

ОПИСАТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

В кристаллохимии, как и в кристаллографии, исследуется структура кристаллов. Однако если кристаллографы сосредотачивают свои усилия на развитии и использовании экспериментальных методов исследования кристаллической структуры, то интересы кристаллохимиков затрагивают следующие вопросы: 1) описание и классификация кристаллических структур; 2) изучение факторов, ответственных за образование при данном химическом составе того или иного структурного типа, и обратных связей между ними, т. е. факторов, определяющих возможные изменения состава для данного структурного типа; 3) исследование условий, в которых реализуется структура того или иного типа; 4) выявление взаимосвязи структуры кристаллов с их физическими и химическими свойствами. Именно этим вопросам и посвящена данная и следующие главы. Автор не стремится дать всестороннее обсуждение множества кристаллических структур в связи с ограниченностью объема книги и наличием прекрасных обзоров (см., например, работы [12, 15], а также журнал «Structure Reports»). Вместе с тем далее достаточно детально рассмотрены наиболее важные структурные типы, а также различные способы описания и классификации той или иной конкретной структуры.

Факторы, определяющие кристаллическую структуру соединений, обсуждаются в гл. 8.

7.1. Описание кристаллических структур

Структуру кристаллов можно описать несколькими способами. Наиболее традиционный путь, дающий информацию о структуре, опирается на понятие элементарной ячейки (разд. 5.3.1). При таком подходе структура определяется типом и размерами элементарной ячейки, а также расположением атомов внутри ее. Однако иногда информации о элементарной ячейке

и координатах атомов бывает недостаточно для ясного представления всех особенностей пространственной структуры вещества. В таких случаях выделяют бóльшую по объему область кристалла, например включают в рассмотрение несколько элементарных ячеек; при этом анализируют расположение атомов друг относительно друга, их координационные числа, межатомные расстояния, типы связи и т. д. Такой, более общий подход позволяет представить структуру в ином ракурсе, а также дает возможность сравнить разные структурные типы и выявить их отличия.

К числу наиболее плодотворных структурных подходов относятся описания строения вещества в приближении *плотнейших упаковок* и в приближении *пространственных полиэдров*. Каждый из этих двух способов имеет свои преимущества и ограничения, и ни один не может быть применен ко всем структурам без исключения. Однако с помощью этих подходов можно достичь более глубокого понимания кристаллохимии тех или иных объектов, чем из рассмотрения лишь одних элементарных ячеек.

7.1.1. Структуры с кубической и гексагональной плотнейшими упаковками (КПУ и ГПУ)

Структуры многих металлических, ионных, ковалентных и молекулярных кристаллов могут быть описаны, исходя из представлений о плотнейшей упаковке, т. е. такого расположения

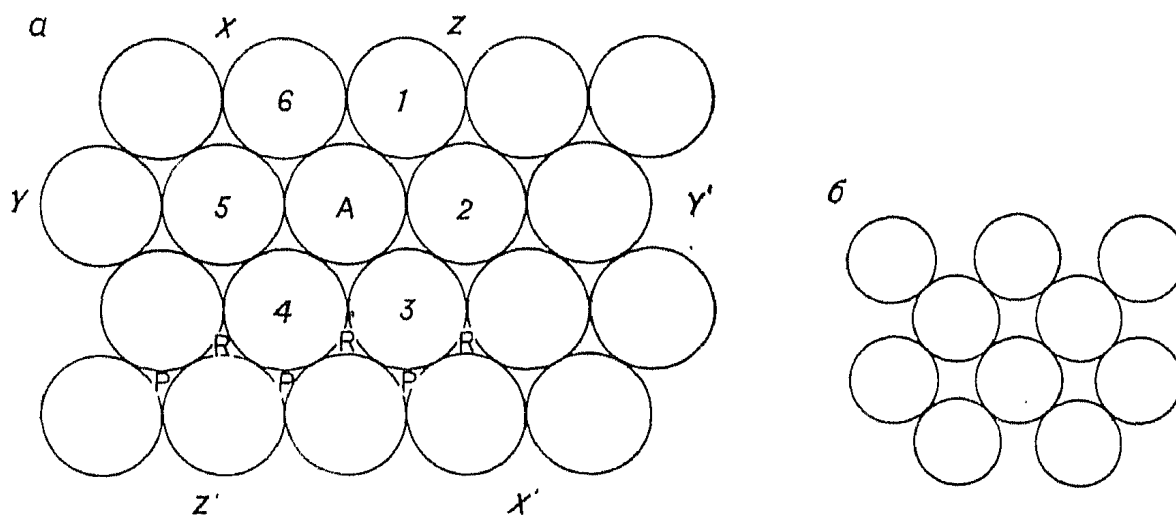


Рис. 7.1. Плотнупакованный слой шаров одинакового размера (а) и неплотная упаковка шаров (б).

частиц вещества, при котором достигается максимальная плотность (хотя для того, чтобы убедиться в последнем при рассмотрении ионных структур, иногда требуется некоторый навык). Принцип плотной упаковки можно усвоить, рассматривая наиболее эффективный способ пространственной упаковки

шаров одинакового диаметра. Плотная упаковка шаров одинакового размера в двух измерениях показана на рис. 7.1, а: каждый шар, например А, касается шести других окружающих его шаров. Путем регулярного повторения этого мотива образуются бесконечные *плотнупакованные слои*. При плоском размещении шаров одинакового размера один шар может касаться самое большее шести других, т. е. максимальное координационное число равно 6. Возможны, конечно, и меньшие значения

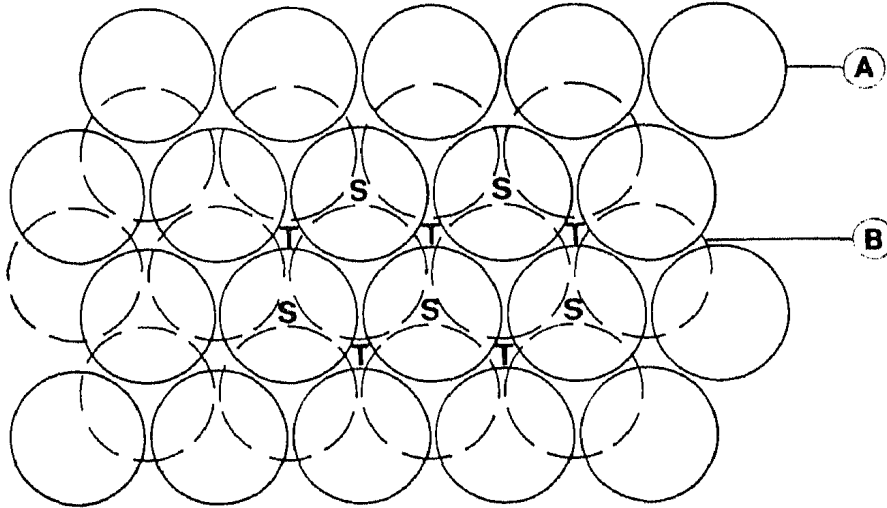


Рис. 7.2. Два плотнупакованных слоя А и В. Шары слоя В занимают позиции, обозначенные на рис. 7.1,а буквой Р.

координационных чисел (пример такой упаковки показан на рис. 7.1, б), но такие слои уже не относятся к плотнупакованным. Отметим также, что в плотнупакованном слое выделяются три *направления плотной упаковки* (направления XX' , YY' и ZZ' на рис. 7.1, а), вдоль которых расположены ряды соприкасающихся шаров; шар А принадлежит одновременно всем трех рядам.

Наиболее эффективный способ *трехмерной* упаковки шаров заключается в последовательной укладке друг на друга плотнупакованных слоев, что приводит к образованию *структур с плотнейшей упаковкой*. Возможны два простых способа упаковки слоев, соответствующие структурам с *гексагональной плотнейшей упаковкой* и *кубической плотнейшей упаковкой*. Покажем, каким образом реализуется такая упаковка. Плотнейшая структура может образоваться тогда, когда каждый шар одного слоя будет входить в лунки (на рис. 7.1, а они обозначены буквами Р и R) между тремя попарно касающимися шарами другого слоя. Два слоя, наложенные таким образом друг на друга, показаны на рис. 7.2. Атомы второго слоя могут занимать позиции только одного типа — или Р, или R, но не могут занимать и

те и другие одновременно, а также не могут занимать частично позиции Р, а частично — R. Каждый шар слоя В (штриховые окружности) касается таким образом трех шаров слоя А (сплошные окружности), а каждый шар А — трех шаров В.

Третий плотноупакованный слой может присоединяться к двум имеющимся слоям двумя способами, которые, будучи различными, и приводят к образованию гексагональной или кубической плотнейших упаковок. Представим, что на слой А нало-

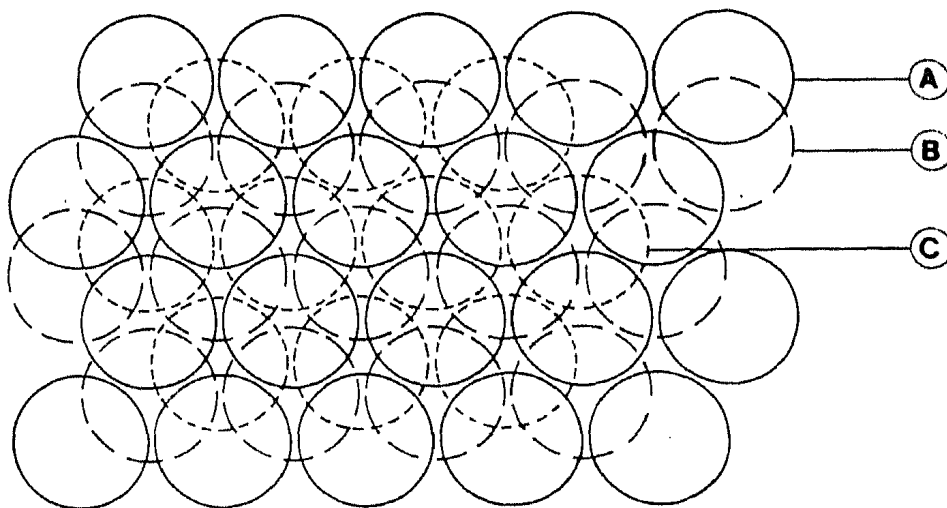


Рис. 7.3. Три шаровых слоя, образующие кубическую плотную упаковку.

жен слой В (рис. 7.2), на который в свою очередь накладывается третий слой. При этом, как и при размещении второго слоя, возникают две возможности: шары могут занимать позиции либо типа S, либо типа T, но не могут ни полностью, ни частично занимать позиции обоих типов. Если шары третьего слоя помещаются в позиции S, то этот слой оказывается в точности над слоем А. Присоединение следующих слоев по такому же принципу приводит к последовательности ...АВАВАВ..., называемой *гексагональной плотнейшей упаковкой* (ГПУ). Если же шары третьего слоя располагаются в позициях Т, то все три слоя оказываются смещенными друг относительно друга, и последовательность их упаковки начинает повторяться лишь с добавлением четвертого слоя, который располагается, как слой А. Обозначив положение третьего слоя символом С, получаем последовательность слоев типа ...АВСАВСАВС..., называемую *кубической плотнейшей упаковкой* (КПУ) (рис. 7.3). ГПУ и КПУ относятся к простейшим и в то же время наиболее важным для структурной химии типам последовательностей при упаковке слоев. Другие (более сложные) последовательности АВСАСВ или АВАС встречаются редко; иногда большие периоды повторяемости связаны с явлением политипии кристаллов (см. ниже).

В структурах с плотной упаковкой каждый шар касается 12 других шаров; это максимально возможное координационное число, которое достигается лишь для сфер одинакового диаметра.

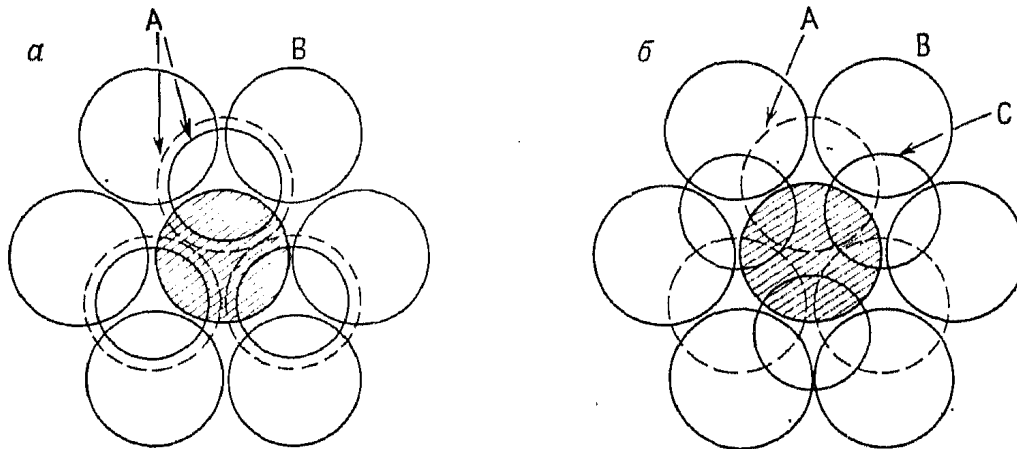


Рис. 7.4. Координационное окружение центрального (заштрихованного) шара с КЧ 12 в структурах с ГПУ (а) и КПУ (б).

ра. (Объемноцентрированная кубическая структура, например α -Fe, имеет неплотную упаковку, и КЧ 8; см. рис. 5.24, а.) Шесть ближайших соседей лежат в одной плоскости с централь-

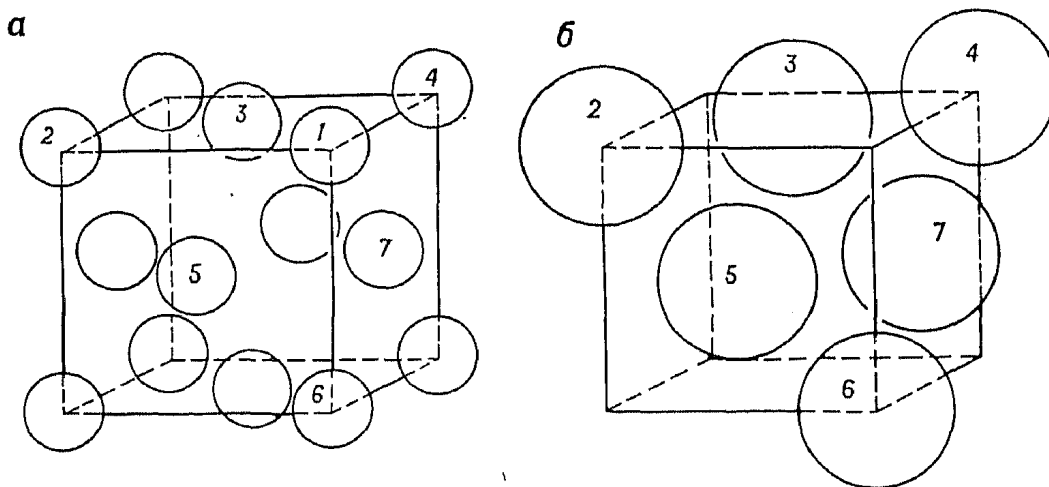


Рис. 7.5. Гранецентрированная кубическая элементарная ячейка, образованная кубической плотнейшей шаровой упаковкой.

ным шаром (рис. 7.1, а), а остальные шесть, как видно из рис. 7.2 и 7.3, расположены в слоях выше и ниже данного слоя, по три шара в каждом слое (рис. 7.4); в этом отношении ГПУ и КПУ различаются лишь относительной ориентацией этих троек шаров ближайшего окружения.

Элементарные ячейки структур с КПУ и ГПУ представлены на рис. 7.5 и 7.6 соответственно.

Элементарная ячейка структуры с КПУ имеет много общего с гранецентрированной кубической (ГЦК) элементарной ячейкой (рис. 7.5, а), в которой шары располагаются по углам и

центрам граней куба. Соответствие КПУ- и ГЦК-ячеек не сразу очевидно, поскольку грани ГЦК-ячейки не совпадают с плотноупакованными слоями. Действительно, каждый шар, лежащий в центре грани, имеет только четырех соседей на одинаковом расстоянии (они занимают углы элементарной ячейки, подобно тому как показано на рис. 7.1, б). Слои с плотной упаковкой в ГЦК-ячейке параллельны плоскости $\{111\}$ (разд. 5.3.6). Для наглядности на рис. 7.5, б удален шар, который должен зани-

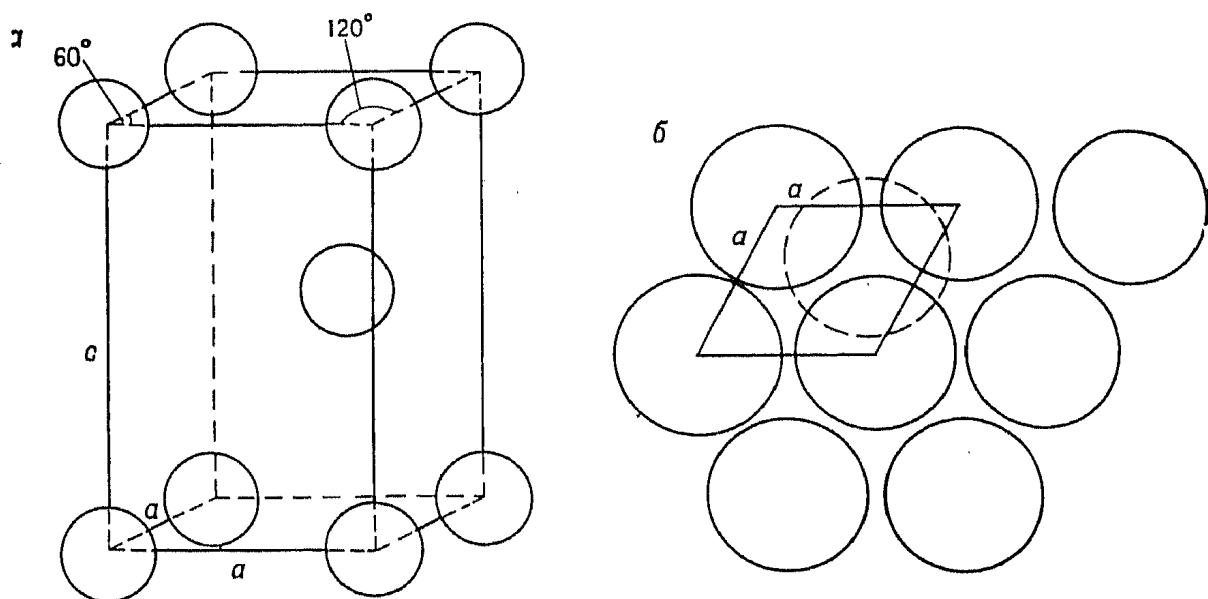


Рис. 7.6. Гексагональная элементарная ячейка, образованная гексагональной плотнейшей шаровой упаковкой.

мать вершину куба (см. позицию 1 на рис. 7.5. а), после чего обнажилась часть лежащего под ним слоя с плотной упаковкой (ср. рис. 7.5, б с рис. 7.1, а); ориентации элементарных ячеек на рис. 7.5, а и б идентичны, но размер шаров на рис. 7.5, б для наглядности увеличен настолько, что они почти касаются. Такое же расположение шаров обнаружится, если удалить любую другую вершину куба, из чего можно заключить, что в структуре с КПУ плотная упаковка образуется в четырех плоскостях, перпендикулярных объемным диагоналям куба (куб имеет восемь вершин, но ориентации каждого из лежащих под ними слоев с плотной упаковкой дважды повторяются, таким образом получаются четыре различные ориентации).

Гексагональная элементарная ячейка структуры с ГПУ (рис. 7.6) проще в том отношении, что базовая плоскость ячейки совпадает с плоскостью плотноупакованного слоя (рис. 7.6, б). В элементарной ячейке содержится только два атома: один поделен между восемью вершинами ($\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$), а другой (штриховая окружность) находится внутри ячейки в положении

с координатами $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$. В структурах с ГПУ плотноупакованные слои имеют только одно направление.

В структурах с плотнейшей шаровой упаковкой занято 74,05% общего объема. Эта степень заполнения, предельно возможная для структур, построенных из шаров одинакового диаметра, может быть рассчитана из сравнения объема элементарной ячейки и объема заключенных в ней шаров. Например, структура с КПУ имеет гранецентрированную элементарную ячейку, содержащую четыре шара: один в вершине ($\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$) и три в центрах граней ($0,5 \cdot 6 = 3$). Это эквивалентно утверждению, что в элементарной ГЦК-ячейке содержится четыре атома. Направления плотной упаковки (XX' , YY' и ZZ' на рис. 7.1, а), вдоль которых шары касаются друг друга, параллельны диагоналям граней элементарной ячейки. Например, шары 2, 5 и 6 (рис. 7.5, б) образуют ряд с плотной упаковкой, параллельной направлениям типа $\langle 110 \rangle$. Следовательно, если диаметр шара равен $2r$, то длина диагонали — $4r$. Длина ребра ячейки составляет тогда $2\sqrt{2}r$, а объем ячейки — $16\sqrt{2}r^3$. Но так как объем каждого шара равен $1,33\pi r^3$, то отношение суммарного объема шаров к объему элементарной ячейки составит

$$\frac{4 \cdot 1,33\pi r^3}{16\sqrt{2}r^3} = 0,7405$$

Такой же результат получается и при рассмотрении гексагональной элементарной ячейки структуры с ГПУ (рис. 7.6).

В структурах, не имеющих плотной упаковки, коэффициент заполнения объема меньше чем 0,7405; так, например, для объемноцентрированной кубической структуры (ОЦК) коэффициент заполнения равен 0,6802 (для того чтобы убедиться в этом, необходимо учесть, что направлением с плотной упаковкой в ОЦК является направление $\langle 111 \rangle$, т. е. параллельное объемной диагонали куба).

