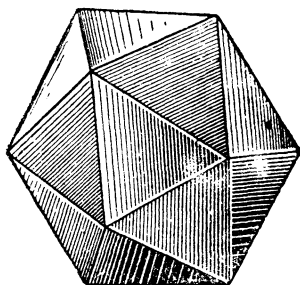


АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР  
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Н. В. БЕЛОВ



СТРУКТУРА  
ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ  
и МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
АКАДЕМИИ НАУК СССР  
1947

## ВВЕДЕНИЕ

Способ проб и ошибок (trial and error) до сих пор остается единственным в структурном анализе сколько-нибудь сложных кристаллических объектов. Высоко развитая рентгенометрическая техника, весь первый период анализа в конечном счете приводят к созданию лишь некоторых жестких рамок, в которых должно разместиться решение, и к получению экспериментального материала для третьей окончательной стадии решения, о которой сейчас будет речь.

Построение же, в полученных рамках, модели, узора структуры — вся вторая стадия анализа — является делом интуиции исследователя с облегчающими моментами: аналогия с ранее определенными структурами, в частности, некоторые обобщающие закономерности, выведенные на основании опыта по большинству изученных структур (законы Паулинга), и далее веские соображения химического и минералогического порядка.

В третьей стадии анализа созданная структура подвергается жесткой критике самого же исследователя за счет сравнения вычисляющихся интенсивностей (отражений от отдельных плоскостей кристалла) с экспериментальным материалом.

Среди тех обобщающих закономерностей, которые помогают исследователю в его непрямом индуктивном создании модели, за последнее время очень большую роль сыграл принцип плотнейшей упаковки компонентов, а  $rigid$  кладущийся в основу строения обычных, главным образом, минералогических объектов.

В самом деле, физик, работающий с газами, может иметь последние в плотностях, диапазон которых от  $10^{-10}$  г/см<sup>3</sup> и до плотности, равной таковой твердого тела при давлениях в несколько тысяч атмосфер, тогда как наибольшее возможное изменение плотности твердого тела в тех же условиях (Бриджмен) измеряется лишь единицами процентов. Твердые тела уже находятся в состоянии возможно более плотной упаковки из (почти) несжимаемых частиц.

Как показано в дальнейшем, законы плотных и плотнейших упаковок настолько однообразны, что, положив их в основу расшифровки кристаллических структур, мы как бы меняем роль габарита и пространственной группы

симметрии. Если до сих пор последние давали лишь рамки, которые должно было заполнить соответствующим материалом и что (при достаточной сложности объекта) можно было сделать большим числом способов, то, кладя в основу решения соответственным образом выбранную упаковку, мы эти рамки превращаем лишь в достаточно строгого контролера, быстро сокращающего число возможных решений на фоне новой рамки — плотнейшей упаковки.

Подобно тому, как математическое изучение 32 кристаллографических классов (32 возможных набора из элементов макросимметрии) недостаточно для овладения геометрической кристаллографией минералога, химика, физика и иных специалистов, использующих кристаллы, а является лишь предварительной ступенью, за которой следует одевание этих 32 кристаллографических скелетов живой (для кристаллографа) плотью из 47 простых форм с их бесчисленными комбинациями, так точно и 230 пространственных групп (230 наборов из элементов микросимметрии), а, в особенности, 14 пространственных решеток, не могут быть ключом к структуре, но являются лишь подобными же (микрорентгенографическими) скелетами.

Основной дефект в тех изложениях кристаллографии, главными представителями которых являются курсы, вышедшие из Ленинградского горного института и Ленинградского государственного университета, и в которых в основу изложения кладется пространственная решетка, сводится к тому, что пространственная решетка не является реальным, осязаемым объектом, а есть лишь элемент симметрии, связывающий между собой бесчисленное множество тождественных и одинаково ориентированных элементов структуры, в частности, бесчисленное множество аналогичных точек, хотя бы эти точки не имели никакого материального содержания (например, середины двух отрезков, соединяющих пару атомов; точки, делящие эти отрезки в любом отношении  $m:n$ , и т. д.). Основная функция пространственной решетки — показать, что изучение бесконечной симметрической фигуры может быть сведено к изучению содержимого небольшого параллелепипеда — элементарной ячейки, и максимальное, что дает еще пространственная решетка, — это указание на то, что наиболее выгодной при анализе может оказаться не всегда минимальная ячейка, но иногда (за счет увеличенной симметрии соответствующего параллелепипеда) 2-кратная и 4-кратная [базо-, боко-, (всесторонне)гране- и объемноцентрированные решетки].

Представление, что уже пространственная решетка является ключом к объяснению свойств соответственного вещества, тесно связано с тем периодом науки, когда в основу твердого состояния вещества в результате дробления его до конца клалась конкретная молекула, и тогда центры таких молекул должны укладываться (быть связанными между собой) по закону пространственной решетки. Кроме значительного числа органических соединений, со строением которых (кристаллохимическим) мы еще знакомы недостаточно, с этим мы встречаемся в ряде кубических металлов с гране- и объемноцентрированными решетками, у которых молекула равна одному атому и в которых

пространственные решетки конкретизируются в совокупности этих атомов. Очень большая часть механических свойств таких металлов (в монокристаллах) действительно непринужденно выводится из геометрии соответственной решетки. Но уже в гексагональных металлах (цинк, кадмий) одной пространственной решеткой невозможно покрыть положения всех атомов, и свойства соответственных металлов уже не могут быть сведены к геометрии одной решетки Браве. Еще в большей степени „голая“ пространственная решетка Браве не определяет структуры в случае минералов, которые, как дают результаты структурного анализа, все составлены из ионов, без конкретных молекул, без возможности однозначно указать точки, которые хотя бы символизировали центры соответствующих идеальных молекул.

Адепты решеточного изложения принципов кристаллографии часто апеллируют к одному из замечательных произведений величайшего русского (и одного из мировых) кристаллографа и крупного геометра Е. С. Федорова<sup>[1]</sup> — к его теории параллелоэдров. Нельзя не отметить, что появление этой работы совпало с кульминационной эпохой молекулярной теории (1883 — 1887, накануне первых работ Сванте-Аррениуса по ионной природе жидких растворов) и как бы одевает каждую молекулу соответствующим многогранником, которые далее „без пропуска“ выполняют все пространство. В последующие годы Е. С. Федоров сильно дополнил и изменил теорию введением „стереоэдров“, при помощи которых уже хорошо трактуются свойства гексагональных металлов. Еще интереснее для нас более ранняя его работа по изогонам, в которой пространство выполняется двумя сортами многогранников, с чем мы неоднократно будем иметь дело в дальнейшем при изложении реальных структур.

Выше мы указывали, что овладение 32 классами (макро)симметрии невозможно без одежды из 47 простых форм и их многочисленных комбинаций. То же относится и к 230 пространственным группам (микро)симметрии. Конкретное овладение ими возможно лишь путем практического построения их укладкой из некоторого числа многогранников.

Можно было бы опасаться, что число необходимых различных многогранников очень велико, — примерно хотя бы так относится к 47, как 230 к 32. Опыт, излагаемый в главной части этого труда, показывает, что это не так и что для общего описания большей части уже расшифрованных структур, а потому, можно думать, и для большинства стоящих впереди достаточно небольшого числа, примерно полутора десятка, основных полиэдров, из которых (с различием между пустыми — „прозрачными“ полиэдрами и заселенными и с окраской последних в разные цвета соответственно сортности ионов внутри полиэдров) можно „выложить“ все эти структуры.

Это малое число необходимых „элементарных полиэдров“ не должно удивлять. Теоретическая (математическая) кристаллография — учение о симметрических фигурах — не знает ограничения числа классов симметрии тридцатью двумя; напротив того, их там бесчисленное множество. Ограничение, в нашей обычной, реальной „физической“ кристаллографии, сводящееся к невозмож-

ности существования осей 5-го, 7-го и более высокого порядка, как раз и возникает при сведении макросимметрии к микросимметрии расположения составляющих частиц, как только понятие однородности в кристаллическом макромире-континууме мы попытаемся распространить на микромир-дисконтинуум. Невозможность осей 5-го, 7-го и более высокого порядка есть кристаллографическое доказательство атомной природы материи.

Это, конечно, только не слишком далеко идущая аналогия. Как показано в дальнейшем, основной причиной малого числа сортов полиэдров, необходимых для описания всех структур, является жесткость требований, налагаемых на всякую структуру лежащей в ее основе плотнейшей упаковки компонентов.

С другой стороны, хотя типических многогранников для „выкладывания“ кристаллических структур по числу сортов нужно немного, зато отдельных многогранников каждого сорта приходится иметь весьма большое количество и к тому же окрашенных в различные цвета при достаточном числе „пустых“ — прозрачных многогранников.

Принимая во внимание, что при создании постоянных моделей структур составляющие полиэдры приходится связывать наглухо, оказывается, что для сколько-нибудь полной коллекции структур, выложенных из многогранников, необходимо по 2—3 тысячи октаэдров и тетраэдров (наиболее распространенных полиэдров, как это следует из принципов плотнейшей упаковки) и по 2—3 сотни полиэдров других сортов.

Создание двух „кристаллохимических музеев“ (при Ленинградском горном музее и при Институте кристаллографии АН СССР) с большим запасом готовых полиэдров для выкладки новых структур (а также для учебных выкладываний) оказалось возможным благодаря единственной в СССР (и одной из 2—3 в культурном мире) кристаллографической модельной лаборатории при Ленинградском горном институте, несравненному коллективу которой (А. Г. Макарьин, Е. М. Меркулова, Г. М. Доливо-Добровольская, И. И. Баланцев, К. И. Баланцева) и в особенности создателю и руководителю этой лаборатории Василию Петровичу Будаеву принадлежит очень большая доля как в создании двух кристаллохимических музеев, так и во всей настоящей работе.

В кругу этого коллектива автор провел многие часы и дни над совместным созданием как необходимых тысяч многогранников, так и над очень трудным сочленением их в многочисленный ряд структур, собранных в указанных музеях.

Все далее излагаемое в значительной степени есть результат работы мысли, параллельной созданию в течение ряда лет (1935—1941) этих музеев. Многочисленные иллюстрации (95%<sub>0</sub> которых являются оригинальными) — это большей частью графическое изображение моделей, осуществленных нами из дерева и целлулоида.

Автор очень обязан А. Д. Анваеру, который выполнил все лучшие чертежи, украшающие этот труд [некоторые из них, например, структуры пироксенов и амфиболов в паулинговских полиэдрах, самые эти полиэдры *in statu*

nascendi (стр. 42) автор позволяет себе считать классическими. Его смерть является одной из причин неполноты этого труда, в который из-за большой сложности выполнения не удалось ввести многие структуры, например, кольчатые силикаты, хотя как раз три из наиболее важных расшифровок нашего института были доведенные до конца структуры кольчатых силикатов — катапленита и эвдиалита с трехчленными кольцами  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  и диоптаза с шестичленными  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^*$ .

Много потрудились по образцам, созданным А. Д. Анваером, над чертежами структур В. В. Лыжина и М. А. Чернышева, которым автор приносит глубокую благодарность.

В этом труде очень мало литературных ссылок. Автор считал их излишними при наличии двух прекрасных „Strukturbericht“ — немецкого [2] и американского [3], в которых любая нужная литературная справка по структурам может быть получена в течение нескольких минут и, кроме того, сопровождается обстоятельным рефератом. Указаны лишь труды, наиболее существенные для обобщающих построений автора.

Многие из затронутых здесь вопросов ставились отдельными докладами в научных собраниях нашего института, и автор чрезвычайно обязан острым замечаниям по этим докладам наиболее активных участников этих собраний: Г. Б. Бокия, Г. Г. Леммлейна и нашего глубокоуважаемого шефа профессора А. В. Шубникова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Федоров. Начала учения о фигурах. СПб., 1885.
2. Zeitschrift f. Kristallographie. Strukturbericht, Bd. I, 1913—1928; Bd. II, 1928—1932; Bd. III, 1933—1935; Bd. IV, 1936; Bd. V, 1937.
3. R. W. G. Wyckoff. The Structure of Crystals. 2-nd Edit., 1931; Supplement, 1935.

\* ДАН, XXXVII, № 4 (1942), 156.

## СИММЕТРИЯ ПЛОТНЕЙШИХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК

Симметрия плоского слоя шаров, уложенных плотнейшим образом, характеризуется комплексом  $C_{6\sigma} = 6mm(L_6 + 6P)$  в центре каждого шара ( $A$  на рис. 1) и комплексом  $C_{3\sigma} = 3m(L_3 + 3P)$  в центре каждого треугольного промежутка ( $B$  и  $C$ ) между шарами (не принимая во внимание горизонтальных, лежащих в плоскости слоя элементов симметрии).

Пространственные плотнейшие упаковки возникают из подобных плоских, если последние укладывать этажами таким образом, чтобы шары вышележащего слоя попадали в промежутки (треугольные впадины) между шарами нижележащего слоя, и наоборот. Это представляющееся довольно очевидным положение нуждается в доказательстве, которого не существует (помимо собственного знакомства с литературой ссылаемся на авторитет Б. Н. Делоне). Доказательства того, что получающаяся упаковка действительно плотнейшая (Федоров и др.), требуют, чтобы центры шаров располагались в одной решетке Браве, что имеет место только для трехслойной (кубической) плотнейшей упаковки. Ниже, однако, будет показано, что как раз кубическая плотнейшая упаковка может быть выведена наложением плоских неплотнейших упаковок.

В плоском плотнейшем слое число треугольных промежутков между шарами в два раза больше числа шаров\*, и поэтому верхний, следующий, слой шаров относительно нижнего, предыдущего, может быть ориентирован двояко. Если обозначить (рис. 1) центры шаров нижнего слоя через  $A$  и две совокупности промежутков между шарами через  $B$  и  $C$ , то шары (центры их) верхнего слоя могут попасть либо в положения  $B$ , либо в  $C$  (рис. 2). Подобная альтернатива возникает при укладке каждого этажа, и поэтому число различных плотнейших упаковок бесконечно велико, как это впервые было указано Паулингом (L. Pauling) [1]. Любая бесконечная последовательность букв  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , в которой не стоят рядом две одинаковые буквы, выражает плотнейшую упаковку с одинаковой (74,05%) степенью выполнения шарами пространства.

\* Следующий прием доказательства обычен для всех расчетов с упаковками. Каждый шар окружен шестью „дырками“. Каждая „дырка“ окружена тремя шарами. Таким образом, на один шар приходится  $6 \times \frac{1}{3} = 2$  „дырки“.

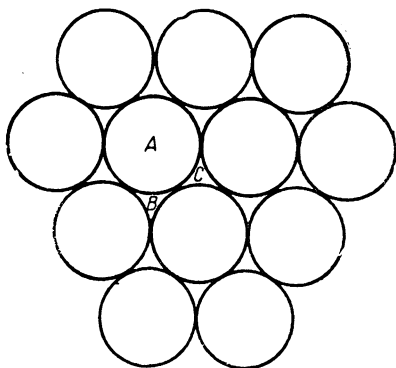


Рис. 1. Плотнейшая упаковка шаров в плоском слое

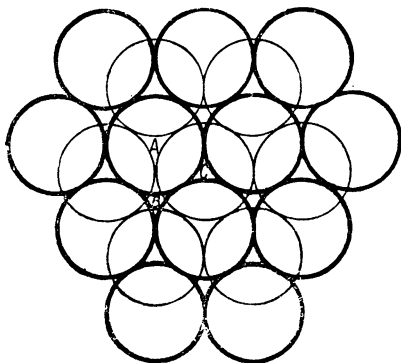


Рис. 2. Два последовательных плотно упакованных плоских слоя в пространственной плотнейшей шаровой упаковке

Группа симметрии  $C_{3v} = 3m$  положений  $B, C$  в исходном слое является подгруппой для симметрии  $C_{6v} = 6mm$  положений  $A$ , и поэтому минимальная симметрия любой плотнейшей упаковки определяется комплексом  $C_{3v}^1 = C3m$ . Такой симметрией, в частности, характеризуется упаковка, получающаяся укладкой слоев в порядке, совершенно произвольном, хаотическом.

Если произвол в напластовывании слоев будет ограничен прежде всего некоторым периодом повторяемости слоев  $A, B, C$ , то возникают периодические ( $n$ -слойные) упаковки, симметрия которых может быть более высокой. Во всех случаях, однако, эта симметрия должна быть кратной от  $C_{3v}^1 = C3m$ , с добавочным условием, что в отношении вертикальных зеркальных плоскостей симметрии группа  $C_{3v}^1$  уже есть наибольший делитель для высшей группы симметрии. Точно так же делитель  $C3m = C_{3v}^1$  не может быть заменен на  $H3m = C_{3v}^2$ . На этом основании из числа возможных исключаются группы  $D_{6h}^1, C_{6v}^1$  и др. Обратившись к таблицам пространственных групп [2], найдем, что всего возможно для плотнейших упаковок восемь пространственных групп, а именно:

- |                             |                                  |                              |
|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 1) $C_{3v}^1 = C3m$ ;       | 2) $C_{3v}^5 = R3m$ ;            |                              |
| 3) $D_{3d}^3 = C\bar{3}m$ ; | 4) $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$ ;      | 5) $D_{3h}^1 = C\bar{6}m2$ ; |
| 6) $C_{6v}^4 = C6mc$ ;      | 7) $D_{6h}^4 = C\frac{6}{m}mc$ ; | 8) $O_h^5 = Fm3m$ .          |



Симметрией  $O_h^5$  (кубическая голоэдриа) обладает единственная трехслойная плотнейшая упаковка, которую и называют просто плотнейшей кубической упаковкой. Из семи остальных только что перечисленных пространственных групп симметрии для каждой имеется бесчисленное множество представителей среди упаковок различных периодов.

