоких температурах до частично упорядоченного при низких температурах. Понятно, что регулярное распределение различных атомов по группам кристаллографически равноценных положений отвечает меньшему значению потенциальной энергии, чем беспорядочное, но при высокой температуре упорядоченному расположению препятствует тепловое движение составляющих атомов, в результате которого без нарушения кристаллической структуры фазы как таковой, происходит непрерывный обмен местами атомов в решетке металла, обмен, выражаю-

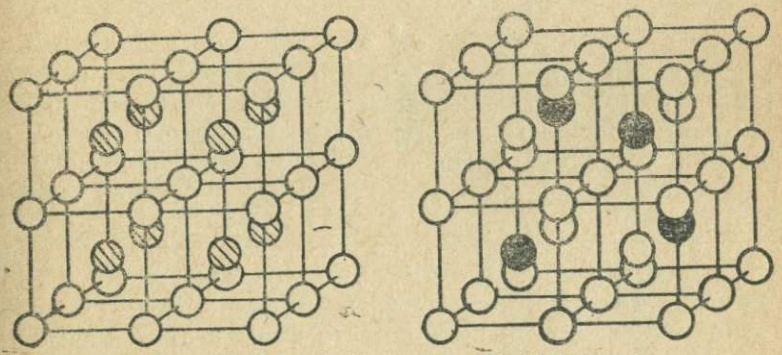
* См. сноску **** на стр. 142.
** W. L. Bragg и E. J. Williams. Proc. Roy. Soc. A. 145, 699 (1934).

щийся, например, в быстрой внутриметаллической диффузии еще задолго до точки плавления фазы. Лишь ниже некоторой „критической“ температуры внутри фазы начинает преобладать тенденция к регулярному распределению атомов, и наступает состояние динамического равновесия, при котором в регулярных положениях атом соответствующего сорта задерживается на значительно бо́льшую долю времени, чем в нерегулярном.



Фиг. 48. Объемноцентрированная кубическая решетка фаз FeAl и Fe_3Al.

В ренгтеновской интерференционной картине это выражается в наложении на основную фазовую картину значительно более слабых линий „надструктуры“, („Überstruktur“, „superlattice“). Так, например, вплоть до 50 и более атомных процентов Al замещает Fe в решетке последнего без изменения α-фазы железа, и основная рентгенографическая картина сплава дает все одну и ту же решетку объемноцентрированного куба. Если, однако, соединить 8 элементарных кубов этой решетки, то в новой удвоенной ячейке можно различать между 4 сортами положений: *a*, *b*, *c*, *d* (фиг. 48). Рент-



Фиг. 49. Фазы FeAl (слева) и Fe_3Al (справа).



Фиг. 50. Гранецентрированная кубическая решетка фазы Cu_3Au.

генограмма фазы, приближающейся по составу к стехиометрической формуле FeAl при достаточно низкой температуре, показывает помимо основной интерференционной картины центрированного

куба значительно более слабую „надструктуру" типа CsCl, возникающую в результате преимущественной задержки атомов Al в положениях *b* и *c*. Совершенно аналогично при приближении к составу Fe_3Al на той же основной фазовой картине центрированного куба появляются надструктурные линии, соответствующие преимущественной задержке атомов Al в положении *b* и более редком их пребывании в положениях *a*, *c*, *d* (фиг. 49 справа).

Понятно, что элементарная ячейка подобных „надструктур" обычно имеет размеры кратные от первоначальной—основной. Впрочем, когда основная решетка—гранецентрированная кубическая (которая, как известно, состоит из 4 вставленных друг в друга примитивных),—то и надструктура соединений формулы A_3B может обладать тою же элементарной ячейкой. Это показывает фиг. 50, иллюстрирующая образование надструктуры Cu_3Au.

Указанное состояние динамического равновесия в сплаве само собою устанавливается только при сравнительно высоких температурах. Если охлаждение вести быстро, то релаксация, приспособление динамического равновесия к новым условиям, происходит достаточно медленно, и, таким образом, наблюдаемая картина надструктуры образца всегда характеризует ту температуру, при которой металл выдерживался продолжительное время в процессе отжига или закалки. (*Н. Б.*)].

* * *

Исключительно интересной области соединений переходных металлов с легкими металлоидами (H, B, C и N) * еще до возникновения рентгеновского анализа было посвящено очень много исследований без того, однако, чтобы удалось притти к ясной общей точке зрения на такие соединения. За последние годы рентгеноскопия, главным образом в результате работ Гуннара Хэгга, ** привела к установлению некоторых простых закономерностей и в этой области. Прежде всего оказалось, что в случаях, когда размеры атомов металла в сравнении с атомами металлоида достаточно велики, всегда имеют место фазы с простейшею структурою. Если же отношение атомных радиусов металла к металлоиду ($R_T : R_X$) меньше 1,7, то часто возникают весьма запутанные структуры. Причину этого следует видеть в том, что в первом случае образуются так называемые „структуры внедрения" (Einlagerungsstrukturen, interstitial compounds), в которых сами атомы металла образуют друг с другом одну из простейших решеток, а атомы металлоидов внедряются лишь в оставшиеся пустые промежутки основной металлической решетки. Далее было установлено, что в этих простых структурах внедрения решетка самих металлических атомов обычно та же, в которой предпочтительно кристал-

* [Все эти соединения металлического характера, тогда как соединения тех же четырех металлоидов с прочими металлами (щелочными, щелочноземельными и из побочных строк периодической системы) солеподобны: LiH, CaC_2, AsH_3, AlN].

** Сводка этих работ, принадлежащая самому Хэггу, в Z. physik. Chem. (B) 12, 33 (1931). Отдельные его работы в Z. physik. Chem. (B) 6, 221 (1929); 7, 339 (1930); 8, 455 (1930).

лизуется чистый металл. Соответственно этому решетка самих атомов металла в фазах внедрения почти во всех случаях является *одною из трех хорошо известных среди металлов решеток:*

1. Решетка с плотнейшею кубическою упаковкою (гранецентрированный куб) с координационным числом 12 (обозначение: 12a).

2. Решетка с плотнейшею гексагональною упаковкою и координационным числом 12 (обозначение: 12b).

3. Объемноцентрированная кубическая решетка, координационное число 8 (8a).

В качестве четвертой возможной должно прибавить простую гексагональную решетку с отношением осей $c:a=1$ и с координационным числом 8 (8b). Подобная решетка металлических атомов была наблюдена у некоторых фаз внедрения (MoN, WC). *

Фазы внедрения обладают в большинстве случаев сравнительно широкими интервалами гомогенности, чего никогда не наблюдается в более сложных структурах. Решающим обстоятельством для возникновения последних, как указано, является отношение радиусов $R_T : R_X$ [T—переходный (Transition-) металл, X—металлоид], а именно критическая величина r лежит около $1{,}7 = \frac{1}{0{,}59}$.

Взяв приведенные на стр. 136 „металлические" атомные радиусы указанных четырех металлоидов (H = 0,46, B = 0,97, C = 0,77 и N = 0,71) и разделяя на них величины радиусов переходных металлов (в координации 12 из той же таблицы), нетрудно увидеть, что значения отношения r попадают в обе стороны от критического значения 1,7 только у боридов и карбидов. В соответствии с этим бориды редкоземельных металлов и Th должны обладать простыми структурами, тогда как у боридов Fe и Ni со значением отношения радиусов $r < 1{,}7$ более сложные структуры. В некоторых случаях, в частности, у боридов Y, Zr, Hf и U, отношение радиусов настолько близко к критическому значению, что заранее предсказать структуру весьма затруднительно. Подробно исследованные Хэггом карбиды действительно оказались у Cr, Mn, Fe, Co и Ni ** чрезвычайно сложными по структуре *** соответственно значе-

---

* Не исключена возможность, однако, что эти фазы обладают весьма близкою структурой к NiAs.

** [В этом ряде карбидов наблюдается значительная аналогия между соответствующими сложными фазами. Еще более, однако, выраженной является аналогия элементов Cr, Mn, Fe, Co и Ni, в связи со специфическим свойством их давать с более объемистыми металлоидами (S, Se) структуры типа мышьяковистого никкеля.

Должно отметить, однако, что приведенные выше „металлические радиусы" H, B, C и N являются до некоторой степени условными. А именно, величина этих радиусов растет с увеличением концентрации металлоида (ср. след. стр.), и вышеприведенные цифры относятся по Гольдшмидту-Хэггу к концентрации 50 атомных %. При 37% же, например, $R_N = 0{,}69$ и при 20% — $R_N = 0{,}63$. Уменьшением радиуса при низких концентрациях обусловливается возможность в системе Fe—C до 8 атомных % C иметь простейшую структуру внедрения в виде аустенита].

*** [По Вестгрену из трех карбидов Cr один, в виде которого Cr входит в состав нержавеющей стали (13% Cr) и которому ранее приписывалась формула Cr_4C, оказался имеющим 116 атомов в элементарной ячейке, что соответствует

нию отношения $r < 1{,}7$; у 13 же изученных карбидов остальных металлов, с $r > 1{,}7$, все структуры оказались простейшими. *

Переходя к соединениям с очень малыми металлоидными атомами, а именно к нитридам и гидридам, мы, как то очевидно из предыдущего, можем ожидать вообще только самых простых структур внедрения.

Из того, что в структурах внедрения составляющая каркас решетка самих металлических атомов в значительном числе случаев тождественна обычной решетке соответственного чистого металла, а также из устанавливаемого Хэггом факта, что в более сложных структурах атомные объемы металла меньше, чем в простых, следует, что решетка металлических атомов за счет внедрения легкого металлоида может расшириться только до известной степени. ** При крупных металлоидных атомах происходит перестройка решетки с образованием более компактных, но в то же время более сложных структур. Таким образом, только в типических структурах внедрения соотношения настолько просты, что их легко описать кристаллохимически. Эти структуры внедрения можно разделить на два главных типа: в первом, наиболее обычном типе „нормальных структур внедрения" по пустым промежуткам основной металлической решетки размещаются одиночные металлоидные атомы, тогда как во втором, главном типе металлоидные атомы размещаются в этих промежутках парами („X_2-структуры"). Для структур первого типа характерно, что в них в результате внедрения металлоидного атома деформация основной металлической решетки происходит редко и количественно выражена всегда слабо. Так, например, в результате внедрения металлоида в центрогранную кубическую решетку, иногда за счет сплющивания в направлении четверной оси, возникает гранецентрированная тетрагональная решетка с соотношением осей $c:a < 1$ (MnN и MoN); однако, наибольшая наблюденная в подобных случаях деформация всего 4%.

В плотнейших гексагональных структурах решетка металлических атомов теоретически должна иметь $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{,}633$, однако, этого идеального значения никогда не наблюдается и в чистых металлах. В структурах внедрения минимальное наблюденное отношение осей = 1,573, что отвечает деформации 3,7%.

формуле $Cr_{23}C_6$ при общей кубической симметрии соединения (O_h^5). [Nature, 132 480 (1934)].

Второй карбид Cr_7C тригонален. Весьма интересна структура третьего карбида Cr_3C_2 с 20 атомами в элементарной ячейке. Атомы C в нем все связаны между собой в зигзагообразные цепочки параллельно оси c. Наличие этих цепочек (макроаналогия—каркасные железобетонные структуры) повидимому, объясняет весьма значительное сопротивление этого соединения разрыву. [K. Helborn и A. Westgren. Svensk. kem. Tidskr. 45, 141 (1934). (*Н. Б*)].

* В недавно появившейся работе Якобсона и Вестгрена показано, что в карбиде Ni_3C атомы металла упакованы в плотнейшую гексагональную решетку, что при соотношении радиусов 1,6 является исключением из правила Хэгга. Можно думать, однако, что этот карбид представляет собою неустойчивую модификацию, которую нельзя сопоставлять с устойчивыми фазами внедрения. Z. physik. Chem. (B) 20, 361 (1933).

** [См. сноску на стр. 147].

У обоих типов решеток с координационным числом 8 деформации еще меньше.

В „X_2-структурах" деформации всегда и значительно больше, чем у нормальных структур внедрения. Оба эти типа будут нами разобраны поочередно.

К сожалению, не представляется возможным определять положение перечисленных выше металлоидов в структурах внедрения непосредственно рентгенографически из-за малой рассеивающей способности их атомов. Имеющийся экспериментальный материал указывает, однако, определенно на то, что атомы металлоидов всегда находятся в соприкосновении с ближайшими металлическими атомами и стремятся расположиться таким образом, чтобы были заняты наибольшие пустые промежутки, в которых еще может быть соблюдено это условие соприкасания. Таким путем, как нетрудно видеть, металлоидные атомы создают для себя наибольшее возможное координационное число в отношении металлических атомов. Этот принцип построения дает возможность сразу же весьма целесообразной систематики этих структур, а именно, путем объединения в отдельный тип всех тех структур внедрения, которые возникают путем заполнения определенного сорта пустых промежутков в основном металлическом каркасе, совершенно независимо от того, с к о л ь к о из данных пустых промежутков замещено в действительности. Взаимное расположение металлоидных атомов по пустым промежуткам в этой систематике играет второстепенную роль, но зато каждый атом металлоида в данном типе внедрения окружается атомами металла совершенно определенным образом, т. е. в конечном счете тип внедрения характеризуется заданием координационного числа металлоидных атомов. Всего элементов, определяющих структуру внедрения, таким образом, два:

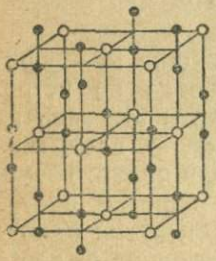
1) решетка, которую составляют атомы металла, и

2) координационное число атомов металлоида.

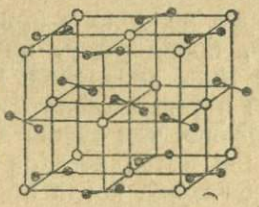
Подтверждением и оправданием подобного принципа классификации является наблюдение, что, повидимому, никогда не встречаются одновременно различные типы внедрения, хотя это зависит также и от того, что ни в какой нормальной структуре внедрения атомов металлоида не бывает больше, чем нужно для полного замещения всех имеющихся в основной металлической решетке пустот данного типа. Конечно, и в тех случаях, когда промежутки одного какого-либо типа заселены не полностью, естественно ожидать возможно более равномерного распределения имеющихся металлоидных атомов по этим пустотам. В частности, когда возможно распределение с относительно небольшим периодом идентичности, принимают, что действительно, имеет место образование соответственной простой решетки; в других же случаях предполагается, что распределение металлоидов по пустотам происходит чисто статистическим образом. Понятно, что когда металлоидами заполняются все равнозначные пустые места в металлической решетке, распределение этих металлоидов является также вполне упорядоченным (CrN, TiC, TiH_2 и т. д.).

Взяв случай центрогранной кубической решетки, мы должны считаться с двумя возможными способами внедрения. При одном из них атомы металлоида попадают в октаедрические пустоты с шестерною координацией, при чем в результате полного заселения всех таких положений, т. е. при 50 атомных % металлоида возникает структура NaCl. Этот тип структуры особенно распространен в фазах внедрения. Но также известно, однако, и много случаев этого же типа внедрения, в которых заполнение металлоидом гораздо меньше 50 атомных %, так что можно говорит только о „незавершенной" структуре NaCl. Условное обозначение этого типа структуры по Хэггу — (12a, 6). В той же центрогранной кубической решетке из металлических атомов, как известно,* имеется вдвое большее число тетраедрических пустот с меньшим координационным числом 4 и значительно меньших по объему. Заселение этих пустот полностью приводило бы к структуре типа CaF_2 с 66,7 атомными % металлоида, но возможно их заполнение и лишь до концентрации металлоида в 50 атомных процентов, с возникновением структуры, которая геометрически тождественна с типом цинковой обманки (12a, 4). Утверждать, однако, что фаза внедрения с 50 атомными % металлоида в четверной координации является действительно структурою типа цинковой обманки, при всем вероятии ее, возможно будет, конечно, лишь в том случае, когда положения металлоидных атомов будут установлены с помощью рентгено- и электроноскопии непосредственно.

Совершенно аналогично тем типам структур внедрения, которые получаются из центрогранных кубических решеток основного металлического компонента, выводятся и соответственные гексагональные структуры внедрения с плотнейшей упаковкою металлических атомов. В этом случае координация металлоидных атомов также либо октаедрическая, либо тетраедрическая [обозначения: (12b, 6) и (12b, 4)].



Фиг. 51а. Вытянутая X_2-структура.



Фиг. 51б. Плоская X_2-структура.

В противоположность только что приведенным примерам кубических решеток, среди гексагональных не известна ни одна фаза, в которой тот или иной сорт пустых промежутков был бы замещен полностью. Наибольшая наблюденная концентрация металлоида не превышает 33 атомных %, что отвечает формуле T_2X.

Аналогичным образом получаются структуры внедрения, производящиеся из объемноцентрированной кубической решетки, а также из простейшей гексагональной с соотношением осей 1 : 1 [тип (8a, 4) и тип (8b, 6)].

---

* См. примеч. на стр. 30, а также фиг. 2.

Переходим к рассмотрению структур внедрения, которые обычно обозначаются как „X_2-структуры". Такие структуры встречаются двух типов; оба типа могут быть выведены из центрогранной кубической решетки в результате соответствующих деформаций при внедрении спаренных групп X_2 в октаедрические пустоты основной металлической решетки.

X_2-группы при этом располагаются своими осями либо все параллельно одному из ребер куба, вследствие чего происходит растяжение решетки в этом направлении, либо же оси X_2-групп устанавливаются в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, параллельных какой-либо одной из граней куба, в результате чего растяжение претерпевают обе соответствующие кристаллические оси. В обоих случаях основная металлическая кубическая решетка становится центрогранною тетрагональною с отношением осей $c:a \gtrless 1$. Примерами решеток первого рода (фиг. 51а) являются LaC_2, CaC_2, PrC_2, NdC_2, UC_2, у которых отношение осей колеблется в пределах 1,15—1,20. Примерами решеток второго рода (фиг. 51б) служат ThC_2, ZrH_2 с соотношением осей $c:a$ около 0,90. Здесь же должно отметить, что геометрически подобные структуры образуют также карбиды щелочноземельных металлов (CaC_2, SrC_2, BaC_2), * несмотря на то, что их кристаллы характеризуются совсем другими физическими свойствами по сравнению с карбидами переходных элементов: первые прозрачны и не обладают обычной электропроводимостью, вторые же, наоборот, являются металлоподобными.

Геометрическое вычисление тех значений отношения радиусов, при которых имеет место соприкасание внедрившихся металлоидов с металлическими атомами, производилось нами уже не раз. Если такое соприкасание есть условие возможности структуры, то отношение $R_T : R_X$ не должно превышать соответствующего верхнего предела.