7.1.2. Материалы, обладающие структурой с плотнейшей упаковкой

7.1.2.1. *Металлы.* Большинство металлов кристаллизуется в одном из трех типов структуры — КПУ, ГПУ и ОЦК, из которых два первых обладают плотнейшей упаковкой. В распределении металлов по этим структурным типам (табл. 7.1) трудно проследить какую-нибудь явную закономерность, причем в вопросе о том, почему какой-либо металл кристаллизуется в этом, а не другом структурном типе, до сих пор нет настоящей ясности. Расчеты показывают, что энергии решеток металлов с ГПУ- и

Таблица 7.1. Структуры и параметры элементарных ячеек некоторых металлов

КПУ		ГПУ			ОЦК	
Металл	$a, \text{Å}$	Металл	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Металл	$a, \text{Å}$
Cu	3,6150	Be	2,2859	3,5843	Fe	2,8664
Ag	4,0862	Mg	3,2095	5,2104	Cr	2,8839
Au	4,0786	Zn	2,665	4,947	Mo	3,1472
Al	4,0494	Cd	2,9793	5,6181	W	3,1648
Ni	3,5238	Ti	2,950	4,686	Ta	3,3058
Pd	3,8898	Zr	3,232	5,147	Ba	5,025
Pt	3,9231	Ru	2,7058	4,2819		
Pb	4,9506	Os	2,7341	4,3197		
		Re	2,760	4,458		

КПУ-структурами сравнимы по величине и, следовательно, наблюдаемые структурные различия вызваны тонкими различиями их зонного строения.

Некоторые металлы обладают *полиморфизмом*, т. е. могут образовывать структуры различных типов. Железо, например, в зависимости от температуры может существовать в КПУ- или ОЦК-модификациях; кобальт наряду с КПУ- и ГПУ-модификациями образует также другие формы с более сложным чередованием слоев с плотной упаковкой. В этом случае наблюдается особый вид полиморфизма — *политипизм*, когда структурные различия отдельных модификаций (*политипов*) проявляются лишь в одном направлении. В металлах с плотной упаковкой структура всех атомных слоев одинакова, а структурные различия связаны лишь со способом наложения слоев друг на друга. Хотя существует всего два простых способа упаковки слоев — ГПУ (AB) и КПУ (ABC), возможно образование неограниченно большого числа структур с более сложными последовательностями. Некоторые из таких структур с большими периодами повторяемости встречаются среди политипов, образуемых металлическим кобальтом. В других материалах, проявляющих политипизм, период повторяемости может достигать нескольких сотен атомных слоев; образование таких сложных регулярных структур включает в себе много непонятного. В частности, неясна причина, приводящая к повторению структурного мотива с последовательностью в несколько сотен слоев, имеющего протяженность $\sim 500 \text{ Å}$. До сих пор этому нет удовлетворительного объяснения, хотя существует предположение, что огромные периоды повторяемости могут быть связаны со спиральным механизмом роста кристаллов, реализацию которого обеспечивает наличие винтовых дислокаций.

Часто чередование слоев прерывается так называемыми *дефектами упаковки* (гл. 9), которые можно рассматривать как

результат обмена местами двух атомных слоев, что приводит к нарушению регулярной последовательности, например ...АВСАВСАВСАСВАВСАВС... . Такие нарушения чередования слоев — примеры двумерных, или планарных, дефектов кристаллической решетки. В некоторых материалах с высокой разупорядоченностью наблюдается даже хаотическое чередование слоев.

7.1.2.2. Сплавы. Многие сплавы, представляющие собой интерметаллические фазы или твердые растворы, можно по аналогии с чистыми металлами рассматривать как структуры с плотной упаковкой. Например, медь и золото (и тот и другой металл кристаллизуется в КПУ-структуре) при высокой температуре образуют непрерывный ряд твердых растворов, в которых атомы меди и золота статистически размещены по узлам ГЦК-ячейки, следовательно, в слоях с КПУ эти атомы распределены также неупорядоченно. При отжиге сплавов состава $AuCu$ и $AuCu_3$ при более низких температурах происходит упорядочение атомов меди и золота: КПУ слоев не нарушается, но распределение атомов золота и меди перестает быть статистическим.

Структурные переходы типа порядок — беспорядок обсуждаются в гл. 12.

7.1.2.3. Ионные структуры. Структуры таких веществ, как $NaCl$, Al_2O_3 , Na_2O , ZnO и т. д. (анионы имеют больший размер, чем катионы), можно рассматривать как образованные из слоев с плотной упаковкой анионов, междуузлия которой заняты катионами. Изменения последовательности упаковки анионных слоев (т. е. ГПУ или КПУ), а также типа и числа междуузлий, занимаемых катионами, могут привести к возникновению различных структурных типов. Но прежде чем рассматривать индивидуальные структуры, следует сделать некоторые общие замечания (см. подробности в следующей главе).

Структуры металлов с плотнейшей упаковкой построены из однотипных атомов, причем ближайшие соседи касаются друг друга (это предположение здесь вполне оправданно). Ионные же соединения состоят из противоположно заряженных ионов, и возникающую структуру можно рассматривать как результат баланса электрических сил отталкивания и притяжения. Кроме того, поскольку в такие соединения входят как минимум два типа ионов, то на структуру оказывает влияние также соотношение ионных радиусов компонентов. Так, несмотря на то что многие соединения со структурой типа $NaCl$ целесообразно рассматривать как образованные слоями с плотной упаковкой анионов, между которыми размещаются катионы, в действительности

сти эти структуры часто не являются таковыми, так как катионы оказываются слишком велики, чтобы свободно входить в соответствующие междуузлия. Катионы могут войти в структуру только при условии расширения анионной подрешетки. В результате мотив расположения анионов остается все тем же, что и в структурах с плотной шаровой упаковкой, но анионы не контактируют друг с другом; подобные структуры предложено называть *эвтактическими* (О'Киф). Далее при обсуждении ионных структур следует иметь в виду, что упоминание о ГПУ или

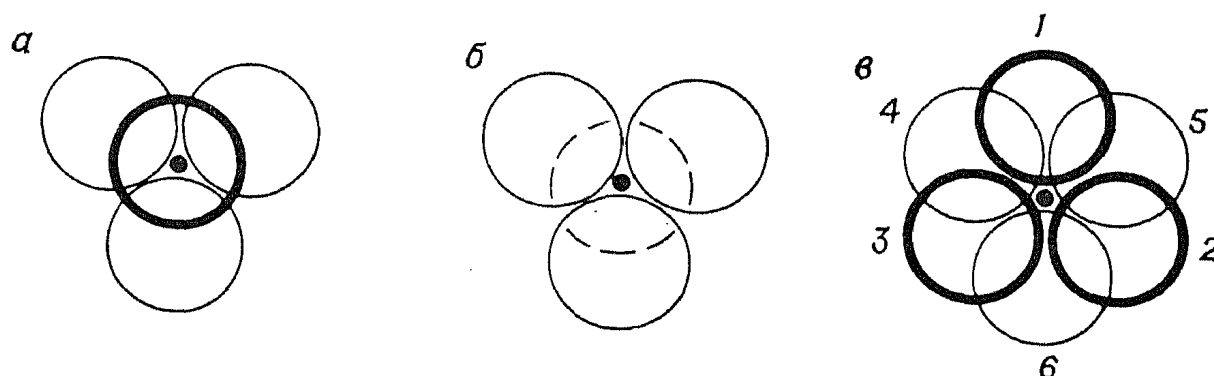


Рис. 7.7. Междуузлия в структурах с плотнейшей упаковкой. Жирные линии — шары, расположенные выше, штриховые — ниже плоскости рисунка. *a* — T_+ -позиции; *b* — T_- -позиции; *в* — октаэдрические позиции.

КПУ анионной подрешетки не подразумевает обязательного контакта анионов, а скорее говорит об эвтактическом характере структуры.

Как уже упоминалось, в структурах с плотной упаковкой образуются два типа междуузлий — тетраэдрические и октаэдрические (рис. 7.7). В тетраэдрических междуузлиях три аниона, образующие основание тетраэдра, принадлежат одному слою с плотной упаковкой анионов, а анион, образующий вершину тетраэдра, относится к слою, примыкающему к слою основания сверху или снизу (рис. 7.7, *a* и *b*). В зависимости от этого образуются два типа тетраэдров — T_+ или T_- , обращенных вершиной вверх или вниз. Поскольку центр тяжести тетраэдра находится ближе к его основанию, чем к вершине (см. приложение, разд. 1), то катионы в тетраэдрических междуузлиях располагаются не посередине между соседними анионными слоями, а ближе к одному из слоев, чем к другому. В то же время октаэдрические междуузлия (O) образованы двумя тройками ионов, лежащих в соседних слоях (рис. 7.7, *в*), и занимающие их катионы располагаются посередине между этими слоями. Чаще октаэдрические позиции рассматривают, выделяя четыре иона (или атома), лежащие в одной плоскости, и два иона выше и ниже этой плоскости, образующие вершины октаэдра. На рис. 7.7, *в* в одной плоскости лежат ионы 1, 2, 4 и 6, а в вершинах

октаэдра — ионы 3 и 5. Можно также говорить, что в одной плоскости лежат ионы 2, 3, 4, 5 и 1, 3, 5, 6.

Распределение междуузлий между двумя соседними анионными слоями с плотной упаковкой приведено на рис. 7.8. Подсчет числа междуузлий каждого типа показывает, что на один анион приходится одно октаэдрическое и два тетраэдрических междуузлия, одно из которых T_+ , а другое — T_- . Полное заполне-

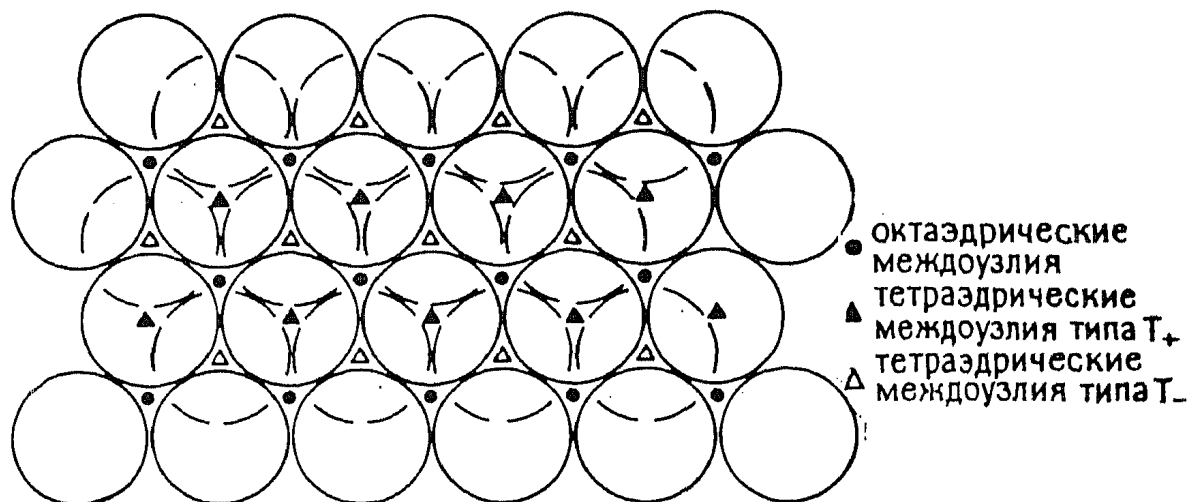


Рис. 7.8. Расположение междуузлий между двумя слоями с плотнейшей упаковкой. Штриховые линии — слой, лежащий ниже плоскости рисунка.

ние междуузлий всех типов в структурах с плотной упаковкой встречается крайне редко. Гораздо чаще полностью или частично заполняются междуузлия одного типа, а позиции двух других типов остаются пустыми. Классификация ионных структур с плотной упаковкой по способу упаковки анионных слоев и степени заполнения различных междуузлий содержится в табл. 7.2. Более детально индивидуальные структуры описаны ниже. Здесь же отметим только, что при таком подходе большое количество структур объединяется в одно семейство, что в свою очередь помогает выявить их общие черты и различия. Рассмотрим некоторые примеры.

Структуры типа NaCl и арсенида никеля сходны в том, что катионы в них размещаются в октаэдрических междуузлиях. Различие этих структур состоит только в последовательности укладки анионных слоев. Такая же аналогия наблюдается между структурами оливина и шпинели.

Структуры рутила TiO_2 и CdI_2 образованы путем укладки анионных слоев по принципу ГПУ (в рутиле слои несколько искажены) и заполнения половины октаэдрических позиций катионами. Различие состоит лишь в способе заполнения октаэдрических междуузлий: в рутиле половина октаэдров между любой парой анионных слоев упорядоченным образом заполняется ионами Ti^{4+} , а в CdI_2 слои, в которых все октаэдры заполнены,

Таблица 7.2. Некоторые структуры с плотной упаковкой

Упаковка анионов	Междуузлия			Примеры
	T_+	T_-	O	
КПУ	—	—	1	NaCl (каменная соль)
	1	—	—	ZnS (сфалерит или цинковая обманка)
	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$	MgAl ₂ O ₄ (шпинель)
	—	—	$\frac{1}{2}$	CdCl ₂
	1	—	—	CuFeS ₂
	—	—	$\frac{1}{3}$	CrCl ₃
ГПУ	1	1	—	K ₂ O (антифлюорит)
	—	—	1	NiAs
	1	—	—	ZnS (вюртцит)
	—	—	$\frac{1}{2}$	CdI ₂
	—	—	$\frac{1}{2}$	TiO ₂ (рутил) ^a
	—	—	$\frac{2}{3}$	Al ₂ O ₃
КПУ слоев «CaO ₃ »	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$	Mg ₂ SiO ₄ (оливин)
	1	—	—	β -Li ₃ PO ₄
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	γ -Li ₃ PO ₄ ^a
	—	—	$\frac{1}{4}$	CaTiO ₃ (перовскит)

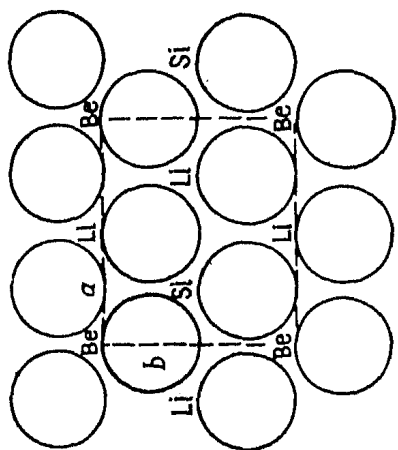
^a В рутиле и γ -Li₃PO₄ кислородные слои с ГПУ не плоские, а зигзагообразные. Такое расположение кислорода в этих структурах можно также описать, пользуясь тетрагональной упаковкой.

чередуются со слоями, в которых все октаэдры свободны. Такое заселение октаэдров придает CdI₂ выраженный слоистый характер и определяет физические свойства этого соединения.

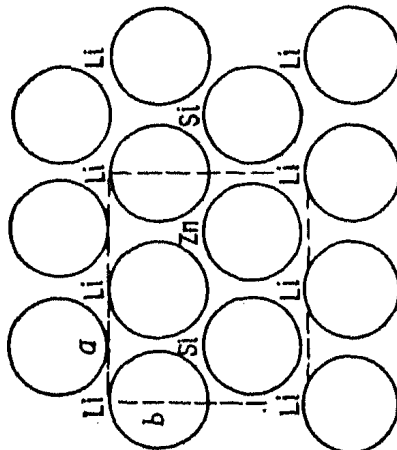
Обе полиморфные модификации Li₃PO₄ (β и γ) имеют ГПУ ионов кислорода (в действительности структура слоев несколько искажена, особенно в γ -модификации), а катионы занимают половину тетраэдрических междуузлий. В β -Li₃PO₄ заняты все T_+ -междуузлия, а все T_- -междуузлия оказываются пустыми. В γ -Li₃PO₄ упорядоченным образом занята половина междуузлий как одного, так и другого типа.

Существует также возможность образования большого количества более сложных структур с плотной упаковкой за счет упорядочения. Так, например, структуры LiGaO₂, β -Li₃PO₄ и β -Li₂ZnSiO₄ весьма близки структуре ZnO. T_+ -междуузлия во всех этих соединениях полностью заняты, и структурные различия возникают лишь благодаря различным способам упорядочения катионов по этим позициям (рис. 7.9).

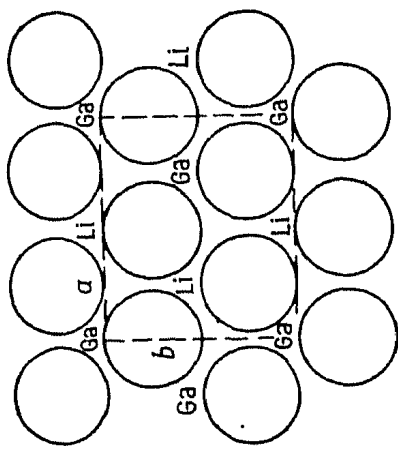
Некоторые (впрочем, немногочисленные) структуры можно представить как образованные слоями с плотной упаковкой катионов, между которыми находятся анионы. Наиболее типичный пример таких структур флюорит CaF₂, в котором ионы Ca²⁺ образуют КПУ, а все T_+ - и T_- -междуузлия заняты ионами F⁻.



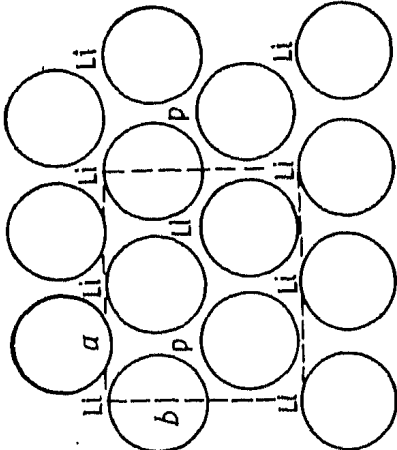
β -Li₂BeSiO₄, Pn



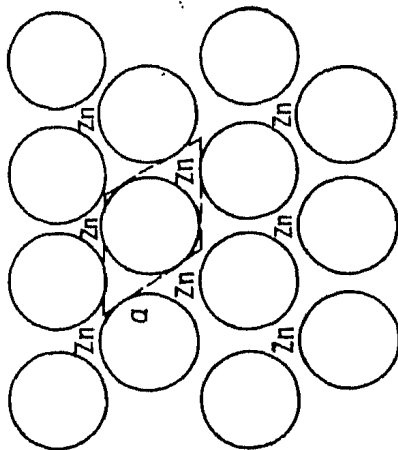
β_{II} -Li₂ZnSiO₄, Pmn2₁



β -LiGaO₂, Pbn2₁



β_{II} -Li₃PO₄, Pmn2₁



ZnO, P6₃mc

Рис. 7.9. Упорядоченные тетраэдрические структуры, родственные структуре вюрцита ZnO. Показаны один слой ионов кислорода и размещение катионов по T₊-междоузлиям. Обратите внимание на различные типы катионного упорядочения [13].

Структура антифлюорита, в которой кристаллизуется, например, K_2O , в этом смысле действительно является обратной структуре флюорита (табл. 7.2).

Концепция плотной упаковки распространяется и на такие структуры, в которых *плотнупакованные слои содержат в своем составе крупные катионы и анионы*, а междуузлия заполнены катионами меньшего размера. Так, в перовските, имеющем состав $CaTiO_3$, слои с КПУ отвечают стехиометрии « CaO_3 », а $1/4$ октаэдрических междуузлий между этими слоями занята ионами титана. Последние находятся только в тех октаэдрах, у которых все шесть вершин заняты ионами кислорода; в структуре перовскита имеются еще октаэдры, две вершины которых образованы ионами Ca^{2+} (рис. 6.15).

Некоторые структуры можно представить как *структуры с плотной упаковкой и дефицитом анионов*, иначе говоря, подрешетка анионов в них, будучи образованной по принципу плотной упаковки, имеет в некоторых местах пропуски. Так, структуру ReO_3 можно рассматривать как составленную из КПУ-кислородных слоев, в которых $1/4$ позиций ионов O^{2-} незанята. Эта структура подобна описанной в предыдущем примере структуре перовскита с той разницей, что ионы Ti^{4+} заменены на Re^{6+} , а ионы Ca^{2+} удалены и их позиции оставлены свободными.

β -Глинозем, формально отвечающий формуле $NaAl_{11}O_{17}$, имеет структуру, образованную плотноупакованными слоями кислорода, причем в каждом пятом слое отсутствуют $3/4$ ионов кислорода по сравнению с плотноупакованным слоем.

7.1.2.4. Структуры с ковалентными решетками. В рамках представлений о плотной упаковке или эвтактических структурах можно описать также структуры веществ с ковалентными связями, характеризующимися большой прочностью и направленностью; при таком подходе выясняется, что многие ковалентные структуры тождественны структурам ионных соединений (разд. 7.1.2.3).

Так, одна из полиморфных модификаций SiC имеет структуру вюртцита; при этом оказывается несущественным, атомы какого элемента — углерода или кремния — рассматривать в качестве образующих упаковку слоев, так как в конечном итоге оба предположения приведут к одному результату — трехмерной решетке из тетраэдров, соединенных вершинами. Алмаз можно представить себе в виде структуры сфалерита, в которой половина атомов углерода образует решетку с КПУ, а вторая половина занимает в этой решетке тетраэдрические междуузлия T_+ ; в этом случае также оба типа атомов эквивалентны. Структуру алмаза правильнее классифицировать как эвтактическую, поскольку все атомы в ней имеют одинаковый размер, и разделять

их на атомы, образующие упаковку и междоузельные атомы, абсурдно.

По характеру связи многие соединения занимают промежуточное положение между ковалентными и ионными; таковы, например, ZnS и $CrCl_3$ (табл. 7.2). Преимущество описания структур таких соединений в рамках представлений о плотных упаковках

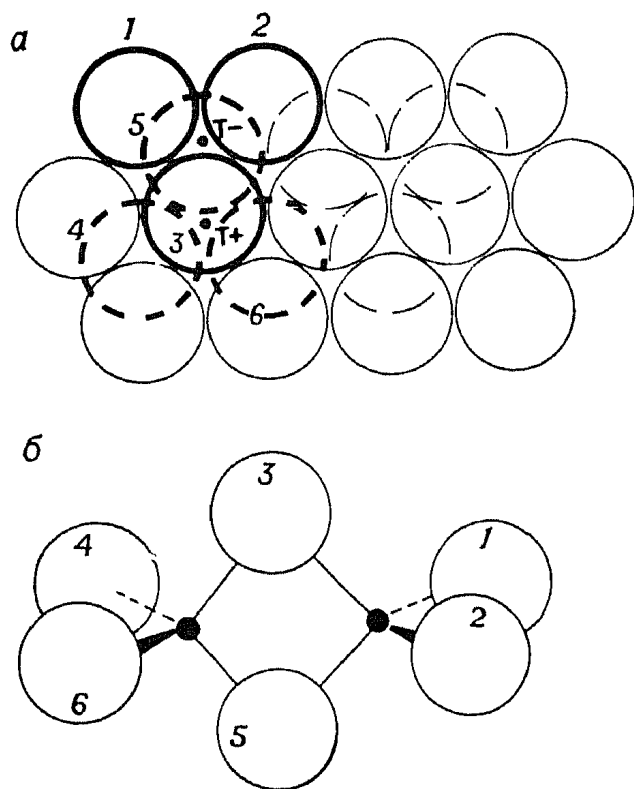


Рис. 7.10. ГПУ атомов брома в кристаллическом $AlBr_3$ и молекула Al_2Br_6 ; атомы алюминия занимают T_+ - и T_- -позиции. Штриховые линии — атомы, лежащие ниже плоскости рисунка.