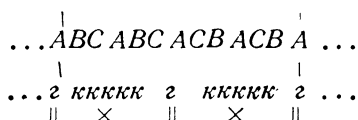
При выяснении симметрии отдельных упаковок (выраженных той или иной последовательностью букв  $A, B, C$ ), а также при подсчете числа всех возможных упаковок с заданным периодом  $n$  ( $=$  число слоев) идентичности по высоте очень удобен второй способ записи плотнейших упаковок (Эвальд и Герман, Р. Р. Ewald и С. Hermann<sup>[3]</sup>), заключающийся в том, что в формуле из букв  $A, B, C$  каждая буква заменяется одной из двух букв  $\kappa$  или  $g$ :  $\kappa$  ставится взамен буквы ( $A, B, C$ ), стоящей между двумя различными буквами,  $g$ —взамен буквы, стоящей между двумя одинаковыми.\*

Таким образом, двуслойная („обычная гексагональная“) плотнейшая упаковка  $\dots|AB|AB|\dots$  выразится  $\dots|gg|gg|\dots$ , трехслойная („кубическая“)  $\dots|ABC|ABC|\dots = \dots|\kappa\kappa\kappa|\kappa\kappa\kappa|\dots$ , четырехслойная („топазовая“)  $\dots|ABAC|ABAC|\dots = \dots|\kappa g \kappa g|\kappa g \kappa g|\dots$ , шестислойная („рамзаитовая“)  $\dots|ABCACB|ABCACB|\dots = \dots|g \kappa \kappa g \kappa \kappa|\dots$

Основное достоинство второго способа обозначения в том, что он позволяет сразу (без чертежа и модели) указать те элементы симметрии, которые присущи каждому новому типу упаковки и которые, будучи добавлены к минимальному комплексу  $C_{3v}^1 = C_{3v}$ , определяют собой более высокую симметрию (соответственную пространственную группу) данной упаковки.

Простые правила, определяющие эти добавочные характерные элементы симметрии, следующие: через каждый слой (центры шаров соответствующего слоя), который отвечает букве  $g$ , разбивающей на две симметричные части всю бесконечную  $(g, \kappa)$ —формулу упаковки, проходит горизонтальная плоскость симметрии. Центры симметрии лежат либо в слоях (центрах соответствующих шаров), отвечающих буквам  $\kappa$  и рассекающих формулу на две симметрические—зеркальные—части, либо между двумя последовательными слоями  $\kappa\kappa$  или  $gg$ , если соответствующая пара одинаковых букв рассекает формулу на две зеркально равные части.

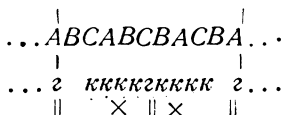
Так, для одной из двенадцатислойных упаковок мы получим:



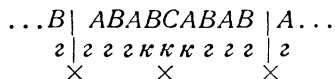
(|... — границы периода; || — зеркальные плоскости симметрии;  $\times$  — центры симметрии).

\* Эвальд и Герман ставили буквы  $a$  и  $p$  (антипараллельность и параллельность). Буквы  $g$  и  $\kappa$  были применены нами впервые в заметке „Систематика плотнейших и плотных упаковок“ [4], а далее Паулингом в его „Природе химической связи“ [5].

Точно таким образом для одной из 10-слойных упаковок имеем:



Для одной из 9-слойных:



Легко (на основании элементарных теорем геометрической кристаллографии) видеть, что если к основному комплексу  $C_{3v}^1 = C\bar{3}m$  добавим горизонтальные зеркальные плоскости и не совпадающие с ними центры симметрии, то мы придем к гексагональной голоэдри  $D_{6h}^4 = C_{6h}^6 mc$ .

Добавочные центры симметрии (и автоматически возникающие одновременно с этими центрами горизонтальные двойные оси) без горизонтальных плоскостей симметрии определяют группу  $D_{3d}^3 = C_{3v}^2 m$ . Добавочные плоскости симметрии (но без центров) приводят к группе  $D_{3h}^1 = C_{3v}^2 m$ .

Любой из трех букв  $A, B, C$  можно обозначить в качестве исходного любой слой шаров в какой-либо плотнейшей упаковке. Напротив того, слой, обозначаемый  $k$ , не может быть обозначен через  $g$ , и наоборот. Шары  $k$  и  $g$  до некоторой степени физически между собой различны. Если окружающие их пустоты заместить шарами подходящего диаметра, то для шаров  $g$  и  $k$  получим такие картины окружения (рис. 3 и 4).

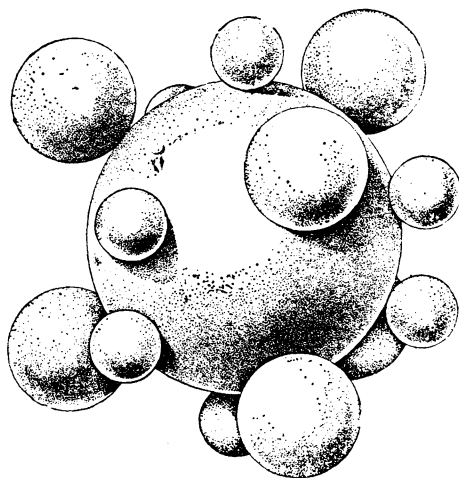
В вышецитированной работе „Систематика плотнейших и плотных упаковок“ указано еще одно „геометрическое“ различие между шарами  $k$  и  $g$ . В определенных зигзагах, выделяемых из любой упаковки, шары  $g$  могут быть только в углах — вершинах — линии зигзага, тогда как шары  $k$  в этих вершинах быть не могут (рис. 5).

Зато формула из букв  $g$  и  $k$  на первый взгляд не дает нам периода идентичности соответствующей упаковки. Во всяком случае в вышеприведенных примерах: простой гексагональной  $\dots | g g \dots$ , кубической  $\dots | k k k | \dots$ , топазовой  $\dots | k g k g | \dots$ , рамзаитовой  $\dots | g k k g k k | \dots$  упаковки период идентичности не совпадает с минимальным периодом из букв  $k$  и  $g$ .

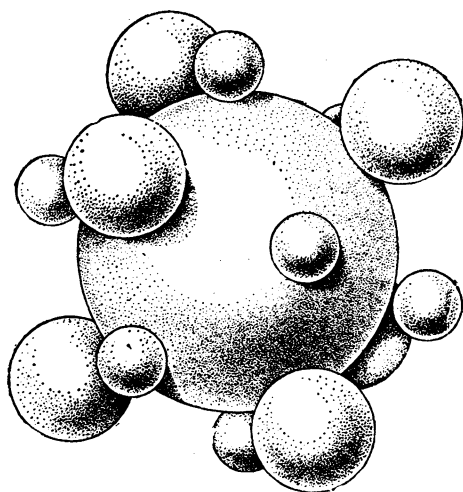
Всегда можно вернуться к формуле из  $A, B, C$  и из нее прочесть период, но для характеристики симметрии упаковки и для вывода всех возможных упаковок с данным периодом удобны следующие особенности формул из букв  $g$  и  $k$ .

Минимальный период повторяемости в любой произвольной последовательности букв  $g$  и  $k$  всегда является либо целым периодом идентичности соответствующей плотнейшей упаковки, либо полупериодом, либо третью периода.

Если число букв  $g$ , входящих в минимальный период из букв  $k$  и  $g$ , нечетное, то этот минимальный период есть полупериод соответственной упаковки. Если число букв  $g$  в минимальном периоде из  $k$  и  $g$  четное, то для того, чтобы различить два возможных случая, требуется дальнейшее рассмотрение формулы.



3



4

Рис. 3. Шар типа  $z$   
Рис. 4. Шар типа  $k$

Будем считать весь минимальный период из букв  $\kappa$  и  $z$  разделенным буквами  $z$  на участки. Внутри каждого участка либо ни одной буквы  $\kappa$ , либо их некоторое количество ( $a$ ). Если сосчитать число букв  $\kappa$  внутри каждого участка, потом выписать эти числа в виде алгебраической суммы (включая нули) и снабдить слагаемые поочередно знаками  $+$  и  $-$  (не исключая нулей), то при сумме, кратной трем (либо, конечно, равной 0), период упаковки равен минимальному периоду из  $z$  и  $\kappa$ , а при сумме, не кратной трем, минимальный период составляет одну треть периода соответственной плотнейшей упаковки.

Первый случай (нечетное число  $z$  в минимальном периоде) определяет для упаковки пространственную группу симметрии  $C_{6z}^4 = C6mc$  (при отсутствии добавочных элементов симметрии) или ей кратную  $D_{6h}^4 = C_m^6 mc$ .

Во втором случае мы имеем или  $C_{3z}^1 = C3m$ , или  $D_{3d}^3 = C\bar{3}m$ , или  $D_{3h}^1 = C\bar{6}m2$ .

В третьем случае мы имеем одну из двух ромбоэдрических пространственных групп  $C_{3z}^5 = R3m$  или  $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$ .

Формально под последний случай попадает и единственная кубическая плотнейшая упаковка с симметрией  $O_h^5 = Fm\bar{3}m$  (поскольку рассматриваемая вдоль каждой из тройных осей она имеет симметрию  $D_{3d}^5$ ).

Эти простые правила позволяют достаточно быстро исследовать все возможные случаи плотнейших упаковок с заданным периодом из  $n$  слоев. Этапы подобного исследования будут:

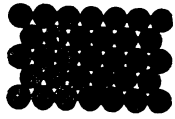
1. Выписываем все комбинации из  $n/3$  букв  $\kappa$  и  $z$  с четным числом  $z$ , и  $\sum \kappa$  (образованной по только что изложенному способу), не делящейся на 3. Результатом (после конечного утроения) будут все ромбоэдрические упаковки периода  $n$  и с симметрией  $C_{3z}^5 = R3m$ ,  $D_{3d}^5 = R3m$  ( $O_h^5 = Fm\bar{3}m$ ).

2. Исследуем все комбинации из  $n/2$  букв  $\kappa$  и  $z$  с нечетным числом  $z$ ; результатом будут все упаковки с шестерными осями (винтовыми трехходовыми  $6_3$ ), а именно с симметрией  $C_{6z}^4 = C6mc$  и  $D_{6h}^4 = C_m^6 mc$ .

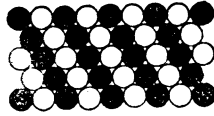
3. Исследуем все комбинации из  $n$  букв  $\kappa$  и  $z$  с четным числом  $z$  и  $\sum \kappa$  кратной 3. Результатом будут тригональные упаковки с симметрией  $C_{3z}^1 = C3m$ ,  $D_{3d}^3 = C\bar{3}m$  и  $D_{3h}^1 = C\bar{6}m2$ .

Полный перечень всех  $n$ -слойных плотнейших упаковок вплоть до  $n = 12$ , а также некоторых интересных с еще бóльшим периодом дается ниже.

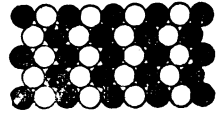
Предлагаемые правила делают понятными факты, что если с группой  $C_{3z}^1$  (минимальная возможная симметрия) мы впервые встречаемся лишь среди девятислойных упаковок, а с группой  $C_{6z}^4$  лишь среди двенадцатислойных, то группа  $C_{3z}^5$  впервые встречается лишь среди 21-слойных упаковок. Эти поздно встреченные группы  $C_{3z}^1$ ,  $C_{6z}^4$ ,  $C_{3z}^5$  далее, однако, как менее симметричные быстро делаются доминирующими каждая в своем разряде упаковок (отвечающих трем основным случаям).



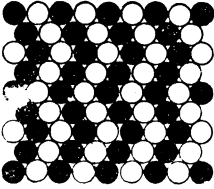
а



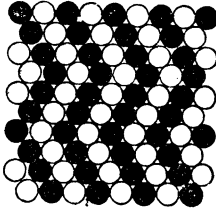
б



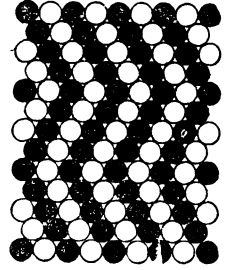
в



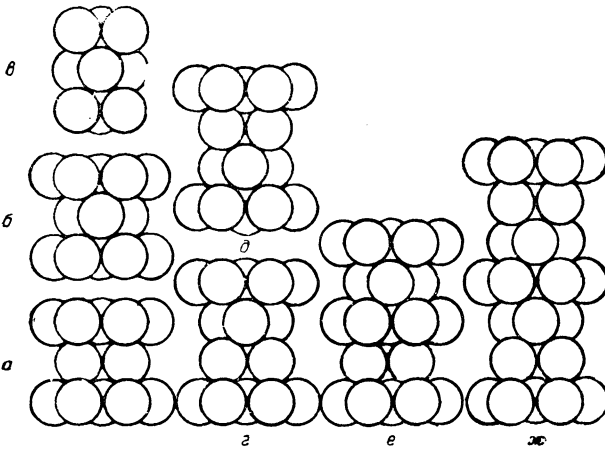
г



д



е



ж

Рис. 5. Геометрические особенности расположения шаров  $g$  и  $k$  в различных плотнейших упаковках:

$a$  — простая тригональная (призматическая) упаковка;  $b$  — плотнейшая кубическая;  $в$  — гексагональная — двуслойная;  $г$  — топазовая;  $д$  — рамзайтова;  $е$  — восьмислойная типа  $MgNi_2$ ;  $ж$  — девятислойная — тетралимонтова

Рис. 6. Простейшие плотнейшие упаковки:

$a, б, в$  — гексагональная в трех аспектах — ...  $ABAB$  ..., ...  $ACAC$  ..., ...  $BCBC$  ...;  $г, д$  — кубическая в двух аспектах — ...  $ABCABC$ ..., ...  $ACBACB$  ...;  $е$  — топазовая ...  $ABAC$  ...;  $ж$  — рамзайтова ...  $ABCACB$  ...

Выше было указано, что в каждую из возможных пространственных групп симметрии (кроме  $O_h^5$ ) попадает бесчисленное множество плотнейших упаковок с различными периодами идентичности. Это, в частности, видно из следующего положения. Из любой упаковки (плотнейшей) с периодом в  $n$  слоев можно получить упаковку с той же симметрией (та же пространственная группа), но с периодом  $2n$ , если между каждыми двумя буквами в формуле исходной упаковки вставить по букве  $k$ . В самом деле, если мы в исходной формуле имели соответствующие некоторым буквам  $z$  плоскости симметрии, то, очевидно, симметрично добавляемые буквы  $k$  не изменят симметричного положения этих букв  $z$ . Те же соображения относятся и к центрам симметрии, связанным с буквами  $k$ . Если же центр симметрии соответствовал промежутку между парой  $k$  или между парой  $z$ , то теперь такой центр будет только связан с буквой  $k$ , попавшей в этот промежуток. Что касается выше рассмотренных сумм  $\sum k$ , то легко видеть, что в результате вставок мы из каждого слагаемого  $a$  получим  $2a + 1$ . Единицы, будучи попеременно разного знака, взаимно уничтожаются (при общем их четном числе), а  $\sum 2a = 2 \sum a$ , очевидно, в отношении делимости на 3 одинакова с  $\sum a$ .

Разобранная теорема легко обобщается в том направлении, что из любой упаковки можно получить новую с тождественной симметрией, но с периодом  $3n, 4n, \dots$  и т. д., если между каждыми двумя буквами вставлять по две буквы  $kk$ , три  $kkk$  и т. д.

Далее вставки эти могут заключать в себе, помимо любого числа букв  $k$ , также и любое четное число букв  $z$ , если только вставляемая группа букв симметрична относительно центральной буквы вставки.

Так, из простой гексагональной упаковки  $\dots |zz| \dots$ , вставляя по  $k$ , получаем топазовую упаковку  $\dots |zkkz| \dots$ ; вставляя по  $kk$ , — рамазитовую упаковку  $\dots |zkkzkk| \dots$ ; вставляя по  $kkkk$ , получим вышеприведенную двенадцатислойную и т. д., — все эти упаковки, как легко проверить, сохраняют ту же симметрию  $D_{6h}^4$ .

Нужно, конечно, иметь в виду, что если исходить из кубической упаковки, то ее симметрию приходится рассматривать лишь как ромбоэдрическую  $D_{3d}^5$ . Таким образом, из  $\dots |kkk| \dots$  приходим к „тетрадимитовой“ (девятислойной ромбоэдрической)  $\dots |kzkkzkkz| \dots$  и т. д.

По правилу Магнуса-Гольдшмидта катионы, размещаясь в пустотах плотнейшей упаковки из анионов (см. далее), не могут „болтаться“ в этих промежутках, но, наоборот, расталкивают шары. Расталкиванию этому кладется некоторый геометрический предел, который, однако, в отношении катионов с координационным числом 6 соблюдается редко. Как результат мы иногда имеем в крупных пустотах упаковок столь большие катионы, что если заселены все пустоты, то возникает вопрос, считать ли структуру плотнейшей упаковкой из анионов с заселенными октаэдрическими пустотами или считать, что перед нами плотнейшая упаковка из шаров одинакового размера, но двух сортов. Понятно, что способ рассмотрения на симметрии структуры не отразится, но формула упаковки во втором случае удвоится по сравнению с пер-

вой, т. е. мы будем иметь иллюстрацию к только что изложенным теоремам об удвоении и т. д. упаковок. Так, структура NiAs (FeS), рассматриваемая как укладка крупных катионов Ni среди анионов As, определится как гексагональная двуслойная плотнейшая упаковка из анионов As ...|22|... Если же ее рассматривать как плотнейшую упаковку из атомов Ni и атомов As, то это будет четырехслойная топазовая упаковка ...|2k2k|... Шарик внутри октаэдра из 6 шаров, очевидно, сам всегда будет типа *к*.