Имеющийся опытный материал позволяет заключить, что, действительно, не встречено ни одной структуры, в которой предельное условие не было бы выполнено. Так условие взаимного контакта требует, чтобы при координационном числе металлоида 6 предельное отношение радиусов было $1 : 0{,}414 = 2{,}41$, и действительно, ни в одной из исследованных структур это отношение не превышает 2,2. Сравнение отношений радиусов у известных структур внедрения с определенным координационным числом позволяет также еще раз сделать вывод, что внедряющиеся металлоидные атомы выбирают всегда наиболее объемистые промежутки, в которых еще возможно соблюдение условия взаимного контакта.

Имеющийся материал по структурам внедрения указывает также на особенно большую роль, которую играют при образовании гомогенных фаз сочетания T_4X, T_2X, TX и TX_2. В особенности важными являются фазы с составом M_2X и MX, при чем у первых область гомогенности часто оказывается весьма широкою. На диаграмме точка T_2X большею частью при этом лежит внутри интервала го-

* M. V. Stackelberg. Z. physik. Chem. (B) 9, 437 (1930). В той же группе X_2-соединений с деформированною решеткою NaCl оказались перекиси SrO_2 и BaO_2 с радикальными ионами O_2^{2-}. J. D. Bernal, I. Kasarnowsky и др. Z. Krist. 92, 344 (1935).

ТАБЛИЦА XIV

Обзор нормальных структур внедрения по Хэггу

Коорд. число	Решетка металлических атомов; координаты их	К. число металлоидных атомов	Обозначение типа и возможные координаты металлоидных атомов	Условие возникновения
12	12 a Кубич. центрогр. 0 0 0, 0 $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$ 0 $^1/_2$, $^1/_2$ $^1/_2$ 0	6	12a, 6 $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$, $^1/_2$ 0 0 0 $^1/_2$ 0, 0 0 $^1/_2$	$R_T : R_X < 2{,}4$
		4	12a, 4 $\pm\,^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$, $\pm\,^1/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$ $\pm\,^3/_4$ $^1/_4$ $^3/_4$, $\pm\,^3/_4$ $^3/_4$ $^1/_4$	$R_T : R_X < 4{,}4$
	12b Плотнейш. гексагональная 0 0 0, $^1/_3$ $^2/_3$ $^1/_2$	6	12b, 6 $^2/_3$ $^1/_3$ $^1/_4$, $^2/_3$ $^1/_3$ $^3/_4$	$R_T : R_X < 2{,}4$
		4	12b, 4 0 0 $^3/_8$, $^1/_3$ $^2/_3$ $^7/_8$ 0 0 $^5/_8$, $^1/_3$ $^2/_3$ $^1/_8$	$R_T : R_X < 4{,}4$
8	8a Кубич. объемноцентр. 0 0 0, $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$	4	8a, 4 $\pm$ 0 $^1/_2$ $^1/_4$, $\pm\,^1/_2$ 0 $^1/_4$ $\pm\,^1/_2$ $^1/_4$ 0, $\pm$ 0 $^1/_4$ $^1/_2$ $\pm\,^1/_4$ 0 $^1/_2$, $\pm\,^1/_4$ $^1/_2$ 0	$R_T : R_X < 3{,}4$
	8b Прост. гексаг. c/a = 1 0 0 0	6	8b, 6 $\pm\,^1/_3$ $^2/_3$ $^1/_2$	$R_T : R_X < 1{,}9$

могенности этой фазы, обычно вблизи металлоидной границы интервала гомогенности. Наоборот, у фаз TX и TX_2 в большинстве случаев интервалы гомогенности узки, а фазы TX_2 встречаются лишь у систем с большою величиною отношения радиусов, и потому преимущественно в виде X_2-структур. У фаз T_4X решетка самих металлических атомов всегда, повидимому, кубическая центрогранная, но до сих пор еще не ясно, можно ли эти фазы рассматривать как раствор металлоида в центрогранной кубической модификации металла, поскольку у некоторых соответствующих металлов в чистом виде центрогранные структуры еще неизвестны. У фаз T_2X в большей части случаев металлическая решетка представляет собою гексагональную плотнейшую упаковку. Эти фазы, равно как фазы TX, были обнаружены во всех тех системах, где их можно было ожидать. У фаз TX металлическая решетка по большей части построена по типу гранецентрированной кубической. Как сказано выше, при внедрении в центрогранную кубическую металлическую решетку 50 атомных $^0/_0$ металлоида нужно вообще ожидать воз-

никновения структуры подобной NaCl, что, повидимому, и имеет место для фаз TiC и CrN. Обратясь же к фазам с наименьшими металлоидными атомами, напр., к фазам TiH и ZrH и допустив и для них структуру NaCl, мы приходим к значениям радиуса H-атома, представляющимся слишком большими,—а именно от 0,7 до 0,8 Å. Поэтому Хэгг предположил, что более вероятно размещение атомов водорода в обладающих меньшим объемом положениях с четверною симметрией, так что соответственные фазы аналогичны по структуре с цинковою обманкою. С таким предположением хорошо согласуются как обычные величины интервалов гомогенности у этих гидридов 50—67 атомных %, так и получающееся весьма вероятное значение радиуса водородного атома 0,4 Å. В этом случае совершенно аналогично гексагональные фазы Ti_2H и Zr_2H приходится рассматривать как неукомплектованные структуры типа вюрцита.

Таким образом из всего сказанного можно сделать заключение, что принципы, определяющие внедрение металлоидных атомов в металлическую решетку, являются уже в значительной степени разгаданными, тогда как законы построения соответственных типов решеток из металлических атомов до сих пор еще приходится считать неизвестными.

* * *

[Для интерметаллических и родственных им фаз мы познакомились с характерными структурами замещения (Substitutionsphasen— смешанные кристаллы Cu-Ag и т. п.) и хэгговскими структурами присоединения и внедрения (Einlagerungs- или Additionsphasen). Г. Хэгг в 1933 г. показал * возможность образования еще одного рода фаз, которые в противоположность только что упомянутым он назвал фазами вычитания (Substraktionsphasen).

Еще Берцелиусу было известно, что соединение FeS обычно содержит в себе значительно большее количество S, чем того требует написанная простая формула. Альсен (1925)** подробно исследовал вопрос и показал, что стехиометрическое соединение FeS (троилит) и магнитные колчеданы (пирротины) Fe_6S_7 представляют одну и ту же фазу со структурою типа NiAs и что между ними имеются все промежуточные соединения. Альсен и Гольдшмидт предположили, что в NiAs-структуре FeS атомы из Fe-решетки могут частично замещаться S-атомами. Сделать именно такое предположение заставляло наблюдающееся при переходе $FeS \rightarrow Fe_6S_7$ уменьшение размеров решетки, тогда как простое внедрение лишних атомов S привело бы к увеличению ее размеров. Хэгг в указанной работе прежде всего показал, что замена атома Fe на атом S вместе с уменьшением размеров решетки должна привести и к увеличению удельного веса, между тем давно известно значительное уменьшение удельного веса магнитных колчеданов в сравнении с FeS (троилитом). Хэгг доказал количественно, что наиболее совпадающие цифры удельного веса

* G. Hägg и J. Sucksdorf. Z. physik. Chem. B, **22**, 444 (1933).
** N. Alsen. Geol. För Stockholm Förh. **47**, 19 (1925).

получаются, если возрастание концентрации серы в области гомогенности объяснить тем обстоятельством, что в структуре FeS часть положений, предназначенных для Fe-атомов, остается вакантною. Однако, при этом имеет место не случайное недозамещение или срыв с места отдельных Fe-атомов, но весьма значительный массовый недостаток, который и оправдывает введение Хэггом нового понятия фаз вычитания. В частности, в фазе с 55 атомными % S—вакантны 20% из тех положений в NiAs-решетке, которые предназначены для Fe. Отсутствие добавочных линий в рентгенограммах фазы позволяет предположить чисто статистическое распределение этих лакун.

Совершенно аналогичные результаты были получены американскими исследователями с вюститом FeO* и далее Хэггом же в отношении FeSe.** В последнем случае различие между возможными альтернативными фазами подстановки и вычитания при значительном атомном радиусе Se более резкое, и все же оказалось, *что для соединения* FeSe *область гомогенности простирается до* 57,5% Se (атомных), т. е., что в решетке Fe атомов незанятых положений может быть до 27%.

Карбиды, нитриды, фосфиды и т. д. электроположительных металлов.*** Хэгговский тип соединений внедрения охватывает гидриды, бориды, карбиды и нитриды переходных металлов. Если же перейти к карбидам и нитридам, а также силицидам и фосфидам более электроположительных металлов (Be, Ca, Mg, La), то в решетках этих соединений по способу компактной упаковки оказываются расположенными уже не металлические компоненты, а металлоиды. Mutandis mutatis первые попадают в тетраедрические и октаедрические промежутки между последними. Простейшее объяснение подобного типа решетки будет представление о том, что каркасную решетку—остов структуры составляют относительно весьма большие отрицательные ионы металлоидов (N^{3-}, P^{3-}, C^{4-}, Si^{4-}), в промежутках между которыми располагаются металлы в виде катионов с соответственным значительным уменьшением размеров, т. е. мы имеем как бы „обращение" фаз внедрения. Вопрос о том, в какой тип пустот — тетраедрический и октаедрический — попадают катионы, очевидно, снова решается в зависимости от эффективного ионного радиуса внедряющихся металлов.

Ионный тип этих обращенных соединений внедрения 1) требует весьма точного соблюдения стехиометрических соотношений, и 2) при нем точно также сильно увеличивается взаимная связанность компонентов. Это приводит к тому, что если в силу 1) подлежит занятию неполное число пустот данного типа, то в силу 2) вся структура должна несколько сжаться в сооответственном направлении. Это смещение сравнительно просто вычисляется чисто электростатическим путем, приводя, например, в случае соединения Mg_3P_2 к структуре антикорунда.

---

* E. R. Jette и F. Foote. J. Chem. Phys. **1**, 29 (1933).
** G. Hägg и A. L. Kindström. Z. physik. Chem. B, **22**, 453 (1933).
*** M. V. Stackelberg. Z. physik. Chem. B. **27**, 53 (1924).

Наоборот, принципы гомеополярности в этих соединениях совершенно неприменимы. Число соседей у внедрившегося элемента так велико, что электронов просто не хватает для образования парных гомеополярных связей. Так, в частности, в Be_2C атом углерода обладает координационным числом 8, в резком противоречии с тем, что мы имеем в органических соединениях. Это необычайно большое координационное число углерода можно считать еще одним доказательством чисто ионной природы этих соединений, подобных давно расшифрованным также ионным соединениям кислорода O и прочих членов кислородной группы (халькогенов: S, Se, Te) с теми же электроположительными металлами (ср. стр. 52).

Обратившись к атомным расстояниям во всех этих соединениях, мы увидим, что они чрезвычайно преуменьшены в сравнении с теми цифрами, которые получаются простым суммированием ионных радиусов по Гольдшмидту. Уменьшение идет в порядке: BeO, Be_3N_2, Be_2C. Однако, применение метода одновалентных радиусов по Паулингу и Захариасену приводит и здесь к исключительно хорошему совпадению, как показывают следующие данные для BeO и Be_2C:

	BeO	Be_2C
Be—X найдено	1,65 Å	1,87 Å
Be—X вычислено . . .	1,64 Å	1,88 Å,

что должно представить новое подтверждение ионной природы этих соединений.

Границы применимости этого структурного принципа (обращенного типа внедрения) даются следующими соображениями. 1) Для того, чтобы проявился солеобразный характер соединения, необходима значительная электроположительность внедряющегося металла. Соответственно этому в ряду соединений Be_2C, Al_4C_3, SiC, алмаз, мы наблюдаем постепенный переход к гомеополярному типу связи, для которого, однако, лишь в соединении SiC набирается достаточное количество валентных электронов. 2) Другое существенное сужение области структур данного типа вытекает из основных, чисто геометрических свойств каркасной металлоидной решетки: а) всякая компактная упаковка имеет на один свой узел (X-атом) лишь два тетраедрических и один октаедрический промежуток (ср. рис. 2); б) высокая валентность X-атомов обусловливает то, что Me-атомов с низкою валентностью для полного насыщения каркаса нужно больше, чем имеется пустот.

Этим сразу исключаются из данного типа решетки все атомы щелочных элементов, которые вынуждены образовывать либо решетки другого типа (Li_3N), либо решетки другого состава (Li_2C_2 в место Li_4C).

Щелочноземельные металлы должны и могут заполнить все тетраедрические промежутки (Be_2C, Mg_2Si, Be_3N_2, Mg_3N_2).

Однако, как только щелочноземельные ионы становятся слишком велики для тетраедрических пустот, происходит разрыв компактного металлоидного каркаса, поскольку имеющихся октаедрических пустот

для размещения в них всех Me^{II}-атомов, как указано, не хватает. Лишь когда валентность ионов Me становится равною валентности атомов X, возникает возможность заполнения и октаэдрических пустот (ScN, TiC, ZrC). Если компактный анионный комплекс разрывается не из-за количества внедряющихся катионов, а в силу величины последних, происходит образование радикальных ионов, напр., CaC_2 с C_2-радикалами, либо $CaSi_2$ с пластинчатыми радикалами из связанных между собою слоев Si (ср. стр. 59).

Из сказанного ясно, почему область применения этого принципа обращенного внедрения ограничена, почему—в применении к карбидам — „метановые производные" возможны только у Be и Al. Щелочные металлы, как указано, при образовании ионных структур внедрения исключаются. Однако, благодаря способности атомов C к связыванию между собою все же возможны карбиды с радикальными ионами (Na_2C_2). Из щелочноземельных металлов имеет возможность разместиться в тетраедрических пустотах C-каркаса лишь один Be. Mg дает крайне неустойчивый карбид, Ca, Sr, Ba дают карбиды с радикальными ионами. Из земельных металлов III группы Al (и Sc) еще достаточно малы, чтобы заполнить тетраедрические промежутки (Al_4C_3, AlN), либо октаэдрические (ScN). Редкоземельные ионы дают уже решетку с радикалами C_2 (LaC_2). В IV группе наконец, получается возможность заполнения октаэдрических пустот C-каркаса атомами Ti и Zr, а атомы Si размещаются даже в тетраедрических пустотах того же C-каркаса (по типу C—C-алмаза). Лишь Th взрывает наиболее плотную C-упаковку с образованием радикального иона (ThC_2).

Как указывалось, однако, у карбидов IV-й группы солеподобность в значительной степени потеряна. SiC, TiC, ZrC уже более не гидролизуются и потому не могут считаться производными метана. SiC обладает гомеополярными свойствами, TiC и ZrC имеют металлический характер и представляют переход к хэгговским структурам внедрения с упаковкой металлоидных атомов среди металлических. (*Н. Б.*)].

14. Кристаллохимия молекулярных соединений

[Природа сил, связывающих молекулярные решетки. В теории ионных координационных решеток потенциальная энергия обычно задается следующими выражениями (в расчете на одну молекулу, см. стр. 42):

$$-\Phi = \frac{ae^2}{r} - \frac{b}{r^n} \qquad (1)$$

и

$$-\Phi = \frac{ae^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (2)$$

В формуле (1) первый член определяется кулоновскими силами, второй же член теми отталкивающими силами, которые мешают

слиться ионам противоположного знака и которые обусловливаются взаимным отталкиванием наружных электронных оболочек каждого иона. Считая, решетку находящеюся в состоянии равновесия ($r = r_0$), что отвечает минимуму вышенаписанного выражения потенциальной энергии, можно (см. стр. 43) это выражение упростить еще больше (2), оставив одну только постоянную Маделунга a. Эта классическая формула Борна-Ланде дает весьма удовлетворительные выражения для энергии решеток при условии, однако, изменения n от 5 до 12 в соответствии с числом электронных оболочек у соответствующего иона.

Недостаток данной формулы обнаруживается особенно ясно при переходе к молекулярным решеткам, ибо здесь в виду исчезновения кулоновского члена мы становимся перед необходимостью немедленного взрыва всей решетки.

Существование весьма большого числа молекулярных решеток указывает на наличие сил связи и между нейтральными молекулами. Эти междумолекулярные или вандерваальсовские силы прежняя теория объясняла взаимной индукцией тех диполей, квадруполей, октуполей и т. д., к которым в конечном результате сводится каждая реальная молекула.

Квантовая механика (Лондон) показала, что наиболее существенную роль во взаимном притяжении нейтральных молекул играет квантовый обмен (резонанс) энергии между молекулами, о котором подробно смотри стр. 161. Соответственный член в выражении потенциальной энергии обратно пропорционален 6-ой степени расстояния, так что действительно при среднем значении показателя отталкивающих сил $n = 9$, уже при сравнительно небольшом отдалении нейтральных молекул, между ними начинает превалировать вандерваальсовское притяжение.

Квантовая механика, однако, позволила Борну и для члена формулы, выражающего взаимное отталкивание, также написать рациональное выражение в показательной форме:

$$B(r) = b'e^{-\frac{r}{\rho}}$$

или

$$B(r) = be^{(r_1 + r_2 - r)/\rho}$$

в которой r_1 и r_2 — радиусы ионов, r — расстояние между их центрами, а константы b и ρ уже являются универсальными постоянными (так, в ряду всех щелочных галогенидов различие в b не превышает 4%). Окончательный вид полной новой формулы Борна для энергии решетки:

$$-\Phi(r) = \frac{ae^2}{r} + \frac{C}{r^6} - B(r) - \varepsilon,^*$$

где член $\varepsilon = {}^9/_4 h\nu$ есть так называемая нулевая энергия решетки. С помощью этой новой формулы Борну удалось получить исключительно точные результаты в отношении, например, перехода

* Борн и Майер. Z. Physik 75, 1 (1932); Handbuch d. Physik 24 (2), 623 (1933).

решеток типа NaCl к типу CsCl. Еще более важные результаты были получены для молекулярных решеток, в которых, очевидно, эта потенциальная энергия представляет собой энергию сил сцепления, кохэзии, т. е. не что иное как теплоту сублимации, что и было с исключительной точностью подтверждено Лондоном на соответствующих величинах для всех ожиженных инертных газов, метана и простейших органических соединений. *(Н. Б.)*].

Количество достаточно точно измеренных кристаллических решеток, построенных из молекул, в сравнении с числом исследованных ионных и атомных решеток еще весьма незначительно. * Но все же и в этой области молекулярных решеток уже получено много интересных и значительных результатов.