состоит в том, что это можно сделать, не учитывая реального характера связи.

7.1.2.5. *Молекулярные структуры.* Плотная упаковка реализуется при образовании структур не только из атомов или ионов: многие молекулярные соединения кристаллизуются, образуя структуры с плотной упаковкой, несмотря на то что между соседними молекулами в них действуют лишь слабые вандерваальсовы силы. Если молекулы имеют форму, близкую к сферической, или могут проявлять себя как сферические вследствие того, что способны вращаться или принимать различную пространственную ориентацию, то образуются простые структуры с КПУ или ГПУ (таковы, например, структуры H_2 , CH_4 и HCl). Несферические молекулы, в особенности молекулы, построенные из тетраэдрических и октаэдрических фрагментов, могут также образовывать структуры с мотивом плотной упаковки. Так, например, димерные молекулы Al_2Br_6 (рис. 7.10, б), состоящие из двух тетраэдров $AlBr_4$, соединенных общим ребром (атомы брома 3 и 5 общие для обоих тетраэдров), при переходе в кристаллическое состояние образуют ГПУ атомов брома, в которой атомы алюминия занимают $1/6$ имеющихся тетраэдрических пустот. На рис. 7.10, а выделены две тройки атомов брома и два междоузлия (T_+ - и T_- -позиции) для атомов алюминия, входящие в состав одной молекулы. Соседние молекулы Al_2Br_6 расположены так, что каждый атом

состоит в том, что это можно сделать, не учитывая реального характера связи.

7.1.2.5. *Молекулярные структуры.* Плотная упаковка реализуется при образовании структур не только из атомов или ионов: многие молекулярные соединения кристаллизуются, образуя структуры с плотной упаковкой, несмотря на то что между соседними молекулами в них действуют лишь слабые вандерваальсовы силы. Если молекулы имеют форму, близкую к сферической, или могут проявлять себя как сферические вследствие того, что способны вращаться или принимать различную пространственную ориентацию, то образуются простые структуры с КПУ или ГПУ (таковы, например, структуры H_2 , CH_4 и HCl). Несферические молекулы, в особенности молекулы, построенные из тетраэдрических и октаэдрических фрагментов, могут также образовывать структуры с мотивом плотной упаковки. Так, например, димерные молекулы Al_2Br_6 (рис. 7.10, б), состоящие из двух тетраэдров $AlBr_4$, соединенных общим ребром (атомы брома 3 и 5 общие для обоих тетраэдров), при переходе в кристаллическое состояние образуют ГПУ атомов брома, в которой атомы алюминия занимают $1/6$ имеющихся тетраэдрических пустот. На рис. 7.10, а выделены две тройки атомов брома и два междоузлия (T_+ - и T_- -позиции) для атомов алюминия, входящие в состав одной молекулы. Соседние молекулы Al_2Br_6 расположены так, что каждый атом

брома в ГПУ-решетке принадлежит только одной молекуле. Молекулы SnBr_4 имеют тетрагональную форму и при кристаллизации также образуют ГПУ-решетку атомов брома, тетраэдрические междоузлия которой в данном случае заполнены лишь на $1/8$.

7.1.3. Другие способы организации структуры.

Тетрагональная упаковка

Гексагональная и кубическая плотные упаковки относятся к наиболее «экономным» способам укладки шаров в пространстве; для этих структур характерны координационное число 12 и высокая степень заполнения объема, равная 74,05%. Прimitивная тетрагональная упаковка (ПТУ) и объемноцентрированная тет-

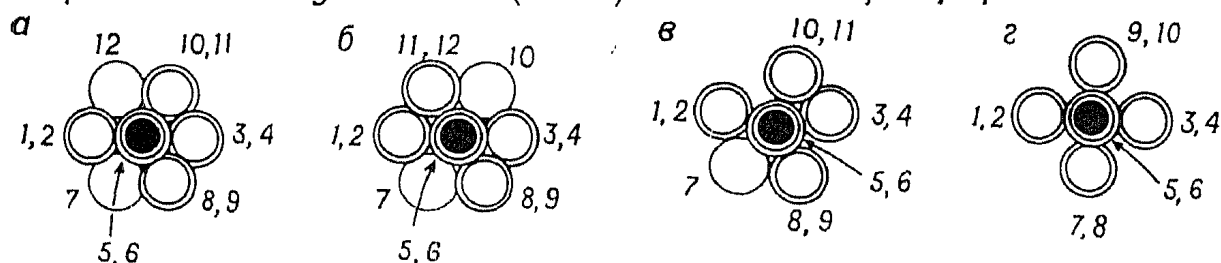


Рис. 7.11. Координационное окружение центральных атомов при КЧ 12 в ГПУ (а) и КПУ (б), 11 в ПТУ (в) и 10 в ОЦТУ (г). Координация типа в встречается в различных структурах, включая рутил, рамсделлит MnO_2 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [14].

рагональная упаковка (ОЦТУ) приводят к несколько меньшим координационным числам (11 и 10) и меньшему заполнению объема (71,87 и 69,81%). Хотя ПТУ как способ упаковки рассматривается сравнительно недавно, кристаллы с такой организацией структуры не редкость. По такому принципу, в частности, построены анионные подрешетки рутила TiO_2 , рамсделлита MnO_2 и некоторых тетраэдрических γ -модификаций, в частности $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

Характер окружения центральных атомов и координационные числа для ПТУ и ОЦТУ в сравнении с ГПУ и КПУ показаны на рис. 7.11. Структуру с ПТУ (рис. 7.11, в) можно рассматривать как производную от ГПУ-структуры, получающуюся при удалении из координационной сферы на рис. 7.11, а атома 12 и при некотором нарушении копланарности атомов 1—6 (в ГПУ-структуре эти атомы лежат в одной плоскости с центральным атомом). Более детальное по сравнению с рис. 7.11, в изображение ПТУ-структуры приведено на рис. 6.16, г, воспроизводящем упаковку ионов кислорода в рутиле.

Межузельные позиции в структурах с ПТУ можно разделить на две категории: 1) неискаженные тетраэдры и октаэдры, подобные имеющимся в ГПУ, и 2) искаженные тетраэдры и окта-

эдры. В неискаженные позиции могут входить разнообразные катионы, например октаэдрические междуузлия в TiO_2 и MnO_2 заняты титаном и марганцем, а тетраэдрические междуузлия в тетрагональных γ -фазах — литием и алюминием ($\gamma\text{-LiAlO}_2$) или литием и фосфором ($\gamma\text{-LiPO}_4$). Искаженные позиции, напротив, как правило, остаются незаполненными.

Реальных кристаллических структур с ОЦТУ (рис. 7.11, *г*), по-видимому, не встречается. Возможно, это объясняется тем, что в случае ОЦТУ не образуется правильных (неискаженных) междуузлий, в которых могут помещаться катионы.

7.1.4. Структуры, построенные из пространственных полиэдров

Рассмотрим другой подход к описанию кристаллов, который основан на представлении их структуры в виде полиэдров, соединяющихся друг с другом вершинами или гранями. Например, в NaCl каждый ион Na^+ имеет в ближайшем окружении шесть расположенных по октаэдрическому мотиву ионов Cl^- . Такая структура хорошо моделируется октаэдром, причем подразумевается, что в вершинах октаэдра расположены ионы Cl^- , а внутри его — ион Na^+ . Пространственное строение становится понятным из характера соединения полиэдров. Решетка NaCl образована октаэдрами, которые соединены ребрами (каждое ребро принадлежит одновременно двум октаэдрам). Соединение полиэдров при образовании решетки не приводит, однако, к 100%-ному заполнению имеющегося объема; в NaCl , в частности, между соединенными октаэдрами образуются тетраэдрические пустоты (рис. А.2.4 в приложении 2). На рис. А.2.3 показаны различные способы соединения полиэдров, а также выкройки для изготовления самодельных моделей полиэдров из бумаги.

Необходимо отметить, что в отличие от модели плотнейшей упаковки модель координационных полиэдров не дает возможности рассчитать коэффициент заполнения структуры. Причина этого заключается в том, что анионы, как правило наиболее объемные частицы структуры, представляются как точечные вершины полиэдров. Но несмотря на явное несоответствие действительности, модель координационных полиэдров имеет преимущество в наглядности изображения топологии или порядка сочленения элементов решетки, а также положения незаполненных позиций. Примеры структур, которые можно рассмотреть в рамках модели координационных полиэдров, приведены в табл. 7.3. При моделировании структур неорганических соединений используются различные типы полиэдров, но более распространены тетраэдры и октаэдры.

Таблица 7.3. Примеры структур, для которых можно построить пространственные модели из правильных полиэдров

Общие элементы	Структурный тип
<i>Сочленение октаэдров</i>	
12 ребер	NaCl
6 вершин	ReO ₃
3 ребра	CrCl ₃ , BiI ₃
2 ребра и 6 вершин	TiO ₂
4 вершины	KAlF ₄
<i>Сочленение тетраэдров</i>	
4 вершины (соединены 4 тетраэдра)	ZnS
4 вершины (соединены 2 тетраэдра)	SiO ₂
1 вершина (соединены 2 тетраэдра)	Si ₂ O ₇ ⁶⁻
2 вершины (соединены 2 тетраэдра)	(SiO ₃) _n ²ⁿ⁻ (цепи или кольца)

Очень подробно модель координационных полиэдров рассмотрена в книге Уэллса [12], где на конкретных примерах с привлечением геометрических соображений разбираются возможные типы структур, образованных путем сочленения полиэдров. Рассматривая различные структуры с этих позиций, следует иметь в виду, что сочленение соседних полиэдров может осуществляться по некоторым или всем вершинам, по ребрам или граням; соседние полиэдры могут быть одинаковыми или различными. Вершина и ребро могут быть общими не только для двух, но и для большего числа полиэдров (очевидно, однако, что общая грань может быть лишь у двух полиэдров); так, например, если в SiO₂ каждая вершина (в которой расположен атом кислорода) связывает два тетраэдра SiO₄, то в ZnS каждая вершина принадлежит уже четырем тетраэдрам. В шпинели MgAl₂O₄ каждая вершина связывает три октаэдра и один тетраэдр. Принципиально можно построить таким образом огромное множество структур; рассмотрение реальных структур с этих позиций интересно как упражнение.

Для неметаллических веществ этот способ классификации пока еще, однако, не получил широкого распространения, возможно, потому, что, будучи всеобъемлющим, он устанавливает структурное сходство таких соединений, которые ни в химическом, ни в физическом отношении не похожи друг на друга. Чисто топологический подход к образованию структур из полиэдров не принимает во внимание природу сил, связывающих атомы или ионы. Кроме того, используя этот подход, не следует делать однозначный вывод о том, что такие полиэдры существуют в структуре как отдельные частицы. Так, в NaCl, где связи близки к идеально ионным, невозможно физически выделить

октаэдрические частицы NaCl_6 ; аналогично и в SiC , имеющем структуру с ковалентной решеткой, нет отдельных тетраэдрических частиц SiC_4 . Однако в некоторых случаях *полиэдры существуют* как реальные самостоятельные частицы а) в молекулярных соединениях (например, молекула Al_2Br_6 состоит из двух тетраэдров, сочлененных общим ребром) и б) в соединениях со сложными ионами (например, структуры силикатов построены из тетраэдров SiO_4 , сочлененных в сложные анионы, характер которых изменяется от изолированных мономерных частиц до бесконечно протяженных цепей и слоев и далее до трехмерных каркасов).

При анализе предпочтительных типов сочленения полиэдров в различных кристаллических структурах весьма полезно руководствоваться третьим правилом Полинга для структур сложных ионных кристаллов (гл. 8), согласно которому сочленение полиэдров ребрами и в особенности гранями понижает устойчивость структуры. Этот эффект довольно значителен, когда речь идет о катионах с высокими степенями окисления и малыми координационными числами, т. е. о небольших полиэдрах, в особенности о тетраэдрах, заключающих внутри себя катионы с высокими зарядами. При соединении полиэдров ребрами и гранями расстояние катион — катион (т. е. расстояние между центрами полиэдров) уменьшается, в результате чего электростатическое отталкивание катионов усиливается. На рис. 7.12 показаны пары октаэдров, имеющих общую вершину (а) и общее ребро (б). Очевидно, что катион-катионное расстояние во втором случае меньше, чем в первом; при сочленении октаэдров гранями (этот случай на рисунке не показан) расстояние между катионами еще уменьшается. При одном и том же катион-анионном расстоянии M—X в тетраэдрах, сочлененных ребрами, межкатионное расстояние меньше, чем в октаэдрах с общими ребрами, поскольку угол между связями M—X—M составляет в тетраэдрах (рис. 7.12, в) 71° , а в октаэдрах (рис. 7.12, б) 90° . Составить представление о величинах расстояний M—M при различных способах сочленения полиэдров позволяют данные, приведенные в табл. 7.4. Как видно, максимальное межкатионное расстояние реализуется при сочленении как октаэдров, так и тетраэдров общими вершинами, а минимальное — при сочленении тетраэдров гранями. Отметим, что указанные в таблице значения межкатионных расстояний для полиэдров, сочлененных вершинами и ребрами, являются максимально возможными, так как при повороте полиэдров вокруг общей вершины или общего ребра угол между связями M—X—M может стать меньше 180° , что, естественно, уменьшает и межкатионное расстояние. Как видно из приведенных данных, расстояние M—M в тетраэдрах, сочлененных гранями, значительно меньше длины

Рис. 7.12. Катион-катионные расстояния в октаэдрах, сочленяющихся вершинами (а) и ребрами (б), в тетраэдрах, сочленяющихся ребрами (в), и междоузельная катионная позиция в анионной подрешетке типа ГЦК (г).

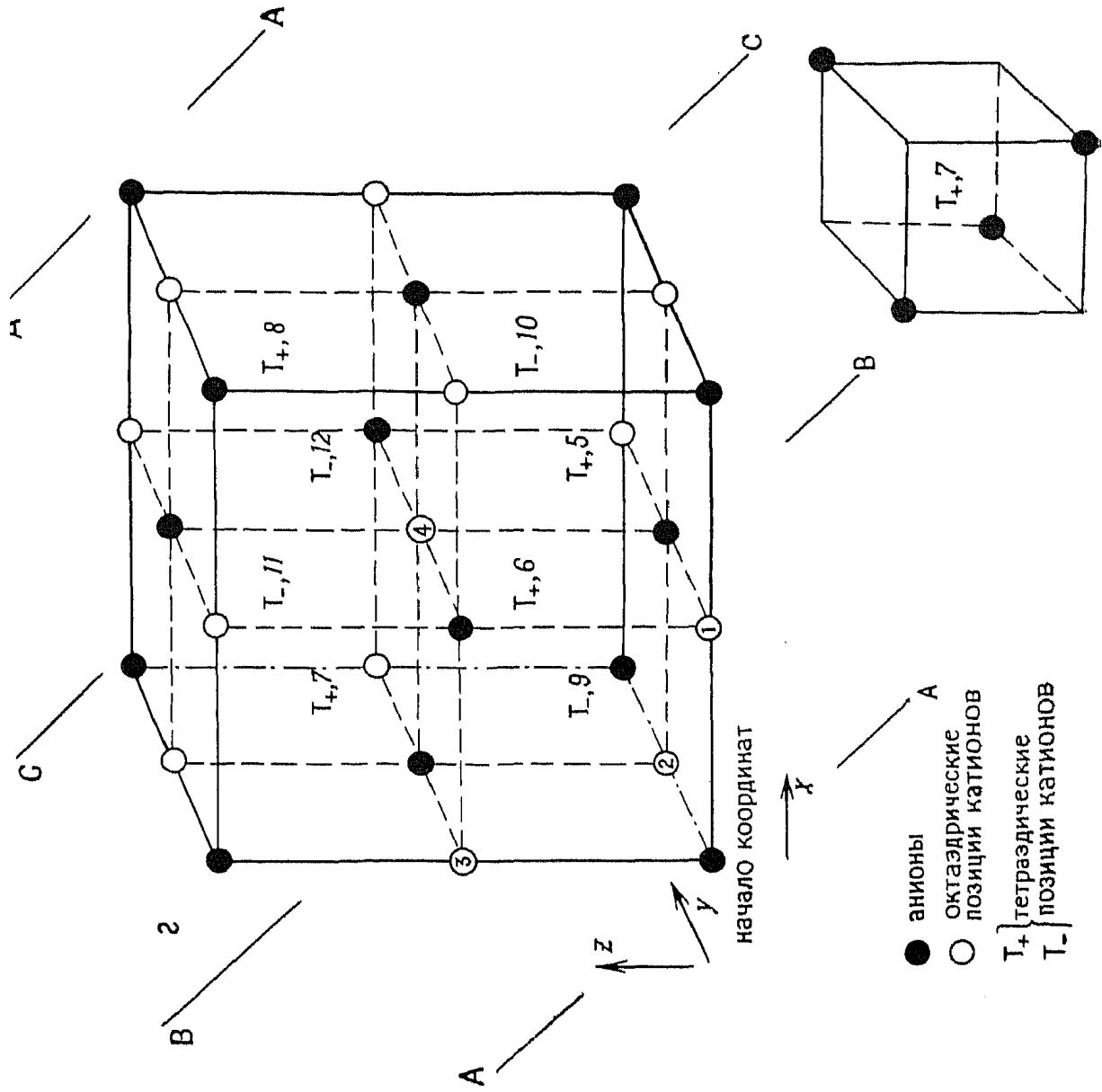
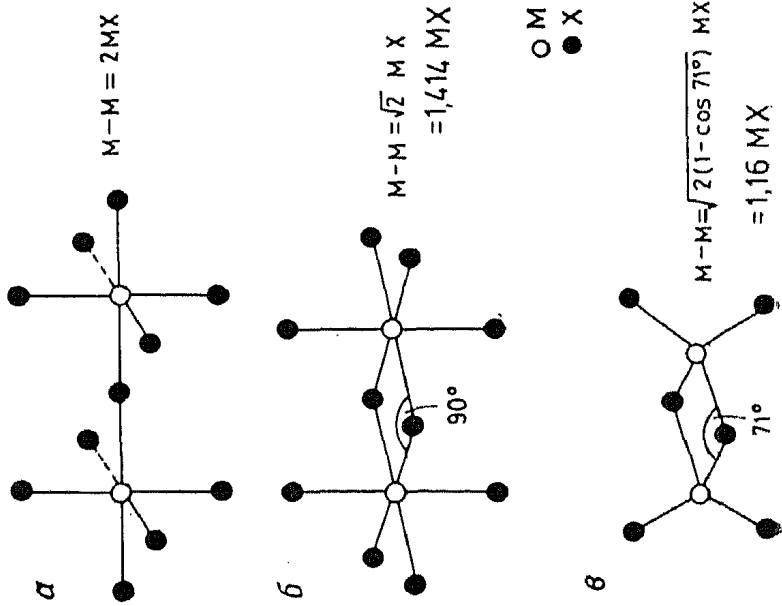


Таблица 7.4. Расстояния между центрами соседних полиэдров MX_4 или MX_6 , сочлененных через общие атомы X [12]

Сочленяющиеся полиэдры	Расстояния M—M (Å) при сочленении		
	вершинами ^a	ребрами ^a	гранями
Два тетраэдра	2,00 MX (тетр.)	1,16 MX (тетр.)	0,67 MX (тетр.)
Два октаэдра	2,00 MX (окт.)	1,41 MX (окт.)	1,16 MX (окт.)

^a Указаны максимально возможные значения.

связи M—X. Такая конфигурация оказывается неустойчивой (поскольку возникает сильное взаимное отталкивание катионов) и обычно не встречается. Яркое доказательство этого — отсутствие в природе кристаллов, структура которых являлась бы ГПУ-эквивалентом структуры флюорита (или антифлюорита). Например, в Na_2O — тип антифлюорита — имеется КПУ ионов кислорода; такую решетку можно представить как результат сочленения тетраэдров NaO_4 общими ребрами. В случае же ГПУ для кислородной подрешетки при условии полной занятости тетраэдрических позиций катионов тетраэдры MX_4 должны были бы соединяться гранями. Таким образом, соединение гранями можно отнести к принципиально невозможному способу сочленения тетраэдров. Хотя при соединении ребрами межкатионное расстояние всего лишь на 16% больше длины связи M—X (табл. 7.4), такой способ сочленения тетраэдров оказывается энергетически уже допустимым, что подтверждается существованием соединений со структурой флюорита.

Сказанное выше не распространяется, однако, на полиэдры, образованные катионами с большим зарядом, когда возможно лишь соединение вершинами. Так, в силикатах, структуры которых построены из тетраэдров SiO_4 , никогда не встречается сочленение этих тетраэдров ребрами. В идеальной ионной структуре на кремнии должен бы быть сосредоточен заряд +4, но в действительности этот заряд значительно меньше благодаря частично ковалентному характеру связей Si—O. Сравнивая возможности сочленения тетраэдров и октаэдров, следует иметь также в виду, что катион-анионное расстояние M—X для данного катиона и аниона не постоянно, а зависит от типа образуемого ими полиэдра. В плотноупакованных структурах размер тетраэдрических позиций меньше, чем октаэдрических, что иллюстрирует, в частности, соотношение, полученное при сравнении расстояния M—X, например в ГЦК-ячейках структур типа NaCl и флюорита (табл. 7.8):

$$M-X \text{ в } \text{MX}_4 \text{ (тетр.)} / M-X \text{ в } \text{MX}_6 \text{ (окт.)} = \sqrt{3}/2 = 0,866$$

7.2. Некоторые наиболее важные структурные типы

7.2.1. Структуры типа каменной соли NaCl , цинковой обманки (сфалерита) ZnS и антифлюорита Na_2O

Перечисленные структуры рассматриваются совместно потому, что они имеют одинаковую КПУ анионов (с ГЦК-ячейкой) и отличаются только способом размещения катионов. На рис. 7.12, *г*, изображающем ГЦК-ячейку, показаны положения анионов, октаэдрических и тетраэдрических катионных позиций. Октаэдрические позиции расположены посередине ребер (1, 2 и 3) и в центре объема ячейки (4). Для более ясного представления тетраэдрических позиций T_+ и T_- целесообразно разделить элементарную ячейку на восемь кубиков меньшего размера, проведя сечения через середины всех ребер ячейки (штриховые линии). В таких кубиках анионы занимают только четыре из имеющихся восьми вершин, а в середине между ними образуется тетраэдрическая позиция (рис. 7.12, *г*). Разделение элементарной ячейки на октанты не только позволяет непосредственно представить тетраэдрические позиции, но и облегчает вычисления таких параметров тетраэдра, как длина связи, угол между связями и т. д. Тетраэдрические позиции образуются в каждом из октантов, а их тип (T_+ и T_-) чередуется вдоль каждой из осей.