При анализе новых структур очень важное значение имеет теорема, являющаяся обратной к одной из вышеприведенных. Упаковка будет ромбоэдрической ( $C_{3v}^5$ ,  $D_{3d}^5$ ) тогда и только тогда, когда ее период, выраженный формулой из букв *г* и *к*, делится на три тождественных минимальных периода.

Графическое изображение плотнейших упаковок может быть выполнено в виде шаровых слоев (рис. 6); для некоторых упаковок соответственные рисунки мы находим в цитировавшейся книге Паулинга.

В схемах плотнейших упаковок вместо целых шаров можно оставить их центры, и тогда шестерки шаров с центрирующим седьмым шаром изобразятся соответствующим центрированным шестиугольником, тройки же шаров изобразятся двойкой ориентированными треугольниками. Замечательно, что этот способ применим и в ортогональной проекции, когда шестиугольники и треугольники сливаются в прямолинейные отрезки. Отрезки, соответствующие семеркам шаров, вдвое длиннее отрезков, изображающих треугольники. Ориентация последних выявляется, если соединить каждую их точку с точками выше- и нижележащего слоев. Тогда окажется, что отрезки, изображающие семерки шаров, будут диаметрами кубооктаэдров, а треугольники — крышками и днищами как этих кубооктаэдров, так и октаэдров. Последние при этом оказываются двух ориентаций (рис. 7, *а* и *б*). Что касается кубооктаэдров, то последние могут быть двух сортов: истинные архимедовы кубооктаэдры и гексагональные „кубооктаэдры“, получающиеся из первых поворотом верхней половины относительно нижней на  $60^\circ$  (в минералогии мы встречаем такие кубооктаэдры в двойниках цинковой обманки — сфалерита). На рис. 7, *в*, *г*, *д*, *е* показаны эти кубооктаэдры каждый в двух ориентациях.

Кубооктаэдры (центры их) первого типа отвечают шарам с симметрией *к*, гексагональные кубооктаэдры — симметрии *г*. В случае октаэдров буквам *г* и *к* отвечает способ сочленения полиэдров. Тройка шаров, отвечающих букве *г*, всегда соединяет между собой либо октаэдр с октаэдром, либо кубооктаэдр с кубооктаэдром. Тройка шаров, отвечающих букве *к*, всегда соединяет между собой октаэдр с кубооктаэдром.

Этот способ особенно важен для нас, поскольку он связан с применяющимся далее при изображении структур методом паулинговских полиэдров.

Переходя от упаковки из шаров к укладкам из полиэдров, мы вынуждены удвоить сторону элементарного ромба упаковки; вместо удвоенного радиуса шара она теперь равна двум диаметрам. Каждой упаковке соответствуют три колонки из кубооктаэдров и октаэдров; одна тянется по тройной оси эле-

ментарного ромба (рис. 8 — 13), проходящей через вершины ромба [в случаях  $C_{6v}^4$  и  $D_{6h}^4$  мы в эти вершины будем помещать выход шестерной ( $6_3$ ) оси, в случае  $D_{3d}^3$  — выход шестерной зеркальноповоротной ( $\bar{3}$ )]. Две другие колонки проходят по тройным осям, выходы которых в центрах двух треугольников, на которые разбивается элементарный ромб. Эти три сорта колонок, будучи приставлены друг к другу, сплошь выполняют пространства.

Во всякой упаковке число кубооктаэдров (обоих сортов) равно числу октаэдров. Кубооктаэдров каждого сорта ровно столько (в элементарной ячейке), сколько букв  $k$  и соответственно  $z$  в формуле упаковки. Трем основным разделением упаковок (минимальный период в формуле равен  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{1}$  периода самой упаковки) отвечают: 1) одинаковость всех трех колонок, расположенных, однако, на трех различных уровнях; 2) одинаковость между собой колонок в центрах треугольников, расположенных на двух различных уровнях; 3) все три колонки различны.

В упаковках с симметрией  $D_{3d}^5$  каждая такая колонка обладает бесчисленным множеством центров симметрии двух сортов, по одному каждого сорта вдоль вертикального периода идентичности. В двух других колонках элементарной ячейки соответствующие пары центров симметрии находятся на иных уровнях, так что всего по высоте элементарной ячейки в этих голоэдрических ромбоэдрических структурах мы имеем по 6 центров симметрии (см. все дальнейшие „формулы упаковок“).

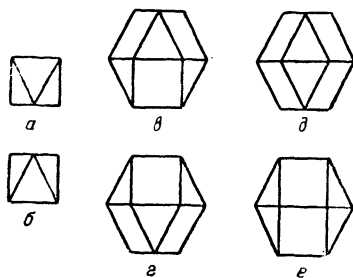
В упаковках с симметрией  $C_{3v}^5$  колонки, будучи тождественны, но сходными элементами на трех различных уровнях, не имеют других элементов симметрии (сверх относящихся к комплексу  $C_{3v}^1$ ) кроме трансляций.

В гексагональных упаковках ( $C_{6v}^4$  и  $D_{6h}^4$ ) колонки из вершины элементарного ромба характеризуются винтовой шестерной осью  $6_3$  (трехходовая винтовая ось 6-го порядка), тогда как тождественные между собой колонки в центрах треугольников характеризуются лишь простой тройной осью. В упаковках с симметрией (голоэдриа)  $D_{6h}^4$  вдоль каждого периода идентичности все колонки дважды пересекаются горизонтальными зеркальными плоскостями симметрии. На колонках вдоль  $6_3$ , кроме того, посредине между каждой парой плоскостей симметрии располагается по центру симметрии. В гемиморфных упаковках  $C_{6v}^4$  никаких добавочных элементов симметрии нет: колонки все три полярны, но каждому полиэдру на уровне  $z$  отвечает такой же полиэдр на уровне  $z + \frac{c}{2}$  ( $c$  — вертикальный период упаковки), который повернут относительно первого на  $180^\circ$  (ось  $6_3$ ). Оба полиэдра принадлежат одной колонке, если последняя отвечает оси  $6_3$ .

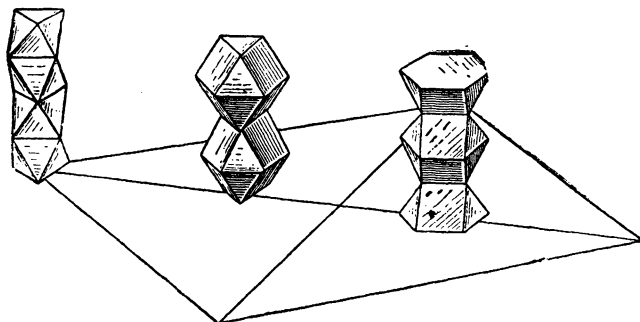
В тригональных упаковках  $D_{3h}^1$  все три колонки элементарной ячейки различны, каждая имеет тройную ось и все три дважды на протяжении вертикального периода пересекаются плоскостями симметрии.

В тригональных упаковках  $D_{3d}^3$  в колонках, отвечающих вершинам элементарного ромба, имеется (на один период идентичности) по 2 центра сим-

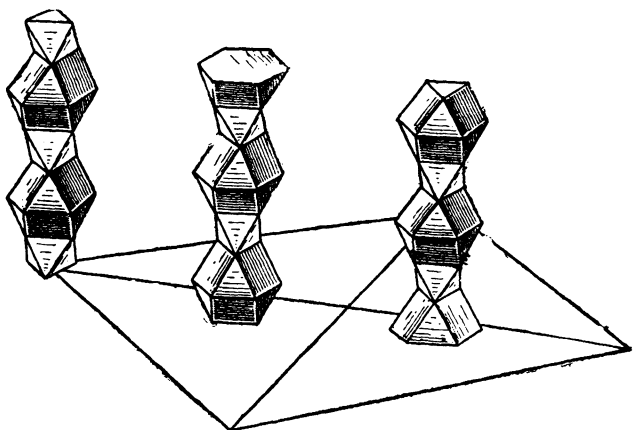




7



8



9

Рис. 7.

*a, б* — октаэдр в двух ориентациях; *в, г* — кубический кубооктаэдр в двух ориентациях; *д, е* — гексагональный „кубооктаэдр“ в двух ориентациях

Рис. 8. Гексагональная (двуслойная) плотнейшая упаковка

Рис. 9. Кубическая (трехслойная) плотнейшая упаковка

метрии; две другие колонки одинаковы, но перевернуты одна относительно другой в вертикальном направлении. Их связывают между собой только что упомянутые центры симметрии в колонках по вершинам ромба. На самих же этих добавочных колонках центров симметрии нет.

В упаковках с симметрией  $C_{3v}^1$  все три колонки лишены (сверх комплекса  $C_{3v}$ ) добавочных элементов симметрии и между собой равноценны в том смысле, что любая может быть принята за вершину элементарного ромба (это же, впрочем, относится и к колонкам упаковок  $D_{3h}^1$ ) либо отнесена в центры треугольников.

Ниже, параллельно перечню различных упаковок, для многих из них приведены соответственные схемы. Здесь же отметим гексагональную упаковку (рис. 8), три колонки которой составлены: одна (ось  $b_3$ ) из одних октаэдров и две другие из одних гексагональных кубооктаэдров (на двух уровнях). В элементарной ячейке, согласно формуле  $\dots |zg| \dots$ , — два кубооктаэдра (гексагональные) и два октаэдра. В трех колонках топазовой упаковки, соответственно формуле  $\dots |gkzk| \dots$ , 2 (кубических) кубооктаэдра, 2 гексагональных кубооктаэдра и 4 октаэдра, причем одна колонка (ось  $b_3$ ) сплошь из (кубических) кубооктаэдров (ср. гексагональную упаковку), в двух других чередуются гексагональные кубооктаэдры с парами октаэдров (рис. 10).

В ромбоэдрических упаковках три колонки, расположенные на трех различных уровнях, идентичны, и потому, понятно, кроме гексагональной ячейки всегда можно выделить ромбоэдрическую ячейку с одной лишь колонкой в этой ячейке (рис. 9).

2-, 3-, 4- и 5-слойные упаковки имеют каждая по одному представителю:

$$n = 2 \dots |AB|AB| \dots = \dots |zg|zg| \dots = \dots \begin{matrix} \text{з} & \text{з} & \text{з} \\ \parallel & \times & \parallel \\ \times & \times & \times \end{matrix}$$

обыкновенная плотнейшая гексагональная упаковка; симметрия  $D_{6h}^4$  (рис. 8).

$$n = 3 \dots |ABC|ABC| \dots = \dots |kkk|kkk| \dots = \dots \begin{matrix} \text{к} & \text{к} & \text{к} \\ \times & \times & \times \\ \times & \times & \times \end{matrix} \dots$$

кубическая плотнейшая; симметрия  $O_h^5$  ( $D_{3d}^5$ ) (рис. 9).

$$n = 4 \dots |ABAC|ABAC| \dots = \dots |kzkz|kzkz| \dots = \dots \begin{matrix} \text{з} & \text{к} & \text{з} & \text{к} & \text{з} \\ \parallel & \times & \parallel & \times & \parallel \\ \times & \times & \times & \times & \times \end{matrix} \dots \text{топа-}$$

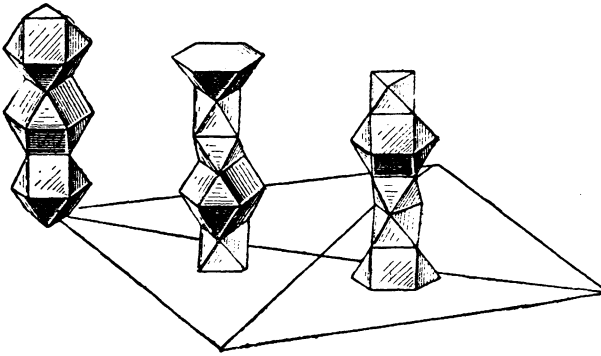
зовая упаковка (двойная гексагональная по Брэггу\*); симметрия  $D_{6h}^4$  (рис. 10).

$$n = 5 \dots |ABCAB| \dots = \dots |gkkg| \dots, \text{ симметрия } D_{3d}^3 \text{ (рис. 11)**.}$$

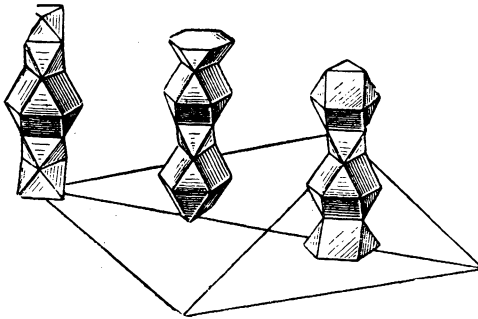
$$\times \times \times$$

\* Очевидно, что гексагональную упаковку можно обозначить либо  $\dots |AB|AB| \dots$  (рис. 6,а), либо  $\dots |AC|AC| \dots$  (рис. 6,б); в топазовой упаковке мы имеем как бы соединение этих двух случаев.

\*\* Этой упаковкой характеризуется структура  $\text{La}_2\text{O}_3$ , если в ней крупные катионы  $\text{La}^{3+}$  ( $R = 1,15\text{\AA}$ ) считать составляющими совместно с O общую плотнейшую пятислойную упаковку. Одни анионы  $\text{O}^{2-}$  составляют плотнейшую кубическую упаковку.



10



11

Рис. 10. Топазовая плотнейшая упаковка

Рис. 11. Пятислойная плотнейшая упаковка

6-слойных упаковок две:

$n = 6$ . 1)  $\dots | ABCACB | \dots = \dots | гккгкк | \dots = \dots | \text{жкжкжк} | \dots$  рамзантовая  
 $\parallel \times \parallel \times \parallel$

(тиссонитовая\*) упаковка (утроенная гексагональная\*\* или сдвоенная кубическая\*\*\*); симметрия  $D_{6h}^4$  (рис. 12,а).

\* Это название было применено нами в „Систематике плотнейших и плотных упаковок“ до того, как совместно с Л. М. Беляевым нами была разрешена структура рамзанита.

\*\* Утроенная в смысле сказанного на стр. 15.

\*\*\* По аналогии с брэгговским определением топазовой как двойной гексагональной. Кубическая упаковка также возможна в аспекте  $\dots | ABC | \dots$  (рис. 6, з) и в аспекте  $\dots | ACB | \dots$  (рис. 6, д).

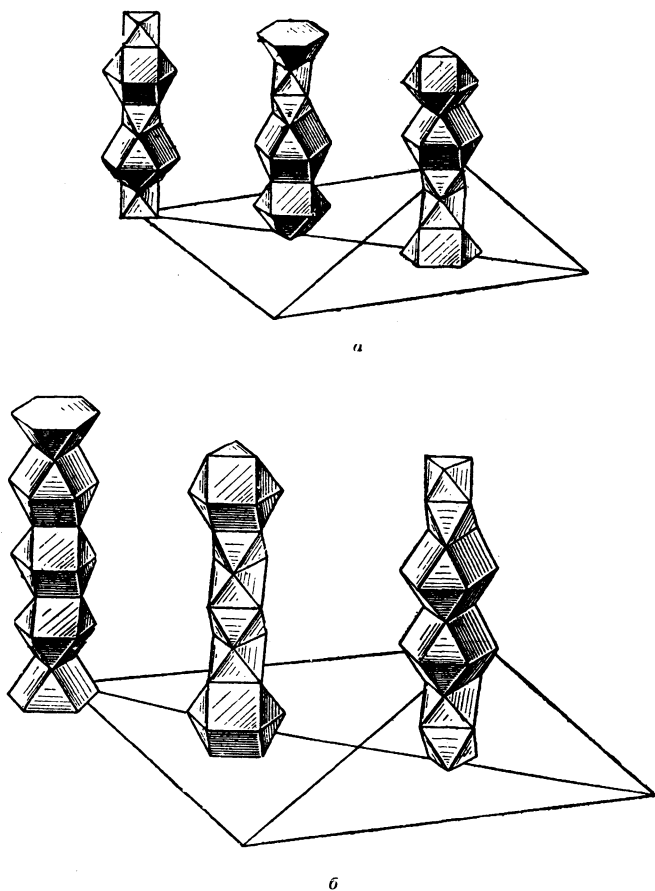


Рис. 12. Шестислойные плотнейшие упаковки:  
 а — гексагональная голоэдрическая (рамзайтова), б — тригональная

2) ... | ABABAC | ... = ... | kgggkg | ... = ... | kgggk | ... симметрия  $D_{3h}^1$

|| || ||

рис. 12,б).

7-слойных упаковок три; все с симметрией  $D_{3d}^3$ :

$n = 7$ . 1) ... | gggkkk | ... = ... | gkkkkg | ... (рис. 13)

2) ... | gkggkk | ... = ... | kkggkk | ...

3) ... | kkggkk | ... = ... | kgggkk | ...