Удалось изучить целый ряд решеток сжиженных газов при низких температурах, главным образом водородистых соединений легких элементов. У этих соединений можно ожидать, что их молекулы уже при весьма низких температурах обладают в решетке вращательными движениями (ср. стр. 184), и в согласии с этим, действительно, для подобных соединений наиболее обычны решетки, построенные по принципу плотнейшей шаровой упаковки. На основании установленного Гриммом „закона смещения гидридов“ ** в таких случаях нужно ожидать далеко идущего совпадения эффективного радиуса атома благородного газа в решетке с радиусами соответствующих „псевдоатомов“. Что это действительно так, показывает сопоставление эффективных радиусов аргона и хлористого, сернистого и фосфористого водородов, этих трех (по Гримму) „псевдоаргонов“:

A	HCl	H_2S	PH_3
1,92	1,92	2,05	2,23

Здесь же должно отметить очень любопытное совпадение решеток твердой окиси углерода (CO) и твердого азота (N_2), доказанное Вегардом еще в 1930 г. *** Напрашивается также параллель с не раз подчеркивавшимся уже совпадением структуры некоторых элементов с порядковым номером z и структуры соединений общей формулы AX, где у элемента A порядковый номер $z-n$, а у X порядковый номер $z+n$ ($n=1, 2, 3$) (структуры графита CC и борнитрида BN).

---

* Интересные результаты по вопросу о характере связи в кристаллических решетках, а также о переходе ионных решеток в молекулярные дзны Рабиновичем и Тило, Z. physik. Chem. (B) **6**, 284 (1930), а также Клеммом, ib. **12**, 1 (1931).

** H. G. Grimm. Atombau und Chemie, в Schell-Geigers Handbuch der Physik, **24**, 518 (Берлин 1927). Эти исключительные свойства H-атомов являются следствием их единственности в периодической системе в смысле отсутствия внутренних электронов, которыми обусловливается взаимное отталкивание атомов. Поэтому присоединение H-атомов не требует дополнительного объема, и они размещаются внутри эффективной сферы того атома, с которым они соединяются гомеополярною (резонансною) связью. Так в гидроксиле атом H отстоит от центра O всего в 0,95 Å, при эффективном радиусе O—1,3—1,8 Å и может быть распознан лишь по соответствующему сильному полярному эффекту.

*** L. Vegard. Z. Physik **61**, 185 (1930).

Что касается вопроса об атомных расстояниях внутри молекул, то, повидимому, на основании уже разработанного материала по молекулярным решеткам, можно считать, что при одинаковых типах связи атомные расстояния и здесь в первом приближении остаются постоянными. Точные измерения этих расстояний произведены лишь для весьма небольшого числа структур, но для нужного сравнения между вычисляемыми и опытно находимыми значениями атомных расстояний при ковалентной (гомеополярной) связи удобно воспользоваться теми величинами, которые получаются из моментов инерции. Последние же для простейших молекул достаточно просто определяются из соответствующих полосатых спектров. Используя также атомные отстояния, измеренные на простейших координационных решетках, в которых связь между атомами можно принимать ковалентной (не металлической! ZnS, GaAs), Паулинг * в 1932 г. вывел следующую таблицу атомных радиусов, определяющих атомные расстояния внутри молекул.

ТАБЛИЦА XV

Атомные радиусы при ковалентной ** связи атомов в молекулах по Паулингу

Простая связь

H		B	C	N	O	F	Si	P	S	Cl
0,29 (0,375 в H_2)		0,89	0,77	0,70	0,66	0,64	1,17	1,10	1,04	0,99
Ge	As	Se	Br	Sn	Sb	Te	J	Pb	Bi	
1,22	1,21	1,17	1,14	1,40	1,41	1,37	1,33	1,46	1,51	

Двойная связь ***

B	C	N	O	S
0,80	0,69	0,63	0,59	0,94

Тройная связь

C	N	O
0,61	0,55	0,52

Приведенные в этой таблице радиусы даны для чисто ковалентных молекул, в которых, следовательно, связь фтора осуществляется одною общею парою электронов, кислорода двумя, азота тремя и т. д.; однако, этими значениями можно пользоваться и при других распределениях электронов. Радиусами, приведенными для As, Sb, Se, Te, Br и J, нельзя, однако, пользоваться в структу-

* L. Pauling. Proc. Nat. Acad. Sci. 18, 293 (1932), более подробно: Z. Kristallogr. 87, 205 (1934).

** [Сравнение этих ковалентных радиусов с „металлическими" радиусами табл. XIII приводит к весьма незначительной разнице, что и оправдывает слияние Гольдшмидтом обеих таблиц в одну таблицу IV атомных радиусов.]

*** [Значение радиусов при двойной и тройной связи Паулинг получает умножением на 0,90 и соответственно на 0,79.].

рах типа цинковой обманки—вюрцита и прочих тетраедрических типов (В-3, В-4, В-5, В-6, В-7 и т. п.) с четырьмя ковалентными связями у всех партнеров. *В этих случаях атомные радиусы несколько* уменьшаются („тетраедрические радиусы"). Расхождение атомных расстоянний, вычисленных по Паулингу, с теми, которые получаются из полосатых спектров, не превышает 0,02 Å. *

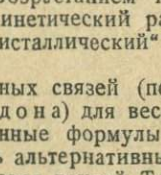
Дальнейшее применение этих радиусов привело к ряду интересных результатов: в особенности важные следствия *получены по* вопросу о числе общих электронных пар, которыми определяется химическая связь соседних атомов в сомнительных случаях. Так, в частности, измерение атомных расстояний как в графите, так и в бензоле приводит к заключению, что здесь связь С-С не простая, *но что в этом случае происходит резонанс* между простою связью и двойною, как то, впрочем, до некоторой степени, выражается и старою структурною формулою Кекуле. **

---

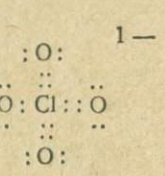
* [Эти ковалентные радиусы Паулинг обозначает как кристаллические атомные радиусы, чтобы отличить их от тех атомных радиусов, с которыми мы имеем дело в кинетической теории газов. В самом деле, атомный радиус, как радиус некоторой „сферы действия", есть понятие условное, зависящее от характера того „действия", из которого он выводится.

В кинетической теории „радиус" определяет наибольшее возможное сближение атомов в процессе ничем не препятствуемого удара. В кристаллической решетке последние стадии проникновения одного атома в соседний происходят на отлете взмаха атома-маятника; понятно, что, поэтому газокинетический радиус значительно меньше кристаллического. Так у инертных газов отношение $R_{крист} : R_{кин}$ от $^4/_3$ до $^5/_4$ (Xe — 2,18—1,70, Kr — 2,00—1,55, Ar — 1,92—1,44), у водорода же это отношение достигает 2. Вполне понятно, что с возрастанием температуры это отношение все более увеличивается, ибо „газокинетический радиус" уменьшается (в соответствии с большею силою ударов), „кристаллический" же возрастает с расширением кристаллической решетки. (*Н. Б.*)]

** [Льюисовская теория ковалентных связей (подкрепленная квантовомеханическими выводами Гейтлера и Лондона) для весьма большого числа соединений позволила дать определенные электронные формулы. В некоторых случаях, однако, для молекул и радикалов получились альтернативные формулы, при чем сразу не видно преимущества одной формулы перед другой. Так, для перхлоратного иона ClO_4 Льюис дает вполне симметричную формулу



тогда как Лондон полагает



В этой последней формуле, таким образом, три кислорода с двойною связью и только у одного кислорода связь одиночная. Однако, возможны еще ионные формулы с Cl^{7+} и O^{2-}. Сюда же относится вопрос о природе связей внутри комплекса SiO_4 (см. стр. 71). Квантовая механика позволяет решить этот вопрос в некоторых случаях, но, как всегда, она не исключает никакой возможной формулы цели-

Во всяком случае можно считать несомненным, что атомные расстояния внутри молекул (интрамолекулярные), вычисленные по Паулингу, достаточно хорошо сходятся с теми цифрами, которые получены из уже установленных кристаллических структур (табл. XVI), и они несомненно будут чрезвычайно полезны при установлении новых структур. Все же и посейчас большим затруднением при выведении подобных структур является обстоятельство, что до сих пор не установлено никакого общего правила, подчиняющего себе расстояния между атомами соседних молекул (интрамолекулярные). Повидимому, однако, можно говорить, что существуют некоторые минимальные расстояния между близлежащими атомами одного и того же рода, но принадлежащими различным соседним органическим молекулам (ср. табл. XVI), а именно таковые лежат в пределах 3—4,5 Å. При сравнении этой величины с интрамолекулярным расстоянием двух атомов C — 1,40—1,55 Å становится понятным весьма значительное различие удельных весов чисто атомной (координативной) решетки алмаза (3,52) и чисто молекулярной твердого метана (0,415). Соединения со смешанными типами связи, очевидно, занимают промежуточное положение. Соответственно удельный вес графита (с атомною связью в двух направлениях и молекулярною в одном) 2,2, а у соединений с бесконечными нитевидными молекулами (атомная связь в одном направлении и молекулярная в двух — целлюлоза — см. ниже) уд. вес 1,5.

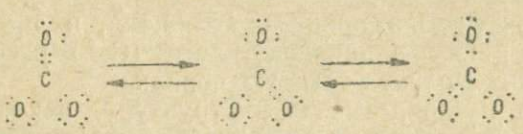
Весьма резко различаются интрамолекулярный (ковалентный) и интермолекулярный радиусы также у атомного (неионизованного) водорода (0,29—0,40 против 1,29). Это значит, что в модели CH_4, CH_3, CH_2 мы вместо шаров H вокруг C должны представлять себе лишь полусферы H, как то в отношении и O и H хорошо иллюстрируется, например, структурою пропионатного аниона (фиг. 52).

В радикальных ионах мы обычно имеем ковалентную связь внутри группы при ионном характере всего комплекса. Соответ-

---

ком, а оценивает лишь ее вероятность. В некоторых случаях эта вероятность очень перевешивает в одну сторону. Так у SiO_4 в β-тридимите нужно ожидать ионной конфигурации, тогда как в кварце и α-формах преобладает связь ковалентная.

В других случаях две или более форм являются равновероятными, и тогда обнаруживается поразительный эффект резонанса между связями различного типа. Непрерывный перескок молекулы от одной формулы к другой обусловливает появление дополнительной, иногда весьма значительной, порции энергии—резонансной некулоновской энергии. Так, в ионе NO_3^- (и CO_3^{2-}) имеется непрерывный перескок двойной связи от одного атома O к другому:



так что каждый атом O оказывается связан с C двойною связью в течение $^1/_3$ всего времени. Возникающая отсюда резонансная добавочная связь настолько велика, что все три связи становятся почти столь же прочны, как двойные, в результате чего для расстояния N — O приходится атомное расстояние брать как для двойной связи 1,22 Å, в полном согласии с опытом (N — O = 1,25 Å ± 0,04). (*Н. Б.*).]

ТАБЛИЦА XVI

а) Интрамолекулярные расстояния

(атомы связаны непосредственно за счет главной валентности)

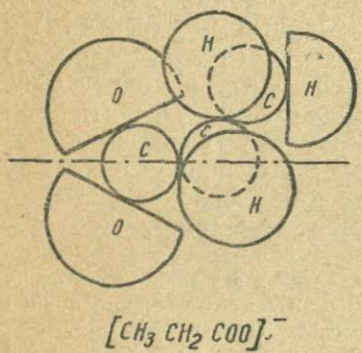
C — C (алифатич.)	1,54	Å
C — C (ароматич.)	1,42	„
C — N	1,36	„
C = O	1,29	„
C = S	1,56	„
C — Cl	1,76	„
C — Br	1,96	„
C — J	2,13	„
Cl — Cl	2,96	„
Br — Br	3,33	„
J — J	3,50	„

б) Интермолекулярные

(минимальные расстояния между одинаковыми атомами в соседних молекулах (приближенно)

Cl — Cl	3,6	Å
Br — Br	3,8	„
J — J	4,3	„

ственно этому в пространственной модели часть компонентов приходится изображать с атомными (ковалентными) радиусами, наружным же компонентам приписывается ионный радиус. Так, в комплексном анионе пирита S^{2-}, два иона S между собою связаны ковалентно, т. е. шары S заходят один внутрь другого. То же самое мы имеем в большинстве радикалов RO_4, как то изображено на фиг. 42 (стр. 118).



Фиг. 52. Анион пропионовой кислоты.

Атомные диаметры (а следовательно и атомные расстояния) галогенов сами лежат близко к указанным пределам 3—4,5 Å. Это приводит к тому, что в соединениях, богатых галогенами, в которых эти галогены являются доминирующими в отношении занятого пространства, мы имеем значительное упрощение структур. Так в качестве первого приближения оказалось, что как некоторые слоистые решетки — CdJ_2, — так и многие другие, которые, без сомнения, являются молекулярными (SiJ_4, $TiBr_4$, TiJ_4 и т. д.), возможно представлять себе в виде наиболее плотной упаковки атомов иода или брома. Соответственно этому во всех таких решетках расстояния J—J лежат в узких пределах 4,2—4,4 Å, и даже в типической молекулярной решетке дииодацетилена (C_2J_2) расстояние атомов иода из соседних молекул того же порядка. *

Вообще же говоря, выводить структуру, исходя из наиболее плотной упаковки атомов галогена, можно только в том случае, если расстояние J—J и внутри молекулы приблизительно то же, что

* В этом случае, а равно для C_2J_4 эта величина 4,2 — 4,4 Å становится периодом идентичности.

и „естественное" расстояние J—J между атомами соседних молекул. Если же цементирующим галогены является элемент с незначительным объемом, то в результате сильной поляризуемости первых могут произойти значительные сдвиги решетки. В частности, например, не приходится ожидать, чтобы распределение атомов иода в решетке CJ_4 приближалось к типу плотнейшей упаковки. *

Точное установление кристаллической структуры для симметрических молекул формулы AB_3 является весьма важным для решения вопроса о том, когда подобная молекула обладает плоским строением и когда пирамидальным. О строении молекул As_4O_6 и Sb_4O_6 в решетках арсенолита и сенармонтита сказано было уже раньше (стр. 17).

Большой интерес представляют молекулярные решетки тетрагалогенидов AX_4, для которых из структурных определений всегда ожидалась достаточно правильная тетраедрическая картина расположения. В случае газообразного четыреххлористого углерода CCl_4 как рентгеновская интерференционная картина по Дебаю, так и электроноскопическая устанавливают с несомненностью ** что свободная молекула CCl_4 обладает теоретически ожидаемой тетраедрическою формою. Для кубических кристаллов CBr_4 и CJ_4 Марком *** было доказано наличие простых кубических трансляционных решеток, отвечающих тетраедрическим молекулам CBr_4 и CJ_4. Правильность решетки, принятой Марком для CJ_4, была поставлена под сомнение в результате работы автора совместно с Г. Кристадом. **** Точно так же исследование кубических кристаллов SiJ_4, $TiBr_4$, TiJ_4, GeJ_4, SnJ_4 показало с большою вероятностью, что и эти решетки все того же типа и состоят из молекул AX_4, которые с большим приближением представляют собою правильные тетраедры. Атомы иода в этих соединениях почти точно располагаются в простой кубической гранецентрированной решетке, и расстояние между атомами J—J приблизительно одинаково как внутри молекул, так и между атомами из соседних молекул; ***** однако, из четырех атомов иода в одной и той же молекуле между собою кристаллографически

---

* См. стр. 164.

** P. Debye, L. Bewilogua, F. Erhardt. Physik. Z. 30, 84 (1929); P. Debye. Ibidem, 31, 142, 419 (1930); H. Mark и R. Wierl, Naturwiss. 18, 205 (1930); R. Wierl, Physik. Z. 31, 366 (1930).

*** H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1820 (1924); Z. angew. Chem. 44, 125 (1931).

**** O. Hassel и H. Kringstad. Teknisk. Ukeblad, Oslo, 18, 230 (1931); Chem. Zbl. 1, 2117 (1931). Марк из своих диаграмм выводит для [100], [110] и [111] $a = 5{,}81$ Å при одной CJ_4 в элементарном кубике. Таким образом его кристалл оказывается не идентичным кристаллу Гасселя и Кристада, у которых из диаграмм со вращением получилось для тех же направлений

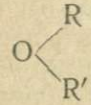
$$a = 9{,}14\ \text{Å}\left(\sim 5{,}81\sqrt[3]{4}\right)$$

с четырьмя молекулами CJ_4 в элементарном кубике. Подробный оптический анализ октаедрических кристаллов CJ_4 показал, однако, что они, повидимому, лишь псевдокубичны.

***** Размеры решеток соединений SiJ_4 и TiJ_4 практически идентичны; повидимому, идентична и решетка GeJ_4. O. Hassel и H. Kringstad. Z. ph. Ch. (B) 13, 1 (1931) и 15, 274 (1932).

тождественны только три, и таким образом симметрия молекулы ограничивается одною тройною осью.

Структуре метана отведено место дальше в связи с вопросом о вращении молекул в твердом состоянии. Помимо приведенных галогенных производных метана в настоящее время получены рентгенограммы и других его производных с четырьмя одинаковыми заместителями (соединения Ca_4). В 1923 г. сенсацию произвели полученные Марком и Вейсенбергом рентгенограммы пентаэритрита ($C(CH_2OH)_4$), расшифровка которых приводила к четверной оси симметрии и, следовательно, к пирамидальной, либо плоской молекуле. * Однако, такой результат основывается на некоторых специальных допущениях относительно кристаллического класса той модификации пентаэритрита (тетрагональной), которая устойчива при комнатной температуре, и, повидимому, сейчас эти допущения уже нельзя считать правильными. Кроме того именно пентаэритрит чрезвычайно трудно получить в настолько чистом виде, чтобы можно было обеспечить точное установление кристаллографического класса, ** а хорошо известно, что методы, которыми доказывается принадлежность кристалла к определенному классу (фигуры травления, испытания на пиро- и пиезоэлектричество) особо чувствительны к самым незначительным загрязнениям. Так как оказалось, что растворы в бензоле и простого и сложного эфиров пентаэритрита обладают электрическим моментом, то Эберт и Гартель, *** а также и Вейсенберг **** пытались заключить отсюда, что их молекулы в растворе хотя бы частично не обладают строением правильного тетраедра; однако, весьма вероятное наличие в этом случае „уголковых групп“



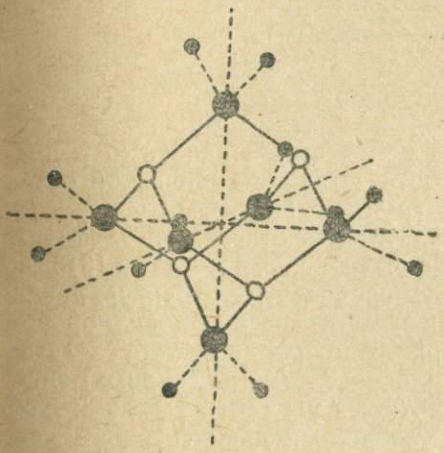
(см. стр. 118, 122)

ставит под сомнение и это доказательство. ***** Рентгенограммы тетрахлоргидрина пентаэритрита ($C(CH_2Cl)_4$), равно как соответствующих бромо- и иодопроизводных ****** также приводили к результатам, которые истолкованы были в пользу вейсенберговской теории об ограниченной применимости классических представлений Вантгофа и Лебеля о строении соединений типа Ca_4. В частности, Вагнер и Денгель определили из рентгенограммы собственную симметрию соответствующих молекул как C_{2h} (двойная ось симметрии с перпендикулярной к ней зеркальною плоскостью). Если эти результаты будут подтверждены в новых, точно поставленных условиях, то можно ожидать, что они приведут к более определенным результатам в этом вопросе.