Слои с плотной упаковкой анионов ориентированы параллельно плоскостям элементарной ячейки $\{111\}$ (рис. 7.5); на рис. 7.12, *г* показаны четыре таких слоя — АВСА. Анионы в элементарной ячейке имеют координаты (гл. 6):

$$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

В этот ряд включен только один угловой анион с координатами 000, поскольку другие, имеющие координаты 100, 110 и т. д., эквивалентны и их можно считать вершинами примыкающих элементарных ячеек. Аналогично из двух анионов, лежащих на каждой паре противоположных граней (например, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$), в этот ряд помещен только один, поскольку второй эквивалентен и получается путем трансляции на длину элементарной ячейки в соответствующем направлении (в рассмотренном примере вдоль оси z). Образовавшиеся катионные позиции имеют следующие координаты:

Октаэдрические позиции	$1-\frac{1}{2}00$, $2-0\frac{1}{2}0$, $3-00\frac{1}{2}$, $4-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
Тетраэдрические позиции T_+	$5-\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $6-\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $7-\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $8-\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$
Тетраэдрические позиции T_-	$9-\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $10-\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $11-\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $12-\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$

Заметим, что элементарная ячейка, включающая в себя 4 аниона, содержит по четыре катионные позиции каждого типа — O , T_+ и T_- . При помещении катионов в позиции того или иного

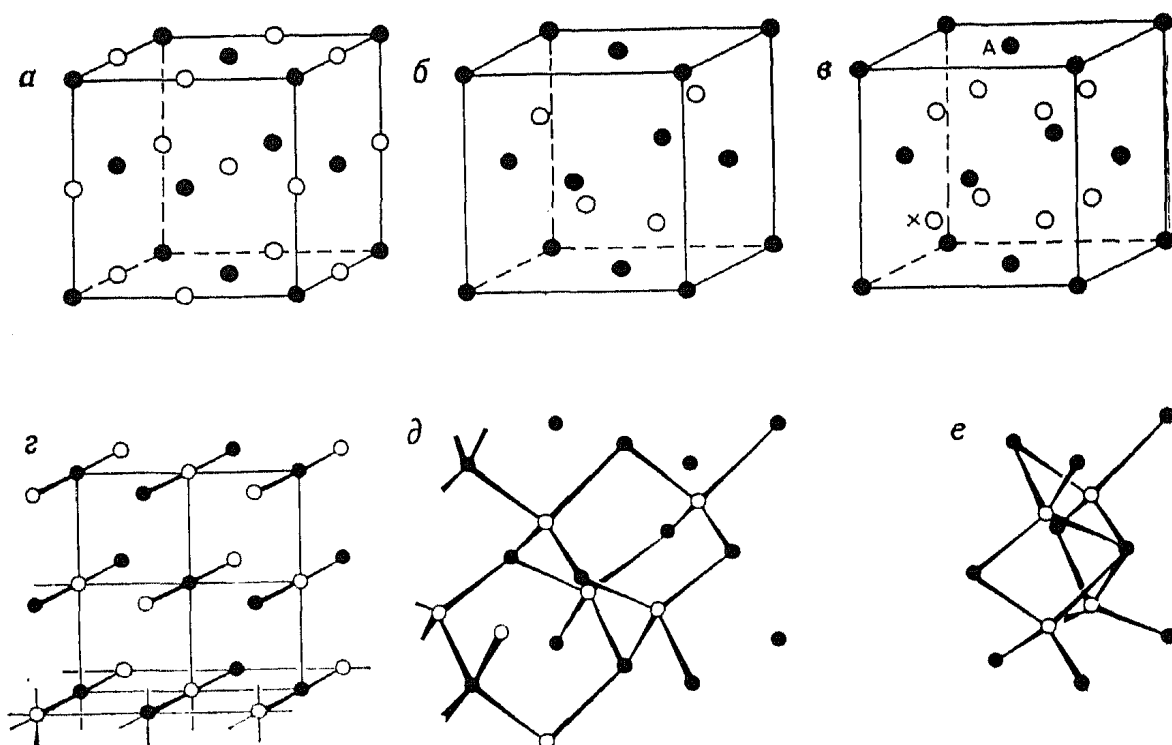


Рис. 7.13. Элементарные ячейки NaCl (а), сфалерита ZnS (б), Na_2O (в) и координационное окружение ионов в NaCl (г), ZnS (д) и Na_2O (е). Светлые кружки — катионы, темные — анионы.

сорта происходит образование различных структур, в частности каменной соли (O заняты катионами, T_+ и T_- свободны), цинковой обманки (T_+ или T_- заняты, O , T_- или T_+ свободны), антифлюорита (T_+ , T_- заняты, O свободны).

Элементарные ячейки этих трех структур показаны на рис. 7.13, а—в. На рис. 7.13, г—е они воспроизведены в той же ориентации, но с выделением координационного окружения ионов. В NaCl (г) анионы и катионы имеют октаэдрическую координацию, тогда как в сфалерите (д) они находятся в тетраэдрическом окружении. В антифлюорите (е) катионы имеют тетраэдрическую координацию, а КЧ анионов (на рисунке не показаны) равно 8.

Для координационных чисел действует общее правило, согласно которому в любой структуре со стехиометрией A_nX_m КЧ А и X должны относиться как $m:n$. И в NaCl, и в сфалерите $m=n$, и, следовательно, в этих структурах анионы и катионы имеют одинаковые КЧ. В антифлюорите, отвечающем стехиометрии A_2X , КЧ катионов и анионов относятся как 1:2, а поскольку катионы занимают тетраэдрические позиции, то понятно, почему КЧ атомов должно быть равно 8.

Тетраэдрическая координация катионов в антифлюорите показана на рис. 7.13, е. Для того чтобы убедиться, что КЧ анионов действительно 8, целесообразно совместить начало элементарной ячейки с катионным, а не анионным узлом. Это можно достигнуть, сместив элементарную ячейку вдоль одной из объемных диагоналей на $1/4$ ее длины. В частности, катион с координатами $1/4 \ 1/4 \ 1/4$, отмеченный на рис. 7.13, в крестиком, может быть принят за новое начало координат. В таком случае координаты остальных ионов в новой ячейке получаются вычитанием $1/4$ из соответствующих координат в первоначальной («старой») ячейке.

	<i>Старые координаты</i>	<i>Новые координаты</i>
<i>Анионы</i>	000	$-\frac{1}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \rightarrow \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$
	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$
	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \rightarrow \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
<i>Катионы</i>	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	000
	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$00 \frac{1}{2}$
	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$0 \frac{1}{2} 0$
	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} 00$
	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$
	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Если в результате вычитания получаются отрицательные координаты, например $-1/4 -1/4 -1/4$, то это означает, что эти позиции лежат вне новой элементарной ячейки и надо найти эквивалентные им позиции внутри ячейки. В данном случае, прибавив единицу к каждой отрицательной координате, получим $3/4 3/4 3/4$. Прибавление единицы к какой-либо координате означает передвижение вдоль соответствующего направления в аналогичную позицию соседней элементарной ячейки; детальнее это показано в приложении (разд. 4). Новая элементарная ячейка структуры антифлюорита с началом координат, совпа-

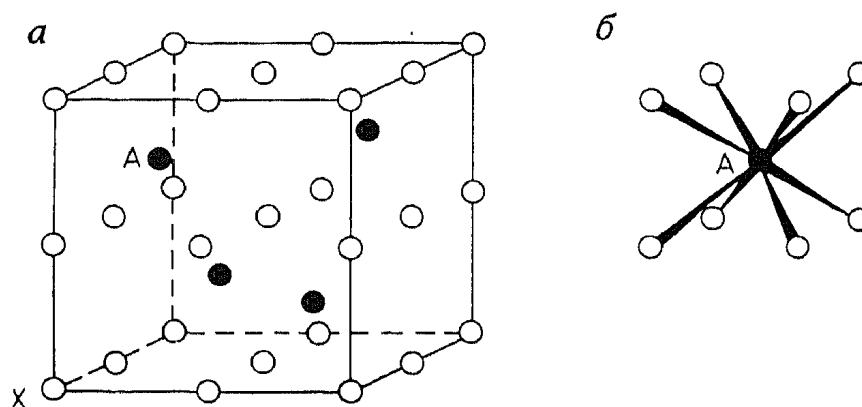


Рис. 7.14. Структуры флюорита и антифлюорита с началом координат в катионном узле.

дающим с катионом, отмеченным крестиком, показана на рис. 7.14, а. Катионы размещаются в этой ячейке в вершинах, на серединах ребер, в центре граней и объема. Для того чтобы выявить окружение анионов, надо вновь, как и на рис. 7.12, мысленно разделить элементарную ячейку на восемь кубиков меньшего размера. В каждом таком кубике катионы занимают все восемь вершин, и, следовательно, позиция в центре куба имеет КЧ 8. Располагающиеся в этих позициях анионы заполняют четыре из восьми кубов в таком порядке, что вдоль любой из координатных осей занятая позиция чередуется с незанятой. Координационное окружение выделенного аниона изображено на рис. 7.14, б.

Перемещение начала координат из анионного узла в катионный дает возможность увидеть структуру антифлюорита совсем в другом ракурсе. В случае структур каменной соли и сфалерита перемещение начала координат не приводит к иному изображению структур, поскольку в них позиции катионов и анионов взаимозаменяемы.

Итак, при рассмотрении структур NaCl , ZnS и Na_2O были использованы оба подхода: 1) концепция плотнейшей упаковки и 2) концепция элементарной ячейки (с соответствующими терминами). Рассмотрим теперь их структуры как построенные из

пространственных полиэдров. На рис. 7.13, *г—е* и 7.14, *б* показано координационное окружение всех ионов в названных структурах. Каждый ион с его ближайшим окружением можно представить в виде соответствующего полиэдра, например в сфалерите расположение иона цинка и четырех ближайших к нему ионов серы (или ион серы + четыре иона цинка) соответствует

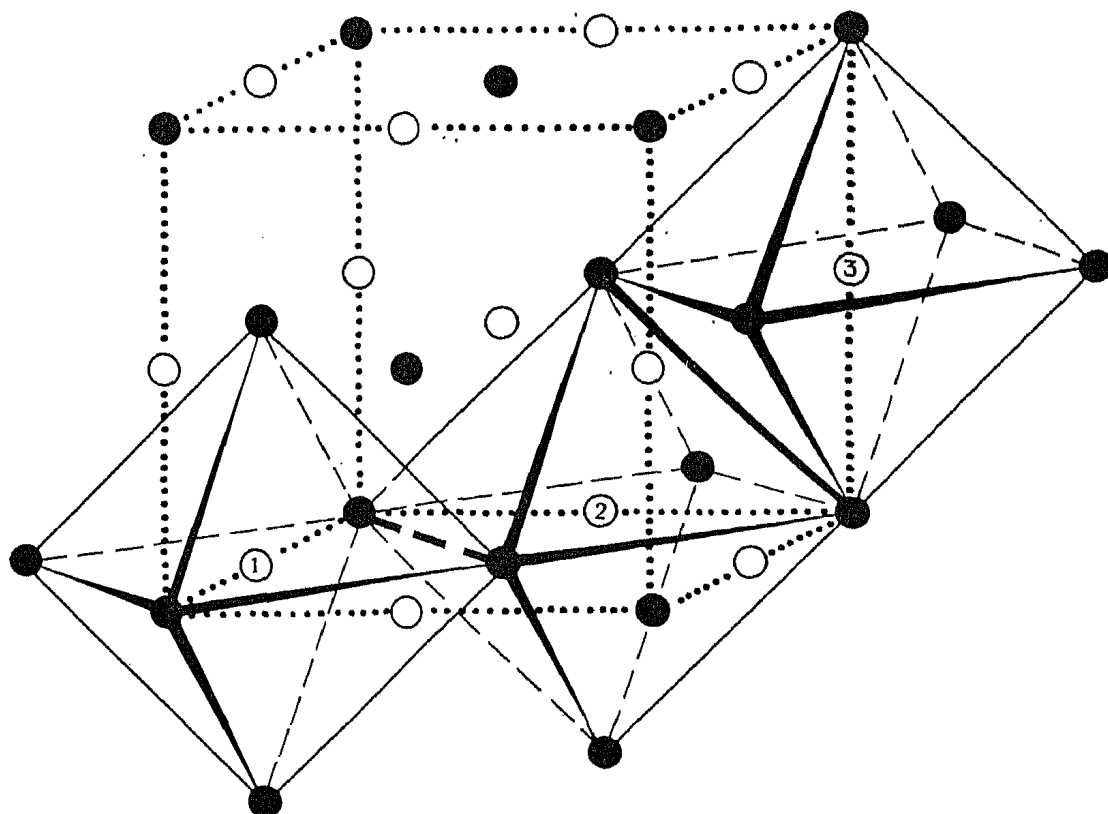


Рис. 7.15. Элементарная ячейка структуры, каменной соли, представленная в виде октаэдров, сочлененных ребрами.

тетраэдру. Далее необходимо выяснить, каким образом эти полиэдры соединены: вершинами, ребрами или гранями.

В структуре каменной соли октаэдры NaCl_6 соединяются общими ребрами. Каждый октаэдр имеет 12 ребер, и каждое ребро является общим для двух октаэдров. На рис. 7.15 показаны элементарная ячейка NaCl (в той же ориентации, что и на рис. 7.13, *а*) и октаэдры, построенные вокруг катионов 1, 2 и 3, лежащих на серединах ребер. Общее ребро октаэдров 1 и 2 выделено жирной штриховой линией, а соединяющее октаэдры 2 и 3 — жирной сплошной линией. Поскольку каждый октаэдр соединяется ребрами с двенадцатью другими октаэдрами, то детально изобразить все это на одном рисунке довольно трудно. Вместо этого на рис. 7.16 приведено схематическое изображение структуры NaCl в виде слоев октаэдров с тетраэдрическими междуузлиями между последними (T_+ и T_-). Как правило, в структуре типа NaCl эти междуузлия незаполнены.

Каждая грань октаэдра в этой структуре параллельна анионным слоям с плотной упаковкой. Для большей наглядности параллельные грани октаэдров пронумерованы, а также маркированы графическими средствами; таким образом выявлены четыре

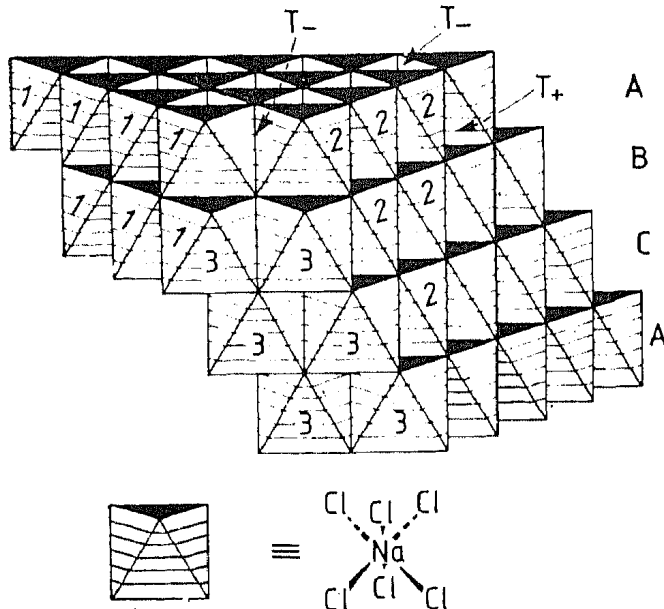


Рис. 7.16. Структура каменной соли, построенная из октаэдров, сочлененных ребрами.

серии граней, соответствующие четырем ориентациям плотноупакованных плоскостей в структуре с КПУ анионов.

В структуре каменной соли кристаллизуется большое число соединений со стехиометрией АВ. Параметры кубических элементарных ячеек этих соединений приведены в табл. 7.5. К этому структурному типу относятся многие галогениды и гидриды щелочных металлов, серебра и аммония, многочисленные халькогениды (включая оксиды) двухвалентных металлов, в том числе щелочнозе-

мельных и переходных. Многие из этих соединений являются ионными, а другие, например TiO, имеют металлический характер.

Структура сфалерита состоит из тетраэдров ZnS_4 или SZn_4 , соединенных вершинами (рис. 7.13, δ). Каждая вершина — об-

Таблица 7.5. Некоторые соединения со структурой типа NaCl

Соединение	a , Å	Соединение	a , Å	Соединение	a , Å	Соединение	a , Å
MgO	4,213	MgS	5,200	LiF	4,0270	KF	5,347
CaO	4,8105	CaS	5,6948	LiCl	5,1396	KCl	6,2931
SrO	5,160	SrS	6,020	LiBr	5,5013	KBr	6,5966
BaO	5,539	BaS	6,386	LiI	6,00	KI	7,0655
TiO	4,177	α -MnS	5,224	LiH	4,083	RbF	5,6516
MnO	4,445	MgSe	5,462	NaF	4,64	RbCl	6,5810
FeO	4,307	CaSe	5,924	NaCl	5,6402	RbBr	6,889
CoO	4,260	SrSe	6,246	NaBr	5,9772	RbI	7,342
NiO	4,1769	BaSe	6,600	NaI	6,473	AgF	4,92
CdO	4,6953	CaTe	6,356	NaH	4,890	AgCl	5,549
SnAs	5,7248	SrTe	6,660	ScN	4,44	AgBr	5,7745
TiC	4,3285	BaTe	7,00	TiN	4,240		
UC	4,955	LaN	5,30	UN	4,890		

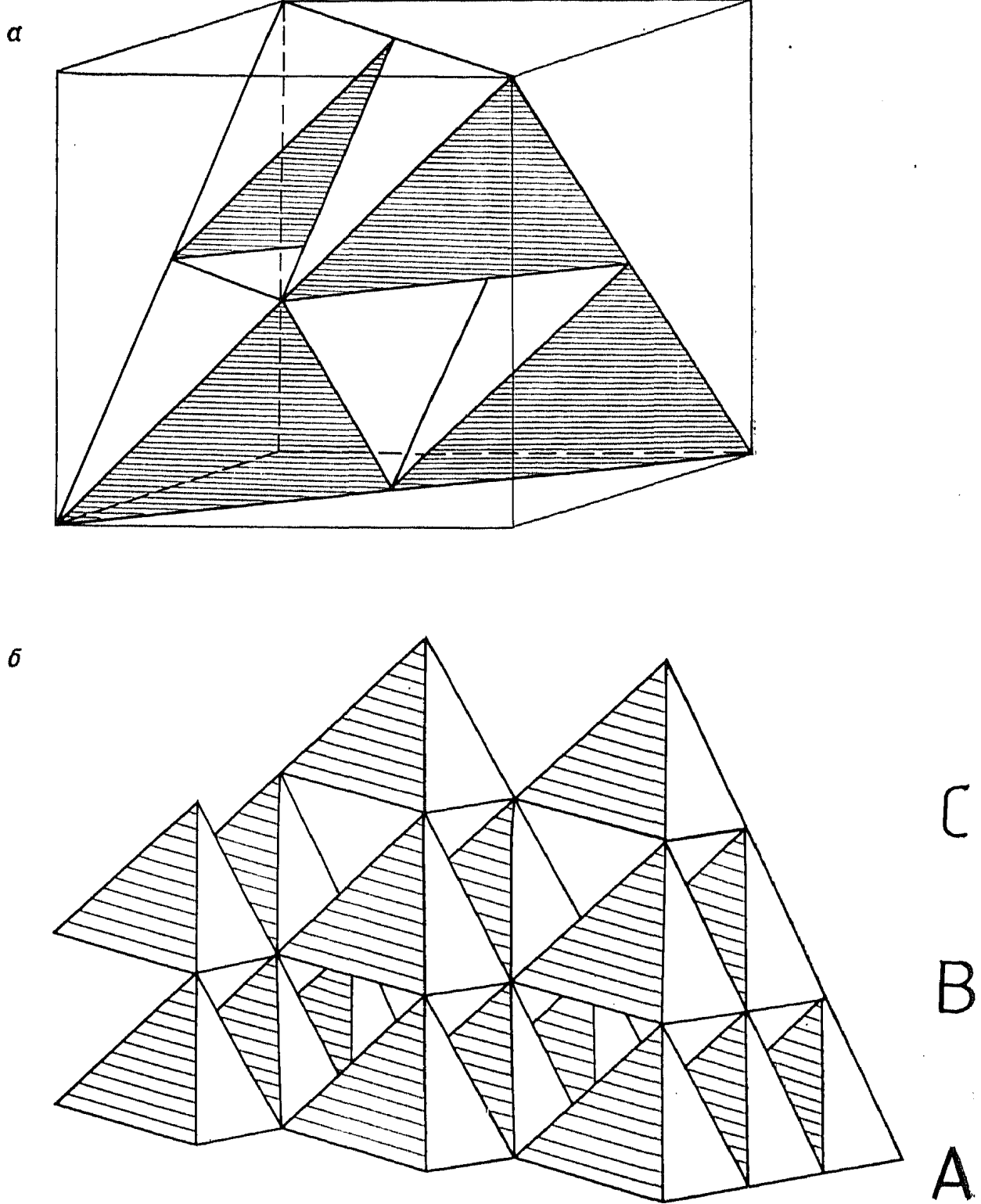


Рис. 7.17. Элементарная ячейка структуры сфалерита (а) и фрагмент структуры, построенный из тетраэдров, сочлененных вершинами (б).