× × ×  
 × × ×  
 × × ×



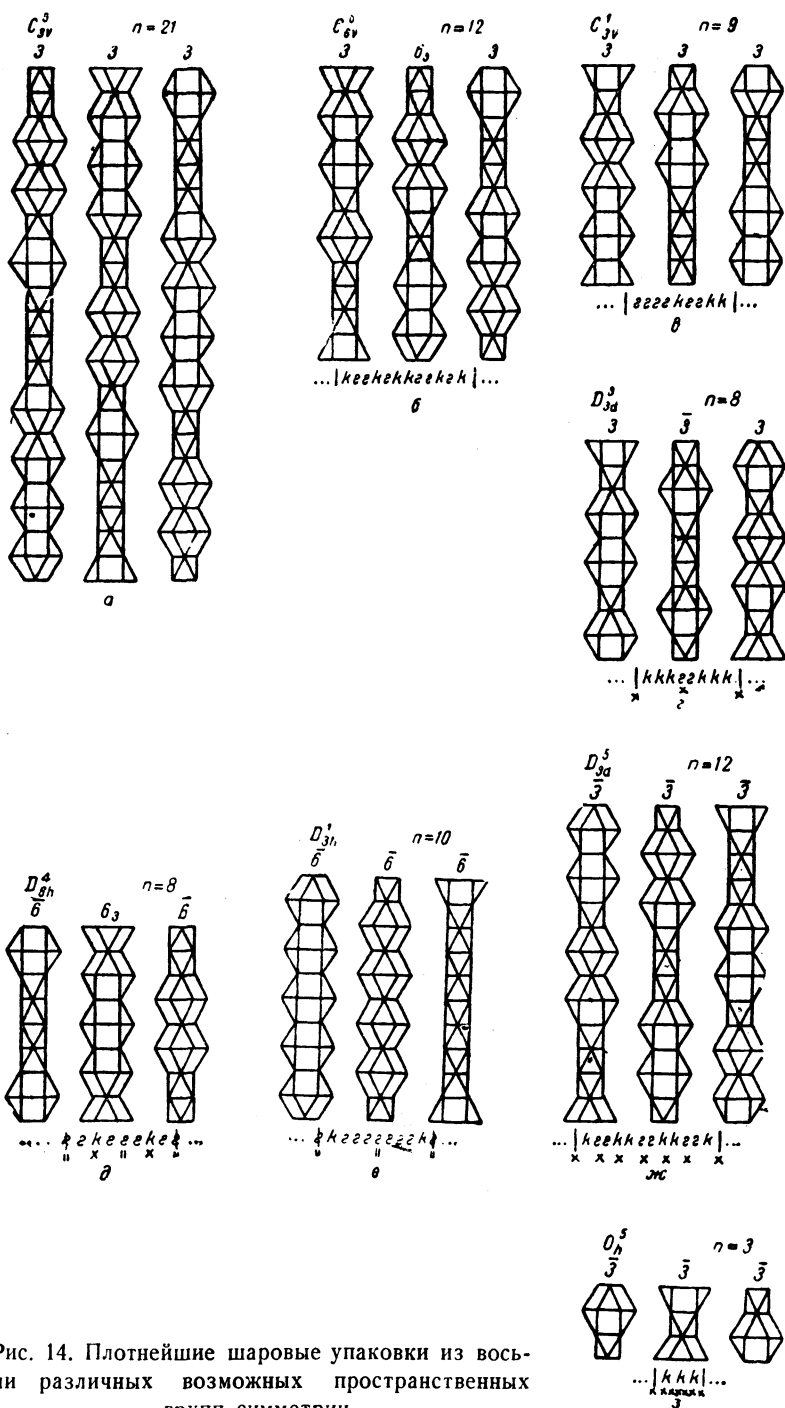


Рис. 14. Плотнейшие шаровые упаковки из восьми различных возможных пространственных групп симметрии



$$\left. \begin{array}{l} 15) \dots |gkkkkgkk| \dots \\ 16) \dots |gkkggkkg| \dots \end{array} \right\} C_{3v}^1$$

11-слойных упаковок двадцать одна. Все тригональные.

Одиннадцать с симметрией  $D_{3d}^3$  \*:

$$n = 11. \begin{array}{l} 1) \dots |gkkkkkkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |gkkkkkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 2) \dots |gkkkkkkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkkkgkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} = ** \dots |kkkg \\ 3) \dots |gkkkkgkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkkkgkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 4) \dots |gkkkkkgkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |gkkgkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 5) \dots |gkkkgkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkgkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 6) \dots |ggkkkkkgk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkggkkgk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 7) \dots |gkkggkkkg| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kggkkgk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 8) \dots |gkkgggkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |ggkkgkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 9) \dots |gggggkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |gggkkggg| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 10) \dots |gggkkgkkg| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |gkkgkkgk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 11) \dots |kgggkkgk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kgggkkgk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \end{array}$$

Десять с наимизшей возможной симметрией  $C_{3v}^1$ :

$$\begin{array}{l} 12) \dots |gkkggkkkk| \dots = +2 - 5 = -3 \equiv 0 *** \\ 13) \dots |gkkgkkgkkk| \dots = +2 - 1 - 4 = -3 \equiv 0 \\ 14) \dots |gkkgkkkgkk| \dots = +2 - 2 - 3 = -3 \equiv 0 \\ 15) \dots |gkgggkkkk| \dots = +1 - 4 = -3 \equiv 0 \\ 16) \dots |gkggkkgkk| \dots = +1 - 1 - 3 = -3 \equiv 0 \\ 17) \dots |gkggkkgkk| \dots = +1 - 2 - 2 = -3 \equiv 0 \\ 18) \dots |gkggkkkkg| \dots = +1 - 3 - 1 = -3 \equiv 0 \\ 19) \dots |gkkgggkkk| \dots = +1 - 1 - 3 = -3 \equiv 0 \\ 20) \dots |gkkgkkgkk| \dots = +1 - 1 - 1 - 2 = -3 \equiv 0 \\ 21) \dots |ggggkkgkk| \dots = +1 + 2 = +3 \equiv 0 \end{array}$$

\* Но ни одной с симметрией  $D_{3h}^1$ . Нечетные (по числу слоев) упаковки не могут иметь горизонтальных плоскостей симметрии (т. е. принадлежать к симметрии  $D_{3h}^1$ , а тем более к  $D_{6h}^4$ ). Это простое следствие очевидного свойства упаковок не иметь зеркальных плоскостей между слоями, но лишь по экваториальным плоскостям шаров (которые при этом будут типа  $g$ ). А так как по основной теореме учения о симметрии на всякий период идентичности должно приходиться четное число плоскостей симметрии, то мы и имеем указанное ограничение. Центры симметрии, как уже было отмечено, могут быть как в середине слоя (шары  $k$ ), так и между слоями (как между двумя  $k$ , так и между двумя  $g$ ).

\*\* При нечетном  $n$  всегда можно формулу из  $k$  и  $g$  написать так, чтобы границы периода были между буквами.

\*\*\* Приведены контрольные цифры для условия  $\sum k \equiv 0$  (по модулю 3).



12-слойных упаковок сорок три; в том числе одна с (ромбоэдрической) симметрией  $D_{3d}^5$ , три с (гексагональной голоэдрической)  $D_{6h}^4$ , одна с (впервые встреченной гексагональной гемиморфной симметрией)  $C_{6v}^4$ . Прочие тригональные: двенадцать  $D_{3h}^1$ , одиннадцать  $D_{3d}^3$  и пятнадцать  $C_{3v}^1$ .

$n = 12$ . А) Ромбоэдрическая упаковка с симметрией:

$$D_{3d}^5 \quad 1) \dots | \text{ггккггккггкк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гкккгкккгккк} | \dots \\ \times \quad \times \quad \times \quad \times \quad \times \quad \times \end{array} \quad (\text{рис. 14, ж})^*$$

Б) Гексагональные упаковки:

$$D_{6h}^4 \quad 2) \dots | \text{ггкккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad \times \quad || \quad \times \quad || \end{array} \dots$$

$$3) \dots | \text{гггккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad \times \quad || \quad \times \quad || \end{array} \dots$$

$$4) \dots | \text{гггггккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гггккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad \times \quad || \quad \times \quad || \end{array} \dots$$

$$C_{6v}^4 \quad 5) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots (\text{рис. 14, б}).$$

$$D_{3h}^1 \quad 6) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$7) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$8) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$9) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$10) \dots | \text{гггккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$11) \dots | \text{гггккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$12) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$13) \dots | \text{гггккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$14) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$15) \dots | \text{гггггккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$16) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$17) \dots | \text{гггккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} \text{г} \dots \\ || \quad || \quad || \end{array} \dots$$

$$D_{3d}^3 \quad 18) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{кккккккккккк} | \dots \\ \times \quad \times \quad \times \end{array} \dots$$

$$19) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{кккккккккккк} | \dots \\ \times \quad \times \quad \times \end{array} \dots$$

$$20) \dots | \text{гккккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{кккккккккккк} | \dots \\ \times \quad \times \quad \times \end{array} \dots$$

$$21) \dots | \text{гггггккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{кккккккккккк} | \dots \\ \times \quad \times \quad \times \end{array} \dots$$

$$22) \dots | \text{гггккккккккк} | \dots = \dots \begin{array}{c} | \text{гккккккккккк} | \dots \\ \times \quad \times \quad \times \end{array} \dots$$

\* Этой упаковкой (в отношении Si) характеризуется слоистая структура  $\text{CaSi}_2$ .

- 23) ...|  $gkkkkkgkkgk$  |... = ...|  $kkkgkkgkkgk$  |...  
 $\times \qquad \times \qquad \times$
- 24) ...|  $gkkkgkkgkkgk$  |... = ...|  $kgkkgkkgkkgk$  |...  
 $\times \qquad \times \qquad \times$
- 25) ...|  $ggkgkgkgkkgk$  |... = ...|  $kgkgkgkgkgk$  |...  
 $\times \qquad \times \qquad \times$
- 26) ...|  $gkgggkgkkgk$  |... = ...|  $kgkgggkgkkgk$  |...  
 $\times \qquad \times \qquad \times$
- 27) ...|  $gkgkgkkgkgk$  |... = ...|  $kgkgkgkgkgk$  |...  
 $\times \qquad \times \qquad \times$
- 28) ...|  $ggkgkgkgkkgk$  |... = ...|  $kgkgkgkgkgk$  |...  
 $\times \qquad \times \qquad \times$
- 29) ...|  $gkgkgkkkkkkk$  |... = +1 - 7 = -6 ≡ 0
- 30) ...|  $gkgkgkkgkkkkk$  |... = +1 - 1 - 6 = -6 ≡ 0
- 31) ...|  $gkgkgkgkkkkk$  |...
- 32) ...|  $gkgkkgkkgkkk$  |...
- 33) ...|  $gkgkkkgkkgkkk$  |...
- 34) ...|  $ggkgkkkkkgkkgk$  |...
- 35) ...|  $ggkgkkkkkkkgk$  |...
- 36) ...|  $gkkgkkgkkgkgk$  |...
- 37) ...|  $gkkgkgkkgkgk$  |...
- 38) ...|  $gkkkgkgkkgkgk$  |... = +3 - 2 - 1 ≡ 0
- 39) ...|  $gkkkgkkgkgkgk$  |... = +3 - 2 - 1 ≡ 0
- 40) ...|  $ggkkgkkgkgkgk$  |... = +2 - 2 + 1 - 1 ≡ 0
- 41) ...|  $gkgkgkkgkgkgk$  |... = +1 + 1 - 2 + 1 - 1 ≡ 0
- 42) ...|  $gkgkgkgkkgkkgk$  |... = +1 + 1 - 2 ≡ 0
- 43) ...|  $gkgkgkgkkgkkgk$  |... = +1 + 1 - 2 ≡ 0

Выше уже было отмечено, что с симметрией  $C_{3\sigma}^5$  мы встречаемся впервые лишь среди 21-слойных упаковок. Столь поздняя встреча может быть поставлена в параллель с обстоятельством, что поскольку резкое возрастание числа упаковок с заданным периодом  $n$  начинается лишь с  $n = 6, 7$ , то примерно с таких же значений  $n/3$  можно ожидать и резкого возрастания числа ромбоэдрических упаковок\*. В первую очередь, однако, возрастает число случаев с (голоэдрической) симметрией  $D_{3d}^5$ , и лишь во вторую очередь растет число упаковок  $C_{3\sigma}^5$  (с тем, чтобы в дальнейшем отношение числа упаковок  $C_{3\sigma}^5$  к числу  $D_{3d}^5$  неограниченно росло). Так, среди упаковок с периодом  $n = 21$  мы имеем четыре ромбоэдрические упаковки с симметрией  $D_{3d}^5$  и лишь одну с  $C_{3\sigma}^5$  (выписываем лишь трети периодов).

- $n = 21. D_{3d}^5$
- 1) ...|  $gkkgkkkk...$   
 $\times \quad \times$
  - 2) ...|  $gkkgkkkk...$   
 $\times \quad \times$
  - 3) ...|  $gkkgkgk...$   
 $\times \quad \times$

\* Как при соответственном  $n/2 = 6$ , мы впервые получили упаковку с симметрией  $C_{6\sigma}^4$ .

$$4) \dots | \begin{array}{c} gggggk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$C_{3v}^5. 5) \dots | gggk gkk \dots \text{ (рис. 14, а).}$$

Среди 24-слойных упаковок ромбоэдрических голоэдрических  $D_{3d}^5$  шесть и гемиморфных  $C_{3v}^5$  одна.

$$n = 24. D_{3d}^5. 1) \dots | \begin{array}{c} gk gkkkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$2) \dots | \begin{array}{c} gkk gkkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$3) \dots | \begin{array}{c} gggk kkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$4) \dots | \begin{array}{c} ggk gkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$5) \dots | \begin{array}{c} gggg gkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$6) \dots | \begin{array}{c} gggk gkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$C_{3v}^5. 7) \dots | gk gggkk \dots$$

Среди 27-слойных ромбоэдрических десять  $D_{3d}^5$  и три  $C_{3v}^5$ .

$$n = 27. D_{3d}^5. 1) \dots | \begin{array}{c} gkkkkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 2) \dots | \begin{array}{c} gkkkkkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$3) \dots | \begin{array}{c} gkkk gkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 4) \dots | \begin{array}{c} gggk kkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$5) \dots | \begin{array}{c} gkk gggkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 6) \dots | \begin{array}{c} gkkk gkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$7) \dots | \begin{array}{c} gk gggkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 8) \dots | \begin{array}{c} gk gggkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$9) \dots | \begin{array}{c} gggk gggk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 10) \dots | \begin{array}{c} gk gk gggk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$C_{3v}^5. 11) \dots | gkk gggkk \dots \quad 12) \dots | gkkk gggk \dots$$

$$13) \dots | gggk gggk \dots$$

Среди 30-слойных ромбоэдрических  $D_{3d}^5$  девять и  $C_{3v}^5$  уже восемь.

$$n = 30. D_{3d}^5. 1) \dots | \begin{array}{c} gkkkkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 2) \dots | \begin{array}{c} gkkk gkkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$3) \dots | \begin{array}{c} gkkk gkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 4) \dots | \begin{array}{c} gkkk gkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$5) \dots | \begin{array}{c} gggg gkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 6) \dots | \begin{array}{c} gggk gggk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$7) \dots | \begin{array}{c} gk gk gggk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 8) \dots | \begin{array}{c} gggg gggk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$9) \dots | \begin{array}{c} gk gk gggk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$C_{3v}^5. 10) \dots | gk gk gkkkk \dots \quad 11) \dots | gk gk gkkkk \dots$$

$$12) \dots | gk gk gkkkk \dots \quad 13) \dots | gk gk gkkkk \dots$$

$$14) \dots | gk gk gkkkk \dots \quad 15) \dots | gk gk gkkkk \dots$$

$$16) \dots | gk gk gkkkk \dots \quad 17) \dots | gk gk gkkkk \dots$$

Для  $n = 15$  и  $18$  мы имеем исключительно голоэдрические ромбоэдрические упаковки:  $D_{3d}^5$ .

$$\begin{array}{ll}
 n = 15. D_{3d}^5. 1) \dots | ggggk \dots & n = 18. D_{3d}^5. 1) \dots | gkkkkk \dots \\
 \quad \quad \quad \times \times & \quad \quad \quad \times \times \\
 2) \dots | kgggk \dots & 2) \dots | ggggk \dots \\
 \quad \quad \quad \times \times & \quad \quad \quad \times \times \\
 \text{(упаковка в SiC I)} & 3) \dots | gkkkkk \dots \\
 & \quad \quad \quad \times \times \\
 & \text{(удвоение 9-слойной).}
 \end{array}$$

Было бы интересно проверить еще раз на семинаре эти числа упаковок по сортам, а также заняться соответственными подсчетами для более высоких  $n$ . Автор не может считать себя застрахованным от ошибки и должен напомнить пример создателей теории пространственных групп симметрии — Е. С. Федорова и А. Шенфлиса, пришедших к окончательному числу 230 не сразу, а со значительными трениями (повторениями и пропусками). Подробно см. об этом у С. А. Богомолова в его „Выводе правильных систем по методу Федорова“, Л., 1932, стр. 9.

### ЧИСЛОВЫЕ СИМВОЛЫ ПЛОТНЕЙШИХ УПАКОВОК

Этот метод обозначения предложен Г. С. Ждановым. Рис. 5 показывает, что всякой плотнейшей упаковке может быть сопоставлена некоторая зигзагообразная ломаная линия, и упаковку естественно изображать последовательностью чисел, дающих длину каждого звена ломаной. Шары в вершинах ломаной линии для каждого звена считаются за половину шара, поскольку каждый такой шар входит одновременно в два звена. Из соображений, вытекающих из дальнейшего текста (стр. 36), каждое звено можно охарактеризовать также числом промежутков между шарами. Легко видеть, что число шаров в звене (равное числу промежутков) равно увеличенному на единицу числу букв  $k$  между каждыми двумя  $g$  (которые отвечают вершинам зигзага). 16 формул десятислойных упаковок (стр. 24, 25) приобретают таким образом следующий вид:

$$\begin{array}{lll}
 1) \dots | 5, 5 | \dots & 2) \dots | 131131 | \dots & 3) \dots | 212212 | \dots \\
 \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times \\
 4) \dots | 4114 | \dots & 5) \dots | 3223 | \dots & 6) \dots | 311113 | \dots \\
 \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times \\
 7) \dots | 221122 | \dots & 8) \dots | 12111121 | \dots & 9) \dots | 21111112 | \dots \\
 \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times \\
 10) \dots | 282 | \dots & 11) \dots | 1711 | \dots & 12) \dots | 21612 | \dots \\
 \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times \\
 13) \dots | 31513 | \dots & 14) \dots | 32323 | \dots & 15) \dots | 4213 | \dots \\
 \quad \quad \quad \times \times \times & \quad \quad \quad \times \times \times & \\
 16) \dots | 311212 | \dots & &
 \end{array}$$

Без труда перефразируются на новый язык выведенные ранее свойства плотнейших упаковок.