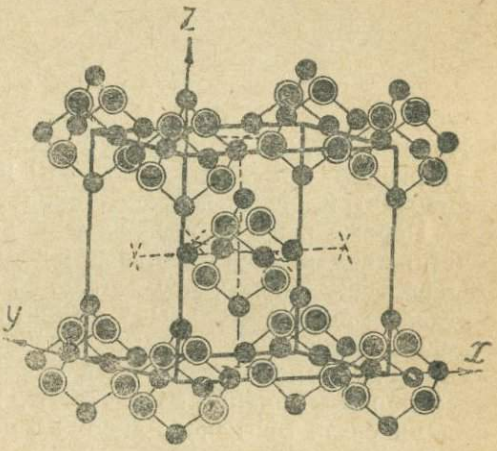
---

* H. Mark и K. Weissenberg. Z. Physik **17**, 301 (1923).
** L. Ebert. Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 114 (1931).
*** L. Ebert и H. v. Hartel. Naturwiss. **15**, 669 (1927).
**** K. Weissenberg. Naturwiss. **15**, 662 (1929).
***** K. Höjendahl. Studies on Dipole-Moments, Diss. (Kopenhagen) (1928).
****** G. Wagner и G. Dengel. Z. physik. Chem. (B), **16**, 362 (1932).

Пока же из всего вышеизложенного можно сделать заключение, что до сих пор у соединений типа $C\alpha_4$ серьезных противоречий между результатами ренгенографии и классическими стереохимическими представлениями не встречено. Обратившись к прочим соединениям алифатического ряда, мы найдем, при значительной точности относящихся сюда результатов рентгенографии, повсюду весьма близкое подтверждение представлений, развитых Вантгофом, Лебелем, Гантчем и Вернером. В частности, например, в весьма точно измеренных структурах мочевины ($CO(NH_2)_2$) и тиомочевины ($CS(NH_2)_2$) совпадение измеренных углов между направлениями C—O (C—S) и C—NH_2 с теми, которые вычисляются на основании представления о тетраедрическом окружении атома углерода, * получается исключительно точное.



Фиг. 53. *Молекула уротропина.*



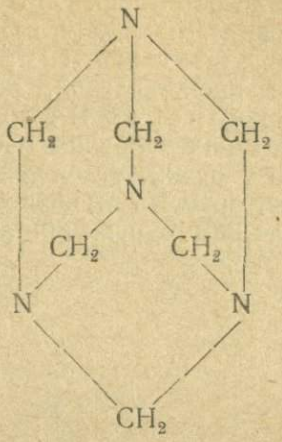
Фиг. 54. Решетка уротропина.

Особенно эффектным и успевшим стать классическим примером полной расшифровки органического соединения является определение структуры уротропина (гексаметилентетрамина $C_6H_{12}N_4$). ** До применения рентгенографии конституционная формула этого соединения установлена не была. Рентгенограмма кубических кристаллов уротропина приводит к простой пространственной схеме молекулы, в которой 6 атомов углерода C и четыре атома азота N расположены совершенно так же, как 6 атомов кислорода O и 4 атома мышьяка As в структуре арсенолита As_4O_6 (фиг. 53). Конечно, положение водородных атомов рентгеноскопически определено быть не может, но путем завершения тетраедров валентности углерода, со значительною точностью устанавливаются направления соответствующих связей C—H. В плоскостном, достаточно

* R. W. G. Wyckoff. Z. Kristallogr. **75**, 529 (1930). R. W. G. Wyckoff и R. B. Correy. Ib. **81**, 386 (1932).

** R. G. Dickinson и A. Raymond. J. Am. Ch. S. **45**, 22 (1923).

условном, изображении молекула уротропина на основании пространственной модели будет:



Полная картина строения уротропина получается параллельным повторением описанной молекулы в соответствии с кубической объемноцентрированной трансляционною группою (фиг. 54).

Первые рентгенографические результаты в отношении алифатических соединений с длинными цепями были получены еще в 1913 г. Оказалось, однако, что детальное разъяснение этих структур представляет исключительные трудности. Остроумная расшифровка порошковых диаграмм подобных соединений позволила давно уже сделать вывод о расположившихся в одной плоскости (компланарных) зигзагообразных цепях из С-атомов, в которых угол между двумя линиями связи от какого-либо атома углерода к двум соседним совпадает по величине с соответствующим углом у тетраедрического углерода (109° 28′). В дальнейшем результаты были уточнены еще более для целой серии углеводородов и жирных кислот, с которыми удалось получить снимки по методу монокристалла. В результате последних данных можно считать представление о вытянутых зигзагообразных цепочках установленным, при чем общее направление этих цепей в парафинах перпендикулярно к базисной плоскости кристалла, в жирных же кислотах оно оказывается наклоненным к этой плоскости. Интересное расширение результатов в отношении длинных углеродных цепей получилось в результате работы Гендрикса над хлористоводородными солями некоторых первичных аминов. Так, в частности, для хлористого n-амиламмония при обыкновенной температуре Гендриксом была установлена тетрагональная структура только с двумя молекулами $NH_3C_5H_{11}Cl$ в элементарной ячейке. * Соображения симметрии требуют, чтобы все С-атомы и N-атом каждого катиона были расположены на одной прямой параллельно оси с кристалла, но это приводит к значительно более низким значениям расстояния С—С, чем то обычно принимается в алифа-

* S. B. Hendricks. Z. Kristallogr. 74, 29 (1930).

тических соединениях, и кроме того противоречит тетраедричности расположения валентностей в углероде. Наиболее удовлетворительное современное разрешение этого неожиданного результата дает представление о вращающихся группах атомов внутри кристалла (ср. стр. 187). Действительно, принимая такую картину решетки как для этого соединения, так и для других цепей жирного ряда, возможно для непосредственного расстояния между двумя соседними атомами углерода сохранить значение 1,5 Å и в то же время иметь период идентичности тех же С-атомов в направлении оси цепочки около 1,25 Å.

Результаты рентгенографии алкилозамещенных галогенидов аммония * укладываются в схему тетраедрического атома азота в аммониевых соединениях совершенно аналогично тому, как рентгенография чистых соединений жирного ряда укладывается в схему тетраедрического атома углерода. Возникающие структуры в зависимости от формы и длины образовавшегося катиона могут быть разбиты на два класса, весьма близкие к структуре либо NaCl (напр. $N(CH_3)_4Cl$), либо CsCl ($NH_3C_2H_7Cl$).

Несмотря на то, что подробному выяснению кристаллической структуры бензола посвящено много работ, до сих пор еще бесспорного решения вопроса нет. Зато очень подробно, по методу монокристалла, удалось установить структуру триклинного гексаметилбензола ($C_6(CH_3)_6$) ** с тем результатом, что все атомы углерода этой молекулы расположены в одной плоскости, а целая молекула, правда только с большим приближением, обладает ожидавшейся гексагональною симметриею. Этот результат подтверждается также многочисленными произведенными за последнее время измерениями электрических моментов бензольных производных. Расстояния между углеродными атомами бензольного ядра, повидимому, почти одинаковы с соответственным расстоянием между атомами углерода в графите; расстояния же между углеродными атомами ядра и углеродами соответствующей метильной группы весьма близки к значениям, которые характерны для типических соединений жирного ряда. С весьма большою вероятностью можно ожидать, что окончательное выяснение структуры нафталина также приведет к плоской молекуле. ***

Веществом, рентгенокристаллография которого представляет для химика особенный интерес, является циклогексан (C_6H_{12}). Наличие в нем кольца из шести атомов С делает вполне возможною для него струк-

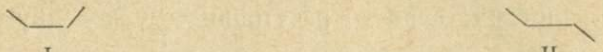
---

* См. обзорную работу Гендрикса, *Chem. Reviews* 7, 431 (1930).

** K. Lansdale. Proc. Roy. Soc. London A. 123, 494 (1929).

*** В 1933—1934 гг. сотрудниками В. Г. Брэгга (старшего) были закончены весьма подробные рентгенографические анализы целого ряда производных бензола, в первую очередь нафталина $C_{10}H_8$, антрацена $C_{14}H_{10}$ и затем дурола $C_6H_2(CH_3)_4$, дибензила, трифенилбензола (покойный Б. П. Орелкин). Эти работы вполне подтвердили как плоскую структуру бензольного кольца (с расстоянием C—C = 1,42 Å, против C—C = 1,54 Å в алифатических соединениях и алмазе), так и тождественность этих плоских колец во всех исследованных ароматических соединениях.

туру гидрированного бензола с ароматическим плоским углеродным скелетом. Однако, с самого начала для него, как для насыщенного соединения, были предложены также алифатические структуры, основывающиеся на тетраедричности (алмазного) С-атома. Нетрудно видеть, что таких структур (без натяжения между С-атомами) возможно две: 1) ваннообразная, 2) ступене (кресло)-подобная:



I II

Вторая структура имеет значительно более высокую степень симметрии молекулы, в частности, обладает центром симметрии. Ваннообразная структура, однако, сразу исключается, поскольку C_6H_{12} определенно не обладает дипольным моментом. К тому же общему результату, привели поликристаллические снимки при низких температурах * и электроноскопия газообразных молекул, ** и таким образом вопрос сводится к различению между плоскою и ступенчатою структурою. Более определенные результаты были получены из изучения ряда спиртов, производных от циклогексана и в особенности дальнейших производных этих спиртов. *** В случае 1—4 дииодциклогексана, в частности, удалось найти с достаточной точностью распределение атомов иода внутри элементарной ячейки, при чем найденное расстояние между ними оказалось в согласии с тем, которое выводится из центросимметрической лестницеобразной формы. **** Совершенно аналогичные результаты были получены американскими исследователями из рентгенограмм двух симметрических галогенопроизводных циклогексана ($C_6H_6Cl_6$ и $C_6H_6Br_6$). *****

[Все эти косвенные соображения, таким образом, говорят в пользу причисления циклогексана к жирному ряду. Чрезвычайно интересно, что к тому же результату приводит теоретическое рассмотрение вопроса в духе идей Паулинга. А именно квантовомеханическое разрешение этой задачи в работе Пенни ****** показывает, что в замкнутых кольцах плоские скелеты могут образоваться лишь у бензола C_6H_6 и у полиметиленов $(CH_2)_n$ при $n = 3, 4, 5$. При большем числе метиленовых групп, в частности при $n = 6, 7$, кольца более не компланарны. В частности некомпланарным оказывается даже соединение, наиболее близкое к бензолу C_8H_8 (циклооктатетрен)].

Заканчивая на этом обзор результатов структурного анализа органических молекул, мы еще вкратце должны отметить недавнюю работу Гендрикса, который, исследуя кристаллические структуры р-дихлорбензола, р-дибромбензола и р-хлорбромбензола, обнаружил новый случай кристаллографической эквивалентности химически различных атомов, сказавшийся в том, что в решетке р-хлорбромбензола атомы как хлора, так и брома занимают кристаллогра-

---

* O. Hassel и H. Kringstad. Tidsskr. Kjemi. Bergvesen, 7 (1930).

** [Ср. Г. Марк и Р. Вирль. Дифракция электронов, стр. 98 (русское издание, 1933)].

*** T. N. White. Z. Kristallogr. 80, 5 (1931), также 80, 14 (1931).

**** E. Halmöy и O. Hassel. Z. physik. Chem. (B), 16, 234 (1932).

***** R. G. Dickinson и C. Bilicke. J. Amer. Chem. Soc. 50, 764 (1928).

****** [W. G. Penny. Proc. Roy. Soc. A, 146, 223 (1934) (*Н. Б.*)].

фически эквивалентные места. * Поскольку эти плоские молекулы с массивными концами весьма неудобны для закономерной упаковки их в кристаллическую решетку, естественно ожидать, что при быстрой кристаллизации молекулы не успевают сделать нужный поворот на 180°, чем и обусловливается эта кристаллографическая эквивалентность двух галогенов, аналогичная тому, что мы имели в металлических фазах и структурах шпинели и литиевого феррита (см. примечание на стр. 128).

* * *

Особо замечательные соотношения были открыты при рентгеноскопическом анализе так называемых „высокомолекулярных" органических веществ, к числу которых относятся многие из важнейших природных материалов: прежде всего целлюлоза, затем крахмал, каучук, фиброин и т. д. и наконец, белковые вещества. Особенность всех этих веществ заключается, во-первых, в их механических свойствах (гибкость, эластичность, большое сопротивление разрыву), далее в свойствах их растворов (высокая вязкость, склонность к образованию нитей и пленок) и наконец, в исключительной способности их к набуханию и многочисленным гетерогенным реакциям. Дать удовлетворительное объяснение особенностей этой группы веществ представляет одну из главных задач химического исследования наших дней.

Для всех этих материалов общим является то, что хотя непосредственное определение их кристалической формы невозможно, все же они обладают способностью давать кристаллические интерференционные картины; в частности, благодаря преимущественному расположению их „кристаллитов" в направлении оси роста („фазер-структура") период идентичности в этом направлении прочитывается особенно четко.

Давно уже в отношении этих веществ принималось, что они построены из молекул с весьма большим весом, поскольку иначе представлялось трудным дать простое объяснение их отличительных свойств: чрезвычайно малой упругости пара, незначительной растворимости и т. д. Расшифровка рентгенограмм подобных соединений, правда, не может быть доведена до конца из-за указанного обстоятельства, что им нельзя приписать определенной кристаллической системы, но все же можно с определенностью утверждать, что данные опыта говорят против допущения большой элементарной ячейки. Поскольку же в обычных органических соединениях элементарная ячейка содержит минимально одну молекулу, то в частности для целлюлозы в 1924—1926 гг. значительная часть исследователей считала необходимым принять существование более мелких „кирпичей" структуры, например, ангидридов простейших сахаров с 6 либо 12 атомами углерода. При этом, однако, возникают весьма большие затруднения в разъяснении природы тех „решеточных" сил, которые столь прочно соединяют в общую структуру эти кирпичи. **

* S. B. Hendricks. Z. Kristallogr. 84, 85 (1932).

** [Наиболее видным защитником этих представлений является К. Гесс (см. доклад его на VI Менделеевском съезде, а также Успехи Химии 1, 669 (1932). Обзорно-полемическая статья его: Die Naturwissenschaften 22, 469 (1934). (*Н. Б.*)].

Объяснение наблюденных относительно малых периодов идентичности может быть, однако, дано и с другой точки зрения, которая, по крайней мере в настоящее время, представляется значительно более вероятною. * А именно, хотя рентгенокристаллография до сих пор *и не имела дела со случаем, в котором элементарная* ячейка кристалла состояла бы лишь из частей „химической молекулы", нетрудно, однако, представить себе периоды идентичности внутри молекулы, а именно если возможно рассматривать молекулу в соответствующем направлении, простирающеюся через весь кристалл. ** В качестве критерия того, что два атома принадлежат одной и той же молекуле, выставляется требование, чтобы эти атомы были между собою связаны „настоящею химическою" главною валентностью либо непосредственно, либо с помощью промежуточных атомов, при чем последние также все должны быть соединены между собою главными валентными связями. Из условия, что в каком-либо одном направлении решетки молекула простирается принципиально до бесконечности, вытекает периодичность повторения радикала, двусторонне связанного главными валентностями с другими радикалами того же рода [очевидно, то же мы имеем в метасиликатных анионах $(SiO_3)_n$].

В результате чрезвычайно интересных и важных рентгенокристаллографических работ Штаудингера и его сотрудников *** уже сейчас синтетически построены высокомолекулярные соединения подобного рода, которые можно считать моделью (по Гольдшмидту) соответственных природных соединений, и притом моделью, мыслимо наиболее простого вида. Веществами, которые получены указанными исследователями и для которых расшифрованы рентгенограммы полностью, были любопытные продукты конденсации формальдегида—так называемые полиоксиметилены. Для них на основании химических свойств приходится принять цепи из чередующихся атомов кислорода и метиленовых групп:

$$\ldots — CH_2 — O — CH_2 — O — CH_2 — \ldots$$

В самое последнее время удалось получить и заснять монокристаллы самых соединений, **** при чем обнаружилось, что с увеличением числа звеньев в цепи период идентичности, отвечающий длине всей молекулы, становится выраженным все более неясно, и остается лишь короткий период идентичности в направлении оси в $17{,}3 = (3 \times 5{,}77)$ Å и что этот период отвечает девяти группам $—O — CH_2$, т. е. части молекулы. Таким образом расстояние между двумя последовательными атомами углерода в направлении цепей равно 1,92 Å, что составляет столько, сколько получается, если

---

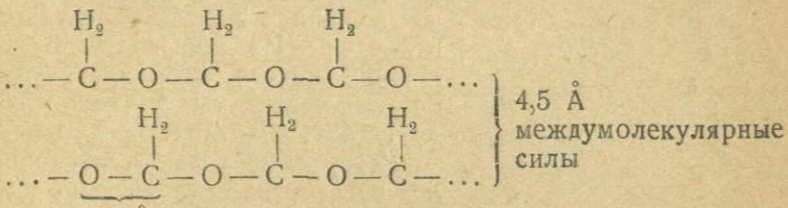
* К. Мейер и Г. Марк. Строение высокополимерных органических естественных соединений. 2-е изд. Госхимтехиздат. 1934.

** Эта точка зрения предложена Герцогом и Вейсенбергом в результате попытки расшифрования рентгенограмм, полученных для природного рами.

*** H. Staudinger, H. Johner, R. Singer, G. Mie, J. Hengstenberg. Z. physik. Chemie **126**, 425 (1927).

**** Erwin Sauter. Z. phys. Chem. (B) 8, 417 (1929).

принять расстояния C—O в 1,2 Å (стр. 162) и далее учесть тетраедричность расположения валентностей углерода, а также угол в 110° между валентностями кислорода. Симметрия цепочки оказывается тройною винтовою. Силы, связывающие атомы внутри цепей, очевидно, представляют собою силы главных валентностей, связь же цепей между собою в боковых направлениях достигается за счет вторичных (вандерваальсовских) сил.