Таблица 7.6. Некоторые соединения со структурой цинковой обманки (сфалерита)

Соединение	a , Å	Соединение	a , Å	Соединение	a , Å	Соединение	a , Å	Соединение	a , Å
CuF	4,255	BeS	4,8624	β -CdS	5,818	BN	3,616	GaP	5,448
CuCl	5,416	BeSe	5,07	CdSe	6,077	BP	4,538	GaAs	5,6534
γ -CuBr	5,6905	BeTe	5,54	CdTe	6,481	BAs	4,777	GaSb	6,095
γ -CuI	6,051	β -ZnS	5,4060	HgS	5,8517	AlP	5,451	InP	5,869
γ -AgI	6,495	ZnSe	5,667	HgSe	6,085	AlAs	5,662	InAs	6,058
β -MnS (красный)	5,600	ZnTe	6,1026	HgTe	6,453	AlSb	6,1347	InSb	6,4782
β -MnSe	5,88	β -SiC	4,358						

щая для четырех таких тетраэдров; это обусловлено уже тем, что КЧ катионов и анионов ZnS равны. Элементарная ячейка сфалерита в виде соединенных вершинами тетраэдров ZnS_4 изображена на рис. 7.17, а. Грани тетраэдров параллельны плотноупакованным слоям анионов (т. е. плоскостям $\{111\}$); для наглядности на рис. 7.17, б изображен фрагмент структуры сфалерита, где одна из граней тетраэдра ориентирована горизонтально. Традиционно структуру ZnS представляют образованной плотноупакованными слоями анионов серы, тетраэдрические пустоты между которыми занимают меньшие по размеру ионы цинка. Поскольку при обмене местами ионов Zn^{2+} и S^{2-} получается та же самая решетка, то эту структуру можно описать и как плотную упаковку ионов Zn^{2+} с ионами серы S^{2-} , занимающими один из типов тетраэдрических позиций. Третье эквивалентное описание можно получить с помощью КПУ тетраэдров ZnS_4 (или SZn_4).

Параметры элементарных ячеек соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита, приведены в табл. 7.6. Связь в этих соединениях менее ионная, чем в соответствующих соединениях АВ со структурой каменной соли, поэтому оксиды обычно не образуют структуры сфалерита (ZnO , имеющий две полиморфные модификации — сфалерит и вюртцит, является исключением; в табл. 7.6 он не включен). Сульфиды, селениды и теллуриды щелочноземельных металлов имеют структуру каменной соли, тогда как более ковалентные халькогениды Be, Zn, Cd и Hg относятся к структурному типу сфалерита. Большая часть галогенидов одновалентных металлов имеет структуру NaCl, за исключением более ковалентных галогенидов меди (I) и γ -AgI.

Структура антифлюорита (рис. 7.13, е и 7.14) содержит катионы в тетраэдрической координации и анионы с КЧ 8. Это дает возможность рассматривать структуру двояко: как трехмерный

Таблица 7.7. Некоторые соединения со структурой типа флюорита и антифлюорита

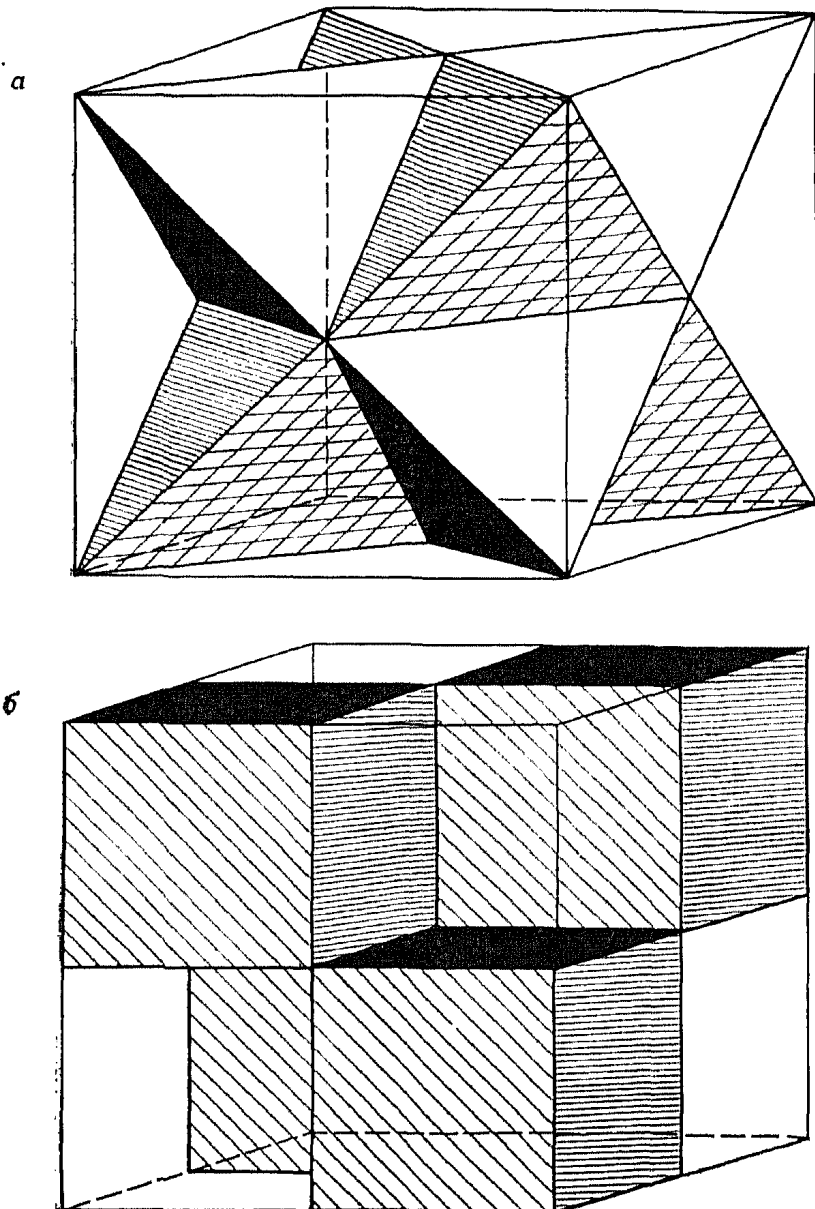
Структура флюорита		Структура антифлюорита					
Соединение	a , Å	Соединение	a , Å	Соединение	a , Å	Соединение	a , Å
CaF ₂	5,4626	PbO ₂	5,349	Li ₂ O	4,6114	K ₂ O	6,449
SrF ₂	5,800	CeO ₂	5,4110	Li ₂ S	5,710	K ₂ S	7,406
SrCl ₂	6,9767	PrO ₂	5,392	Li ₂ Se	6,002	K ₂ Se	7,692
BaF ₂	6,2001	ThO ₂	5,600	Li ₂ Te	6,517	K ₂ Te	8,168
BaCl ₂	7,311	PaO ₂		Na ₂ O	5,55	Rb ₂ O	6,74
CdF ₂	5,3895	UO ₂	5,372	Na ₂ S	6,539	Rb ₂ S	7,65
HgF ₂	5,5373	NpO ₂	5,4334	Na ₂ Se	6,823		
EuF ₂	5,836	PuO ₂	5,386	Na ₂ Te	7,329		
β-PbF ₂	5,940	AmO ₂	5,376				
		CmO ₂	5,3598				

каркас из тетраэдров или как трехмерный каркас из кубов (рис. 7.18, *a* и *б*). Элементарная ячейка может состоять 1) из восьми тетраэдров NaO₄ или 2) из четырех кубов ONa₈. Сочленение тетраэдров в каркас осуществляется ребрами, при этом каждое ребро принадлежит двум тетраэдрам. Кубы же сочленяются вершинами, и каждая вершина становится общей только для четырех кубов (максимальное число кубов, которое может соединиться в одной вершине, равно 8). Кубы также соединяются по ребрам, но каждое ребро — общее только для двух кубов, тогда как в предельном случае по общему ребру может сочленяться четыре куба. Архитектурное сооружение, фотография которого воспроизведена на рис. 7.18, представляет собой одну из самых крупных в мире моделей антифлюорита в виде пространственного каркаса, построенного из кубов с общими вершинами.

Двум способам описания полиэдрической структуры антифлюорита соответствуют два различных класса соединений с этой структурой. До сих пор обсуждались оксиды и другие халькогениды щелочных металлов со структурой *антифлюорита* (табл. 7.7) с общей формулой A₂X²⁻. Вторая группа соединений, включающая фториды крупных двухзарядных катионов M²⁺F₂ и оксиды четырехзарядных катионов M⁴⁺O₂, имеет структуру типа флюорита, в которой КЧ катионов 8, а КЧ анионов 4, что действительно противоположно структуре антифлюорита. Кубические полиэдры на рис. 7.18, *б* и *в* в равной степени изображают также группировки MF₈ и MO₈ в структуре флюорита. Обычно описывая эту структуру, говорят о примитивной кубической решетке анионов, в которой центры кубических объемов через один заняты катионами, имеющими таким образом КЧ 8. Подобное описание находится в соответ-

ствии с рис. 7.18, б и в. Необходимо, однако, подчеркнуть, что в действительности флюорит имеет не примитивную, а гранецентрированную кубическую решетку, а примитивные кубы соответствуют лишь $1/8$ элементарной ГЦК-ячейки. Приведенное описание структуры флюорита выявляет ее сходство со структурой CsCl (см. следующий раздел). Различие этих структур состоит в том, что в последней катионы занимают все позиции в центрах объемов кубов.

Очень часто бывает нужно найти длину связи или какое-либо другое межатомное расстояние в кристаллических структурах; как правило, это легко сделать, в особенности для кристаллов с ортогональными элементарными ячейками (т. е. такими, в которых $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), на основе простых геометрических соображений. Например, в структуре типа NaCl



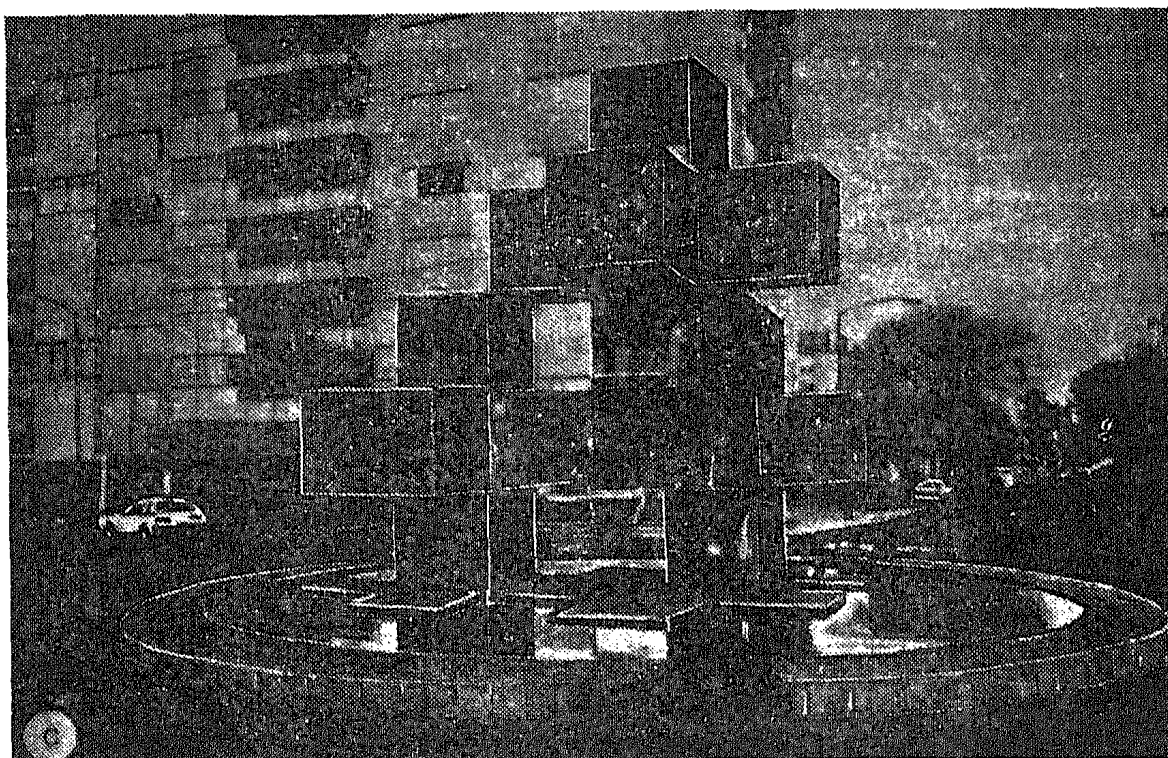


Рис. 7.18. Структура антифлюорита. Элементарная ячейка, построенная из тетраэдров NaO_4 (а) и кубов ONa_3 (б), а также архитектурное сооружение (на окружной дороге Мехико-Сити) — «модель» структуры, построенной из кубов (в).

максимальное катион-анионное расстояние составляет $a/2$, а межанионное $a/\sqrt{2}$. С целью облегчения таких расчетов для основных структурных типов в табл. 7.8 приведены соответствующие формулы. Используя эти формулы и данные о параметрах элементарных ячеек (например, данные табл. 7.5), можно рассчитать межионные (межатомные) расстояния для конкретных соединений.

Возвращаясь к трем рассмотренным выше структурным типам, можно убедиться в том, что концепция плотнейшей упаковки анионов с размещением катионов в междоузлиях не подходит для описания структуры флюорита. Например, структуру Na_2O можно представить как КПУ ионов O^{2-} , в тетраэдрических пустотах которой размещены ионы Na^+ ; в то же время в соединениях со структурой типа флюорита, например CaF_2 , КПУ образуют ионы Ca^{2+} , а тетраэдрические пустоты занимают ионы F^- . Расчеты, однако, показывают, что хотя расположение ионов Ca^{2+} и соответствует КПУ, эти катионы удалены друг от друга; из табл. 7.7 и 7.8 следует, что расстояние $\text{Ca}-\text{Ca}$ равно 3,86 Å, что намного превышает диаметр иона Ca^{2+} ($\sim 2,2 \div 2,6$ Å в зависимости от используемой шкалы ион-

Таблица 7.8. Расчет межатомных расстояний в некоторых простых структурах

Структура	Межатомное расстояние	Число соседей на таком расстоянии	Формула для расчета расстояния через параметры решетки
Каменная соль (кубическая)	Na—Cl	6	$a/2=0,5 a$
	Cl—Cl	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
	Na—Na	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
Сфалерит (кубическая)	Zn—S	4	$a\sqrt{3}/4=0,433 a$
	Zn—Zn	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
	S—S	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
Флюорит (кубическая)	Ca—F	4 или 8	$a\sqrt{3}/4=0,433 a$
	Ca—Ca	12	$a/\sqrt{2}=0,707 a$
	F—F	6	$a/2=0,5 a$
Вюртцит ^a (гексагональная)	Zn—S	4	$a\sqrt{3}/8=0,612 a=3c/8=$ $=0,375 c$
	Zn—Zn	12	$a=0,612 c$
	S—S	12	$a=0,612 c$
Арсенид никеля ^a (гексагональная)	Ni—As	6	$a/\sqrt{2}=0,707 a=0,433 a$
	As—As	12	$a=0,612 c$
	Ni—Ni	2	$c/2=0,5 c=0,816 a$
	Ni—Ni	6	$a=0,612 c$
Хлорид цезия (кубическая)	Cs—Cl	8	$a\sqrt{3}/2=0,866 a$
	Cs—Cs	6	a
	Cl—Cl	6	a
Иодид кадмия (гексагональная)	Cd—I	6	$a/\sqrt{2}=0,707 a=0,433 c$
	I—I	12	$a=0,612 c$
	Cd—Cd	6	$a=0,612 c$

^a Соотношения не выполняются, если $c/a \neq 1,633$.

ных радиусов); следовательно, CaF_2 — типичный пример соединения с эвтактической структурой. Расстояние F—F в этом соединении составляет 2,73 Å, что в сопоставлении с ионным радиусом фтора (1,2÷1,4 Å) говорит о том, что анионы касаются (или почти касаются) друг друга. Мотив образуемой ими примитивной кубической решетки не соответствует плотнейшей упаковке, но так как они касаются друг друга, то, возможно, что этот путь описания структуры ближе к реальности, чем предположение о КПУ ионов Ca^{2+} .

7.2.2. Структурные типы вюртцита ZnS и арсенида никеля NiAs

Сходство этих структур состоит в наличии ГПУ анионов, а различие — в расположении катионов. Так, в вюртците позиции T_+ (или T_-) заняты, а T_- (или T_+) и O свободны; в NiAs по-

зиции O заняты, а T_+ и T_- свободны. Эти структуры — гексагональные аналоги соответствующих кубических плотноупакованных структур — сфалерита и $NaCl$. Отметим, что гексагональных аналогов флюорита и антифлюорита не существует.

И вюртцит, и арсенид никеля обладают гексагональной симметрией и гексагональными элементарными ячейками. На рис. 7.19, *а* показана элементарная ячейка, содержащая анионы с плотной упаковкой. Таковую ячейку довольно трудно изобразить на плоскости, поскольку в ней в отличие от кубической угол $\gamma = 120^\circ$. Элементарная ячейка содержит два аниона (один в начале координат и один в объеме ячейки) с координатами $0, 0, 0$ и $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$. На рис. 7.19, *б* приведена проекция той же ячейки вдоль оси c . Слои с плотнейшей упаковкой лежат в базовой плоскости при $c=0$ (светлые кружки) и при $c = \frac{1}{2}$ (заштрихованные кружки). Поскольку последовательность упаковки слоев соответствует ГПУ (...АВАВА...), то расположение слоя при $c=0$ повторяется при $c=1$. Атомы 1—4, лежащие в базовой плоскости, образуют основание элементарной ячейки (изображено штриховыми линиями). Одна элементарная ячейка показана на рис. 7.19, *в* (штриховые окружности — атомы, находящиеся в четырех верхних углах ячейки, т. е. при $c=1$). В отличие от металлов с ГПУ, где атомы касаются (например, атом 1 касается атомов 2, 4 и 5), в эвтактических ионных структурах анионы не всегда могут контактировать друг с другом из-за отталкивания катионов, находящихся в междоузлиях. Если представить себе все-таки, что ионы касаются, то такая гексагональная ячейка должна иметь размеры с отношением $c/a = 1,633$. Это значение получается из геометрических соображений (см. приложение, разд. 1), если учесть, что a равно кратчайшему расстоянию $X-X$, т. е. диаметру аниона, а c — удвоенной высоте тетраэдра из четырех анионов.

Пустоты, предоставляемые катионам в гексагональной плотнейшей упаковке анионов, показаны на рис. 7.19, *г*. Поскольку ячейка содержит два аниона, то в ней образуется по два междоузлия каждого типа — T_+ , T_- и O . Обозначим (рис. 7.19, *д*) одно из них как $T_-(A)$. Его центр лежит на ребре c элементарной ячейки на высоте $\frac{3}{8}c$ над анионом 1, находящимся в начале координат. Это междоузлие $T_-(A)$ окружено тремя анионами (5, 6 и 7), лежащими на высоте $c = \frac{1}{2}$, и анионом 1 ($c=0$); вершина образовавшегося тетраэдра обращена вниз. Катионная позиция расположена в центре тяжести этого тетраэдра, т. е. на $\frac{1}{4}$ расстояния по вертикали от его основания до вершины (см. приложение, разд. 1). Так как вершина и основание расположены соответственно при $c=0$ и $\frac{1}{2}$, то получа-

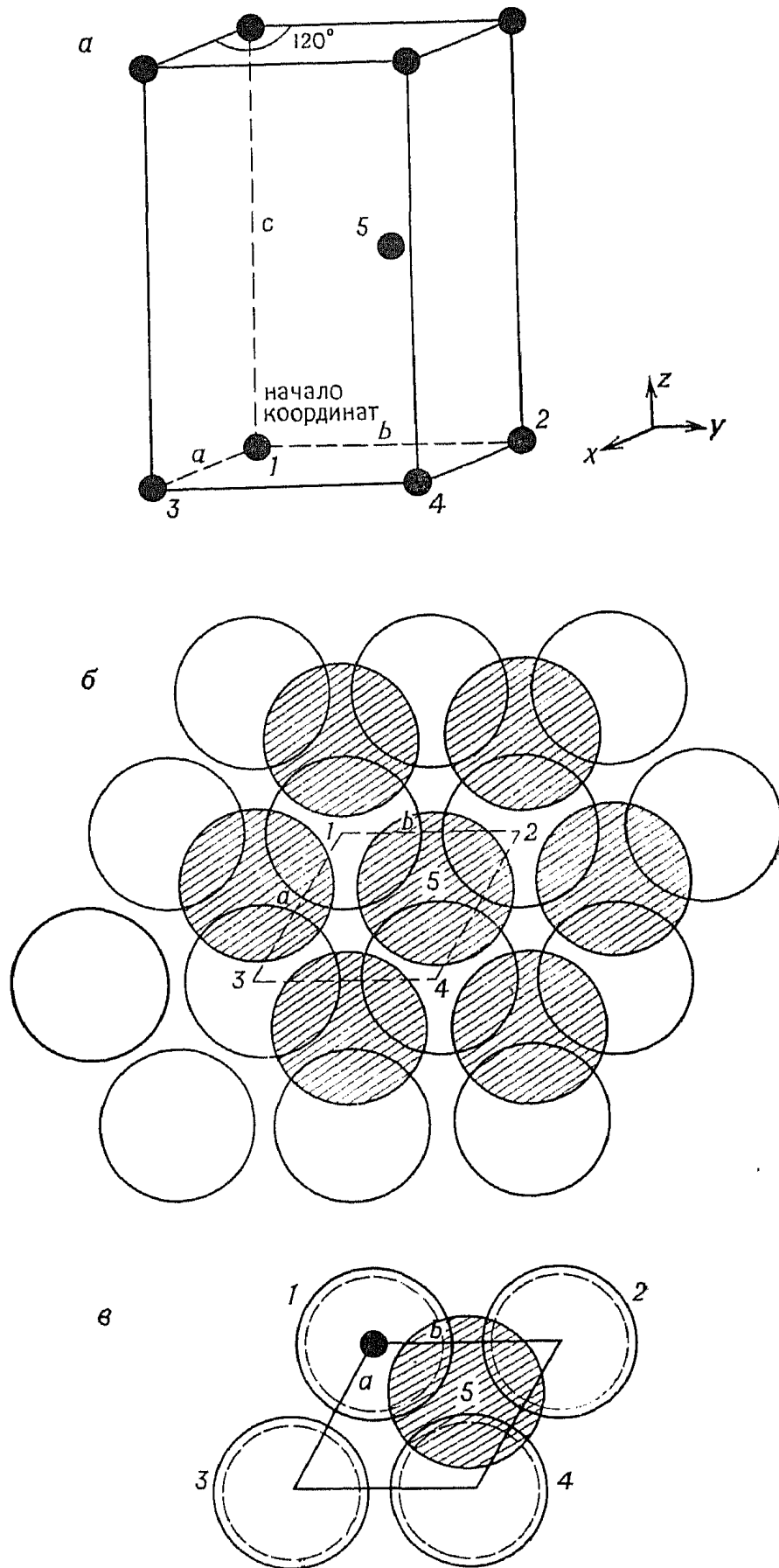
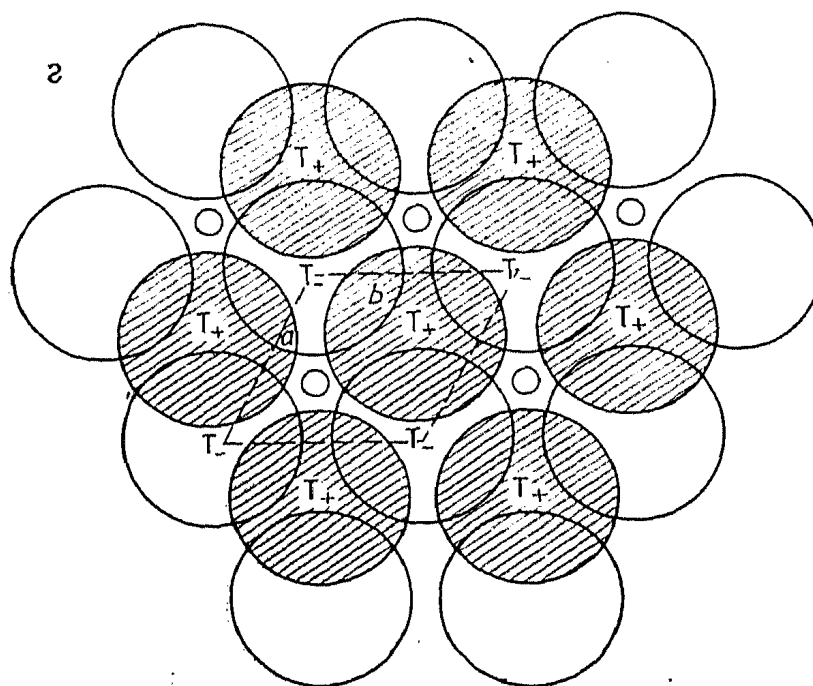


Рис. 7.19, а—в.