1. Любой наименьший период  $m$  в числовом символе представляет собой либо треть периода упаковки  $n$ , либо половину периода, либо равен целому периоду.

2. Если наименьший период повторяемости содержит нечетное число членов, то он всегда является половиной периода плотнейшей упаковки, и

последняя будет характеризоваться одним из гексагональных видов симметрии  $D_{6h}^4$  или  $C_{6v}^4$ .

3. Если наименьший период содержит четное число членов, то необходимо рассмотреть разность между суммой цифр, стоящих на четных местах символа, и суммой чисел, стоящих на нечетных местах. При разности, кратной трем, наименьший период равен периоду упаковки, симметрия которой будет тригональной ( $D_{3h}^1, C_{3d}^3, C_{3v}^1$ ). Если же разность не будет кратной 3 ( $\Delta = 3k \pm 1$ ), то наименьший период символа равен трети периода упаковки, и симметрия упаковки будет ромбоэдрической ( $D_{3d}^5, D_{3v}^5$ ).

Числовой символ также хорошо передает симметрию упаковки, а именно, разыскиваем линии, симметрично пересекающие бесконечный числовой символ. Если линия симметрии проходит между двумя цифрами, то в упаковке существует плоскость симметрии, перпендикулярная оси упаковки. Если линия симметрии проходит через какую-либо цифру, то в плотнейшей упаковке имеем соответствующий центр симметрии, причем если линия симметрии символа проходит через четную цифру, то центр симметрии находится в шаре соответствующего слоя (случай  $\kappa$ ), если линия симметрии проходит через нечетную цифру, то центр симметрии попадает в промежуток между двумя слоями (случаи  $\kappa$  и  $\zeta$ ). В только что приведенных формулах эти элементы симметрии обозначены, как и выше, значками параллельности и крестиками.

При помощи числовых символов более просто выражаются упаковки, формулы которых содержат большое число подряд идущих букв  $\kappa$ . Числовые символы также дают довольно простые способы подсчета различных возможных упаковок с заданным периодом повторяемости  $n$ . Особенно хорош метод при подсчете числа упаковок с гексагональной симметрией  $D_{6h}^4$  и  $C_{6v}^4$ . В самом деле, для этого надо лишь число  $n/2$  разбить на всевозможные суммы с нечетным числом слагаемых. Так, при  $n = 12$  имеем (ср. стр. 26):

$$1) 6 = 6; 2) 6 = 4 + 1 + 1; 3) 6 = 3 + 2 + 1;$$

$$4) 6 = 2 + 1 + 1 + 1 + 1.$$

При  $n = 14$  имеем:

$$1) 7 = 7; 2) 7 = 5 + 1 + 1; 3) 7 = 4 + 2 + 1;$$

$$4) 7 = 3 + 3 + 1; 5) 7 = 3 + 1 + 1 + 1 + 1;$$

$$6) 7 = 2 + 2 + 1 + 1 + 1; 7) 7 = 2 + 1 + 2 + 1 + 1;$$

$$8) 7 = 2 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1.$$

Нетрудно видеть, что упаковки 1, 2, 4, 5, 6, 7 и 8 будут характеризоваться симметрией  $D_{6h}^4$ , и лишь упаковка 3 имеет симметрию  $C_{6v}^4$ .

При разбиении периода на четное число членов приходится считаться с делимостью вышеприведенной разности на 3. Разбивки периодов, удовле-

творяющие этому условию, дадут упаковки с периодом  $n = m$ , не удовлетворяющие дадут трети периодов ромбоэдрических упаковок с  $n = 3m$ .

Для числового символа особенностью является кубическая плотнейшая упаковка. В самом деле, так как каждая цифра символа дает увеличенное на единицу число букв  $k$  между двумя последовательными  $g$  в символе  $\dots gk\dots$ , то в кубической упаковке, символ которой не имеет буквы  $g$ , числовым символом должна быть  $\infty$ , т. е. кубическая упаковка не выражается числовым символом, поскольку единица есть наименьший период гексагональной упаковки  $\dots | 2g | \dots = \dots | 1, 1 | \dots$

Отметим простоту решения в числовых символах задачи удвоения, утроения и т. д. периода упаковки с сохранением ее симметрии (стр. 15). Цифры числового символа при этом просто удваиваются, утраиваются и т. д. Так, от гексагональной упаковки  $\dots | 2g | \dots = \dots | 1, 1 | \dots$  приходим к топазовой  $\dots | gkgk | \dots = \dots | 2, 2 | \dots$ , далее к рамзаитовой  $\dots | gkkgkk | \dots = \dots | 3, 3 | \dots$  и т. д.

### О ТРЕХСЛОЙНОЙ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКЕ $\dots kkk \dots$

Если выделить в такой упаковке помимо некоторого произвольного шара и те двенадцать, которые являются его ближайшими соседями, то, как видно из рис. 15, а, центральный шар (и вся двенадцативершинная фигура) имеет не одну тройную ось (точнее зеркальноповоротную шестерную), но целых четыре. А тогда (элементарные теоремы сложения осей) и биссектрисы между тройными осями являются также осями, а именно 4-го порядка, и их будет три взаимно перпендикулярных. Тем самым приходим к новой установке центрального шара и 12 его окружающих шаров, а именно, установке с вертикальной четверной осью. Эта установка дана на рис. 15, б. Так как сказанное относится к любому шару упаковки, то симметрия 3-слойной упаковки оказывается выше ромбоэдрической  $D_{3d}^5$ , а именно кубической  $O_h^5$ . Это — гранецентрированная пространственная группа, что сейчас и покажем.

Вдоль четверной оси упаковка стала 2-слойной. К элементарной ячейке из слоев 1, 2, 3 рис. 15, б всегда можем добавить слой 4 (рис. 15, в) и далее в качестве элементарной ячейки взять слои 2, 3, и 4, что и дано на соседнем рис. 15, г, который совершенно отчетливо показывает гранецентрированность и кубическую симметрию 3-слойной плотнейшей упаковки.

На рис. 16, а мы повторяем шар  $k$  в ориентации с вертикальной тройной осью, а на рис. 16, б шар  $k$  дан в ориентации с вертикальной четверной осью.

Легко видеть, что слои, на которые разбивается так поставленная плотнейшая кубическая упаковка, представляют простую квадратную плоскую упаковку — неплотнейшую, т. е. можно получить плотнейшую пространственную упаковку, исходя из плоских слоев и неплотнейших. Эффект максималь-

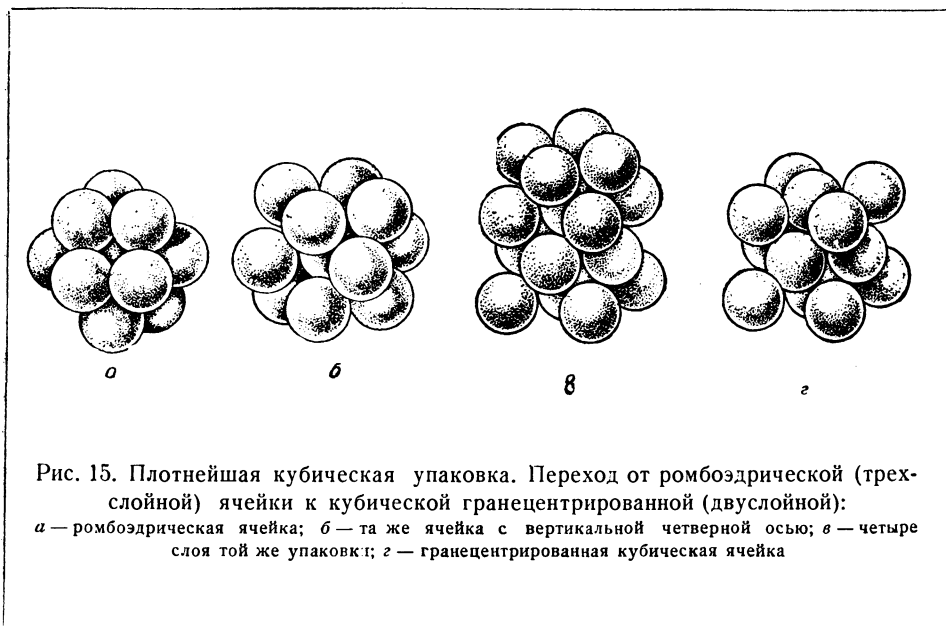


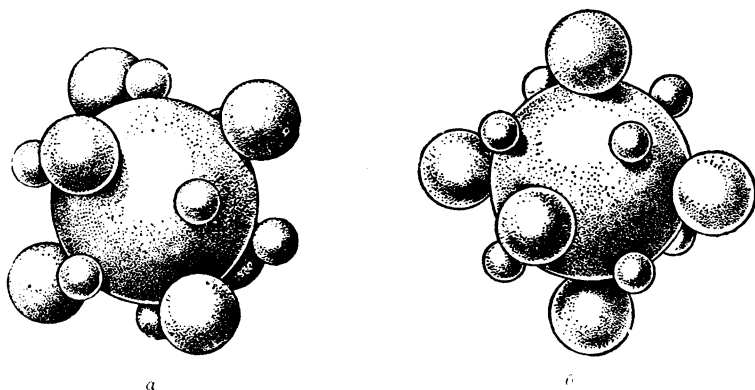
Рис. 15. Плотнейшая кубическая упаковка. Переход от ромбоэдрической (трех-слойной) ячейки к кубической гранецентрированной (двуслойной): а — ромбоэдрическая ячейка; б — та же ячейка с вертикальной четверной осью; в — четыре слоя той же упаковки; z — гранецентрированная кубическая ячейка

ного уплотнения достигается более глубоким погружением шаров верхнего слоя в шары нижнего слоя\*.

Плотнейшей упаковкой из шаровых атомов в чистом виде помимо отверженных благородных газов характеризуется значительное число металлов. Наибольшее число из них кристаллизуется в 3-слойной плотнейшей (кубической) упаковке, меньшее число в 2-слойной — гексагональной, причем часто соответствующие металлы имеют также высокотемпературную кубическую модификацию, либо переходят к кубической модификации при образовании сплавов, иногда при самых малых количествах второго компонента. О металлах с объемноцентрированной упаковкой см. стр. 160. Упаковок с числом слоев, большим трех, среди элементарных металлов не обнаружено, хотя в сплавах упаковки с большим числом слоев имеют место ( $MgZn_3$ ,  $MgNi_2$  и др.).

Любопытны те изменения плотнейшей упаковки, которые происходят в так называемых структурах Юм-Розери. В этих структурах особенности строения электронной оболочки атома требуют его наибольшей близости либо с одним, либо с двумя, либо с тремя или четырьмя соседними атомами, и вследствие этого 12 соседей плотнейшей упаковки разбиваются на группы из двух ближайших и 10 более отдаленных, трех ближайших и 9 отдаленных и т. д. Наиболее замечательны структуры селена и его аналога теллура, а также мышьяка с аналогами — сурьмой и висмутом. Упаковка, лежащая в основании всех этих структур, — 3-слойная кубическая. Соблюдение же только что указанного условия приводит к вырождению упаковки в двух противоположных направлениях для этих двух классов элементов. В селене и теллуре ближайшими соседями к каждому атому оказываются один верхний и один нижний, и вся структура

\* В плотнейшей плоской (гексагональной) укладке шаров, с которой мы начинали на стр. 8, каждый диаметральный круг вырезает  $\pi$ :  $(6:\sqrt{3}) = \frac{1}{6} \pi \sqrt{3} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0.907$ , тогда как при квадратной упаковке круг вырезает лишь  $\pi:4 = 0.785$  всей площади.

Рис. 16. Шар типа  $\kappa$  в установке:

$a$  — с вертикальной тройной осью;  $b$  — с вертикальной четверной осью

разбивается на вертикальные винтовые цепочки из атомов Se. Понятно, что тем самым укорачивается размер ячейки по вертикали при увеличении горизонтального размера. Если нормальная кубическая упаковка характеризуется примитивным ромбэдром с углом в  $60^\circ$ , то в структуре селена этот ромбэдр расширяется до угла почти в  $93^\circ$ .

Напротив того, в структуре мышьяка и его аналогов плотнейшая кубическая упаковка разбивается на плоские горизонтальные пакеты, каждый из которых в очередь обнимает два слоя первоначальной упаковки. Это позволяет атому из верхнего этажа двойного слоя иметь трех и только трех ближайших соседей из нижнего этажа, и наоборот. Несмотря на расталкивание двойных слоев в вертикальном направлении, взаимное погружение каждой последовательной пары плотнейших плоских слоев так глубоко, что и здесь угол бывшего примитивного ромбэдра приближается к  $90^\circ$  ( $87^\circ 28'$  у мышьяка). Таким образом, оба типа решеток, как линейчатая у Se, Te, так и „вафельная“ у As, Sb, Bi, оказываются очень близкими к примитивной кубической решетке. Те искажения, при помощи которых от идеальной кубической решетки приходим к реальным решеткам металлоидов V и VI групп, показаны на рис. 17,  $a, b, в$ . У элементов V группы сохраняются ромбэдрические элементы симметрии  $D_{3d}^5 = \bar{R}3m$ , тогда как у элементов VI группы сохраняется лишь тригональность ( $D_3^4, D_3^6$ ), другими словами, в структуре селена все цепочки обязательно либо только правые, либо только левые.

Повидимому, очень близок к структуре селена мотив моноклинной (пластической) модификации серы. В обычной ромбической модификации серы мы также имеем дело с цепочками из атомов S, в которых каждый атом имеет двух ближайших соседей, но цепочки эти не бесконечные линейчатые, как у селена и в моноклинной сере — замыкаются в восьмичленные кольца, которые уже далее сочетаются в общую упаковку. Нужно отметить, что и элементарный селен имеет аналогичную ромбической сере (кольчатую)  $\beta$ -модификацию.



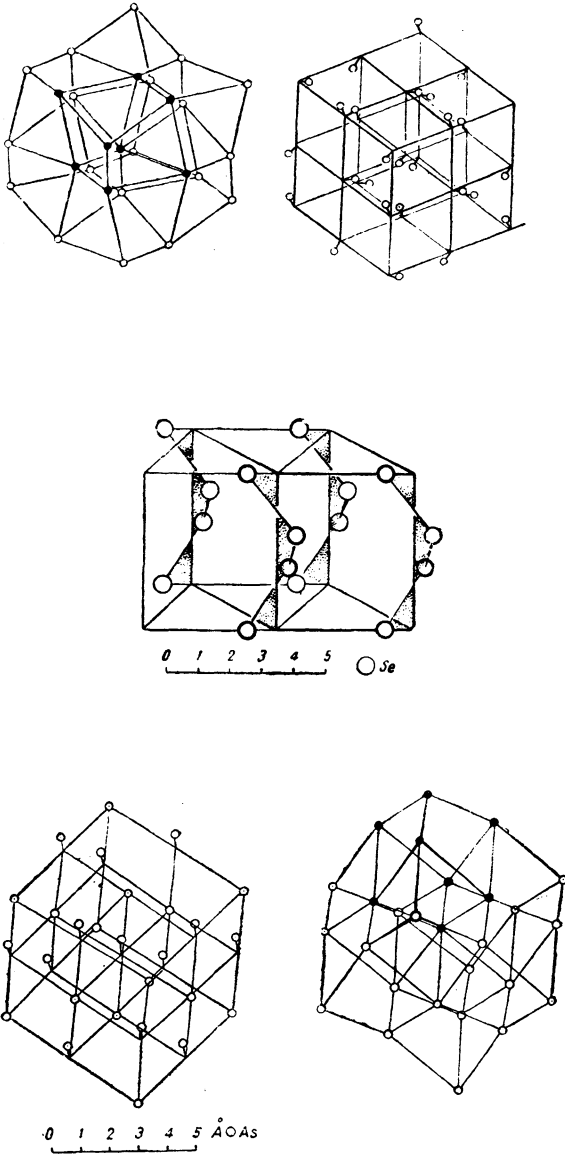
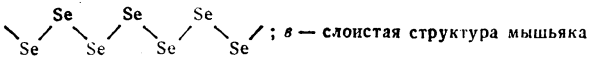


Рис. 17. Структуры со слегка искаженной простой кубической упаковкой:  
 а — основной мотив структуры селена; б — та же структура с выделенными цепочками



У юда правило Юм-Розери требует для каждого атома одного ближайшего соседа. Первоначальная плотнейшая гексагональная упаковка разбивается на пары атомов (молекулы) юда с понижением всей симметрии до ромбической.

Любопытно применение правила Юм-Розери к металлическому цинку и его аналогам из II группы периодической системы. В то время как металлы, не принадлежащие к этой группе (Ce, Ti, Zr, Hf, Tl,  $\beta$ -Cr,  $\beta$ -Ca), характеризуются гексагональной плотнейшей упаковкой с почти равными расстояниями каждого атома от 12 ближайших, что, в частности, выражается отношением  $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1.63$ , у кадмия и цинка это отношение составляет 1.89 и 1.86. Это значит, что из 12 соседей лишь 6, лежащих с данным в одной плоскости, перпендикулярной шестерной оси, действительно являются ближайшими, тогда как тройки соседей сверху и снизу отходят от данного атома и довольно значительно. У металлического бериллия положение вещей обратное:  $\frac{c}{a} = 1.58$ , и, следовательно, ближайшими к данному атому являются тройки шаров сверху и снизу от данного атома, если смотреть вдоль шестерной оси упаковки. С той же особенностью мы встречаемся у металлической ртути, основным мотивом строения которой является кубическая плотнейшая упаковка, искаженная до ромбоэдрической за счет наибольшего приближения вдоль сохранившейся тройной оси троек шаров из выше- и нижележащего слоев при отходе соседей из среднего слоя на довольно значительное расстояние (3.00 Å и 3.40 Å при угле ромбоэдра 70°32' вместо 60°).