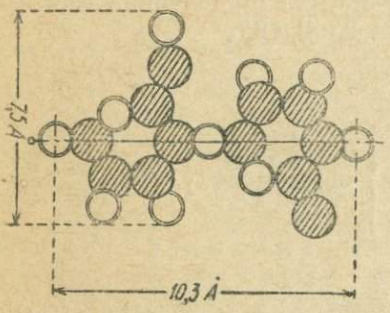


Штаудингер считает решетку полиоксиметиленов структурною моделью целлулозы и принимает у последней цепи связанных главными валентностями атомов, которые, однако, простираются в одном направлении до бесконечности. Что касается природы радикалов, периодическое повторение которых в направлении волокна целлулозы (ось b) образует цепь, то мнения расходятся: однако, опыты, показывающие, что из целлулозы гидролизом можно получить до 60% выхода целлобиозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$), делают весьма вероятным предположение, что целлобиозные остатки являются теми кирпичами, из которых построены цепи. Мейер и Марк, * исходя из этого представления и подставляя вышеприводившиеся значения расстояний C—O = 1,2 Å, C—C = 1,5 Å, а также пользуясь общепринятым в настоящее время представлением о молекуле целлобиозы, как составленной из двух глюкозных остатков, являющихся производными окиси амилена (шестерные кольца из пяти атомов углерода и одного кислорода),—подсчитали длину соответствующей пространственной модели целлобиозы. У них получилось 10,3 Å, что совпадает с периодом идентичности целлулозы в направлении волокон. Представление о бесконечно длинных нитях целлулозы требует, чтобы соединение между собою отдельных целлобиозных остатков происходило по совершенно такому же способу (эфироподобные кислородные мосты), по которому соединяются в целлобиозный остаток два глюкозных, так что в конечном счете всю цепь можно представить себе построенною просто из глюкозных остатков. Величина периода в 10,3 Å показывает, однако, что последовательно связанные глюкозные остатки расположены не параллельно, но повернуты друг около друга на некоторый угол. Мейер и Марк принимают, что угол поворота составляет 180° вокруг оси, и таким образом ось цепи является двойною винтовою.

---

* K. H. Meyer и H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593, (1928); Z. phys. Chem. B. **2**, 115 (1929); см. также O.-L. Sponsler и Dore. Colloid Symp. Mon. **4** 174 (1926). [Обзорная статья: K. H. Meyer. Kolloid Zeitschr. **53**, 8 (1930).

Если это так, то мы имели бы полную аналогию строения целлюлозы со строением полиоксиметиленов. В обеих структурах сцепление радикалов между собою происходит в направлении главной оси кристалла за счет главных валентностей. В то время, как у целлюлозы геометрический принцип построения определяется винтовою осью второго порядка, у полиоксиметиленов винтовая ось третьего порядка.



Фиг. 55. Цепь главных валентностей в целлулозе.

На фиг. 55 приведена в проекции часть цепи главных валентностей у целлулозы. На диаграмме достаточно хорошо видно, что оба глюкозных остатка повернуты друг относительно друга на 180° вокруг оси волокна.

Установление факта, что в кристаллах некоторых органических соединений имеются бесконечные цепи атомов, связанных между собою главными валентностями, принадлежит к числу важнейших открытий кристаллохимии и должно сыграть большую роль в развитии соответственных крупных участков органической химии. Рамки настоящего обзора не позволяют останавливаться на дальнейших подробностях, и можно только указать на значение этих представлений для столь важной технической проблемы каучука, где, весьма вероятно, мы имеем цепи, построенные из изопреновых остатков и заключающие в себе двойные связи С—С, от которых поэтому можно ожидать, что их свойства будут существенно отличны от целлулозных цепей, составленных из глюкозных остатков.

Целый ряд других, весьма интересных кристаллохимических вопросов из области органической химии был за последние годы предметом тщательного методического исследования. Часто уже путем простого определения соответствующих пространственных групп и применения основ математической теории структур удавалось получить интересные результаты в отношении симметрии многих важных органических молекул в кристаллическом состоянии. Экспериментальное же исследование привело к получению более глубоко идущих сведений о строении молекулы и о взаимном расположении отдельных молекул. Хотя отправная точка в этих исследованиях (по большей части) выбрана была удачно, все же встретившиеся трудности часто столь велики, что пока нельзя говорить об определенных результатах в этой области. В этом направлении прежде всего должны быть отмечены обширные экспериментальные исследования Гертеля и его сотрудников, давших богатый и весьма ценный опытный материал, который указывает на многочисленные и интересные совпадения периодов в решетках родственных соединений и который в недалеком времени должен привести к широким обобщениям в этой области.

* * *

[В предыдущих главах были последовательно рассмотрены различные типы связей в кристаллической решетке. Вещества, в решетке которых наблюдается только один какой-либо род связи, можно назвать гомодесмическими. Ограничиваясь соединениями лишь из двух компонентов, т. е. имеющими формулу A_mB_n, удобно различить следующие пять классов гомодесмических веществ:

ТАБЛИЦА XVI-а

Класс соединений	Тип связи в кристаллической решетке	Тип связи в газообразн. состоянии и внутри молекулы	Примеры
1. Соли	3i	Ионная связь	NaCl, CsJ, CaO AgCl
2. Атомные молекулы . . .	3z	Атомная „	CO_2, $SiCl_4$, O_2, Cl_2, $(CN)_2$, HF, H_2O, H_3N, H_4C
3. Алмазоподобные вещества .	3a	„ „ или свободные атомы	C (алмаз), SiC, AlN, SiO_2
4. Металлы (элементы, соединения, смешанные кристаллы, эвтектики и т. д.) . . .	3m	Свободные атомы	Cu, Cu_9Al_4
5. Благородные (инертные) газы	3z	„ „	He, Ar

В этой таблице 3i обозначает ионную связь, 3a—атомную (алмазную, либо ковалентную) связь, 3z—вандерваальсовскую (междумолекулярную—zwischenmolekular) и 3m—металлическую.

Один и тот же элемент в своих соединениях может дать все четыре вида гомодесмической связи. Так, мы имеем

Mn — металл,
MnO — ионное соединение,
MnTe — алмазоподобное,
Mn_2O_7 — атомные молекулы.

Нетрудно видеть, однако, что уже в классе 2-м перед нам два сорта связей: атомная связь внутри самих молекул и междумолекулярная (вандерваальсовская) между отдельными молекулами, составляющими решетку. Вообще же 4 основных типа гомодесмической связи: 3i, 3z, 3m, 3a являются лишь узлами в более обширной схеме гетеродесмических решеток, т. е. таких решеток, в которых характер связи в направлении 0, 1, 2 и 3 координат отличен от связи в направлении остальных 3, 2, 1 и 0 * координат. Выше мы уже встречались с подобными решетками: так в слоистых решетках мы имели ионную связь внутри двухмерных слоев и вандерваальсовскую связь между этими слоями.

* 0 здесь должен относиться к роду связей внутри молекулы (или микрокомпонента, ср. стр. 176).

Очень удобно эту схему изобразить на тетраедре с четырьмя вершинами: 3i, 3z, 3m, 3a и двумя промежуточными точками на каждом ребре. Проекция этого тетраедра на грань дает следующую плоскую схему, у узлов которой выписаны наиболее характерные соответствующие соединения. Так, в то время как слюда характеризуется типом 2a,1i, энстатит (асбест) принадлежит к типу 1a,2i. Точно так же в селене и теллуре (серые металлические модификации) мы имеем представителей соединений 2m,1a и соответственно 1m,2a.

Некоторые из типов соединений этой схемы до сих пор еще неизвестны, хотя возможность их получения представляется вполне вероятной (напр., 2m,1z).

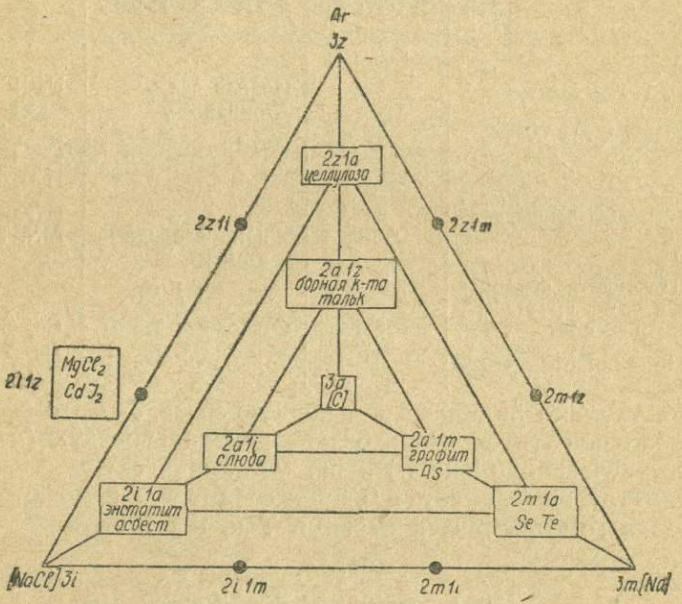


Рис. 56. Схема гетеродесмических соединений.

Многие связи, как выше неоднократно указывалось (SiO_4), имеют характер промежуточный, при чем часто тип связи определяется аллотропическою формою, как то показывает следующая таблица XVI-б.

Вопрос о причине возникновения того или иного типа связи в решетке соединения обычно разрешается из рассмотрения потенциальной энергии решетки. Так, потенциальная энергия (Na^+Cl^-) на много меньше потенциальной энергии решетки соответственного атомного соединения (NaCl). Точно так же энергия молекулярной решетки (Cl_2) на много меньше энергии ионной решетки (Cl^+Cl^-). Если, однако, рассмотреть изменение разностей соответствующих энергий в ряду галогенов: F_2, Cl_2, Br_2, J_2, „85_2“, то оказывается, что, например, для элемента „85“ эта разница уже должна быть отрицательна и следовательно для (85—85) наиболее устойчивою является

ТАБЛИЦА XVI-5

Вещество	Модификация или аллотропическая форма	Характеристика	Тип связей
Углерод	Алмаз	Кубический, прозрачн., изолятор	3a
	Графит	Гексагональный, черный, проводник	2a, 1m
Олово	Серое	Кубическое, алмазоподобное	3a
	Белое	Тетрагональное	3m
Мышьяк	Желтый	Кубический, раств. в CS_2	3z, 0a
	Серый	Тригональный, металлоподобный	2a, 1m
Сурьма	Желтая	Растворимая в CS_2	3z, 0a
Селен	Красный α и β	Растворимый в CS_2 и орган. раствор. Смеш. с S	3z, 0a
	Серый A и B	Нерастворимый в CS_2	2m, 1a
AgJ	$<135°$	Решетка ZnS } дурной	3a
	135—146°	„ вюрцита } проводн.	
	$>146°$	Сложная кубическая решетка, хороший проводник	3i
$AlCl_3$	Кристаллическ.	Слоистая решетка, значительно лучшая проводимость, чем в жидком состоянии	2l, 1z
	Расплавленный	Дурной проводник	a
	Раствор	Хороший проводник	i

решетка (85^+85^-). В связи с этим характерно, что расплавленный иод является весьма хорошим электролитическим проводником. * (*Н. Б.*)].

15. Геометрический метод определения молекулярного веса веществ в твердом состоянии (А. Рейс и К. Вейсенберг)

А. Рейс ** и в особенности К. Вейсенберг *** сделали попытку определять взаимную принадлежность отдельных конкретных атомов и групп атомов в твердом состоянии, исходя из чисто геометрических критериев, независимо от полного подробного структурного анализа. Таким образом, в последующих строках предполагается, что значения параметров отдельных атомов еще не определены, а известен лишь общий характер атомных координат, обусловленный требованиями симметрии структуры. Особенное значение имеет при этом понятие об „острове". Этим термином Вейсен-

* H. G. Grimm. Z. angew. Chem. **47**, 53 и 594 (1934).
** A. Reis. Z. Physik **1**, 204 (1920).
*** K. Weissenberg. Z. Kristall. **62**, 13, 52, 612 (1925); **63**, 221 (1926); Z. Physik, **34**, 406, 420, 433 (1925); Z. physik. Ch. A **139** (Haber-Festband), 529 (1928).

берг называет совокупность (одинаковых или различных) атомов в кристаллической решетке, которые можно между собою соединить линиями без того, чтобы равнозначные по симметрии линии, исходящие из какого-либо атома данной совокупности, приводили бы к атомам другой совокупности. Таким образом, вейсенберговский остров есть такая группа частиц внутри кристалла, которая не имеет никакой общей частицы с другою структурно тождественною группою. Примерами островов будут, прежде всего, молекулы и отдельные радикалы в кристаллических решетках. Так, например, в решетке кальцита $CaCO_3$ группа CO_3 будет „островною" в указанном смысле, тогда как группу $CaCO_3$ уже нельзя рассматривать как островную, поскольку существует по меньшей мере еще одна группа $CaCO_3$, которая обладает одною (но не всеми) частицею, общею с первой группой. Однако, также и три атома O в группе CO_3, либо два внешних атома N в линейчатой группе N_3 (см. рис. 42) составляют остров, поскольку линии, соединяющие между собою три атома O в первом случае и соответственно два атома N во втором случае, не эквивалентны линиям, соединяющим эти периферические атомы с центральным.

Если подобное построение производить в чисто координационной решетке, как NaCl, CsCl или ZnS, то можно сразу убедиться в том, что из каждого достигнутого атома отойдут новые эквивалентные линии, и что, следовательно, строящийся таким образом остров, т. е. совокупность всех связываемых при этом атомов, — бесконечен. Однако, возможны различные случаи. В решетке NiAs, например, остров, который получается через соединение атома Ni с атомом Ni, помещающимся непосредственно над первым в направлении перпендикулярном к плоскости Ni-атомов (и параллельно 6-ной оси), простирается в бесконечность только в одном измерении. Если же исходный атом Ni соединить с одним из соседних атомов Ni, находящихся в той же плоскости Ni-атомов, получится остров, бесконечный в двух измерениях. Остров, возникающий в результате соединения одного единственного атома Ni с одним единственным атомом As, охватывает все пространство. В соответствии с этим Вейсенберг различает микроострова, цепочечные острова, пластинчатые и решеточные острова в зависимости от того, имеется ли бесконечное распространение в 0, 1, 2 или 3 измерениях. Каждый род островов обладает собственною группою симметрии, могущей включать также трансляции, и сказанному соответствует, что симметрическая группа микроострова трансляций в себе не заключает, во всех же макроостровах трансляции имеются. Вейсенбергом составлена полная систематика всех возможных островов. В частности, если ограничиться микроостровами, ясно, что последних может быть 32 типа, столько, сколько возможно точечных групп (кристаллографических классов). *

---

* [Напомним основные определения:

Точечная группа есть совокупность элементов симметрии, определяющих симметрию всего кристалла, т. е. макроскопического объекта (точечная потому, что совокупность граней кристалла при рассмотрении симметрии весьма удобно заменить совокупностью исходящих из одной точки внутри кристалла перпендикуляров к ка-

Чтобы притти к достаточно естественному определению молекулы, Вейсенберг переходит от чисто геометрического рассмотрения кристаллической решетки к динамическому. Для этого соединительные линии проводятся соответственно тем силам притяжения, которые действуют между связываемыми атомами. Проведя сначала линии, отвечающие наиболее значительным связующим силам, а затем более слабые связи, мы приходим к особо существенным островам, которые Вейсенберг называет „динадами" и которые, понятно, также могут быть микродинадами, цепочечными динадами, пластинчатыми и решеточными.

Характеристика решетки как координационной, радикальной или молекулярной определяется природою наибольшей микродинады. Если микродинады представляют собою отдельные атомы, то перед нами координационная решетка (NaCl, ZnS, CaF_2). Если наибольшая микродинада охватывает конечное число атомов, которое, однако, не отвечает химическому составу всего кристалла, мы имеем дело с радикальною решеткою [$CaCO_3$, NH_4NO_3, $H_3P(W_3O_{10})_4$]. Если же наибольшая микродинада включает в себя все атомы одной или нескольких химических молекул, соответствующая решетка является молекулярной [CO_2, C_6H_{10}, $Be_4O(CH_3COO)_6$]. Для поведения кристалла представляются исключительно интересными, помимо наибольшей микродинады, также наименьшие динады с бесконечным протяжением. В частности, числом измерений подобной динады определяется игольчатый или пластинчатый габитус кристалла — волокнистость асбеста, слоистость слюды и талька. Если же от микродинады мы сразу переходим к пространственной решетчатой динаде, то это значит, что развитие отдельных кристаллов во всех направлениях одинаково без заметной спайности (Mg_2SiO_4 модификации SiO_2 и т. д.).*

В молекулярной решетке представляется вполне естественным отождествить понятие наибольшей микродинады с понятием кристаллической молекулы. В радикальной и координационной решетках наибольшая микродинада, очевидно, определяет собою кинетическую молекулу (т. е. не только обычную недиссоциированную молекулу, но также ион или радикал), в виде которой (CO_2, Cl^{1-}, SO_4^{2-} или CO_3^{2-}) микродинада отщепится при переходе кристалла в раствор или при испарении. Рассматривая наибольшую микродинаду, как аналог кинетической молекулы, Вейсенберг называет ее микрокомпонентом (Mikrobaustein).

ждой грани). Число точечных групп 32, т. е. равно числу кристаллографических классов.

Пространственная группа есть совокупность элементов симметрии, которая определяется микрораспределением атомов в кристаллической решетке. Число пространственных групп 230, т. е. одной и той же точечной группе отвечают многие пространственные.

Если взять кубическую решетку NaCl, то мы здесь сможем насчитать всего пять типов островов: 1) и 2) — микроострова из отдельных атомов Na либо Cl, 3), 4) и 5) — макроострова (решеточные) всех ионов Na, всех ионов Cl и, наконец, всех ионов вместе, т. е. самый кристалл NaCl (*Н. Б.*)].

* Стр. 175—177 изложены по Эвальду (Handbuch der Physik, XXIII).

Чтобы вывести понятие молекулы — микрокомпонента в простом теле, решетка которого состоит из атомов одного рода, приходится возвратиться к первоначальному геометрическому понятию об „острове".

Если представить себе отдельные атомы в решетке свободно передвигающимися в соответствии с их геометрическими степенями свободы, но с сохранением в то же время существующей группы симметрии и если позволить, таким образом, возможно большему числу атомов слиться в одной точке, то подобный редукционный процесс приводит нас к понятию вейсенберговского „фундаментального микроострова" (Mikrohauptinsel).

Фундаментальные микроострова, таким образом, это те наибольшие острова, которые допускают сведение их к одной точке — центру тяжести фундаментального микроострова. Как видим, фундаментальный микроостров и микродинада почти тождественны и определяют собой микрокомпонент в простом теле.