T_- ;	$0, 0, 3/8$;	$1/3, 2/3, 7/8$
T_+ ;	$1/3, 2/3, 1/8$;	$0, 0, 5/8$
O ;	$2/3, 1/3, 1/4$;	$2/3, 1/3, 3/4$
Анион:	$0, 0, 0$;	$1/3, 2/3, 1/2$

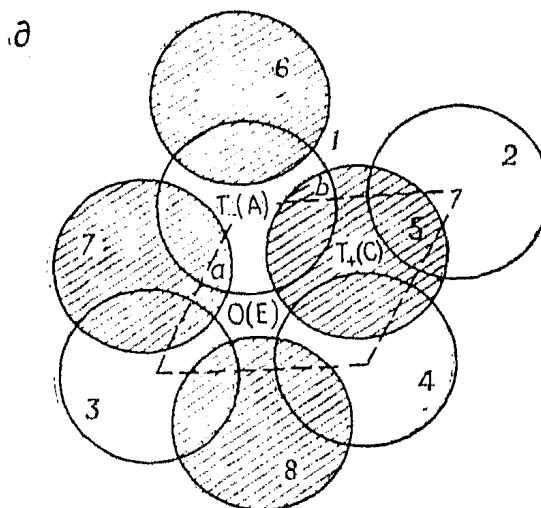


Рис. 7.19, з—д.

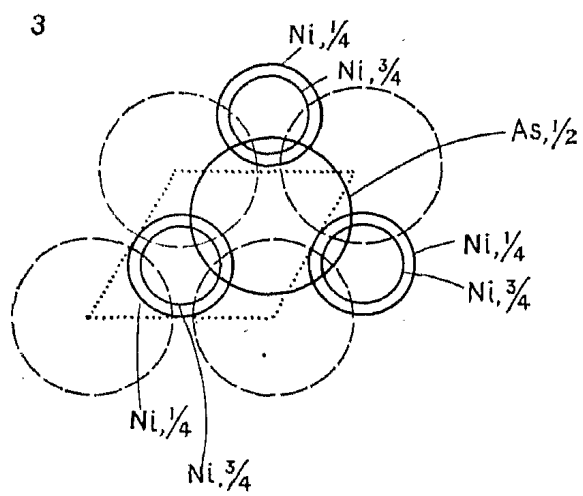
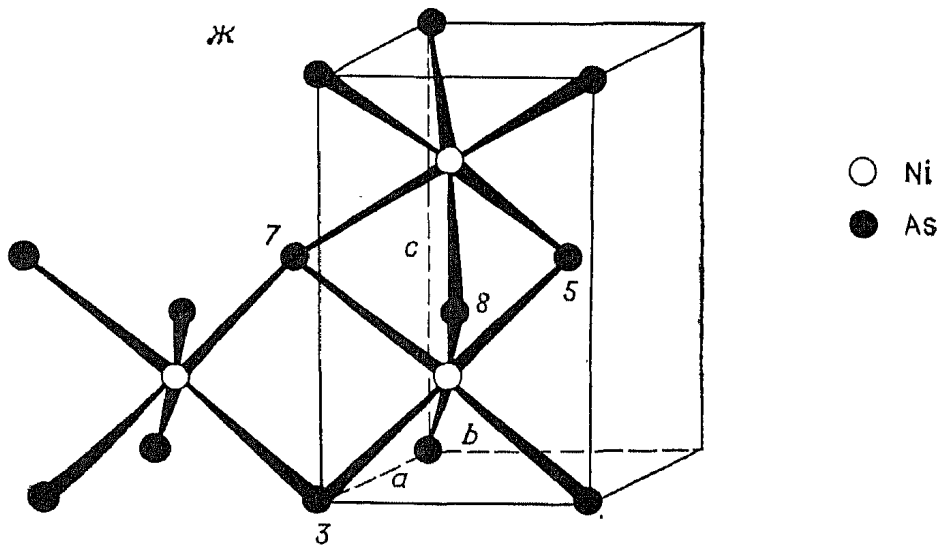
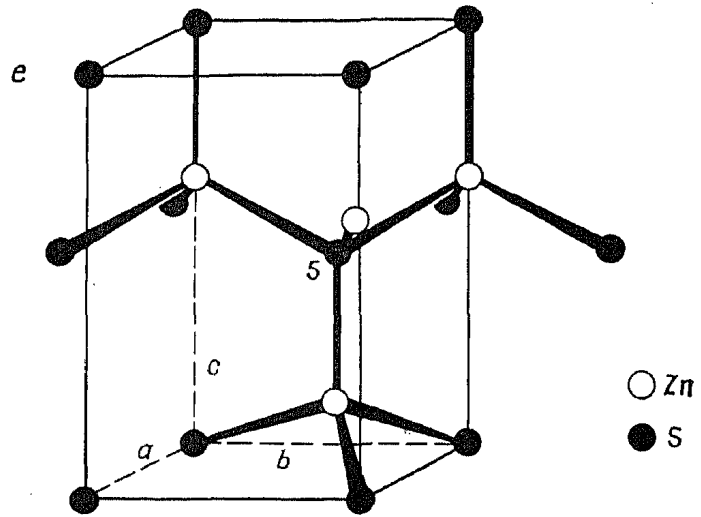


Рис. 7.19, e—з.

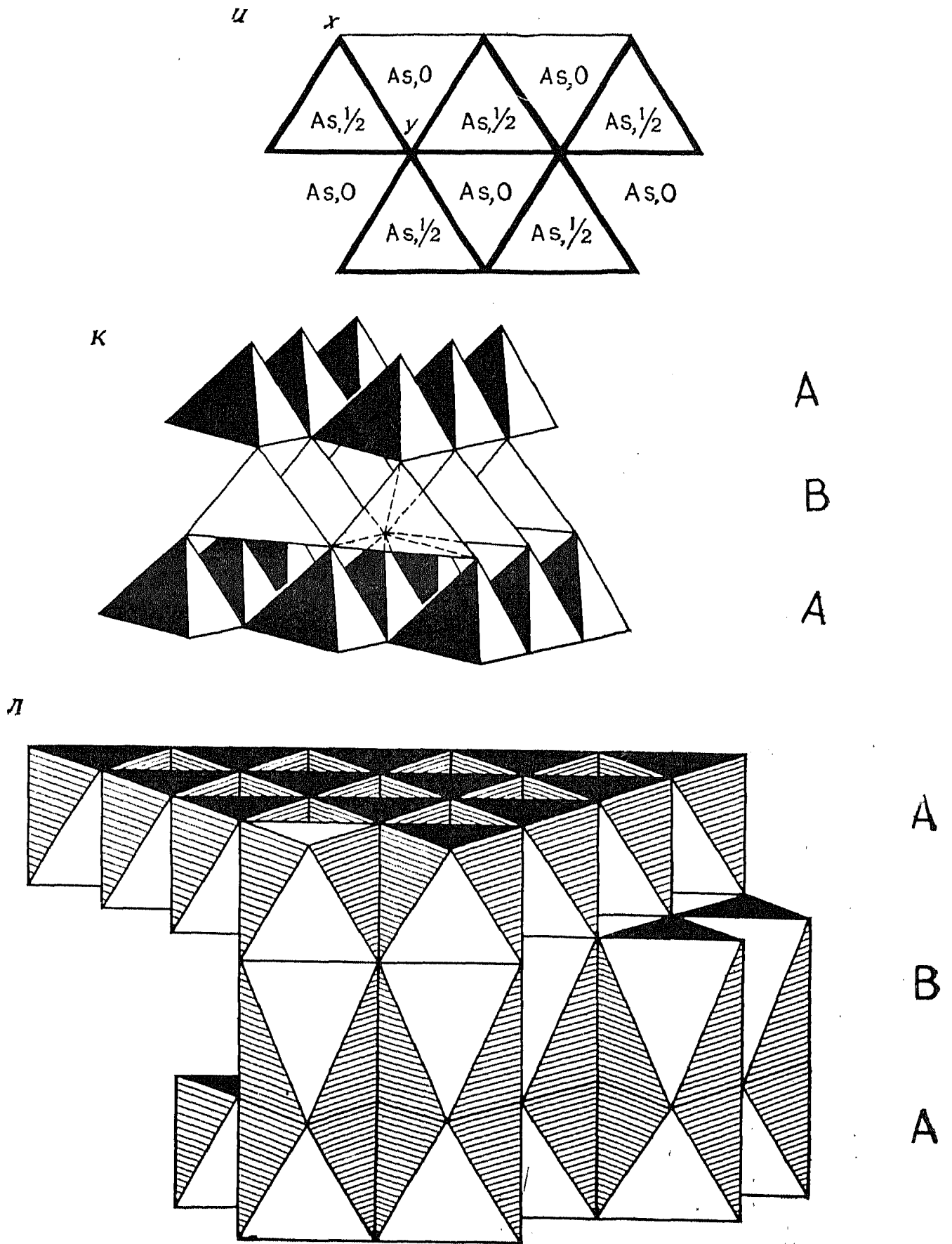


Рис. 7.19, и—л.

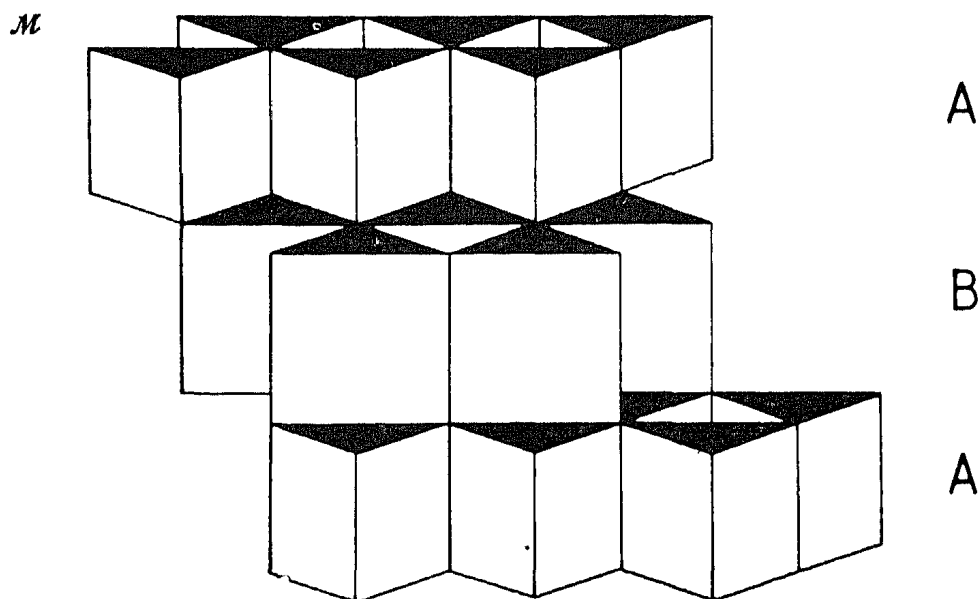


Рис. 7.19. Структуры вюртцита и арсенида никеля. $a \div b$ — гексагональная элементарная ячейка с ГПУ анионов; g, δ — междуузельные позиции структуры с ГПУ; $e, ж$ — структуры вюртцита и NiAs; z, u — координационное окружение мышьяка в NiAs в форме тригональной призмы; $к—м$ — полиэдрические модели структур ZnS и NiAs.

ется, что катионная позиция лежит при $c = \frac{3}{8}$. На практике, однако, оказывается, что катион, занимающий это $T_-(A)$ -междуузелье в структуре вюртцита, может и не находиться точно в положении $0,375 c$. Для ряда весьма детально изученных структур (табл. 7.9) позиция катиона меняется в интервале $(0,345 \div 0,385) c$.

Тройка анионов (5—7), расположенных на высоте $c = \frac{1}{2}$ и образующих основание тетраэдра $T_-(A)$, образует одновременно основание тетраэдра $T_+(B)$ (на рисунке не показан). Вершиной последнего служит анион в верхнем углу элементарной ячейки с координатами 0, 0, 1, а центр тяжести имеет ко-

Таблица 7.9. Соединения со структурой вюртцита [15]

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	u	c/a	Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	u	c/a
ZnO	3,2495	5,2069	0,345	1,602	MnSe	4,12	6,72		6,631
ZnS	3,811	6,234		1,636	AgI	4,580	7,494		1,636
ZnSe	3,98	6,53		1,641	AlN	3,111	4,978	0,385	1,600
ZnTe	4,27	6,99		1,637	GaN	3,180	5,166		1,625
BeO	2,698	4,380	0,378	1,623	InN	3,533	5,693		1,611
CdS	4,1348	6,7490		1,632	TaN	3,05	4,94		1,620
CdSe	4,30	7,02		1,633	NH ₄ F	4,39	7,02	0,365	1,600
MnS	3,976	6,432		1,618	SiC	3,076	5,048		1,641

ординаты $0, 0, \frac{5}{8}$. Центр другого междуузлия $T_+(C)$ находится в точке $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{8}$. Это междуузлие образовано тремя анионами 1, 2 и 4 — вершинами элементарной ячейки, лежащими в базовой плоскости, и анионом 5 с координатами $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$. Треугольное основание этого междуузлия находится при $c=0$ и является одновременно основанием междуузлия T_- (на рисунке не показано), лежащего ниже рассматриваемой элементарной ячейки и имеющего координаты центра тяжести $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{1}{8}$. Эквивалентное междуузлие T_- , лежащее внутри ячейки (оно также не показано на рисунке), имеет координаты центра тяжести $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}$.

Октаэдрическое междуузлие E (рис. 7.19, ∂) образовано анионами 1, 3 и 4 ($c=0$) и анионами 5, 7 и 8 ($c=\frac{1}{2}$). Центр тяжести октаэдра лежит посередине между этими двумя тройками анионов и имеет координаты $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$. Второе октаэдрическое междуузлие F (не показанное на рисунке) лежит внутри ячейки над междуузлием E , его центр тяжести находится при $c=\frac{3}{4}$ и имеет координаты $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$. Анионы 5, 7 и 8, таким образом, общие для этих двух октаэдров.

Координационное окружение катионов в вюртците и $NiAs$ показано на рис. 7.19, e и $ж$. Цинк, находящийся в междуузлиях T_+ , образует тетраэдры ZnS_4 (рис. 7.19, e), которые сочленяются в трехмерный каркас общими вершинами (рис. 7.19, $к$). Идентичная структура получится, если рассматривать тетраэдры, образуемые четырьмя атомами цинка вокруг атома серы, с таким же способом их сочленения друг с другом; тетраэдрическое окружение атома серы (5) показано также на рис. 7.19, e . Все тетраэдры SZn_4 обращены вниз в противоположность тетраэдрам ZnS_4 , вершины которых «смотрят» вверх; переворот тетраэдров не приводит к изменению структуры.

Сравнение крупномасштабных изображений структур сфалерита (рис. 7.17, $б$) и вюртцита (рис. 7.19, $к$) показывает близкое сходство этих структур — каркас обеих можно представить как состоящий из тетраэдров. В сфалерите слои тетраэдров образуют при упаковке последовательность типа ABC, сохраняя ориентацию тетраэдров при переходе от слоя к слою. Отличие вюртцита состоит в том, что слои тетраэдров в нем образуют последовательность типа AB, а соседние слои развернуты друг относительно друга на 180° вокруг оси c .

На рис. 7.19, $ж$ показаны октаэдры $NiAs_6$ в структуре $NiAs$. Используя для сочленения друг с другом по две противоположные грани (одна такая грань образована, например, ионами 5, 7 и 8), они образуют цепи октаэдров, вытянутые вдоль оси c . В плоскости ab , однако, сочленение октаэдров происходит только по общим ребрам (например, ионы мышьяка

3 и 7 связывают два октаэдра), так что параллельно оси b образуются цепи октаэдров, связанных ребрами.

Аналогичные цепи октаэдров образуются и вдоль оси a (на рисунке они не показаны). В более общем виде способ сочленения октаэдров показан на рис. 7.19, *л*.

Структура NiAs необычна в том отношении, что анионы и катионы в ней, обладая одинаковыми координационными числами, имеют в то же время различный тип координационного окружения. В других структурах со стехиометрией АВ, таких, как NaCl, сфалерит, вюрцит и CsCl, анионы и катионы взаимозаменяемы, так как их координационные числа и координационные многогранники одинаковы. Поскольку отношение КЧ катионов и анионов в NiAs также равно 1:1, а никель находится в октаэдрическом окружении, то арсенид-ионы, следовательно, тоже должны быть в шестерной координации. Геометрия последней, однако, оказывается иной: шесть ближайших соседей никеля образуют не октаэдр, а тригональную призму (рис. 7.19, *з*). Атом мышьяка при $c = 1/2$ окружен тремя атомами никеля при $c = 1/4$ и тремя при $c = 3/4$. Эти две тройки атомов никеля накладываются друг на друга в проекции вдоль оси c и образуют тригональную призму вокруг мышьяка. (Обратите внимание, что для таких же проекций октаэдрического окружения тройки атомов смещены с поворотом вокруг вертикальной оси c друг относительно друга; это можно видеть на примере октаэдрического междоузлия E на рис. 7.19, *д*.) Из сказанного следует, что структуру NiAs можно рассматривать и как построенную из тригональных призм $AsNi_6$, которые при образовании трехмерного каркаса сочленяются ребрами. На рис. 7.19, *и*, представляющем структуру в проекции вдоль оси c , каждый треугольник соответствует призме. Ребра призмы, вытянутые параллельно c (т. е. те, которые образованы атомами никеля, расположенными на уровнях $c = 1/4$ и $3/4$ (рис. 7.19, *з*)), — общие для трех соседних призм. Таким образом, вертикальные ребра принадлежат сразу трем призмам (призмы касаются ребрами), т. е. трем атомам мышьяка, лежащим на высоте $c = 1/2$. В проекции (рис. 7.19, *и*) этим ребрам отвечают точки (например, *у*). Те ребра призмы, которые лежат в плоскости ab , сочленяют только две призмы. Так, на рис. 7.19, *и* ребро $xу$ относится к двум атомам мышьяка, лежащим на высотах $c = 1/2$ и 0.

Эту структуру можно также рассматривать как построенную из призм, уложенных в слои. Два слоя показаны на рис. 7.19, *и*; их середины находятся на высотах $c = 1/2$ и 0, а сами слои повернуты на 180° друг относительно друга вокруг оси c . Следующий слой призм (с центром тяжести при $c = 1$) совпадает по ориентации со слоем при $c = 0$, что приводит к гексагональной

Таблица 7.10. Соединения структурного типа NiAs [15]

Соединение	a , Å	c , Å	c/a	Соединение	a , Å	c , Å	c/a
NiS	3,4392	5,3484	1,555	CoS	3,367	5,160	1,533
NiAs	3,602	5,009	1,391	CoSe	3,6294	5,3006	1,460
NiSb	3,94	5,14	1,305	CoTe	3,886	5,360	1,379
NiSe	3,6613	5,3562	1,463	CoSb	3,866	5,188	1,342
NiSn	4,048	5,123	1,266	CrSe	3,684	6,019	1,634
NiTe	3,957	5,354	1,353	CrTe	3,981	6,211	1,560
FeS	3,438	5,880	1,710	CrSb	4,108	5,440	1,324
FeSe	3,637	5,958	1,638	MnTe	4,1429	6,7031	1,618
FeTe	3,800	5,651	1,487	MnAs	3,710	5,61	1,534
FeSb	4,06	5,13	1,264	MnSb	4,120	5,784	1,404
δ' -NbN ^a	2,968	5,549	1,870	MnBi	4,30	6,12	1,423
PtB ^a	3,358	4,058	1,208	PtSb	4,130	5,472	1,325
PtSn	4,103	5,428	1,323	PtBi	4,315	5,490	1,272

^a Структура анти-NiAs.

упаковке слоев, т. е. к последовательности ...АВАВА... Структурный фрагмент большего размера со слоевой упаковкой призм показан на рис. 7.19, м.