## СВЯЗЬ МЕЖДУ ГЕКСАГОНАЛЬНЫМИ И РОМБОЭДРИЧЕСКИМИ УПАКОВКАМИ

В 1931 г. Г. Аминов (G. Aminoff) [6] дал свой экспериментальный материал по структуре пироаурита, причем показал, что природные кристаллы обычно представляют сростания двух форм этого минерала — одной гексагональной и другой ромбоэдрической. Эти сростания настолько часты, что отображение материала чисто гексагонального и чисто ромбоэдрического осуществляется с трудом (поверка лауэграммой). Рентгенограммы двух модификаций показали, что горизонтальные оси одинаковы, а вертикальные относятся, как 3:2. Эти соотношения тождественны тем, которые мы имеем для двух модификаций ZnS — сфалерита в примитивной ромбоэдрической одномолекулярной ячейке (рис. 34) и вюрцита. Аминов ставит вопрос, возможны ли и другие структуры, которые, подобно двум модификациям ZnS, были бы составлены из одинаковых пакетов, но двойко ориентированных (поворот на 60°) в различных модификациях. Аминов этой задачи не решил, и тем самым структура пироаурита у него осталась не решенной. Только что проведенное исследование плотнейших упаковок позволяет показать, что таких диморфных пар упаковок бесчисленное множество; в частности, для габарита, даваемого размерами ячеек двух модификаций пироаурита, уже можно дать теоретически не одну, а две пары решений. Какая именно удовлетворяет структуре пироаурита, изложено (стр. 233) в главе, посвященной практическому разрешению структур на основании излагаемых принципов плотнейшей упаковки компонентов.

В самом деле, формула плотнейшей упаковки с гексагональной симметрией состоит из двух половин, разделенных буквами  $g$  при нечетном числе букв  $g$  в каждой половине. Если эти пограничные буквы  $g$  заменить на  $k$ , то составитя ряд букв с четным числом  $g$ , и если соответствующая  $\Sigma k$  не будет кратной 3, то эта трансформированная половина гексагональной упаковки окажется третьей ромбоэдрической упаковки, т. е. гексагональная упаковка из  $2m$  слоев превратилась в ромбоэдрическую из  $3m$  слоев. Если в трансформированной половине гексагональной упаковки число  $\Sigma k$

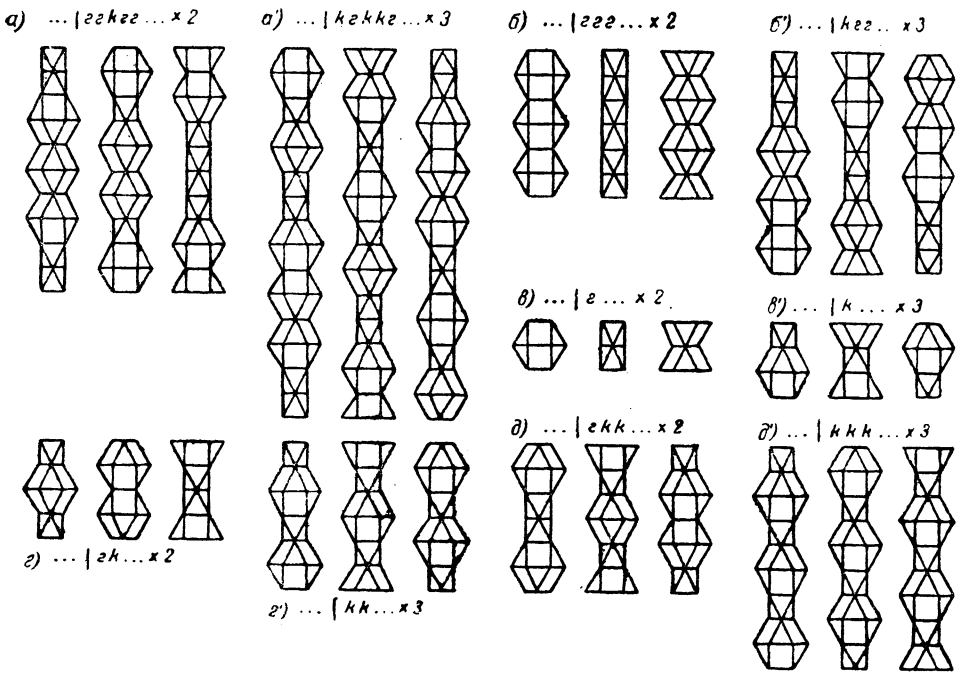


Рис. 18. Взаимные переходы между гексагональными упаковками типа  $(g \Sigma_{k,2}) \times 2$  и ромбоэдрическими типа  $(k \Sigma_{k,2}) \times 3$

кратно 3, то ромбоэдрической упаковки мы не получим, разве что трансформированная половина периода гексагональной упаковки уже распадется на три малых периода каждый с четным числом  $z$ , т. е. в данном случае период ромбоэдрической упаковки будет равен полупериоду исходной гексагональной.

Замена пограничных букв  $g$  на  $k$  ничего не изменяет во всем „пакете“ слоев между двумя заменяемыми буквами. Изменяется лишь ориентация каждой пары таких пакетов: они поворачиваются друг относительно друга на  $60^\circ$  вдоль одной определенной из трех тройных осей элементарной гексагональной ячейки.

Как общий случай, все сказанное относится к трансформации  $2m$ -слойной упаковки с симметрией  $C_{6v}^4$ . Если посреди двух заменяемых букв  $g$  и симметрично в отношении всего периода лежит центр симметрии (буквы  $k$  либо пары  $gg$  или  $kk$ ), то, очевидно, он сохранится в ромбоэдрической упаковке, т. е. переход будет происходить от голоэдрической гексагональной упаковки ( $2m$  слоев)  $D_{6h}^4$  к голоэдрической ромбоэдрической ( $3m$  слоев)  $D_{3d}^5$ .

Сказанное довольно изящно иллюстрируется шаровыми диаграммами рис. 5. Заменяя буквы  $g$  (угловые) на  $k$ , мы каждый раз поворачиваем одну половину

гексагональной ячейки относительно другой и спрямляем два звена в одну сплошную прямую. Период достигается за счет  $\Sigma_k$ , кратной 3.

По только что разобранным правилам получим (рис. 18) из:

гексагональной	кубическую
. . .   gg   gg   . . . (2-слойная)	— . . .   kkk   kkk   . . . (3-слойная)
из топазовой	2 слоя кубической
. . .   gkgk   . . . (4-слойная)	— . . .   kkkkkk   . . . (2 × 3-слойная)
из рамзантовой	3 слоя кубической
. . .   gkkkkk   . . . (6-слойная)	— . . .   kkkkkkkkkk   (3 × 3-слойная)
. . .   gggkkggkk   . . . (10-слойная)	— . . .   gkgkkgkkkgkkgk   . . . (15-слойная)

Получая справа вместо  $3m$ -слойных упаковок ромбоэдрические с числом слоев  $\frac{3m}{2}$ ,  $\frac{3m}{3}$  и т. д., мы, наоборот, можем в левой части исходить из утроенных, упятеренных и т. д. \* гексагональных упаковок. Так, получаем:

из утроенной гексагональной	тетрадимитовую
. . .   ggggg   . . . (6 слоев)	— . . .   gkgkgkk   . . . (9 слоев)
из упятеренной гексагональной	ромбоэдрическую
. . .   ggggggggg   . . . (10 слоев)	— . . .   gggkgggkggkk   . . . (15 слоев) и т. д.

В случае образования в трансформированной половине формулы  $\Sigma_k$ , кратной 3, результат может быть совершенно неожиданный. Так, получаем: из гексагональной ( $D_{6h}^4$ ) гексагональную же ( $D_{3h}^4$ ) (топазовую)

. . . | kggkkgg | . . . (8 слоев) — . . . | kkgk | kkgk | . . . (4 слоя).

Легко видеть, что в элементарном ромбе плотнейшей упаковки (рис. 1—2) каждая из трех тройных осей проходит через различный геометрический объект: одна через шар упаковки, другая через „дырку“, прикрытую сверху шаром, и третья через дырку, сверху неприкрытую. Если упаковка разбита на кубооктаэдры, то в удвоенном ромбе каждой секущей плоскости  $g$  три тройные оси будут проходить 1) через шар — центр кубооктаэдра; 2) через треугольник, соединяющий два кубооктаэдра; 3) через треугольник, являющийся общей гранью двух октаэдров. Пример дадут сечения  $g$  через любую упаковку рис. 8—13. Поворот слоя относительно другого в результате замены буквы  $g$  на  $k$  есть всегда поворот вокруг оси, проходящей через шар упаковки, т. е. через центр гексагонального кубооктаэдра. Этот поворот превращает гексагональный кубооктаэдр, для которого экваториальная плоскость есть плоскость симметрии  $g$ , в кубический кубооктаэдр с центром симметрии, соответствующим букве  $k$ . Две другие тройные оси ложатся одна на другую. Если раньше два им соответствующих треугольника соединяли между собой у одной оси два октаэдра, у другой два кубооктаэдра, то после поворота обязательно октаэдр окажется на кубооктаэдре, и наоборот. Это хорошо можно увидеть на любых двух соседних фигурах рис. 18, например, на тех, которые иллюстрируют переход от шестислойной (трижды повторенной гексагональной) упаковки к девятислойной (ромбоэдрической) „тетрадимитовой“ (соль Вильма).

\* Нечетное число раз, чтобы в трети периода ромбоэдрической упаковки было четное число  $g$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling. The Crystal Structure of Topaz. Proc. Nat. Acad. Sci, 14. 1036, 1928.
2. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin, 1935.
3. P. P. Ewald und C. Hermann. Strukturbericht, 1913—1928. p. 84.
4. Н. В. Белов. Систематика плотнейших и плотных упаковок. ДАН, XXIII, стр. 171—175, 1939.
5. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, 2-nd Edition. 1940.
6. C. Aminoff and B. Broomé. Contribution to the Knowledge of the Mineral Pyroaurite. Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, III Serien, Band 9, № 5. pp. 24—48.

## ГЛАВА II

### О ПУСТОТАХ МЕЖДУ ШАРАМИ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ. СОРТНОСТЬ И ЧИСЛО ЭТИХ ПУСТОТ

Согласно принципу плотнейшей упаковки наиболее объемистые компоненты химических соединений, в особенности минералов (которые главным образом имеет в виду это исследование), располагаются весьма однообразно — по одному из вышеприведенных способов плотнейшей упаковки. В значительном числе исследованных до сих пор случаев выбор упаковки весьма ограничен: простая гексагональная (двуслойная) или кубическая (трехслойная). По характеру анионов соответствующего „анионного моря“, в котором разыгрываются минералогические события, мы различаем „мир“ окислов, „мир“ сульфидов, „мир“ галогенидов. Все же разнообразие минералогического мира внутри каждого из этих крупных подразделений, вся „минералогическая игра“ сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки. Катионы заселяют не все пустоты, но часть их по определенному симметрическому узору, и самые пустоты („дырки“) в плотнейшей упаковке не одного сорта.

Легко видеть, что помимо тех плоских треугольных пустот, о которых мы говорим, рассматривая плоские упаковки, в пространственной упаковке имеются более крупные пустоты двух сортов. Если треугольная пустота плоского слоя прикрывается сверху шаром следующего слоя, мы имеем пустоту, окруженную четырьмя шарами; если треугольная пустота прикрывается сверху не одним шаром, а повернутым на  $60^\circ$  треугольником из шаров, получается пустота, окруженная шестью шарами. Первые будем называть тетраэдрическими пустотами, вторые — октаэдрическими по типу геометрической фигуры, образуемой шарами вокруг „дырки“.

Займемся подсчетом числа пустот того и другого сорта. Так как упаковку мы считаем бесконечной, то этот подсчет должен дать нам, сколько дырок каждого сорта приходится в среднем на один шар. Сначала подсчитаем число и сортность дырок вокруг какого-либо одного шара.

В плоском слое каждый шар  $A$  (рис. 1) окружен шестью треугольными пустотами двух сортов  $B$  и  $C$ . При накладывании верхнего слоя, в силу ранее сказанного, получаются три тетраэдрические пустоты и три октаэдрические. Столько же и такого же сорта пустот образуется между рассматри-

ваемым слоем и слоем, ниже его лежащим. Кроме того, тот шар, который мы выбрали, сам закрывает в нижележащем слое одну треугольную дырку и одну такую же в вышележащем слое. Итого, таким образом, вокруг произвольного шара оказывается  $2 \times 3 = 6$  октаэдрических дырок и  $2 \times 3 + 1 + 1 = 8$  тетраэдрических дырок. Каково число пустот того и другого сорта в отношении числа шаров? Каждая октаэдрическая дырка окружена шестью шарами, каждый шар окружен шестью октаэдрическими пустотами. Иначе говоря, каждая пустота (шарик, заселяющий эту пустоту) принадлежит данному шару упаковки на одну шестую. Следовательно, на один шар приходится в среднем  $6 \times \frac{1}{6} = 1$  октаэдрическая пустота. Каждая тетраэдрическая дырка окружена четырьмя шарами, каждый шар окружен восемью тетраэдрическими дырками, т. е. на один шар, рассуждая аналогично предыдущему, приходится  $8 \times \frac{1}{4} = 2$  тетраэдрические пустоты.

Число октаэдрических пустот, таким образом, в плотнейшей упаковке равно числу шаров. Число же тетраэдрических пустот превышает в 2 раза как число шаров, так и число октаэдрических пустот.

В кубической упаковке число и качество пустых промежутков могут быть выведены легко также, если исходить из этой упаковки, рассматриваемой с вертикальными четверными осями, т. е. если все горизонтальные слои будут квадратными. Октаэдрические пустоты при этом возникают за счет прикрытия пустых квадратов шарами сверху и снизу, тетраэдрические — за счет перекрытия каждой пары шаров вдоль одной диагонали элементарной ячейки парой шаров вышележащего слоя из перпендикулярной диагонали. Каждый шар участвует в четырех квадратах из своей плоскости и заканчивает по одному октаэдру, соответствующему вышележащему слою. Всего  $4 + 2 \times 1 = 6$ . Каждый шар участвует в четырех тетраэдрах над шаром и в стольких же под ним. Всего  $4 \times 2 = 8$  тетраэдрических пустот.

Окружение шара плотнейшей упаковки этими 14 (8 + 6) пустотами удобно изобразить окружением шариками, по диаметру как раз выполняющими соответствующие пустоты. Нетрудно подсчитать, что диаметр такого шара для тетраэдрической пустоты составит 0.225 диаметра основного шара, а шар, наиболее плотно заполняющий октаэдрическую пустоту, имеет диаметр, равный 0.414 диаметра основного шара.

В зависимости от того, лягут ли три октаэдрические дырки выше основного шара над такими же нижележащими дырками или нет, т. е. в зависимости от того, будет ли рассматриваемый шар типа  $g$  или  $k$ , мы имеем два и только два типа окружения шара пустотами, что и дано на рис. 3 и 4.

Вокруг шара типа  $g$  расположение 14 шариков отвечает тройной оси (с тремя плоскостями симметрии, проходящими через нее) и ей перпендикулярной плоскости симметрии ( $D_{3h} = \bar{6}m2$ ). В шаре типа  $k$  не одна, а четыре оси 3-го порядка, в центре шара — центр симметрии и как следствие три оси 4-го порядка (и полный набор плоскостей симметрии  $O_h = m\bar{3}m$ ). Как результат шар типа  $k$  можно и удобно рассматривать в другом аспекте, т. е. с вертикальной четверной осью (рис. 16, б).

Основным различием между шаром типа  $z$  и шаром типа  $k$ , как показывают рис. 3 и 4 и как следует из наличных элементов симметрии, является то, что в типе  $z$  шарики, выполняющие октаэдрические пустоты, располагаются один над другим; то же относится к шарикам, выполняющим тетраэдрические пустоты; тогда как вокруг шара типа  $k$  при рассмотрении его по тройной оси всегда над октаэдрической пустотой (соответствующим шариком) снизу находится тетраэдрическая пустота сверху, и наоборот.

Таков результат чисто геометрического подсчета сортности, числа и расположения пустот в плотнейших упаковках. Эти последние составляют основу строения большинства представителей минерального мира; более того, значительная часть существующих в природе упаковок является либо простыми гексагональными, либо кубическими. Различие между отдельными видами минералов требует задания: 1) типа плотнейшей упаковки; 2) сортности и числа заселенных катионами пустот; 3) если заселены не все пустоты данного сорта, — то закона, узора, по которому происходит отбор между заселяемыми и незаселяемыми пустотами.

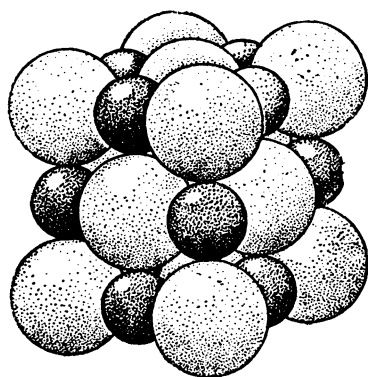
Особенно просто описание структуры кристалла в том случае, когда заселены все пустоты того или иного сорта. Такова структура каменной соли, галита. Анионы  $Cl$  образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой заселены все октаэдрические пустоты катионами  $Na$ . Таковы же структуры  $KCl$ ,  $RbCl$  и многочисленных фторидов, бромидов, иодидов и таковы же структуры галенита  $PbS$  (плотнейшая кубическая упаковка из анионов  $S^{2-}$ , все октаэдрические пустоты в которой заселены катионами  $Pb^{2+}$ ) и периклаза  $MgO$  (с плотнейшей упаковкой из анионов  $O^{2-}$ ) (рис. 19).