Если структура данного соединения разобрана полностью, то наибольшая микродинада или фундаментальный микроостров сразу дают микрокомпоненты, а стехиометрическая их комбинация — молекулярный вес. Но, как указано в начале этой главы, основное положение Вейсенберга и заключается в том, что определение кристаллического молекулярного веса возможно и без подробного рентгенометрического анализа, а из знания лишь основных рентгенометрических величин: элементарного параллелепипеда и пространственной группы данного соединения, далее минимального молекулярного веса плюс таблица, показывающая, сколько раз микрокомпонент может повториться в элементарной ячейке, т. е. повторяемость (Zähligkeit) соответственного положения. Уже доказательством того, что микрокомпоненты определяются центрами тяжести соответственных фундаментальных микроостровов, число положений их в систематике симметрических групп было существенно сокращено, но Вейсенберг, кроме того, показал, что центры тяжести микрокомпонентов занимают из возможных для фундаментальных микроостровов положений только таковые с наименьшею повторяемостью. Лишь в семи из 32 точечных групп возможно небольшое число и других положений с другими повторяемостями, которые выведены Вейсенбергом теоретически и которые для всех 230 пространственных групп им объединены в понятие ведущих повторяемостей, а соответствующие положения названы ведущими, совокупность же их „ведущими точечными решетками". Теорема Вейсенберга, таким образом, гласит:

Центры тяжести микрокомпонентов образуют ведущую точечную решетку.

Встречающиеся в различных пространственных группах повторяемости (на одну элементарную ячейку) ведущих точечных положений, „ведущие повторяемости" сведены Вейсенбергом в таблицу. *

* Z. Physik. Chem. (A) 139 (Haber-Festb.), 529 (1928).

Значение ведущих точечных решеток в деле определения величины компонентов кристаллов должно стать ясным уже на основании сказанного. Если бы вся решетка состояла, как то прежде всего предположил Бравэ, из исключительно одинаковых и параллельно расположенных молекул, так что период идентичности равнялся бы просто расстоянию между центрами тяжести соседних молекул, то наименьшая трансляционная ячейка всегда заключала бы в себе одну молекулу вещества, и мы имели бы

$$V \cdot s = \frac{M}{L}$$

(V — объем ячейки, s — удельный вес, M — молекулярный вес, L — число Авогадро-Лошмидта). Если обозначить „молекулярный вес" брутто-формулы из микрокомпонентов какого-либо кристаллического вещества через M_m, то по Вейсенбергу имеет место следующая обобщенная формула:

$$V \cdot s = \frac{M_m \cdot l}{L \cdot \varepsilon}.$$

Здесь l — ведущая повторяемость, ε — коэффициент, который во всех пространственных группах кроме T^5, T_d^6, O^8, O_h^{10} равен 1, в перечисленных же группах ε помимо 1 может принимать еще значение $\frac{1}{2}$.

Таким образом вес стехиометрической формулы из вейсенберговских микрокомпонентов выводится чисто геометрически из найденной элементарной ячейки и пространственной группы с помощью определения лишь удельного веса, и если признать параллель между физическим значением микрокомпонента и значением кинетической молекулы в газообразных и в аморфно-жидких фазах, то нетрудно видеть, что тем самым теорией Вейсенберга подводится существенный фундамент для понимания химии твердого состояния.

Вейсенберг с помощью своей теории дал также исключительно интересный разбор тех геометрических возможностей, которыми управляется конденсация кинетических молекул в кристаллическую решетку. Сама авогадрова молекула уже обладает определенною симметрическою группою (возможности которых для различных брутто-формул химических соединений собраны Вейсенбергом в таблицу). * При конденсации возможен случай, когда кинетическая молекула становится кристаллическим микрокомпонентом, сохраняя свою симметрическую группу. Это, понятно, чрезвычайно суживает выбор пространственной группы для образующейся кристаллической решетки, иногда до одной единственно возможной (мочевина). В значительно большем числе случаев, однако, сохранение молекулярной симметрии в результате конденсации невозможно

* [Z. Kristallogr. 62, 13 (1925), табл. V. См. дополнение проф. А. В. Шубникова. Закон симметрии и кристаллохимия].

чисто геометрически (например, у молекул с 5-ной или 7-ною осью), и молекула вынуждена терять эти и другие элементы симметрии.

Если же несколько молекул конденсируется в один микрокомпонент, то такая конденсация — полимеризация может происходить по двум принципиально различным способам. Если, например, представить себе, что авогадрова молекула с самого начала не обладает симметрией, либо симметрия молекулы совершенно теряется в результате соединения нескольких молекул в один микрокомпонент, то симметрия всего полимерного микрокомпонента определяется числом соединенных молекул, независимо от строения молекулы. Возможно, однако, предположить и другой способ соединения молекул в агрегат, а именно, когда одна из (симметрических) молекул сохраняет свою симметрию и занимает центральное положение в комплексе, присоединяя к себе другие молекулы симметрическим образом, так что возникающий в результате ассоциации полимерный микрокомпонент обладает тою же симметрией, которою с самого начала характеризовалась отдельная кинетическая молекула.

Во многих случаях физические основания позволяют думать, что ассоциация есть следствие полярных остаточных валентностей. Вейсенберг показал, что в случае двойных молекул подобная полярная конденсация позволяет иметь либо двойную ось, либо центр симметрии, зеркальные же плоскости невозможны. Таким образом, если в анализе кристалла мы обнаруживаем зеркальные плоскости между двумя молекулами, то это есть ясное указание на то, что в данном случае связи имеют неполярный характер.

Соединение микрокомпонентов в протяженную кристаллическую решетку происходит путем трансляций. Однако, в то время как для атомов возможны лишь 14 точечных трансляционных решеток Бравэ, для микрокомпонентов возможны более сложные сопряжения, содержащие в себе трансляции лишь как один из элементов сопряжения. Это будут винтовые оси и плоскости скользящего отражения. Такое расширение системы трансляционных решеток Бравэ особенно важно для понимания возможности образования кристаллов рацематов. Если бы, как то принимала прежняя структурная теория, единственным допускаемым принципом построения кристаллов было бы только чисто трансляционное повторение, то рацемический раствор обязательно должен был бы перед кристаллизацией распадаться на активные компоненты, либо процессу кристаллизации должно было бы предшествовать образование рацемических молекул. Поскольку же в число общих принципов построения входят и плоскости скользящего отражения, то в действительности оказывается возможным возникновение единого кристалла рацемата без предшествующего акта образования рацемических молекул. Практика знает все три возможных случая. Так, из рацемической смеси обоих $NaNH_4$-тартратов ниже 27° выкристаллизовываются активные кристаллы, выше 27° — единые рацемические кристаллы (в которых, таким образом, микрокомпонентами являются простые лево- и правовращающие анионы). Наоборот, безводная (мезо-) винная кислота дает типичный бимолекулярный рацемат (уже ее микрокомпонент есть сочетание одной левой и одной правой молекулы).

Это расширение структурных принципов построения соединений из микрокомпонентов оказалось существенным и для понимания структуры самих активных компонентов. Так, найдено было, что и в их структуре наиболее частым основным принципом является также не чистая трансляция, но винтовая ось.

Сравнение микрокомпонентов, определяемых по Вейсенбергу, с кинетическими молекулами в большей части случаев приводит к результату, который наиболее вероятен и в химическом отношении. Представление о процессе кристаллизации, как о конденсации, вполне объясняет те случаи, когда микрокомпоненты заключают в себе больше, чем одну кинетическую молекулу, несмотря на то, что результаты, получаемые из парообразного или растворенного состояния не дают оснований к представлению о двойных либо еще более сложных молекулах. Так, например, по Вейсенбергу у элементов образование многоатомных молекул в кристаллической решетке происходит гораздо чаще, чем то представляли себе прежде; в частности, это имеет место в решетках S, As, Sb и Bi, в которых, впрочем, признаки частичной ассоциации наблюдаются уже и в парообразном состоянии в непосредственной близости от точки кипения. В решетке Bi в один микрокомпонент по Вейсенбергу приходится связать два атома, непосредственно лежащие один над другим на тригональной оси. Оказывается, однако, что расстояние между двумя геометрически ассоциированными нами атомами значительно больше, чем расстояние любого из атомов Bi от его ближайших шести соседей, так что во всяком случае приходится согласиться с тем, что геометрическое спаривание подобных двух атомов с физической и химической точки зрения совершенно неожиданно. У органических соединений в значительном числе случаев микрокомпоненты получаются такими, какими они должны быть на основании других соображений. Так, например, в случае многих карбоновых кислот (которые, как известно, в растворе обладают большою склонностью к ассоциации) по Вейсенбергу и в твердом состоянии имеет место образование парных комплексов. То же относится и к другим веществам, для которых возможно ожидать ассоциации (напр., ацетамид).

В таблицах XVII а и XVII-б приведены для некоторых решеток число молекул в элементарной ячейке, пространственная группа с соответствующей ведущею повторяемостью и вычисляемая из этих данных величина микрокомпонента либо простейшая бруттоформула кристаллической молекулы. Из таблицы XVII-б следует, что в случае аминов, амидов и карбоновых кислот, действительно, налицо критерий ассоциации, тогда как, напротив, многоатомные спирты часто оказываются неассоциированными. * Не совсем ясна причина ассоциации в случае флуорена.

---

* Большое разнообразие в поведении многозначных спиртов вытекает также из определенных для них пространственных групп (цитируем по неопубликованной работе Корена). Так изомерные (α- и β-) метилксилозиды оба кристаллизуются в пространственной группе C_2^2 с ведущею повторяемостью 2, но в то время, как в ячейке α-изомера четыре молекулы, в ячейке β-изомера только две, а микрокомпонент, следовательно, составлен в первом случае из двух молекул, а во втором только из одной.

ТАБЛИЦА XVII-а

Величина кристаллических молекул в некоторых решетках

	Число химических молекул в элементарной ячейке	Пространственная группа	Ведущая повторяемость	Величина микрокомпонента либо кристаллической молекулы
А. Элементы				
Сера S_α	$8S_{16}$	V_h^{24}	8	$1S_{16}$
Селен Se(Te)	6Se	D_3^4	6	1Se
Мышьяк As (Sb, Bi)	12As	D_{3d}^5	6	2As
Графит C	8C	C_{6v}^4	4	2C
Алмаз C(Si, Ge, Sn_α)	8C	O_h^7	8	1C
Al, Ca, Fe_γ, Cu, Ag, Au, Pt	4Al	O_h^5	4	1Al
Fe_α, Na, K, Cr	2Na	O_h^9	2	1Na
Б. Неорганические соединения				
Корунд Al_2O_3	$12Al_2O_3$	D_{6h}^4	4	$3Al_2O_3$
Арсенолит As_2O_3	$16As_2O_3$	O_h^7	8	$2As_2O_3$
Кальцит $CaCO_3$	$12CaCO_3$	D_{3d}^6	12	$1CaCO_3$
Арагонит $CaCO_3$	$4CaCO_3$	V_h^{16}	4	$1CaCO_3$
Нефелин $NaAlSiO_4$	$16NaAlSiO_4$	C_6^6	4	$4NaAlSiO_4$
$Be_4O(CH_3COO)_6$	8	O_h^7	8	$1Be_4O(CH_3COO)_6$

ТАБЛИЦА XVII-б

Величина микрокомпонентов в некоторых органических молекулярных решетках

	Число химических молекул в элементарной ячейке	Пространственная группа	Ведущая повторяемость	Величина микрокомпонента=кристаллической молекулы
I. Углеводороды				
Гексаметилбензол $C_6(CH_3)_6$	$1C_6(CH_3)_6$	C_1^1	1	$1C_6(CH_3)_6$
Дифенил	$2C_{12}H_{10}$	C_{2h}^5	2	$1C_{12}H_{10}$
Дибензил	$2C_{14}H_{14}$			$1C_{14}H_{14}$
Фенантрен	$4C_{14}H_{10}$			$2C_{14}H_{10}$
Антрацен	$2C_{14}H_{10}$			$1C_{14}H_{10}$
Флуорен	$4C_{13}H_{10}$			$2C_{13}H_{10}$
Стильбен	$4C_{14}H_{12}$			$2C_{14}H_{12}$

Продолжение табл. XVII-б

	Число химических молекул в элементарной ячейке	Пространственная группа	Ведущая повторяемость	Величина микрокомпонента = кристаллической молекулы
2. Галогенные производные				
AX_4 (SnJ_4, GeJ_4, TiJ_4, $TiBr_4$ SiJ_4)	$8AX_4$	T_h^6	4	$2AX_4$
CHJ_3	$2CHJ_3$	C_6^6	2	$1CHJ_3$
Симм. гексахлорциклогексан $C_6H_6Cl_6$ ($C_6H_6Br_6$)	$4C_6H_6Cl_6$	T_h^6	4	$1C_6H_6Cl_6$
Симм, 1,4-дииодциклогексан $C_6H_{10}J_2$ ($C_6H_{10}Br_2$)	$2C_6H_{10}J_2$	C_{2h}^5	2	$1C_6H_{10}J_2$
3. Амины, амиды				
Мочевина $(CO(NH_2)_2)$ . .	$2CON_2H_4$	V_d^3	2	$1CON_2H_4$
р-Фенилендиамин $(C_6H_4(NH_2)_2)$	$8C_6H_8N$	C_{2h}^2	2	$4C_6H_8N$
о-Фенилендиамин $(C_6H_4(NH_2)_2)$	$4C_6H_8N$	C_{2h}^4	2	$2C_6H_8N$
Ацетамид (CH_3CONH_2) .	$6C_2H_5ON$	C_{3v}^6	2	$3C_2H_5ON$
4. Многозначные спирты				
d-Глюкоза	$4C_6H_{12}O_6$	V^4	4	$1C_6H_{12}O_6$
d-Фруктоза	$4C_6H_{12}O_6$			$1C_6H_{12}O_6$
d-Целлобиоза	$2C_{12}H_{22}O_{11}$	C_2^2	2	$1C_{12}H_{22}O_{11}$
1-4-Циклогександиол (транс)	$6C_6H_{10}(OH)_2$	C_{2h}^5	2	$3C_6H_{12}O_2$
1-2-Циклогександиол (т. в. 100° С)	$8C_6H_{10}(OH)_2$	V_h^{15}	4	$2C_6H_{12}O_2$
1-4-Циклогександиолацетат (транс)	$2C_{10}H_{16}O_4$	C_{2h}^5	2	$1C_{10}H_{16}O_4$
5. Карбоновые кислоты				
Бензойная	$4C_6H_5COOH$	C_{2h}^5	2	$2C_7H_6O_2$
Фенилуксусная	$4C_6H_5CH_2COOH$	C_{2h}^5	2	$2C_8H_8O_2$
Малоновая	$2C_3H_4O_4$	C_i^1	1	$2C_3H_4O_4$
Малеиновая	$4C_4H_4O_4$	C_{2h}^5	2	$2C_4H_4O_4$

16. Вращение молекул и радикальных ионов в кристаллических решетках

Обзорный очерк развития кристаллохимии был бы неполон, если бы мы не остановились на результатах последних лет, полученных относительно движений молекул и радикалов в кристаллических решетках.

Уже на стр. 166 было указано на возможность вращения углеродных цепей в решетках хлоргидратов первичных аминов. Раньше, однако, чем заняться подробно этим случаем, мы должны детально остановиться на опубликованной в 1930 г. работе Паулинга, * в которой была сделана первая попытка применить современную квантовую механику к вопросу о вращении молекул в кристаллической решетке. Первоначальною целью этой работы было установление причины получающихся из термохимических данных слишком высоких значений для энтропии кристаллического водорода и попытка объяснить их как следствие вращательного движения молекул. Если в кристалле имеются молекулы или иные замкнутые группы и силы, связывающие атомы внутри молекулы, значительно превышают те, которые действуют между атомами из разных молекул, то согласно классической механике должно ожидать, что вся молекула, как целое, помимо небольших трансляционных смещений своего центра тяжести, может также обладать и вращательными движениями около ориентаций, соответствующих одному или нескольким положениям равновесия с минимумом потенциальной энергии. Характер этого последнего движения определяется ходом изменения потенциальной энергии молекулы при различных углах поворота. Если величина потенциальной энергии в положении равновесия значительно ниже значения той же энергии в других возможных положениях, например, если разница энергий на много превышает kT (на одну молекулу), то такая молекула вообще сможет совершать только либрации — малые колебания — около ориентации, соответствующей равновесию. Но если эта разница меньше kT, то уже средней кинетической энергии молекулы достаточно, чтобы перевести молекулу к любой ориентации, т. е. молекула будет совершать полные вращательные движения, но с неравномерною скоростью: положение равновесия будет проходиться молекулою с относительно большим значением скорости; в положениях же с максимальною потенциальною энергией будет происходить торможение.

Переход к представлениям современной квантовой теории в существенных чертах картины, даваемой классическою теорией, не изменяет: для предельных случаев получаются те же движения, что и в классической теории, т. е. либрация или вращение, однако, при средних значениях разностей потенциальной энергии при различных углах поворота, картины, даваемые классическою и квантовою теориями, отличаются значительно, поскольку в классической модели молекула обязательно либо колеблется, либо вращается; в квантово-

---

* L. Pauling. Physic. Rev. **36**, 430 (1930); T. E. Stern. Proc. Roy. Soc. Lond. A. **130**, 551 (1931).

механической же модели имеют место и промежуточные состояния, которые не являются ни колебаниями, ни вращениями, хотя представляют непрерывный переход от первых к последним.

Расчеты, которые с допущением многих упрощений удалось произвести для двухатомных молекул, показывают, что молекула H_2 уже на весьма низких квантовых уровнях практически обладает *полною вращательною свободою, тогда как молекулы с большим* моментом инерции даже при достаточно высоких температурах имеют возможность совершать только либрацию (J_2). У значительного большинства молекул (CH_4, N_2, O_2, HCl) все же нужно ожидать, что при низких температурах имеет место лишь либрация, но что вращение практически полно развивается еще задолго до точки плавления. *

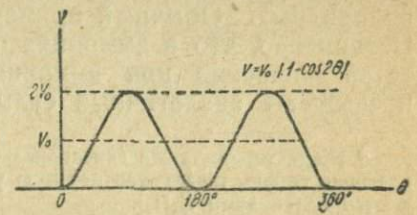
При „отмерзании" вращений возможны два случая. У симметрических молекул обычно центры тяжести их все же сохраняют положения, соответствующие плотнейшей шаровой упаковке (молекулярная решетка CO_2 с 12 соседями у каждой молекулы). Наоборот, у несимметрических молекул подобное отмерзание сопровождается *смещением центров тяжести со снижением симметрии всей кристаллической* решетки (HCl). Это смещение иногда настолько велико, что энергетически более выгодною становится радикальная перестройка всей решетки (полиморфное превращение кубической решетки в ромбическую или в иную), и мы имеем обычную „точку перехода 1-го рода", резко выраженную и со скрытою теплотою перехода (см. далее о различных кристаллических модификациях NH_4NO_3). Более часто, однако, переход от состояния с пространственно ориентированными вибрирующими молекулами к состоянию со свободным вращением молекул не наступает резко при определенной температуре, но совершается на протяжении 1°—3° с характерным термическим эффектом. Как только часть молекул перейдет из колебательного исходного состояния во вращательное, то это естественно сразу приводит к увеличению расстояния между соседними молекулами, тем самым уменьшается ориентирующее влияние молекул друг на друга, и процесс идет crescendo, завершаясь в пределах 1—3°. На основании выше развитых представлений нужно ожидать, что параллельно этому переходу в соответственном интер-

---

* Высота „горы", которую должна преодолеть молекула, чтобы от колебания перейти к вращению, приблизительно равна удвоенной ее средней потенциальной энергии (например, в случае двухатомной молекулы с двумя положениями равновесия, отстоящими друг от друга на 180° и с наиболее простым уравнением зависимости энергии от угла поворота $V = V_0(1 - \cos 2\theta)$—см. фиг. 57).