В табл. 7.9 и 7.10 приведены параметры гексагональных ячеек соединений, кристаллизующихся в структурах вюртцита и NiAs. Структура вюртцита характерна в основном халькогенидам некоторых двухвалентных металлов, и ее можно считать преимущественно ионной структурой (гл. 8). Соединения со структурой NiAs имеют более металлический характер; по такому типу кристаллизуются многочисленные интерметаллические соединения, а также халькогениды (сульфиды, селениды, теллуриды) некоторых переходных металлов. В «семействе» вюртцита отношение параметров c/a остается примерно постоянным, тогда как в «семействе» NiAs оно значительно меняется от одного соединения к другому. Можно показать, что последнее находится в тесной взаимосвязи с взаимодействием металл — металл, возникающим вдоль c -направления; для этого рассмотрим окружение атомов никеля и мышьяка.

Каждый атом мышьяка окружен (табл. 7.7 и 7.8) 6 атомами никеля (в вершинах тригональной призмы) на расстоянии $0,707 a$ и 12 атомами мышьяка (ГПУ) на расстоянии a .

Каждый атом никеля окружен октаэдром из 6 атомов мышьяка на расстоянии $0,707 a$, 2 атомами Ni (вдоль прямой, параллельной c) на расстоянии $0,816 a$ (т. е. $c/2$), 6 атомами Ni (в вершинах шестиугольника, лежащего в плоскости ab) на расстоянии a .

Изменение отношения параметров c/a влияет в основном на величину расстояний М—М вдоль оси c . Так, в интерметаллиде FeTe $c/a=1,49$ и расстояние Fe—Fe вдоль оси c уменьшается до $0,745 a$ [т. е. $c/2=1/2(1,49 a)$]. Более тесный контакт атомов железа усиливает металлическую связь в c -направлении. Количественные выводы с помощью отношения c/a сделать сложнее, поскольку далеко не всегда возможно в изменении c/a выделить изменение самих параметров (например, увеличение a и уменьшение c одинаково влияет на отношение c/a).

Выше уже упоминалось о том, что среди соединений со стехиометрией AX_2 не бывает гексагональных эквивалентов кубических структур типа флюорита и антифлюорита. Этот факт находит объяснение при рассмотрении межатомных расстояний, которые должны были бы наблюдаться в этих структурах. Гипотетическая гексагональная флюоритоподобная структура AX_2 должна состоять из гексагонально упакованных слоев катионов А и анионов Х, полностью заполняющих междуузлия T_+ и T_- . Если катионы займут междуузлия с координатами $0, 0, 3/8$ (T_-) и $0, 0, 5/8$ (T_+), показанные на рис. 7.19, з, то расстояние Х—Х между ними составит $c/4=0,25 c$. Сравним теперь эту величину с расстоянием А—Х в гексагональной структуре (в качестве типичного примера можно взять данные для вюртцита из табл. 7.8), составляющим $\sim 0,375 c$. Поскольку практически во всех других ионных структурах расстояние катион—анион наименьшее, то чрезвычайно маловероятно, чтобы существовала структура, в которой расстояние между анионами было намного меньше расстояния катион—анион. То же самое касается эквивалента структуры антифлюорита, в котором катионы и анионы меняются местами в сравнении с флюоритом.

7.2.3. Структуры типа хлорида цезия CsCl

Элементарная ячейка CsCl (рис. 7.20) относится к примитивному кубическому типу. В вершинах куба расположены анионы Cl^- , а в центре объема куба — ион Cs^+ (или наоборот). (Следует подчеркнуть, что ячейка CsCl не является объемноцентрированной, поскольку в вершинах и в центре куба расположены *различные ионы*.) КЧ и Cs^+ , и Cl^- равно восьми, а катион-анионное расстояние составляет $0,866 a$ (табл. 7.8). Структуру CsCl нельзя рассматривать как плотноупакованную.

В NaCl каждый ион Cl^- окружен двенадцатью другими ионами Cl^- , образующими вторую координационную сферу; такое строение — характерная особенность структур с плотной упаковкой. В CsCl вторая координационная сфера иона Cl^- содержит только шесть ионов Cl^- , расположенных октаэдри-

Таблица 7.11. Соединения структурного типа CsCl

Соединение	$a, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$
CsCl	4,123	TlCl	3,8340	AuZn	3,19
CsBr	4,286	TlBr	3,97	AgZn	3,156
CsI	4,5667	TlI	4,198	LiAg	3,168
CsCN	4,25	CuZn	2,945	AlNi	2,881
NH ₄ Cl	3,8756	CuPd	2,988	LiHg	3,287
NH ₄ Br	4,0594	AuMg	3,259	MgSr	3,900

чески. Некоторые соединения, обладающие структурой CsCl, перечислены в табл. 7.11; как видно, среди них легко выделить две группы: одна включает галогениды крупных однозарядных ионов, а другая — различные интерметаллиды.

7.2.4. Другие структуры со стехиометрией AX

Существует пять основных структурных типов со стехиометрией AX: NaCl, CsCl, NiAs, сфалерит и вюртцит; каждый из этих структурных типов объединяет множество соединений. Кроме них имеются и другие, менее распространенные структурные типы AX, причем некоторые можно рассматривать как искаженные разновидности основных структурных типов. Рассмотрим несколько примеров.

1) При температуре ниже 90 К FeO, имеющий структуру NaCl, претерпевает слабое искажение ромбоэдрического типа, связанное с низкотемпературным магнитным упорядочением (гл. 16). Происходящее при этом небольшое сжатие вдоль одной оси третьего порядка приводит к увеличению угла α от 90 до 90,07°.

2) Структура TlF также связана со структурой NaCl. Гранецентрированная ромбическая элементарная ячейка TlF получается из ГЦК-ячейки NaCl при непропорциональном изменении длины ее сторон.

3) NH₄CN имеет искаженную структуру CsCl в отличие от NH₄Cl, в котором структура CsCl не искажена. Причина этого состоит в том, что ионы CN⁻, будучи несферическими, ориентируются вдоль направления [110] (т. е. направления диагонали одной из граней), что искажает симметрию до тетрагональной и значительно увеличивает параметр a по сравнению с параметром c .

Известны также соединения AX, радикально отличающиеся по структуре от основных структурных типов. Приведем примеры.

1) d^8 -Ионы, образуемые Pd и Pt, часто имеют координационное окружение в виде плоского квадрата; структура их соединений (PdO, PtS и т. д.)

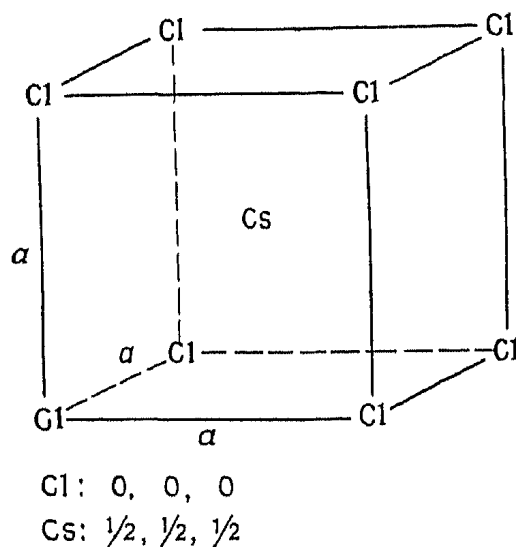


Рис. 7.20. Примитивная кубическая элементарная ячейка CsCl.

в целом приобретает тетрагональную или ромбическую симметрию. Этот эффект проявляется также в соединениях ионов с электронной конфигурацией d^9 (например, в CuO).

2) Катионы тяжелых p -элементов, находящихся в низших степенях окисления (Pb^{2+} , Bi^{3+} и т. д.), часто образуют полиэдры, искажающиеся под влиянием эффекта инертных пар. Так, PbO и SnO обладают структурами, в которых катион M^{2+} соседствует с четырьмя ионами O^{2-} , расположенными по одну сторону от плоскости, в которой находится катион, что приводит к образованию окружения в форме бипирамиды с квадратным основанием; окружение ионов кислорода составляют тетраэдры катионов M^{2+} . Подобной структурой обладает InBi , в котором Bi^{3+} имеет асимметричное окружение, обусловленное эффектом инертных пар.

7.2.5. Структуры типа рутила (TiO_2), GdI_2 , CdCl_2 и Cs_2O

Вместе с флюоритом (разд. 7.2.2) структуры, перечисленные в названии раздела, составляют основные структурные типы со стехиометрией AX_2 . Строение рутила TiO_2 уже обсуждалось в гл. 6; его кислородную подрешетку можно рассматривать либо как искаженную ГПУ, либо как обладающую тетрагональной упаковкой. И в том и в другом вариантах описания структуры половина октаэдрических позиций занята ионами Ti^{4+} . Каждый из октаэдров TiO_6 сочленяется с соседними октаэдрами посредством двух противоположных ребер. Возникающие при этом бесконечные и параллельные оси c цепи октаэдров в свою очередь соединяются вершинами с соседними цепями, образуя трехмерный каркас октаэдров.

Октаэдрические позиции в идеальной ГПУ-подрешетке анионов показаны на рис. 7.21, а. В отличие от структуры NiAs (рис. 7.19, з), где все позиции этого типа заняты, в рутиле заполнена только половина октаэдров, причем таким образом, что ряды октаэдров, заполненных через один, чередуются с рядами пустых октаэдров. Необходимо подчеркнуть, что описанная картина сильно идеализирована, так как в действительности

Таблица 7.12. Соединения структурного типа рутила [15]

Соединение	a , Å	c , Å	x	Соединение	a , Å	c , Å	x
TiO_2	4,5937	2,9581	0,305	SnO_2	4,7373	3,1864	0,307
CrO_2	4,41	2,91		TaO_2	4,709	3,065	
GeO_2	4,395	2,859	0,307	WO_2	4,86	2,77	
IrO_2	4,49	3,14		CoF_2	4,6951	3,1796	0,306
$\beta\text{-MnO}_2$	4,396	2,871	0,302	FeF_2	4,6966	3,3091	0,300
MoO_2	4,86	2,79		MgF_2	4,623	3,052	0,303
NbO_2	4,77	2,96		MnF_2	4,8734	3,3099	0,305
OsO_2	4,51	3,19		NiF_2	4,6506	3,0836	0,302
PbO_2	4,946	3,379		PdF_2	4,931	3,367	
RuO_2	4,51	3,11		ZnF_2	4,7034	3,1335	0,303

сти кислородные слои рутила (параллельные плоскости рисунка) не плоские, а зигзагообразные.

На рис. 7.21, *a* показана также ориентация тетрагональной элементарной ячейки рутила. Ребра, сочленяющие октаэдры

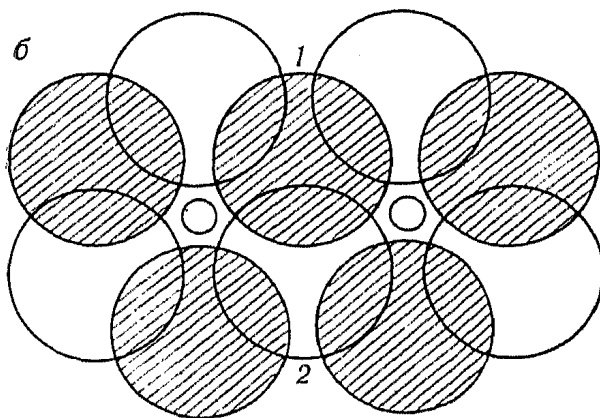
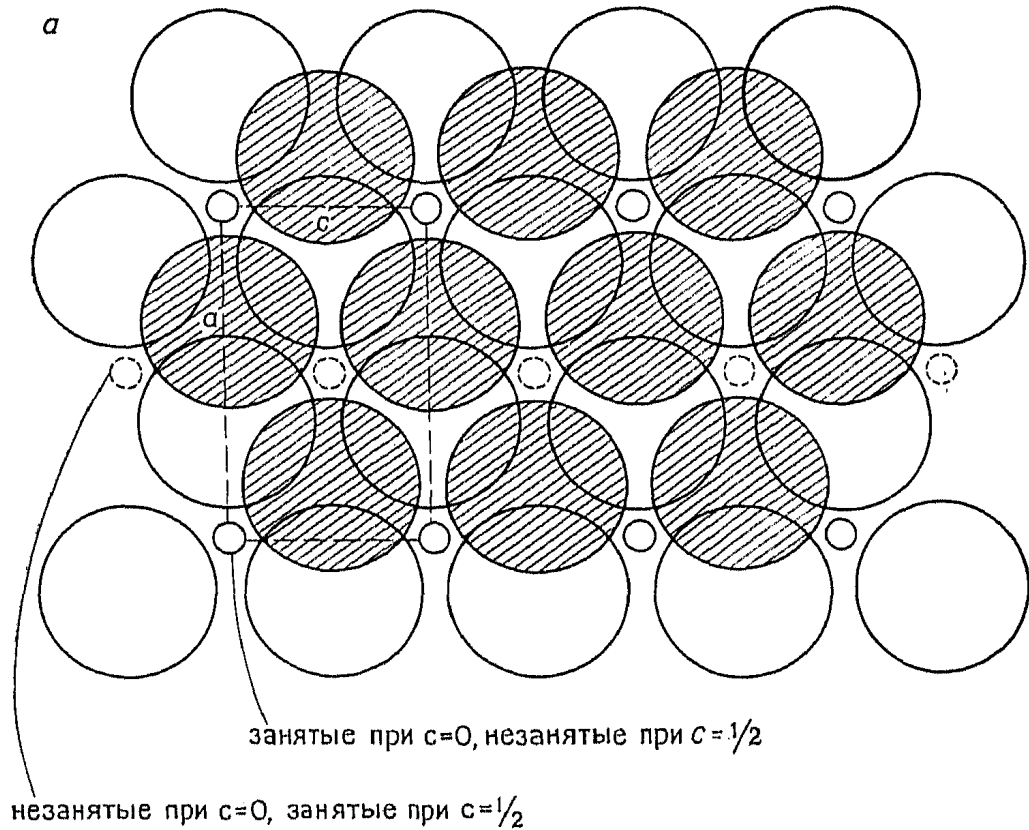


Рис. 7.21. Структура рутила: идеализированное изображение с плоскими слоями ионов кислорода (*a*) и октаэдров, сочлененные ребрами (*б*).

TiO_6 , ориентированы параллельно тетрагональной оси c . На рис. 7.21, *б* это показано на примере двух октаэдров, сочленяющихся ребром, образованным ионами кислорода 1 и 2 (см. также приложение, разд. 2, где показано, как несколько октаэдров образуют цепь).

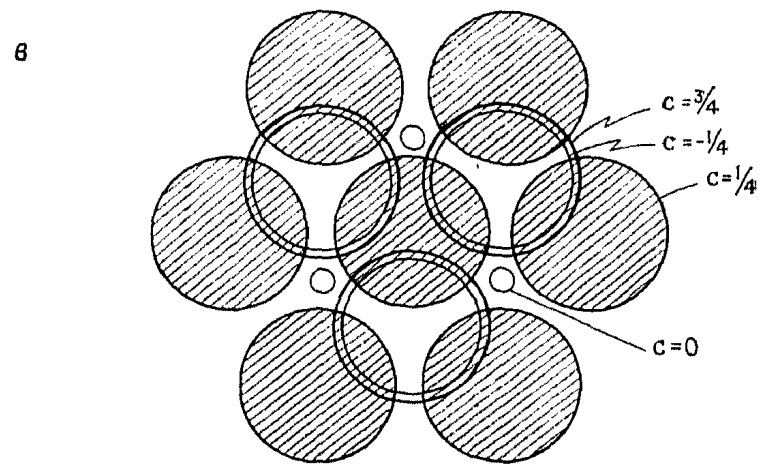
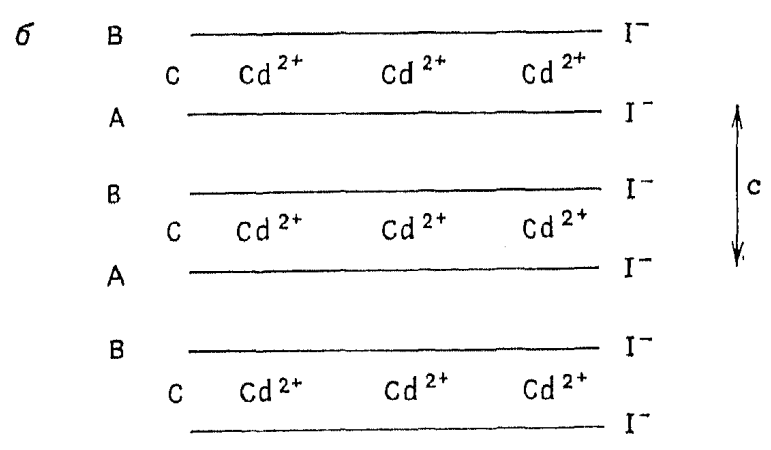
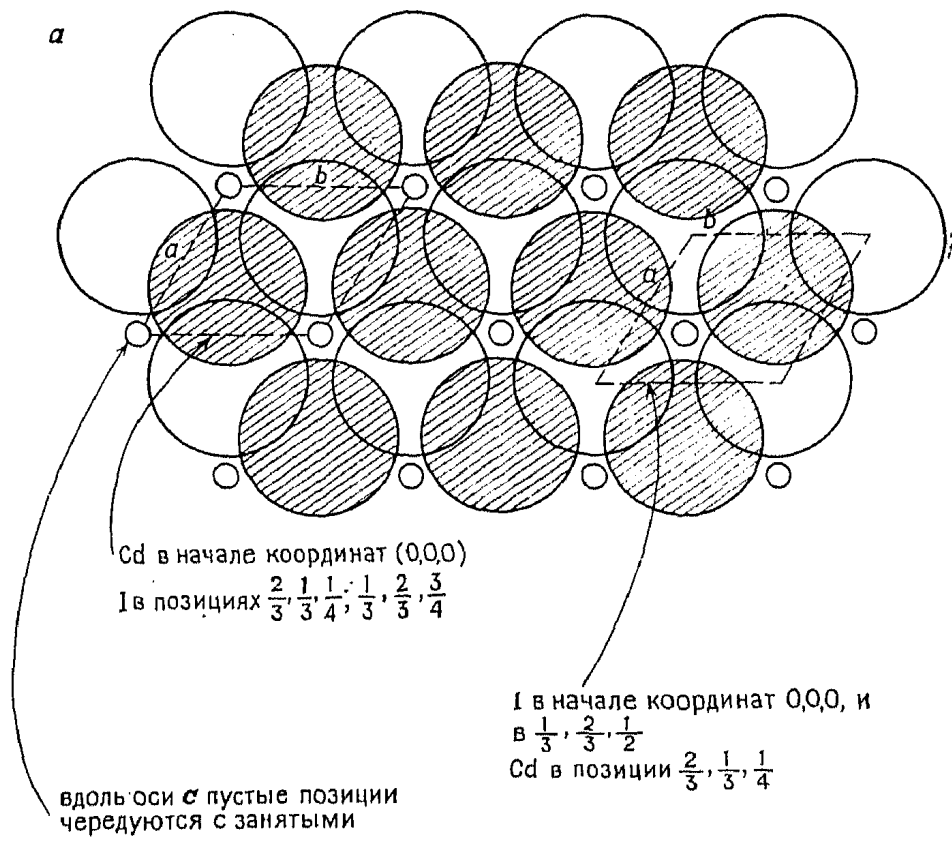


Рис. 7.22. Структура CdI₂: элементарная ячейка с двумя различными способами выбора начала координат (а), последовательность укладки слоев (б) и координационное окружение молекулы (в).

В структуре рутила кристаллизуются соединения двух основных групп (табл. 7.12): оксиды некоторых четырехвалентных металлов и фториды двухвалентных металлов, обладающих небольшими ионными радиусами. Вследствие небольшого размера катионы этих металлов не могут образовывать структуры флюорита с участием ионов O^{2-} и F^- . Рутил следует рассматривать как преимущественно ионную структуру.

Структура CdI_2 формально близка к структуре рутила: ее тоже можно представить как ГПУ анионов с заполнением половины октаэдрических позиций катионами M^{2+} . Однако порядок заполнения октаэдров существенно отличается: в CdI_2 слои полностью занятых октаэдров чередуются через один со слоями свободных октаэдров (рис. 7.22). Таким образом, CdI_2 имеет слоистую природу (что проявляется в некоторых свойствах), в то время как рутил имеет жесткие связи во всех трех измерениях.

Два слоя иодид-ионов с ГПУ изображены на рис. 7.22, а; там же показаны образующиеся между ними октаэдрические позиции, заполненные ионами Cd^{2+} . Октаэдры, располагающиеся выше и ниже изображенных иодидных слоев, свободны. Этим рассматриваемая структура отличается от структуры $NiAs$ (рис. 7.19, д и з), в которой при том же расположении анионов заняты все октаэдрические позиции. Последовательность упаковки слоев вдоль оси c , подчеркивающая слоистость CdI_2 , схематически изображена на рис. 7.22, б. Слои ионов I^- образуют последовательность ...АВАВА..., занимаемые ионами Cd^{2+} октаэдрические позиции можно рассматривать как позиции типа С в отличие от позиций А и В, занимаемых иодид-ионами. Структура в целом представляет собой совокупность «сэндвичей», в которых ионы Cd^{2+} зажаты между слоями I^- -ионов, а соединение соседних «сэндвичей» происходит благодаря слабым вандерваальсовым взаимодействиям между соприкасающимися слоями иодид-ионов. В этом отношении CdI_2 имеет определенное сходство с молекулярными соединениями. В твердом CCl_4 , например, в пределах молекулы имеется сильное взаимодействие $C-Cl$, но связи $Cl-Cl$ между соседними молекулами очень слабы. Именно слабость межмолекулярных сил ответственна за летучесть CCl_4 , а также низкие температуры плавления и кипения этого соединения. Подобным образом и CdI_2 можно рассматривать как совокупность бесконечных «сэндвичевых молекул» с сильными связями $Cd-I$ внутри «молекул» и слабым вандерваальсовым взаимодействием между ними.

На рис. 7.22, в показано координационное окружение иодид-иона в CdI_2 . Ближайшими соседями I^- , расположенного на высоте $c=1/4$ (слой таких ионов выделен штриховкой), являются

ся три иона Cd^{2+} , лежащие ниже, на высоте $c=0$. Следующую координационную сферу составляют двенадцать ионов I^- , образующих ГПУ.