В мышьяковистом никеле  $NiAs$  и в пирротине  $FeS$  анионы располагаются по закону простой гексагональной плотнейшей упаковки, катионы же выполняют и здесь все октаэдрические пустоты. В структуре иодистого гуанидония  $C(NH_2)_3J$  мы имеем плотнейшую четырехслойную упаковку (топазовую), в которой снова заселены все октаэдрические пустоты катионами  $C(NH_2)_3$ . Наконец, в структуре  $Li_2O$  мы имеем плотнейшую кубическую упаковку анионов  $O$ , в которой заселены катионами все тетраэдрические пустоты.

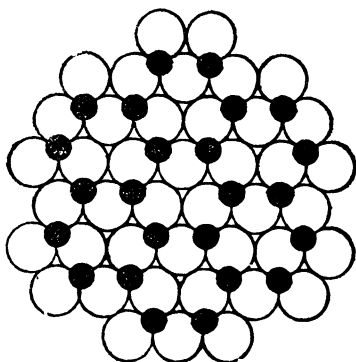
Когда заселены не все пустоты данного сорта, необходимо задать узор выполнения этих пустот. Поскольку шары плотнейшей упаковки заполняют все поле зрения, задать этот узор не так просто. Даже в таком простом случае, как слоистые структуры типа  $AX_2$ , когда пустоты в плотнейшей упаковке заполняются послойно: слой заполненных пустот, под ним слой незаполненных и т. д., очевидно, пришлось бы изображать структуру, например, при помощи стрелок, указывающих заселенные слои в отличие от незаселенных. Для структуры корунда  $Al_2O_3$ , в которой заселены катионами две трети всех октаэдрических дырок, приходится давать 6 планов последовательных слоев гексагональной плотнейшей упаковки типа рис. 20.

Если выполнить подобные модели в дереве из шаров соответственных диаметров, то, очевидно, общим недостатком всех таких моделей будет то, что всю картину закрывают, заслоняют занимающие  $74\%_{10}$  объема крупные

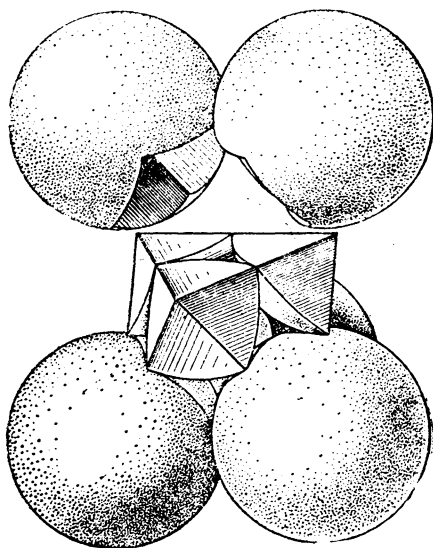




19



20



21

Рис. 19. Плотнейшая кубическая упаковка с полностью заселенными октаэдрическими пустотами (структура NaCl)

Рис. 20. Один слой анионов и один слой катионов из структуры корунда

Рис. 21. Геометрический генезис паулинговского октаэдра

шары анионов, мелкие же шары катионов совершенно между первыми „телятся“ и в большинстве своем просто невидимы.

Это тем более неприятно, что, как выше было сказано, расположение крупных анионов весьма однообразно — закон плотнейшей упаковки из однообразных слоев. Большой частью этот закон сводится к одному из двух типов упаковки — кубической или гексагональной. Все же разнообразие минерального кристаллического мира, вся «минералогическая игра» как раз и сводится к различным способам заселения пустот в однообразной плотнейшей упаковке, к различным соответствующим узорам.

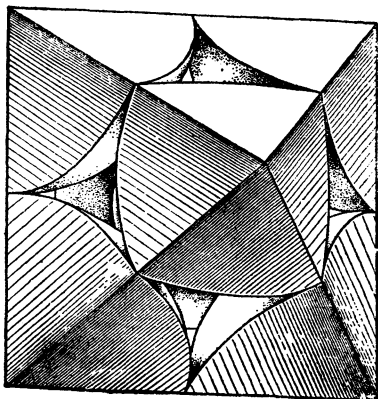
Конечно, всегда существует возможность „разреженных“ структурных моделей, т. е. таких, в которых показываются лишь центры соответствующих анионов и катионов в виде обычно одинакового диаметра небольших шариков разных цветов, которые по идее фиксируют лишь соответственные математические точки. Основным недостатком таких моделей является невозможность сразу представить себе степень заполнения кристаллического пространства; куда можно еще добавлять материал и куда нельзя за выполнением соответствующего объема „плотью“, телом ближайшей „математической точки“.

Паулинг дал замечательный метод построения структурных моделей, который как раз фиксирует внимание зрителя на двух сортах пустот плотнейшей упаковки и узорах заселения их, в то время как анионы отходят на второй план, составляя как бы фон, как бы эфир, в котором разыгрываются минералогические события, сводящиеся к переходам катионов из одних пустот в другие и фиксированию „пустотного“ узора, отвечающего продукту геохимической реакции.

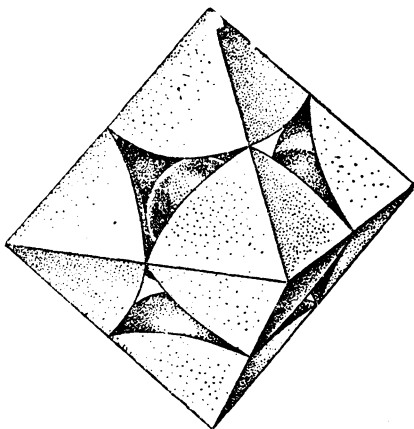
До некоторой степени аналогично обращение с анионами в аналитической химии. При анализе, например, силикатов химик все свои цифры для катионов выражает в виде окислов, хотя кислород непосредственно им не определялся никогда. Тем не менее, химик твердо уверен в том, что у него «сойтись до 100<sup>0</sup>» должна именно сумма его окислов (иногда с небольшой поправкой на фтор и воду).

В методе Паулинга от каждого аниона (атом кислорода в силикатах, в сульфатах, нитратах, карбонатах и т. д.) оставляется одна точка — центр, все же крупное тело аниона, его плоть распределяется по 14 окружающим дыркам по такому способу: центр каждого шара соединяется прямыми с центрами 12 окружающих анионов. Каждая пара соседних соединительных линий определяет плоскости, которые рассекут пространство на полиэдрические ячейки. Эти ячейки будут двух сортов — октаэдрические и тетраэдрические, причем внутри каждого октаэдра окажется одна октаэдрическая дырка и внутри каждого тетраэдра одна и только одна тетраэдрическая дырка.

Каждая октаэдрическая дырка (еще лучше, если мы ее отметим соответствующего диаметра шариком) получит от соседних шаров шесть таких кусков „плоти“, каждая тетраэдрическая (соответственный шарик) — четыре куска плоти. В результате образуются паулинговские октаэдры и тетраэдры. На рис. 21 показан процесс рождения паулинговского октаэдра; на рис. 22, а и б

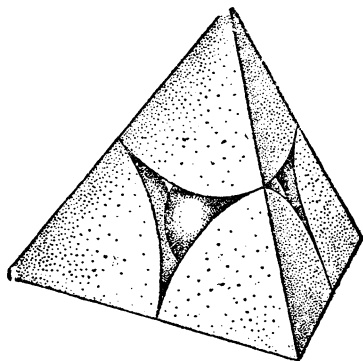


a



b

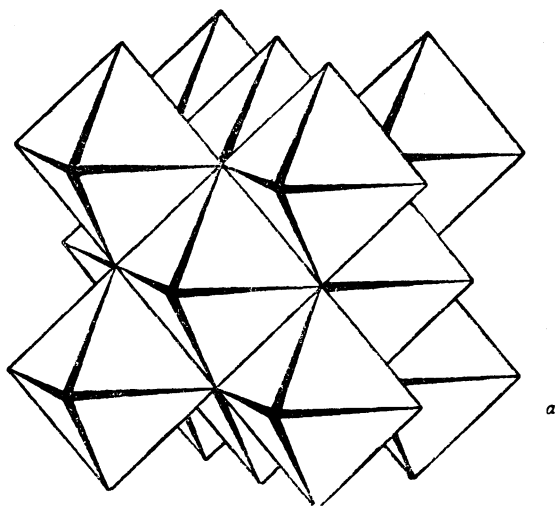
22



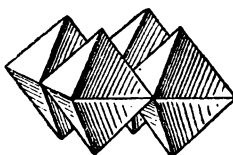
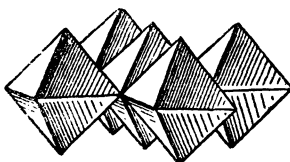
23

Рис. 22. Паулинговский октаэдр в двух установках:  
a — с вертикальной тройной осью; б — с вертикальной четверной осью

Рис. 23. Паулинговский тетраэдр



a



b

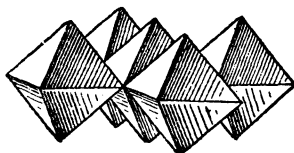


Рис. 24. Структура галита  $\text{NaCl}$  — периклаза  $\text{MgO}$  — галенита  $\text{PbS}$ :  
 a — общий вид в паулинговских октаэдрах; б — та же структура с раздвинутыми слоями из октаэдров (заселенных) и тетраэдров (пустых)

и 23 даны паулинговские октаэдр и тетраэдр, первый в двух ориентациях, соответствующих: одна вертикальной тройной оси и другая вертикальной четверной оси.

В соответствии с тем, что вокруг каждого шара 14 пустот, каждая точка = центр шара будет общей вершиной 14 полиэдров — 8 тетраэдров и 6 октаэдров. Если упаковку рассматривать так, чтобы тройные оси были вертикальны, то для центра шара  $z$  эти 14 полиэдров расположатся двумя этажами так, что октаэдр верхнего этажа будет лежать на октаэдре нижнего этажа; вокруг же центра шара типа  $k$  укладка полиэдров будет такова, что октаэдр верхнего этажа лежит на тетраэдре нижнего, и наоборот.

Между плоскостями с центрами шаров, составлявших плотнейшие плоские слои, образуются из октаэдров и тетраэдров плоские слои, целиком выполняющие пространство. В каждом таком слое число тетраэдров в два раза больше числа октаэдров; но тетраэдры имеют две ориентации — половина их „смотрит“ вершиной своей вверх, другая половина „смотрит“ вниз. В слое можно каждому октаэдру придать по паре разно смотрящих тетраэдров. Эти тройки полиэдров составят острые ромбоэдры, которыми все пространство слоя будет выполнено при параллельном положении всех этих (федоровских) параллелоэдров.

Эти слои из октаэдров и тетраэдров во всех плотнейших упаковках совершенно между собой тождественны. Различные упаковки характеризуются способом укладки этих плоских слоев. Способ этот дается формулой из букв  $z$  и  $k$ . Буква  $z$  отвечает такому способу наслаения, при котором октаэдры вышележащего слоя становятся на октаэдры нижележащего. Буква  $k$  отвечает такому закону наслаивания, при котором октаэдр верхнего слоя попадает на тетраэдр нижнего, и наоборот. В простой гексагональной упаковке, т. е. согласно формуле  $\dots |zz|zz|zz \dots$ , мы будем иметь вдоль тройной оси бесконечные колонки из лежащих один на другом октаэдров (рис. 8), в других упаковках высота непрерывной колонки из октаэдров на единицу больше самой длинной группы букв  $z$  в соответственной формуле (так, в топазовой упаковке такие колонки содержат по два октаэдра (рис. 10)).

Разбив плотнейшую упаковку на паулинговские полиэдры, изображенные на рис. 21—23, и далее вновь собирая эти полиэдры так, чтобы у каждой точки их собралось полностью 14, мы, очевидно, восстановим у каждой точки ее шар и вообще восстановим прежнюю картину, т. е. пока способ Паулинга еще улучшенной картины не дает.

Сущность метода Паулинга, однако, в том, что, разбив пространство на полиэдры, мы далее используем обстоятельство заселения или незаселенности каждого полиэдра для того, чтобы иначе „оформить“ соответствующий полиэдр. Если полиэдр заселен, то мы его делаем сплошным, например, деревянным, если полиэдр не заселен, мы его делаем пустым в виде целлюлоидной коробки (рис. 43—47), а часто и просто выкидываем из модели.

Поразительной наглядности эффект, который достигается в результате такой фиксации паулинговских полиэдров, лучше всего иллюстрируется на

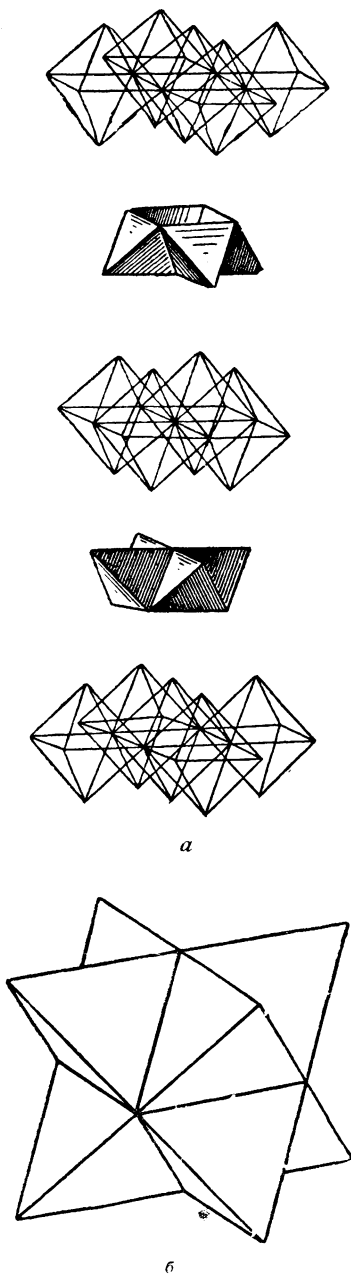
примере слоистых структур. Выше (стр. 41) мы говорили, что очень простой принцип их построения графически при „уплотненных“ моделях приходится выражать при помощи стрелок. На рис. 43—47 соответственные структуры даны по методу Паулинга, причем пустые тетраэдры выброшены вовсе, даны лишь октаэдры: заселенные сделаны сплошными, незаселенные — прозрачными. Слоистость, „совершенная спайность по базису“ выражена в этих моделях исключительно сильно, может быть даже преувеличенно, если зритель забудет, что соответствующие слои накладываются друг на друга по закону плотнейшей упаковки.

Рис. 44 дает структуру брусита  $Mg(OH)_2$ , рис. 45 — структуру хлористого кадмия  $CdCl_2$ . На обоих рисунках хорошо выражена слоистость и в то же время резко сказывается различие между двумя типами структур, сводящееся к гексагональному типу упаковки анионов, лежащему в основе первой структуры, и к кубическому закону упаковки в основе второй структуры. Рис. 65 и 66 дают типы слоистых упаковок, в которых слои составлены не одним, а двумя этажами заселенных октаэдров, разделенными одним слоем пустых. Упаковка анионов на рис. 65 кубическая, в модели же рис. 66 уже девятислойная „тетрадимитовая“.

Кубическая плотнейшая упаковка ...|kkk|..., рассматриваемая с вертикальной тройной осью, является частным случаем всего многообразия плотнейших упаковок, которые все характеризуются тройной осью, и вдоль нее последовательной укладкой сплошных слоев из октаэдров, проложенных двумя сортами тетраэдров, а именно, смотрящими вверх и вниз. Если, однако, кубическую упаковку рассматривать в аспекте, отвечающем вертикальной четверной оси, изолированность слоев не сохраняется, как это показывает рис. 24, дающий наиболее обычную структуру  $NaCl - MgO$ . Уже 3-й слой повторяет 1-й; вместе с тем высота упаковки равна лишь одному диаметру октаэдра, поскольку 2-й слой с той же высотой (с тем же диаметром октаэдра) располагается полностью между 1-м и 3-м слоем.

Кажется, будто эти слои октаэдров полностью заполняют пространство. Это не так, но все в том же пространстве между уровнем экваториальной плоскости 2-го слоя и экваториальной плоскости 1-го слоя еще размещается удвоенное количество тетраэдров (рис. 25). Эти тетраэдры образуют слои, которые по высоте уже не заходят друг за друга. Высота эта, как легко видеть, составляет половину высоты упаковки, т. е. половину диаметра октаэдра. В вертикальном направлении (вдоль четверной оси) тетраэдр ложится на тетраэдр по горизонтальному ребру. Ориентировка тетраэдров в четных слоях перпендикулярна ориентировке в нечетных. Своего слоя тетраэдры целиком не выполняют: сверху и снизу остаются квадратные пустоты, в которые попадают лишь половинки октаэдров. Легко подсчитать по ранее приведенным схемам такого подсчета, что на каждый тетраэдр приходится половинка октаэдра, т. е., на 1 октаэдр — 2 тетраэдра.