Отсюда точка перехода от колебания к вращению приблизительно может быть вычислена (для J_2, H_2) по формуле $T = \frac{2V_0}{k}$.

Средняя потенциальная энергия V_0 легко находится из кривой теплоемкости (напр. по формуле Эйнштейна или Дебая). L. Pauling. Phys. Rev. 36, 436 (30).



Фиг. 57. Потенциальная энергия вращающейся молекулы (V), как функция угла поворота (θ).

вале температур, помимо аномального увеличения объема, происходят только возрастание молекулярной теплоемкости до некоторого резкого максимума и затем быстрое обратное спадание ее (λ-точка или точка Кюри, иначе точка перехода 2-го рода с „размазанной" скрытой теплотой перехода). Повидимому, именно такой „переход 2-го рода" имеет место у твердого метана в интервале от 18 и до 22,8° К (абсолютных), при чем молекулярная теплоемкость при 20,4° показывает резкий максимум (48 *кал*/моль град.), чтобы затем при 22,8° К снова достичь значения всего 4,6 *кал*/моль град. В интервале примерно от 20° и до точки плавления твердого метана (90,6°) плотнейшую кубическую решетку образуют вращающиеся молекулы, тогда как при низких температурах происходят лишь колебания тетраедрических молекул вокруг положений, соответствующих их равновесным ориентациям. *

В *настоящее время известно значительное число случаев, в которых* термические особенности твердых тел указывают на подобные переходы (точки Кюри). Так, ход кривых теплоемкостей показывает, что у твердых N_2 и O_2 переход от колебаний к вращению происходит при температурах 35,4° К и соотв. 43,8°. Выше этих температур как N_2, так и O_2 кристаллизуются в плотнейших шаровых упаковках (кубическая у N_2 и гексагональная у O_2). У твердых галогеноводородов аномальных температурных интервалов установлено несколько (у HBr при 89°, 113° и 117° К). Представляется вероятным, что каждая „критическая" температура отмечает начинающееся вращение молекулы вокруг новой оси, и это ведет к расширению кристаллической решетки в соответственном направлении. Высокотемпературная форма всегда обладает структурой с плотнейшей шаровой упаковкой (HCl), тогда как низкотемпературные формы характеризуются меньшею симметрией. Так как способностью молекулы ко вращению определяется диэлектрическая постоянная соответствующего соединения, то HCl, HBr и HJ вблизи *точки плавления должны обладать высокой диэлектрическою постоянной*, и наоборот, при низких температурах эта постоянная должна быть весьма мала.

При молекулах и комплексных ионах с достаточно малыми моментами инерции следует ожидать, что все возможные вращательные движения развиваются еще до точки плавления; такими небольшими моментами инерции, например, обладают группы с тяжелым центральным атомом, около которого расположено несколько водородных. Обычный пример подобной группы—ион аммония.** Несомненно, что в аммонийных солях действующие на нормально тетраедрический ион аммония ориентирующие силы значительно превышают аналогичные силы, действующие в решетке твердого

---

* [Характерна также гексагональная решетка твердого этана C_2H_6, представляющая собою также плотнейшую упаковку тех эллипсоидов вращения, которые даются молекулами C_2H_6].

** [Но также ион гидроксила OH^- и в особенности ион SH^-. Этот последний по Весту [Z. Kristallogr. 88, 94 (1934)] обладает шаровою симметрией в NaSH, KSH и RbSH. В кристаллической H_2S отдельные молекулы также обладают полно шаровою симметрией, однако, вращение молекул „замерзает" при—170°].

метана. Вследствие этого при 20° К у иона аммония вращения еще не удается обнаружить, но, как указано, развития вращательного движения все же нужно ожидать еще до достижения точки плавления. Точное измерение удельных теплоемкостей галогенидов аммония,* действительно, привело к обнаружению аномалии при температурах вблизи 240°К с шириною интервала около 10°. **

Разница между различными анионами в случае аммониевых галогенидов невелика, но все же „критическая" температура у хлорида на 12° выше, чем у иодида, несомненно, за счет возрастания междуионных сил с уменьшением радиуса аниона. Структура кристалла как до, так и после „критической" точки остается одинаковой, но происходит небольшое изменение объема. ***

Допущение вращения ионов NH_4, а также молекул NH_3 и H_2O внутри кристаллической решетки позволяет во многих случаях устранить кажущееся противоречие между найденной симметрией кристалла и симметрией того кристаллографического класса, в которой соединение должно попасть по своей формуле. Так в $Ni(NH_3)_6Cl_2$— молекулы NH_3 расположены на 4-ной оси, в обычных же квасцах молекулы H_2O лежат на 3-ной оси. Та же возможность вращения проливает новый свет на уже выше отмечавшееся открытие Гендриксом **** неожиданного взаимного расположения алифатических углеродных цепочек в первичных аминах с 3—9 атомами С. Ретгенограммы Гендрикса приводили к заключению, что катионы в исследованных им галогеноводородных солях первичных аминов обладают четверною осью симметрии, и это не могло быть увязано ни с обычными представлениями органической химии, ни с другими рентгенографическими результатами в отношении длинных углеродных цепей. В свете же сказанного Паулинг указал, что так как момент инерции зигзагообразной цепочки вокруг длинной оси соединения весьма невелик, то нужно ожидать вращения вокруг этой оси при обыкновеннной температуре, в результате чего углеродная цепь приобретает эффективную симметрию, соответствующую данным рентгенограммы. Наиболее простая проверка этого была бы рентгеноскопия первичных аминов при низких температурах. Это и было проделано Гендриксом для того же $NH_3C_5H_{11}Cl$ при температуре жидкого воздуха с качественным подтверждением теоретических предположений. *****

А. Мюллером ****** недавно показано, что наблюдающиеся у ряда парафинов с числом С-атомов от 24 до 44 „переходные точки", лежащие на 5—10° ниже точки плавления, также объясняются

---

* Эти результаты получены с хлористым, бромистым и иодистым аммонием. Фтористый же аммоний имеет измененную структуру, как то уже было отмечено в примечании к стр. 121.

** F. Simon. Ann. Physik 68, 241 (1932); Simon, Simson и Ruhemann. Z. physik. Chem. 129, 339 (1930).

*** В случае бромида и фосфата обнаруживается, однако, не расширение, а сжатие размеров решетки.

**** См. стр. 166.

***** [S. Hendricks. Nature 126, 167 (1930).].

****** A. Müller. Nature 129, 436 (1932).

начинающимся вращением углеродных цепей. Бернал* приводит весьма любопытные данные о вращении длинных углеродных цепей. Так для додецилового спирта $C_{12}H_{25}OH$ он устанавливает при температурах в непосредственной близости к точке плавления (24°C) гексагональную модификацию, которая может быть объяснена только вращающимися зигзагообразными цепями. *В спиртах с длинными цепями* переход во вращающуюся форму связан с изменением направления углеродных цепей в кристалле, и это обусловливает более резкий и менее обратимый характер перехода. Расстояние между углеродными цепями в $C_{12}H_{25}OH$—4,76 Å, Мюллер же для (высокотемпературной) формы со вращением $C_{29}H_{60}$ нашел 4,85. Однако, в хлористых алкилзамещенных аммониях с 16—20 атомами углерода, как показал Бернал, катионы не вращаются, в противоположность тому, что было установлено Гендриксом для членов того же ряда с меньшим числом атомов углерода.

Среди неорганических координационных ионных решеток особенно тщательно были исследованы „критические" явления у азотнокислых солей, для которых можно ожидать вращения аниона, в частности, для нитрата натрия $NaNO_3$.** Эта соль в обширном интервале от 150 до 275°C показывает переходные явления вполне аналогичные тем, которые наблюдаются у галогенидов аммония при низких температурах; большая часть превращения протекает вблизи 275°. Кристаллографический класс (*дитригонально - скаленоэдрический*) соли при этом переходе остается, однако, прежним, происходит лишь изменение угла ромбоедра на 2°.

Любопытно постепенное изменение интерференционной картины $NaNO_3$ в указанном температурном интервале. Уже начиная с 215°, атомам O невозможно приписать в структуре твердые местоположения, очевидно, вследствие начавшегося вращения нитратной группы вокруг тригональной оси. В интервале от 275,5° и до точки плавления вращение осуществлено уже в полной мере. Бейвут и Кетелар попытались рассчитать порошковую диаграмму $NaNO_3$ при соответствующей температуре, исходя из предположения, что рассеивающая масса кислородных атомов расположена по кольцу—тору, плоскость которого перпендикулярна к тригональной оси.*** Их расчет приводит к хорошему совпадению с наблюденными интенсивностями, если для радиуса тора принять значение 1,15±0,005 Å. Легко видеть, что это значение несколько меньше того, которое обычно дается для расстояния N—O у низкотемпературных модификаций нитратов (ок. 1,24 Å).

В $NaNO_3$ вращение вокруг других двух осей не начинается вплоть до температуры плавления (308°).

Примером соединения с целым рядом точек перехода 1-го рода служит *азотнокислый аммоний* NH_4NO_3, **** с невысокою точкою

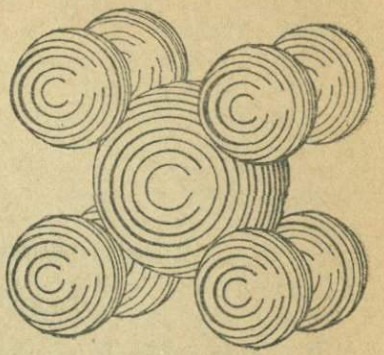
* J. D. Bernal. Nature 129, 11/VI (1932); Z. Kristallogr. 83, 153 (1932).

** T. C. Kracek и Posnjak. J. Amer. Chem. Soc. 53, 1183 (1931); Kracek. Ibidem 53, 2609 (1931); Kracek, Posnjak. и S. B. Hendricks. Ibidem, 53, 3339 (1931).

*** J. M. Bijvoet и J. A. A. Ketelaar. J. Amer. Ch. Soc. 54, 625 (1932).

**** Kracek, Hendricks и Posnjak. Nature 128, 410 (1931); J. Amer. Chem. Soc. 54, 2766 (1932).

плавления (169,5°), но в котором оба иона являются радикалами с возможностью вращения в каждом и с более слабым ориентирующим влиянием друг на друга. Действительно, для этого соединения установлено по меньшей мере 6 кристаллических форм. При 125°С в устойчивой при этих условиях кубической модификации, повидимому, уже полностью развиты все возможные вращения (фиг. 58). С понижением температуры происходит постепенное отмерзание по одной степени свободы, и мы имеем в интервале 125—84° тетрагональную модификацию, а при более низкой температуре две орторомбические. Расстояние между центрами вращающихся групп NO_3^- и NH_4^+ в кубической модификации составляет 3,81 Å при 155°. Соответствующие радиусы 1,46 и 2,35 Å. Эти новые результаты ставят под сомнение данные ранее структуры многих нитратов, в частности структуру $Ca(NO_3)_2$. Во всяком случае уже сейчас можно считать обязательным требование от всех будущих работ по установлению структур тщательно исследовать также и возможность вращения отдельных групп атомов внутри решетки.



Фиг. 58. Кубическая модификация NH_4NO_3.

А. В. Шубников

Закон симметрии и кристаллохимия

Величина симметрии

В кристаллографии величиной симметрии конечной фигуры называют максимальное число равноценных направлений, которые могут быть проведены через точку пересечения всех элементов симметрии фигуры. Так величина симметрии куба будет 48, так как из центра его на каждую грань можно провести по 8 равноценных полупрямых (лучей). Мы будем называть эту величину максимальной величиной симметрии данной фигуры в отличие от величины симметрии фигуры в данной точке. Эту последнюю величину мы легко можем получить счетом наибольшего числа равноценных направлений, которые могут быть проведены через данную точку. Так величина симметрии куба в центре какой-либо из его граней будет 8; в любой из его вершин — 6; в центре ребра — 4 и т. д.

Если выбранная нами точка не лежит ни на одном из элементов симметрии (или, говоря формально, лежит только на оси симметрии первого порядка), то величина симметрии фигуры в данной точке равна 1. Если точка лежит только в плоскости или в центре симметрии, то величина симметрии в этой точке будет 2. Если точка лежит только на оси симметрии порядка n, то соответствующая величина симметрии будет n. Для зеркально-поворотной оси порядка 2n возможны два случая: при положении точки в месте пересечения поворотной оси и отражающей плоскости величина симметрии будет 2n; если же точка лежит на оси, но вне плоскости, то соответствующая величина симметрии будет n.

Если точка лежит одновременно на нескольких элементах симметрии, то соответствующая величина симметрии, очевидно, будет больше. Из чисто геометрического рассмотрения нетрудно установить, какая именно величина симметрии должна иметь место в каждом конкретном случае.

Кратность точек

Известно, что всевозможные симметричные сочетания точек могут быть получены повторением произвольно выбранных точек с помощью заданных в пространстве элементов симметрии. Возьмем один из 32 видов кристаллографической симметрии и одну произ-

вольную точку. В результате симметрических преобразований из одной точки возникает некоторое симметричное сочетание из n равноценных точек. Если исходная точка не будет лежать ни на одном из элементов симметрии, то число n будет отвечать максимальной величине симметрии любой из фигур, принадлежащих к данному виду симметрии. Если мы теперь приведем выбранную нами точку в движение, то придет в движение и вся совокупность точек, и в тот момент, когда исходная точка будет попадать на элементы симметрии, общее число точек будет уменьшаться в целое число раз вследствие слияния исходной точки с ее „изображениями" в том или ином элементе симметрии. Число точек, слившихся вместе в данной точке, назовем кратностью данной точки. Кратность данной точки, очевидно, равна величине симметрии фигуры в данной точке. Подробное рассмотрение 32 кристаллографических видов симметрии приводит к выводу о том, что в симметричных сочетаниях точек их кратность S может принимать только следующие значения:

$$S = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 48 \qquad (1)$$

По отдельным сингониям и видам симметрии эти значения распределяются так, как это показано на прилагаемой таблице (обозначение сингоний и видов симметрии взято из третьего издания „Кристаллографии" проф. А. К. Болдырева, см. табл. на след. стр.).

Из таблицы видно, что кратность 48 и 16 встречается только в одном виде симметрии, кратность 24 — в 4 видах, кратность 3 — в 7 видах, кратность 1 — во всех 32 видах симметрии и т. д.

Зависимость между кратностью и числом равноценных точек в 32 видах симметрии

Мы видели, что при построении симметричных сочетаний точек точки с кратностью s возникают в результате слияния s-точек, а число точек с кратностью 1 равно максимальной величине симметрии фигуры. *Отсюда следует, что произведение* из числа n_i равноценных точек на их кратность s_i есть величина постоянная для данного вида симметрии и равна его максимальной величине симметрии

$$n_i \cdot s_i = n \qquad (2)$$

Химические формулы конечных симметрических комплексов частиц

Полученная нами формула на основании приведенной выше таблицы кратностей позволяет для каждого из 32 видов симметрии наперед вывести все химические формулы, если известно число сортов частиц (атомов, ионов, молекул и т. д.), входящих в соединение. Покажем на примере, как это можно делать. Пусть комплекс частиц имеет симметрию вида G_{3a}. В этом виде симметрии содержится только одна ось третьего порядка и три двойных оси ей

Сингония	№	Вид симметрии	1	2	3	4	6	8	12	16	24	48
Агирная . .	1	G_o	+									
	2	G_{oc}	+	+								
Моногирная	3	G_{1p}	+	+								
	4	G_{1a}	+	+								
	5	G_{1ap}	+	+		⊛						
Дигирная .	6	G_{2p}	+	+		+						
	7	G_{2a}	+	+		⊛						
	8	G_{2ap}	+	+		+		⊛				
Тригирная .	9	G_3	+		+							
	10	G_{3c}	+		+		⊛					
	11	G_{3p}	+	+			+					
	12	G_{3a}	+	+	+		⊛					
	13	G_{3ap}	+	+			+		⊛			
Тетрагирная	14	G_4	+			+						
	15	G_{4c}	+	+		+		⊛				
	16	G_{4p}	+	+				+				
	17	G_{4a}	+	+		+		⊛				
	18	G_{4ap}	+	+		+		+		⊛		
	19	G_{4i}	+	+		+						
	20	G_{4ip}	+	+		+		⊛				
Гексагирная	21	G_6	+				+					
	22	G_{6c}	+	+			+		⊛			
	23	G_{6p}	+	+					+			
	24	G_{6a}	+	+			+		⊛			
	25	G_{6ap}	+	+		+			+		⊛	
	26	G_{6i}	+	+	+		⊛					
	27	G_{6ip}	+	+		+	+		⊛			
Полигирная	28	$G_3\ G_3$	+	+	+				⊛			
	29	$G_3\ G_{3c}$	+	+	+	+					⊛	
	30	$G_3\ G_{3p}$	+	+		+	+				✠	
	31	$G_3\ G_{3a}$	+	+	+	+					✠	
	32	$G_3\ G_{3ap}$	+	+		+	+	+				✠

Примечание. Кружками обозначены такие кратности, которые в данном виде симметрии встречаются только в одной единственной точке. Кратности, обозначенные крестом без кружка, встречаются в бесчисленном числе точек.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
193	17 снизу	$A_3B_3C_1$	$A_3B_2C_1$

перпендикулярных. Выписываем из таблицы все значения кратностей частиц, соответствующих данному виду симметрии, в первую строку. Последнее число (6) равно максимальной величине симметрии данного комплекса. Делим это число на все ему предшествующие и полученные частные, выписываем под каждым из делителей во второй строке

$$\begin{aligned} s_i &= 1 \quad 2 \quad 3 \quad (6) \\ n_i &= 6 \quad 3 \quad 2 \quad (1) \end{aligned} \tag{3}$$

Комбинируя между собой числа второй строки по два, по три и т. д., памятуя, что число, поставленное в кружок, может встречаться только один раз, можем вывести все формулы для бинарных, тройных и т. д. соединений. В данном конкретном случае получаем следующий результат.

$$\begin{gathered} A_6B_6;\ A_6B_3;\ A_6B_2;\ A_6B_1 \\ A_3B_3;\ A_3B_2;\ A_3B_1 \\ A_2B_2;\ A_2B_1 \end{gathered}$$

В тех случаях, когда нас интересуют только относительные количества частиц, коэффициенты в формулах могут быть сокращены на общего делителя; некоторые из формул тогда окажутся тождественными, напр. $A_6B_6 = A_3B_3 = A_2B_2 = A_1B_1$, и общее число формул будет сведено к пяти:

$$A_1B_1;\ A_2B_1;\ A_3B_1;\ A_6B_1;\ A_3B_2$$

для тройных соединений получим ряд:

$$\begin{gathered} A_1B_1C_1;\ A_2B_2C_1;\ A_3B_3C_1;\ A_6B_6C_1; \\ A_2B_1C_1;\ A_3B_1C_1;\ A_3B_3C_1;\ A_3B_2C_2; \\ A_3B_3C_2;\ A_6B_2C_1;\ A_6B_3C_2;\ A_6B_3C_1; \end{gathered}$$

В приведенной выше таблице кратностей мы ограничились рассмотрением 32 видов кристаллографической симметрии потому, что имеем в виду перейти к 230 разновидностям симметрии кристаллических структур, по существу же все сказанное относительно вывода химических формул конечных комплексов частиц справедливо и для некристаллографических видов симметрии (т. е. для всех так называемых точечных групп). Это тем более важно иметь в виду, что у нас нет никаких оснований предполагать, что комплексы частиц в жидкостях и газах не могут иметь запрещенную для кристаллов симметрию (напр. пятерные, семерные и др. оси симметрии).