Слоистый характер CdI_2 становится еще более очевидным при построении модели этой структуры из полиэдров: октаэдры CdI_6 соединяются ребрами, образуя бесконечные слои (приложение, разд. 2). Непосредственного соединения октаэдров, принадлежащих разным слоям, не происходит, и поэтому связанную воедино трехмерную модель структуры CdI_2 из октаэдров нельзя изготовить в отличие, например, от модели структуры рутила.

Соединения, изоморфные CdI_2 , сведены в табл. 7.13. Этот тип структуры встречается преимущественно среди иодидов переходных металлов, а также среди некоторых бромидов, хлоридов и гидроксидов.

Структура $CdCl_2$ имеет много общего с CdI_2 и отличается лишь способом упаковки анионов: в $CdCl_2$ хлорид-ионы имеют КПУ, а не ГПУ, как ионы иода в CdI_2 . Между $CdCl_2$ и CdI_2 существует такое же соответствие, как между структурами вюртцита и сфалерита или $NaCl$ и $NiAs$: различие во всех этих парах состоит в последовательности упаковки анионов.

Структура $CdCl_2$ характеризуется гексагональной элементарной ячейкой, хотя возможен выбор и ромбоэдрической ячейки меньшего размера. Основание гексагональной ячейки имеет размер и форму, близкие к основанию ячейки CdI_2 , но вдоль оси c ячейка $CdCl_2$ втрое длиннее, чем ячейка CdI_2 . Это связано с тем, что в $CdCl_2$ позиции, занимаемые ионами Cd^{2+} , т. е. октаэдры $CdCl_6$ вдоль оси c , расположены зигзагообразно, что приводит к повторению положения Cd^{2+} через три слоя

Таблица 7.13. Соединения структурного типа CdI_2 [15]

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
CdI_2	4,24	6,84	$VB\Gamma_2$	3,768	6,180
CaI_2	4,48	6,96	$TiB\Gamma_2$	3,629	6,492
CoI_2	3,96	6,65	$MnB\Gamma_2$	3,82	6,19
FeI_2	4,04	6,75	$FeB\Gamma_2$	3,74	6,17
MgI_2	4,14	6,88	$CoB\Gamma_2$	3,68	6,12
MnI_2	4,16	6,82	$TiCl_2$	3,561	5,875
PbI_2	4,555	6,977	VCl_2	3,601	5,835
ThI_2	4,13	7,02	$Mg(OH)_2$	3,147	4,769
TiI_2	4,110	6,820	$Ca(OH)_2$	3,584	4,896
TmI_2	4,520	6,967	$Fe(OH)_2$	3,258	4,605
VI_2	4,000	6,670	$Co(OH)_2$	3,173	4,640
YbI_2	4,503	6,972	$Ni(OH)_2$	3,117	4,595
ZnI_2 (I)	4,25	6,54	$Cd(OH)_2$	3,48	4,67

(СВА) и положения Cl^- -ионов через шесть слоев (АВСАВС) (рис. 7.23). В отличие от этого в CdI_2 позиции ионов Cd^{2+} и октаэдры CdI_6 расположены вдоль оси c строго друг над другом, и, таким образом, период повторяемости включает только два слоя иодид-ионов (АВ) и один слой ионов Cd^{2+} (С-слой).

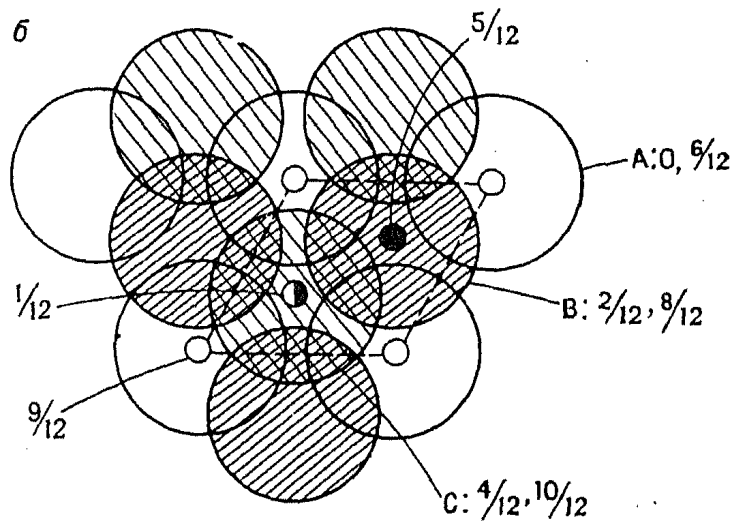
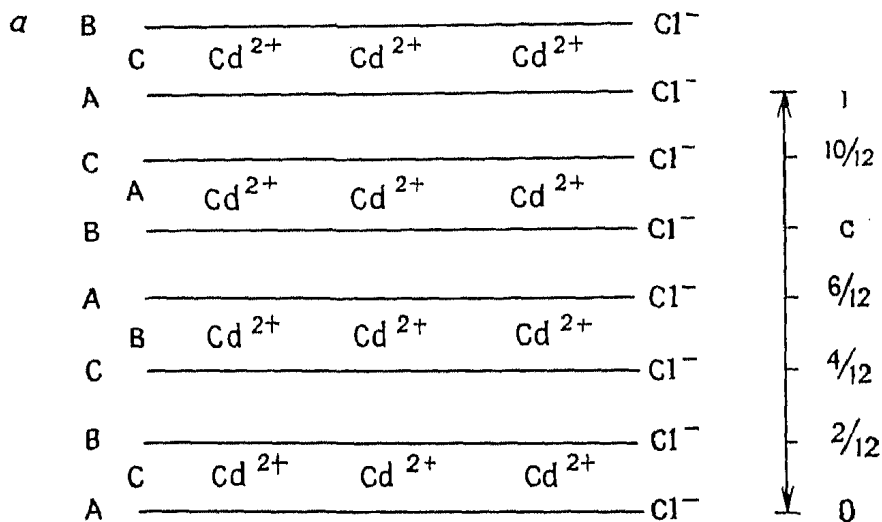


Рис. 7.23. Структура CdCl_2 .

Проекция элементарной ячейки CdCl_2 вдоль оси c изображена на рис. 7.23, б. Изображенные слои хлорид-ионов расположены на уровнях $c=0$ (А), $\frac{2}{12}$ (В) и $\frac{4}{12}$ (С), а далее эта последовательность повторяется при $c=\frac{6}{12}$, $\frac{8}{12}$ и $\frac{10}{12}$. Между слоями с $c=0$ и $\frac{2}{12}$ находятся ионы Cd^{2+} в октаэдрических позициях с центром при $c=\frac{1}{12}$. В то же время незанятыми остаются октаэдрические позиции между слоями хлорид-ионов на уровнях $c=\frac{2}{12}$ и $\frac{4}{12}$ (эти позиции, имеющие $c=\frac{3}{12}$, расположены точно под ионами Cd^{2+} , лежащими на высоте $\frac{9}{12}$).

Таблица 7.14. Соединения структурного типа CdCl_2 [15]

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
CdCl_2	3,854	17,457	NiCl_2	3,543	17,335
CdBr_2	3,95	18,67	NiBr_2	3,708	18,300
CoCl_2	3,544	17,430	NiI_2	3,892	19,634
FeCl_2	3,579	17,536	ZnBr_2	3,92	18,73
MgCl_2	3,596	17,589	ZnI_2	4,25	21,5
MnCl_2	3,686	17,470	Cs_2O^a	4,256	18,99

^a Cs_2O имеет структуру анти- CdCl_2 .

Замечания, сделанные выше по поводу слоистого характера структуры и связи в CdI_2 , относятся в такой же степени к структуре CdCl_2 , имеющей также слоистую природу. Некоторые соединения, относящиеся к структурному типу CdCl_2 , приведены в табл. 7.14. Помимо перечисленных в этой структуре кристаллизуется также ряд других галогенидов переходных металлов.

Структура Cs_2O необычна в том отношении, что она является «антиструктурой» по отношению к CdCl_2 (как флюорит и антифлюорит). Ионы Cs^+ образуют в ней слои с КПУ, а ионы кислорода занимают октаэдрические позиции, образующиеся между попарно чередующимися цезиевыми слоями. В связи с этим возникает вопрос о характере связи в этом соединении, так как цезий относится к наиболее электроположительным элементам и его соли обычно рассматриваются как практически чисто ионные соединения. В то же время в структуре Cs_2O ионы кислорода расположены относительно ионов Cs^+ асимметрично, что не характерно для ионных структур; в качестве ближайших соседей иона Cs^+ можно назвать лишь три иона кислорода, причем все они лежат по одну сторону от иона Cs^+ . Трехмерная структура удерживается связями между ионами цезия, принадлежащими соприкасающимся слоям.

Скорее всего, в структуре Cs_2O проявляется не какой-то особый вид связи, а просто реализуется наиболее удобное расположение ионов, обладающих данным размером, в соединении с такой стехиометрией. Так, из формулы Cs_2O следует, что КЧ Cs^+ и O^{2-} должны относиться друг к другу как 1 : 2, а так как ион Cs^+ значительно больше, чем ион O^{2-} , то максимально возможное КЧ кислорода по цезию может быть равно 6, из чего следует, что КЧ цезия по кислороду равно 3.

Подобная ситуация возникает также в структурах других щелочных оксидов, K_2O и в особенности Rb_2O . Эти соединения имеют структуру антифлюорита с КЧ катионов и кислорода 4

и 8. Необычность этого случая состоит в том, что ион Rb^+ , будучи слишком большим для нормального вхождения в кислородный тетраэдр, все-таки вынужден входить в него, поскольку другой, более простой структурной альтернативы нет. В случае Cs_2O вхождение Cs^+ в кислородные тетраэдры, по-видимому, невозможно, и тогда структура анти- $CdCl_2$ становится предпочтительнее антифлюорита. Эти соображения подкрепляются термодинамическими данными: Cs_2O и Rb_2O довольно неустойчивы, они легко окисляются, образуя пероксиды M_2O_2 и супероксиды MO_2 , в которых объем, приходящийся на анионы, сильно возрастает.

7.3. Общие сведения о структурах силикатов

Состав силикатов, в особенности природного происхождения, часто выражается очень сложными формулами. Цель настоящего раздела состоит не в том, чтобы дать полный обзор кристаллических структур силикатов, а в том, чтобы показать, что значительная структурная информация может быть получена уже на основании формулы силиката. Используя определенные правила, а не полагаясь на механическое запоминание большого числа сложных формул, можно установить, относится ли структура рассматриваемого силиката к каркасному, слоистому или цепочечному типу.

Общепринят способ представления структуры силикатов в виде совокупности катионов и силикатных анионов. Последние могут быть весьма различных типов — от изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} в ортосиликатах, таких, как оливин Mg_2SiO_4 , до бесконечного трехмерного каркаса, как в диоксиде кремния. При образовании структур различных силикат-анионов выполняются следующие правила:

- 1) почти все силикаты построены из тетраэдров SiO_4 ;
- 2) тетраэдры SiO_4 могут соединяться вершинами и образовывать полимерные единицы большого размера;
- 3) общая вершина (т. е. атом кислорода) может соединять только два тетраэдра и не больше;
- 4) тетраэдры SiO_4 никогда не соединяются друг с другом ни ребрами, ни гранями.

Исключения из первого правила составляют лишь структуры, в которых кремний находится в октаэдре атомов кислорода, как, например, в одной из полиморфных модификаций SiP_2O_7 . Однако таких структур очень немного, поэтому вполне оправданно считать тетраэдр SiO_4 нормальной строительной единицей силикатных структур. Третье правило фактически формулирует требование локальной электронейтральности, а четвертое отражает невозможность слишком близкого размещения:

Таблица 7.15. Взаимосвязь между химическими формулами и структурами силикатных анионов

Отношение Si : O	Число атомов кислорода на атом кремния		Тип силикатного аниона	Примеры соединений
	мостиковые	концевые		
1 : 4	0	4	Изолированные SiO_4^{4-}	Оливин Mg_2SiO_4 , Li_4SiO_4
1 : 3,5	1	3	Димеры $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
1 : 3	2	2	Цепи $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ Кольца, например состава $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	Na_2SiO_3 , пироксен MgSiO_3 CaSiO_3^a , бенитоит $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
1 : 2,5	3	1	Бесконечные слои $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
1 : 2	4	0	Трехмерный каркас	SiO_2^b

^a CaSiO_3 имеет две полиморфные модификации: в одной имеются кольца $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, в другой — бесконечные цепи $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$.

^b Все три основные полиморфные модификации SiO_2 — кварц, тридимит и кристобалит — имеют различные структуры каркасного типа.

катионов с высокими зарядами, таких как Si^{4+} . В гл. 8 эти правила разбираются более детально.

Рассмотрим теперь, каким образом структуры силикат-анионов связаны с их формульным составом. Важной характеристикой является отношение числа атомов кремния к числу атомов кислорода, которое может быть переменным потому, что атомы кислорода, присутствующие в структуре силикатного аниона, делятся на две разновидности: *мостиковые* и *концевые*. Мостиковыми называются те атомы, которые соединяют два тетраэдра, т. е. общие для двух тетраэдров. Можно считать, что такие атомы наполовину принадлежат одному атому Si, а наполовину — другому; поэтому для силикатов, содержащих только мостиковые атомы кислорода, отношение $\text{Si} : \text{O} = 1/2$. Концевые атомы кислорода — это такие, которые имеют связи с одним атомом кремния, т. е. принадлежат одному силикатному тетраэдру.

Из суммарной электронейтральности кристалла ясно, что избыточный заряд концевых атомов кислорода уравнивается другими катионами (не кремнием), входящими в решетку. Для силикатов, содержащих только концевые атомы кислорода, отношение $\text{Si} : \text{O} = 1$. Отношение $\text{Si} : \text{O}$, характеризующее всю структуру силиката, зависит от относительных количеств мостиковых и концевых атомов кислорода. В табл. 7.15 приве-

ден ряд примеров, иллюстрирующих эту взаимосвязь; следует, однако, иметь в виду, что в этих примерах щелочные и щелочноземельные катионы не входят в состав силикат-аниона, хотя в других случаях катионы (например, Al^{3+} в алюмосиликатах) могут частично замещать кремний в анионе. Примеры в табл. 7.15 дают представление о том, как определить строение силикатного аниона на основании химической формулы, и не требуют дополнительных комментариев.

Существует, однако, множество других, более сложных случаев, когда по формуле удается предсказать лишь тип силикатного аниона, но не детали его строения. Например, в фазе $Na_2Si_3O_7$ отношение $Si : O = 1 : 2,33$, что соответствует структуре, в которой концевыми являются в среднем $2/3$ атомов кислорода на один тетраэдр SiO_4 . Очевидно, это возможно лишь в том случае, если в этой структуре некоторые тетраэдры SiO_4 будут содержать только мостиковые кислороды, а другие — по одному концевому кислороду. Структура такого силикат-аниона, по-видимому, промежуточная между каркасной и слоистой. Экспериментально показано, что структура $Na_2Si_3O_7$ действительно содержит бесконечные сдвоенные слои, в которых $2/3$ тетраэдров имеют по одному концевому атому кислорода.

В тех случаях, когда происходит замещение части кремния, например ионами Al^{3+} , соответствие структуры аниона и формульного состава становится не столь однозначным. Поясним это на следующих примерах.

Альбит $NaAlSi_3O_8$, анортит $CaAl_2Si_2O_8$ и взаимные твердые растворы этих разновидностей полевого шпата (плагноклазы) относятся к алюмосиликатам (кремний в анионах частично замещен на алюминий). Поэтому в данном случае следует рассматривать отношение $(Si + Al) : O$; для обоих соединений оно равно $1/2$, что свидетельствует о трехмерной каркасной структуре. Такой же характер структуры наблюдается в ортоклазе $KAlSi_3O_8$, кальсилите $KAlSiO_4$, эвкриптите $LiAlSiO_4$ и сподумене $LiAlSi_2O_6$.

Замещение кремния на алюминий необходимо учитывать также во многих слоистых структурах, в частности в слюдах и глинистых минералах. Например, в тальке, состав которого выражается формулой $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$, $Si : O = 1 : 2,5$, что соответствует наличию в структуре бесконечных силикатных слоев. Слюда флогопит отличается тем, что $1/4$ атомов кремния, имеющих в структуре талька, заменяется атомами Al , а сохранение электронейтральности достигается добавлением ионов K^+ , что отражается формулой $KMg_3(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$. Ионы магния в тальке и флогопите занимают октаэдрические позиции между силикатными слоями, а ионы K^+ — места с КЧ 12.

Еще большие осложнения возникают в тех алюмосиликатах, в которых ионы Al^{3+} могут занимать наряду с тетраэдрическими и октаэдрические позиции. В таких случаях необходимо иметь дополнительную информацию о КЧ алюминия, так как просто из формулы ее получить невозможно. Пример такого соединения — слюда мусковит $KAl_2(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$, имеющая структуру, похожую на структуру флогопита с бесконечными слоями состава $(Si_3Al)O_{10}$, характеризующимися отношением $(Si + Al) : O = 1 : 2,5$. Два других иона Al^{3+} замещают три иона Mg^{2+} в флогопите и располагаются в октаэдрических позициях. Считается, что в состав сложного аниона входят только те ионы Al^{3+} ,

которые замещают кремний, а роль ионов Al^{3+} , находящихся в октаэдрах, подобна роли щелочных и щелочноземельных катионов (табл. 7.15).

Упражнения

7.1. Оксид натрия Na_2O имеет структуру антифлюорита (табл. 7.7). Рассчитайте: а) длину связи натрий — кислород; б) расстояние кислород — кислород; в) плотность Na_2O .

7.2. Какие структурные типы образуются при заполнении катионами следующих позиций в КПУ анионов: а) всех тетраэдрических позиций; б) половины тетраэдрических позиций (например, только T_+); в) всех октаэдрических позиций; г) при полном заполнении каждого второго слоя октаэдров?

7.3. Ответьте на предыдущий вопрос при условии, что катионами заполняется ГПУ анионов. Объясните отсутствие в природе соединений, образующихся на основе ГПУ по типу а).

7.4. Титанат стронция $SrTiO_3$ имеет структуру перовскита с $a=3,905$ Å. Рассчитайте: а) длину связи Sr—O; б) длину связи Ti—O; в) плотность $SrTiO_3$. Что такое тип решетки?

7.5. Металлическое золото и платина имеют гранецентрированные кубические элементарные ячейки с параметрами 4,08 и 3,91 Å. Рассчитайте атомные радиусы золота и платины.

7.6. Определите, к какому структурному типу относятся элементарные ячейки со следующими координатами атомов:

- а) МХ: М $1/2$ 00; 0 $1/2$ 0; 00 $1/2$; $1/2$ $1/2$ $1/2$;
 Х 000; $1/2$ $1/2$ 0; $1/2$ 0 $1/2$; 0 $1/2$ $1/2$
- б) МХ: М 000; $1/2$ $1/2$ 0; $1/2$ 0 $1/2$; 0 $1/2$ $1/2$;
 Х $1/4$ $1/4$ $1/4$; $3/4$ $1/4$ $3/4$; $3/4$ $3/4$ $1/4$; $1/4$ $3/4$ $3/4$;
- в) МХ: М 000;
 Х $1/2$ $1/2$ $1/2$;
- г) МХ₂: М 000; $1/2$ $1/2$ 0; $1/2$ 0 $1/2$; 0 $1/2$ $1/2$;
 Х $1/4$ $1/4$ $1/4$; $3/4$ $1/4$ $1/4$; $1/4$ $3/4$ $1/4$; $3/4$ $3/4$ $1/4$;
 $3/4$ $1/4$ $3/4$; $1/4$ $3/4$ $3/4$; $3/4$ $3/4$ $3/4$.

7.7. Какие структурные типы получаются из структуры каменной соли в результате следующих операций: а) удаления всех атомов или ионов одного типа; б) удаления половины атомов или ионов одного типа из слоев, чередующихся через один с нетронутыми слоями; в) замены всех катионов, находящихся в октаэдрических позициях, равным количеством катионов в одном из типов тетраэдрических позиций.

7.8. Объясните, почему структура NiAs чаще встречается среди соединений с металлической, а не с ионной связью.

7.9. Сравните плотности упаковки в структурах NaCl и CsCl в предположении, что в обоих случаях имеет место касание анионов с анионами и анионов с катионами.

7.10. Какие типы сложных анионов образуются в следующих соединениях: а) Ca_2SiO_4 ; б) $NaAlSiO_4$ (Al — в тетраэдрическом окружении); в) $BaTiSi_3O_9$; г) мелилит $Ca_2MgSi_2O_7$; д) диопсид $CaMgSi_2O_6$; е) амфибол, тремолит $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH, F)_2$ (ионы OH^- и F^- не связаны непосредственно с Si); ж) слюда маргарит $CaAl_2(OH)_2(Si_2Al_2)O_{10}$ (два Al^{3+} в тетраэдрах и два — в октаэдрах); з) каолинит $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ (Al^{3+} в октаэдрах, OH^- не связан с Si)?

Литература

1. *Adams D. M.*, Inorganic Solids, An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry, Wiley, 1974.
2. *Bragg L., Claringbull G. F., Taylor W. H.*, Crystal Structure of minerals, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1965.
3. *Brunner G. O.*, An Unconventional view of the «Closest Sphere Packings», *Acta Cryst.*, A27, 388, 1971.
4. *Clark G. M.*, The Structures of Non-Molecular Solids. A Coordinated Polyhedron Approach, Applied Science Publishers, 1972.
5. *Evans R. C.*, An Introduction to Crystal Chemistry, 2nd ed., Cambridge University Press, 1964.
6. *Ho S. M., Douglas B. E.*, *J. Chem. Ed.*, 46, 207, 1969.
7. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.
8. *Naray-Szabo I.*, Inorganic Crystal Chemistry, Akademiai Szabo, 1969.
9. *Parthé E.*, Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon and Breach. Structure Reports, International Union of Crystallography, 1964.
10. *Verma A. R., Krishna P.*, Polymorphism and Polytypism in Crystals, Wiley, New York, 1966.
11. *Ward R.*, Mixed metal oxides, *Prog. Inorg. Chem.*, 1, 465, 1959.
12. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987, 1988.
13. *West A. R.*, *Z. Krist.*, 141, 422—436, 1975.
14. *West A. R., Bruce P. G.*, *Acta Cryst.*, B38, 1891—1986, 1982.
15. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, Vols 1 to 6, Wiley, 1971.