Особенности симметрии структуры кристаллов

Переходя к рассмотрению 230 разновидностей симметрии кристаллических структур, мы должны напомнить, что они содержат в себе кроме элементов симметрии, присущих 32 видам, еще специфические элементы симметрии бесконечных фигур: оси трансляций,

винтовые оси симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядка и плоскости скользящего отражения. В отличие от элементов симметрии 32 классов новые элементы симметрии ни при каких условиях не изменяют кратности точек, напр., точка, лежащая на плоскости скользящего отражения и одновременно не лежащая на других элементах симметрии, имеет кратность, равную единице, в то время как точка, лежащая на простой плоскости симметрии, при тех же условиях имеет кратность два. То же относится и к винтовым осям; точки, лежащие только на винтовых осях, имеют кратность единицу.

Другая особенность симметрии кристаллических структур состоит в том, что симметрию эту можно рассматривать как бесконечную совокупность, в общем случае, неравноценных друг другу видов симметрии из числа 32 кристаллографических видов симметрии. Например, разновидность симметрии, состоящая из четверных осей симметрии, расположенных по узлам квадратной сетки, и двойных осей, расположенных в серединах сторон той же сетки, слагается из бесконечной совокупности трех сортов видов симметрии: двух сортов четверных осей (виды: G_4 и G'_4) и одного сорта двойных осей (вид G_{1a}).

Относительные числа равноценных точек в кристаллических структурах

Действительные числа равноценных точек в правильной бесконечной кристаллической структуре равны бесконечностям. Чтобы не иметь дело с ними, введем понятие относительных чисел равноценных точек. Под относительными числами n_1, n_2, n_3 сортов атомов A,B,C мы понимаем такие числа, не имеющие общего делителя, которые показывают, что для достаточно большого объема кристаллической структуры на n_1 точек сорта A приходится n_2 точек сорта B, n_3 точек сорта C и т. д.

Зависимость между относительными числами равноценных точек и их кратностью в 230 разновидностях симметрии кристаллов

Так как кратность точек в пространственных группах (230 разновидностей симметрии) не меняется от совпадения точек с осями трансляций, винтовыми осями или плоскостями скользящего отражения, то относительные числа равноценных точек должны, как и в случае 32 видов симметрии, относиться друг к другу, как обратные значения соответствующих кратностей, т. е.

$$n_1 : n_2 : n_3 = \frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} \qquad (4)$$

Во всякой структуре можно выбрать одну точку так, чтобы она не лежала ни на одном элементе симметрии. Кратность s такой точки равна единице; если обозначим относительное число таких

точек через n, то последнее равенство можно привести к уравнению (1) и написать так:

$$n_i s_i = n \qquad (5)$$

Разница между уравнением (2) и (5) сводится к тому, что в первом уравнении числа n_i являются абсолютными числами равноценных точек, во втором же уравнении числа эти суть относительные числа равноценных точек. Далее в первом уравнении число n равно максимальной величине симметрии данного вида симметрии или кратности точки пересечения всех элементов симметрии; во втором уравнении число n есть просто максимальное число равноценных точек, точек же, обладающих кратностью $s = n$, может и не быть совсем в данной структуре.

Выведенная нами закономерность может быть выражена словами так: произведение из относительного числа частиц данного сорта на их кратность есть величина постоянная для данной разновидности симметрии кристалла.

Вывод химических формул для 230 разновидностей симметрии кристаллов

Для вывода всех химических формул, отвечающих данной разновидности симметрии, поступаем следующим образом. Из непосредственного наблюдения расположения элементов симметрии находим такое минимальное количество опорных точек (число их бывает очень невелико), в которых пересекаются все неравноценные друг другу элементы симметрии. Каждая из этих точек характеризует собой один из 32 видов симметрии. С помощью таблицы, приведенной выше, и правила (3) находим для каждой из точек числа n_i. Комбинируя эти числа между собой и не делая при этом никакого различия между числами, относящимися к разным опорным точкам, получим все возможные коэффициенты химических формул.

Пусть для примера мы имеем разновидность симметрии, обозначаемую Шенфлисом символом C_6^1 и обладающую только параллельными осями симметрии шестого, третьего и второго порядка. В данном случае мы имеем три опорных точки, относящихся к видам симметрии G_6, G_3, G_{1a}. Числа n_i для всех трех видов симметрии будут

$$1;\ 2;\ 3;\ 6$$

Комбинируя их между собой по два и производя сокращение на общего делителя, приходим к следующим формулам бинарных соединений, возможных для данной разновидности симметрии

$$A_1B_2;\ A_1B_3;\ A_1B_6;\ A_2B_3.$$

Аналогично можно получить все формулы для тройных, четверных и т. д. соединений.

Закон Дальтона и закон симметрии

Как известно, закон Дальтона утверждает, что относительные количества вещества элементов, входящих в данное соединение, представляют собой произведения целых чисел на некоторые константы (атомные веса), характерные для каждого данного элемента.

В каких пределах могут меняться эти целые числа, из закона Дальтона мы знать не можем. Некоторые ограничения в выборе их дают нам: периодический закон Менделеева, запрещающий валентность более восьми, учение о валентных электронах и учение о координационных числах. Учение о симметрии вносит свои категорические требования в этот неясный вопрос. На ряду с понятиями валентности и координационного числа вводится понятие кратности частицы; от кратности зависят и относительные количества входящих в соединение частиц. Рассматривая ряд кратностей (1), возможных для кристаллов, мы констатируем отсутствие в нем чисел 5 и 7 и присутствие чисел: 12, 16, 24 и 48, что говорит о невозможности существования пяти и семи равноценных валентностей или координационных связей для любых химических частиц и о принципиальной возможности существования для кристаллов валентности и координации более восьми.

Пользуясь правилом (5), можно вывести все формулы, возможные для всех разновидностей симметрии кристаллов. Для бинарных соединений мы получим тогда следующий ряд:

$$A_1B_1;\ A_1B_2;\ A_1B_3;\ A_1B_4;\ A_1B_6;\ A_1B_8;\ A_1B_{12};\ A_1B_{16};\ A_1B_{24};\ A_1B_{48};\ A_2B_3;\ A_3B_4;\ A_3B_8 \qquad (6)$$

Других формул для бинарных кристаллических веществ быть не может. В этом ряде обращает на себя внимание отсутствие формул A_2B_5 и A_2B_7, употребляющихся в химии. Противоречие это может быть устранено только исправлением формул. Очень возможно, напр., что формулу фосфорного ангидрида нужно писать не P_2O_5, а $P_2O_2O_3$, показывая тем самым, что мы имеем в данном случае дело не с бинарным, а с тройным соединением. Другое следствие, которое вытекает из рассмотрения ряда (6), состоит в допущении возможности существования соединений A_1B_{16}, A_3B_8, неизвестных химии. Мы должны подчеркнуть здесь, что все наши рассуждения мы вели применительно к кристаллическим веществам. В отношении жидкостей, газов и мезоморфных веществ (жидких кристаллов) закон симметрии допускает значительно больше возможностей, так как при этом можно исходить не из 32, а из бесконечного множества точечных групп симметрии; правило (2), однако, сохраняет свою силу и в этом случае.

В заключение мы должны еще сказать несколько слов о границах применения закона симметрии к химии. Мы видели, что в вопросе этом главнейшую роль играет понятие равноценности частиц. Едва ли следует доказывать, что в природе нет и быть не может двух идеально равноценных предметов или частей одного предмета. Например, в кубе, изготовленном со сколь угодно большой точностью, мы можем различить друг от друга все его восемь вершин

хотя бы уже по положению их в отношении окружающих предметов, которых мы не можем исключить из природы. Следовательно во всех вопросах симметрии приходится довольствоваться практической равноценностью частей фигур или равноценностью их в том или ином отношении: круг, разделенный двумя взаимноперпендикулярными диаметрами на 4 сектора, покрашенных в каждом секторе в разные цвета, все же обладает осью симметрии бесконечного порядка, если мы употребляем его для вращения около его центра в его плоскости; тот же круг имеет четверную ось симметрии, если мы употребляем его как шаблон для проведения перпендикуляров и, наконец, представляет собой асимметричную фигуру, коль скоро принимается в расчет разница в окраске его секторов. Применяя закон симметрии в химии, мы должны всякий раз совершенно точно отдавать себе отчет, в каком смысле частицы могут быть принимаемы за равноценные; напр., два атома разных элементов могут быть равноценны друг другу своими объемами, валентностями и т. д. Только при таких условиях закон симметрии может быть с пользой применен в химии.



ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авгит 83
Аддитивности правило 135
Алмаза решетка 47
Альбит 99, 113
Al_2SiO_5, модификации 77, 78
Алюмосиликаты 73 и сл.
Аммония ион, вращение в кристаллической решетке 188, 189
— — эффективный радиус 47
Амфиболы 84
Анальцим 104
Анортит 99, 113
Антивюрцит, антифлуорит 29, 62
Антигорит 90
Антизоморфия 29, 62
Антикорунда решетка 62, 154
Апатит, строение 97
Асбест 84
Ассоциация в кристаллическом состоянии 179—183
Атомные радиусы при ковалентной связи (Паулинг) 159
— — при металлической связи (Гольдшмидт) 136, 137
— — металлических элементов, зависимость от порядкового номера (закон Юма-Розери) 138
Атомные расстояния соседних молекул 161, 162
— — в радикальных ионах 25
Ацетатного иона строение 131
AX-соединения 52
AX_2 „ 26, 55—60
AX_3 „ 61, 163
AX_4 „ 162, 163
A_2X_3 „ 27,60
ABX_3 „ 27, 28, 82
ABX_4 „ 60

Бензол и производные 167
Берилл 80
BeF_2, аналогия с SiO_2 57, 113
Биотит 91
Бораты, борная кислота 108, 109
Бориды 147

Везувиан 81
Вернера теория комплексных соединений 125
Внедрения структуры (фазы) 146 и сл.
— — таблица нормальных типов 152
Вода, роль в структуре солей 105
— строение по Берналу цеолитов 104, 105
— „ „ „ 105
Вращение молекул и радикальных ионов в решетке 184 и сл.
Высокомолекулярные соединения 169
Вычитания фазы 153
Вюрцита тип 26, 52, 53

Гексамминовые катионы, эффективные радиусы 129
Германаты 73
GeO_2, модификации 57
Гетеродесмические соединения 173, 174
Гетерополикислоты 131—133
Гидриды, строение 153
Глинозема силикаты 77, 78
Гомогенности область в металлических системах 138
Гомодесмические соединения 173, 174
Гранат 79
Гримма-Зоммерфельда правило 61,
— — обобщение (Цинтль, Кайзер) 61, 62

Диагоналей закон (Гольдшмидта) 31, 108
Динада 177
Диопсид 82
Диортосиликаты 79
Дитионатный ион, строение 124
Допуска коэффициент 28

Змеевик 90

Изоморфия (зависимость от величины и деформируемости ионов) 26
Интерметаллические фазы 138 и сл.
Интермолекулярные расстояния 151, 152
Интрамолекулярные „ 151, 152
Ионные радиусы по Гольдшмидту 13 и сл.
— — (таблица) 22
— — по Захариасену 41 и сл.
— — (таблица) 45
— — по Паулингу 36 и сл.
— — (таблица) 39
— — F^{1-} и O^{2-} 13

Иттрофлуорита структура, связь со структурою CaF_2 30
Кальцита структура, переход в арагонит 32
Каналы в структуре 60, 95, 97, 102, 103, 104
Каолин 89, 90
Каолиновое ядро 99
Карбиды металлов 147, 154—156
Карнегит 96
Кварц 95, 96
Контраполяризация 25
Координационное число, влияние на атомное расстояние 15, 42, 43
Кристобалит 95, 96
Кюри точки 186

Ланде, метод определения атомных радиусов 12
Лантанидное сжатие 17, 21
Линейчатые силикаты 73

Магнитные моменты ионов, связь с кристаллохимией 124
Макро- и микроострова по Вейсенбергу 176
Металлические системы, атомные расстояния, расположение атомов 133
Металлоиды, соединения с переходными металлами 146 и сл.
— с электроположительными металлами 154—156
Метан 164, 186
Метасиликаты 61 и сл., 72
Молекулярный вес в твердом состоянии 175 и сл.
Молекулярные решетки 156 и сл.
MoS_2 — структуры 123
Морфотропия 31
Муллит и силлиманит 78, 106
Мусковит 91

Надструктуры 144 и след.
NaTl-структуры 142—144
Натролит 102
Нефелин 96
NiAs-структуры 54, 62, 147
Нитратный ион, вращение в решетке 188
Нитриды металлов 154—156

Обращенные структуры внедрения 154
Одновалентные радиусы 38, 40 и сл.
Оксалатного аниона структура 131
Оливин и родственные структуры 74
Ортоклаз 99
Ортосиликаты 72
Остров, кристаллографическое понятие по Вейсенбергу 175

Паулинга законы построения ионных кристаллов 63 и сл.
Пентаэритрит 164
Первичные амины, вращение катионов 166, 187
Перехода точки 1-го и 2-го рода 185, 186
Перовскита тип 27—29
Персульфатной группы строение 125
Пирита решетка 58, 59
Пироксены 82
Пирротинов структура, связь с троилитом 153
Плагиоклазы 113
Пластинчатые силикаты 73, 87 и след.
Плотнейшая упаковка ионов, значение для силикатов 72
— — — типы пустот 30
Полевые шпаты 99
Полиедры координационные 63
Полимерная изоморфия 30
Полиморфия 31
Полиоксиметилены, как модель целлюлозы 170, 171
Поляризация в кристаллах 21, 26, 53,
— влияние на атомные расстояния 21
Присоединения фазы 153

Радикальных ионов конфигурации 118
Радиусов отношение, значение для структур внедрения 146 и сл.
Растворимость, зависимость от атомных расстояний 16
Роговые обманки 84
Рутила решетки 18, 42, 55, 56,
— — переход в слоистые 57, 58

Силикаты, систематика по Махачки 72
Силификация 101
SiO_4-группа, характер сцепления 66, 71
SiO_4-островные группы 72, 74
— -кольца 72, 80, 81
— -остовы 73, 94 и сл.
— -слои 73, 87 и сл.
— -цепочки 73
Симметрия радикалов и молекул 116
Сингулярные фазы в металлических системах 138
Скаполиты 102
Слоистые решетки 24, 55
Слюды и родственные структуры 88—94
Содалита группа 98
Стеклообразное состояние, теория по Захариасену 110 и сл.
— — теория по Хэггу 115, 116
Стекло тетраедрическое 113, 114
Стекло тригональное 113, 114
Сфен 77

Тальк 89
TiO_2, модификации 63, 64
Титанит 77
Топаз 64, 79
Точки перехода 1-го и 2-го рода 185, 196
λ-Точки 186
Тремолит 84
Тридимит 95
Тритионатный ион 125
Троилит 153

Ультрамарины 98
Уротропин 165
Фаза в сплавах 144

β-Фазы 139 и сл.
γ-Фазы 140, 142
ε-Фазы 142
Фенакит 76
Флогопит 91

Хлориты, хлоритоиды 93
Хондродита ряд 75
Хрупкие слюды 93

Цезия хлористого тип 15, 42, 53
Целлулоза 169—172
Цеолиты, кубооктаедрические 98
— линейчатые, волокнистые 102 и сл.
— пластинчатые 87, 88
Циклогексан и производные 167, 168
Циркон 77

Экономичности правило 67
Электростатической валентности правило 65, 69

Энергия решетки 42, 156
Эффективные радиусы (понятие) 11

— — по Брэггу 11
— — по Гольдшмидту (таблица) 22, 23
— — молекул в кристаллах 158
— — зависимость от заряда 20

Юма-Розери правило для атомных радиусов металлов 138

— — — для интерметаллических фаз 141
— для элементов побочных строк периодической системы 134

БИБЛИОТЕКА
Геологического Ин-та
Арм. Фил. Ак. Наук СССР

Редактор *В. А. Унковская* Техн. редакторы *Е. Я. Эрлих* и *Е. А. Хвиливицка*

Договор № 736.
Ленгорлит № 1165. Тираж 3 500—12½ л. Тип. зн. в листе 50000. Формат бум. 62×88.
Сдано в набор 5/VI 1935 г. Авт. л. 19 Бум. л. 6¼ Подписано к печати 26/II 1936 г.

Типо-литография им. т. Чудова. Ленинград, Лештуков пер., д. № 15. Зак. № 1266.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

в книге О. Гасселя „Кристаллохимия"

ОНТИ—ХИМТЕОРЕТ—ЛЕНИНГРАД—1936

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
144	1 сверху	восьмимерной	восьмерной
148	22 „	втором, главном	втором главном
161	9 „	интра	интер

101