Впервые на роль плотнейшей упаковки, главным образом, в структурах сложных окислов и солей кислородных кислот было обращено внимание

Рис. 25. Структура  $\text{Li}_2\text{O}$ :

*a* — послойное изображение из (раздвинутых) заселенных тетраэдров и пустых октаэдров;  
*б* — общий вид

В. Л. Брэггом (W. L. Bragg) [1]. Создавая свой метод полиэдров, Л. Паулинг (L. Pauling) [2] противопоставил его методу В. Л. Брэгга. Верно, что метод полиэдров есть более общий метод, но, как показывают следующие страницы и полиэдрическое рассмотрение большинства изученных структур, метод Паулинга дает наилучшие и наиболее наглядные результаты именно для структур, в основе которых лежит плотнейшая упаковка. Впечатление так сильно, что хочется (хотя, как и сказано, вообще это неверно) поставить знак равенства между методом плотнейших упаковок и методом полиэдров и взаимное отгораживание двух наиболее замечательных деятелей в области структурного анализа приписать лишь обычным человеческим слабостям.

Выше, переходя к паулинговским полиэдрам, мы говорили о плотнейшей упаковке из анионов, об „анионных морях“, на фоне которых разыгрываются минералогические события, и о необходимости ослабления отражения анионов в картинах соответствующих структур. Общеизвестные пять законов Паулинга также выведены им для структур из анионов и катионов. Замечательно однако, что теми же принципами плотнейшей упаковки управляется также строение наиболее значительного числа металлических фаз. Плотнейшую упаковку в этих фазах составляют атомы металлов, в пустотах между которыми располагаются такие существенные для металлических фаз ингредиенты как В, Si, С, Н, N, О (!). Иногда плотнейшую упаковку образуют металлические атомы более крупного размера, в пустотах между ними располагаются атомы, менее крупные. Между О и N, с одной стороны, и металлом (в металлическом состоянии), с другой, соотношения как бы обратные в сравнении с обычными окислами и нитридами. Поскольку, однако, мы поставили знак почти полного равенства между методом плотнейшей упаковки и методом полиэдров, то естественно, что и металлические фазы далее трактуются нами на том же языке полиэдров наряду с типическими анионными структурами, что нашло свое отражение и в заглавии этого труда.

Если обратиться к обычному сравнению строения земной коры с внутренностью медеплавильной печи с ее тремя нормальными слоями — шлак, штейн (сульфиды Cu и Fe) и металл, то легко видеть, что основной характеристикой каждого слоя и будет плотнейшая упаковка: в верхнем слое из анионов О, в среднем из анионов S и в нижнем из металлических атомов. Внутри этих трех различных миров происходят минералогические события, сводящиеся к переходу ионов из среднего слоя в верхний и нижний.

Основное значение метода паулинговских полиэдров эвристическое. Выкладыванием различных существующих и проектируемых структур при помощи полиэдров очень быстро исчерпываются все возможности в рамках экспериментального материала, причем исключаются случаи недостаточной заселенности одной части кристаллографического пространства и перенаселенности другой части. Однако метод имеет и диалектическое значение. На протяжении кристаллографической истории мы имеем смену представлений о кристалле как о плотнейшей укладке полиэдрических молекул — представлений, нашедших наивысшее выражение в работах Гаюи и Федорова, — представлениями



о кристалле как о системе из молекул = математических точек (Делафос, Браве, Зонке, Шенфлис). В паулинговских полиэдрах как бы сливаются тезис с антитезисом. Сохраняя центры молекул-ионов в виде математических точек, мы в то же время разбиением плоти анионов по различным полиэдрам создаем возможность описания и построения структур при помощи привычных для кристаллографа полиэдров. Физики (Кельвин) также пользуются полиэдрическими областями действия при описании свойств дискретных активных центров; легко, однако, видеть, что паулинговские полиэдры не являются такими сферами действия. В самом деле, в кельвиновских полиэдрах каждая вершина есть просто точка, равно отстоящая от центров нескольких полиэдров, совершенно подобная, например, точке, разделяющей расстояние земля — луна в отношении 80:1, где уравниваются притяжения обоих небесных тел, тогда как в паулинговских полиэдрах каждая вершина полиэдра есть активный центр, отличающийся от центра полиэдра лишь знаком. Разбиение кристалла на полиэдры является лишь одним из выражений полярности и дуализма неорганического вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Bragg and G. West. The Structure of Certain Silicates. Proc. Roy. Soc, (London), 114 A, 450, 1927.
2. L. Pauling. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals, J. Am. Chem. Soc., 51, 1010, 1929.

### ГЛАВА III

#### СТРУКТУРНЫЕ МОТИВЫ $A_1X$ , $A_2X_2$ , $A_3X_3$ и т. д.

В существующих кристаллохимических обзорах, а также в появившемся за последние годы целом ряде самостоятельных „Кристаллохимий“, по словам В. М. Гольдшмидта обзор структур ведется по рубрикам: структурные типы  $A_1X$ , структурные типы  $A_2X_2$ , далее  $A_3X_3$ ,  $A_4X_4$ ,  $A_5X_5$  и т. д. В этих формулах  $X$  обозначает анион,  $A$  — катион. В наиболее обычных соединениях анион по своим размерам значительно превышает катион, и, как сказано раньше, анионы образуют одну из плотнейших упаковок, описанных на предыдущих страницах, обычно одного из наиболее простых типов. Катионы распределяются по пустотам этой упаковки, октаэдрическим и тетраэдрическим, соответственно своим размерам — своим радиусам. Распределение это, подчиняясь той или другой пространственной группе симметрии, происходит по определенным мотивам, наиболее характерные и типичные из которых могут быть рассмотрены особенно быстро и наглядно в паулинговских полиэдрах, прежде всего в октаэдрах и тетраэдрах плотнейшей упаковки.

#### МОТИВЫ $A_1X$

Если катионы такого размера, что попадают в октаэдрические пустоты, то вышеприведенное равенство числа октаэдрических пустот во всякой плотнейшей упаковке числу шаров создает единственную возможность для каждого сорта упаковки: мотив  $A_1X$ , при котором заселены все октаэдры и пустуют все тетраэдры.

Если плотнейшая упаковка кубическая, соответствующий тип структуры есть тип  $NaCl$ ; таковы структуры большинства галогенидов щелочных металлов.

Совершенно таковы же структуры и для значительного числа окислов двувалентных металлов:  $MgO$  (периклаз),  $FeO$  (вюстит),  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , в которых плотнейшую упаковку составляют анионы кислорода  $O^{2-}$ . Поскольку окислы являются существенной частью земной коры, естественно называть этот тип типом галита ( $NaCl$ ) — периклаза ( $MgO$ ).

Наконец, в том же типе кристаллизуются при достаточно крупных катионах и сульфиды, прежде всего свинцовый блеск — галенит  $PbS$ .

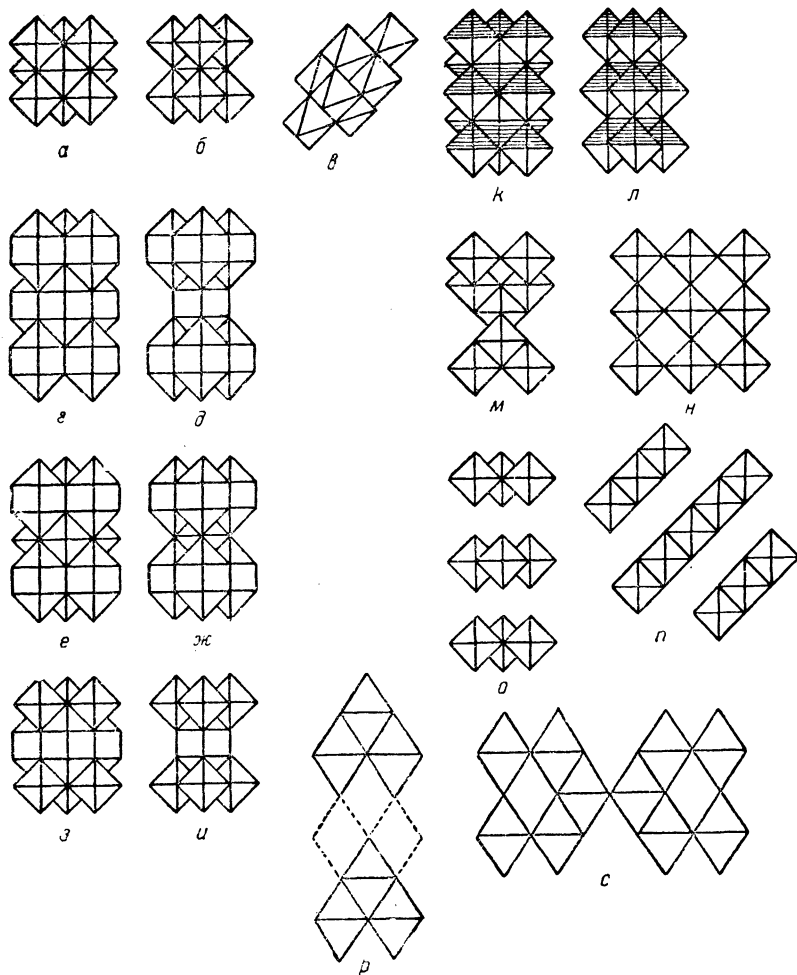


Рис. 26. Мотивы из октаэдров, вырезанные из плотнейшей кубической упаковки в установке с вертикальной четверной или двойной осью:

*a* — гранцентрированная ячейка NaCl; *b* — объемноцентрированная ячейка NaCl; *v* — примитивная ячейка NaCl; *z* — гранцентрированная ячейка  $\text{BaO}_2$ ; *d* — объемноцентрированная ячейка  $\text{BaO}_2$ ; *e*, *ж* — структура  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , в гранцентрированном и в объемноцентрированном аспектах; *з*, *а* — та же структура в двух аспектах при начале координат в центрах октаэдров; *к*, *л* — структура SnS в гранцентрированном и объемноцентрированном аспектах; *м* — структура анатаза  $\text{TiO}_2$ ; *н* — основной мотив структуры анатаза; *о* — слоистая структура  $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ; *п* — основной мотив чередования октаэдров в шпинели; *р* — структура лепидокрокита  $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; *с* — аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

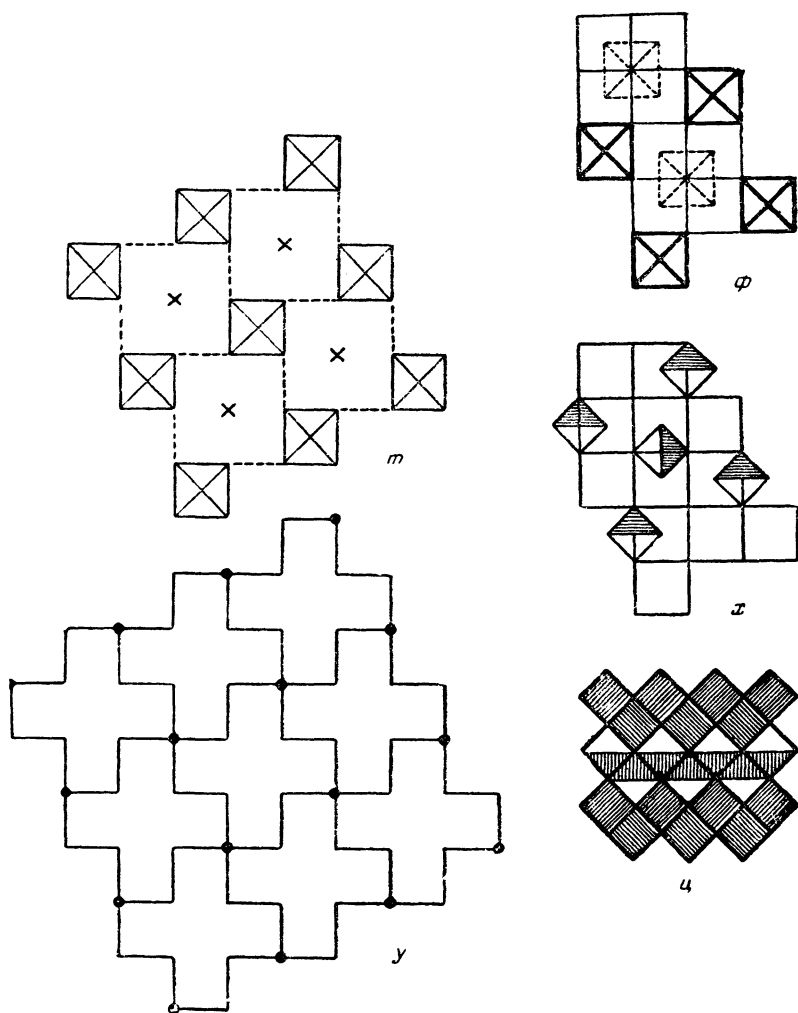


Рис. 26. Мотивы из октаэдров, вырезанные из плотнейшей кубической упаковки в установке с вертикальной четверной или двойной осью:

$m$ ,  $y$  — «крещатый» мотив из октаэдров (структура сфена);  $\phi$  — структура двух нижних слоев ячейки  $PCl_5$ ;  $x$  — структура двух верхних слоев;  $z$  — общий вид структуры  $PCl_5$ .

Имея перед собой изображение этого типа в паулинговских октаэдрах (рис. 24, а), всегда следует помнить, что они не сплошь заполняют пространство, но что между ними располагаются пустые тетраэдры. Если октаэдров на элементарную ячейку приходится  $4^*$ , то тетраэдров (пустых) в той же ячейке будет 8, как показано на рис. 24, б, где слои структуры  $\text{NaCl} - \text{MgO} - \text{PbS}$  раздвинуты в вертикальном направлении.

Из этого чертежа легко прийти к выводу, что возможна структура, совершенно тождественная по симметрии со структурой  $\text{NaCl} - \text{MgO} - \text{PbS}$ , но в которой будут заселены все тетраэдры и пустуют все октаэдры, т. е. мы будем иметь рис. 25, а, б. Так как тетраэдров в элементарном кубе в 2 раза больше, чем октаэдров, то такая структура будет типа  $A_2X$ . Такова структура  $\text{Li}_2\text{O}$  с мелкими катионами Li среди крупных O. Мы рассматриваем ее здесь, как единственный известный структурный тип  $A_2X$  из ионных кристаллов.

Структура  $\text{NaCl}$  с полностью заселенными октаэдрами плотнейшей кубической упаковки и в аспекте с вертикальной четверной осью является родоначальником целого ряда структур с подобной ориентацией октаэдров. В некоторых структурах октаэдры слегка искажены, в других же октаэдры находятся в комбинации с другими полиэдрами, для которых главным элементом симметрии служит четверная ось. На рис. 26 все эти структуры собраны в общую мотивную схему, которую возглавляет структура  $\text{NaCl}$  в различных аспектах, а именно, в виде гранецентрированной, объемноцентрированной и примитивной (ромбоэдрической) ячейки. На прочие мотивы этой схемы будут делаться ссылки в соответствующих местах при систематическом изложении структур.

Меняя тип упаковки на гексагональную плотнейшую, приходим к структуре  $\text{NiAs} - \text{FeS}$ -троилита [пирротин с идеальной формулой  $\text{FeS}$ ; в обычном пирротине, как правило, железа несколько нехватает за счет обстоятельства, что часть Fe в окисном состоянии (ср. О. Гассель, Кристаллохимия, стр. 153)].

В паулинговских октаэдрах структура показана на рис. 27. Она достаточно редка сравнительно с типом  $\text{NaCl}$ , и из чертежа ясно, почему. В структуре в вертикальном направлении вдоль гексагональной оси октаэдры ложатся на октаэдры же своими гранями. Это противоречит 3-му и 4-му правилам Паулинга и возможно лишь для катионов с высокой поляризацией, что, как известно, характерно для металлических катионов из середины больших периодов менделеевской системы.

Известен один случай структуры с полностью заселенными октаэдрами в более сложной упаковке, — это иодистый гуанидоний. Крупные анионы I размещены по закону топазовой упаковки; в октаэдрах этой упаковки располагаются комплексные органические катионы  $\text{C}(\text{NH}_2)_3$  (рис. 28).

Других мотивов  $A_2X$  из идеальных октаэдров ни для кубической, ни для гексагональной, ни для топазовой упаковок быть не может.

\*  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  вершинный октаэдр и  $6 \times \frac{1}{2} = 3$  октаэдра в центрах каждой грани.

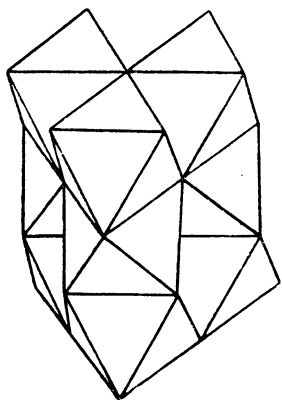


Рис. 27. Структура NiAs (FeS — пирротина)

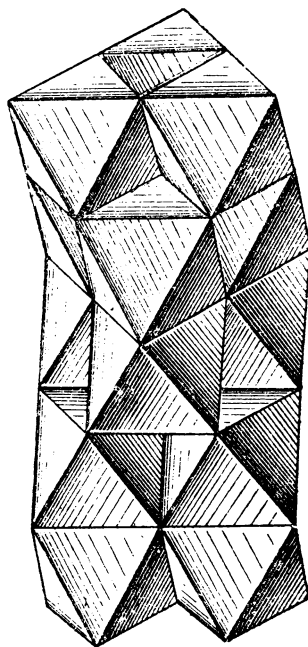


Рис. 28. Структура полного гуанидония

Если, однако, катион внутри октаэдра сам несимметричен, то он располагается не в центре октаэдра, а смещается к одной из граней или вершин. В случае SnS двувалентные катионы Sn смещаются в двух последовательных слоях плотной кубической упаковки (с четверной вертикальной осью) так, что возникает на фоне NaCl-структуры слоистая структура SnS (рис. 26, *к* и *л*). В подобных, потерявших кубическую симметрию структурах отпадает нужда в четырехмолекулярной ячейке, и можно возвратиться к примитивной с одной молекулой, либо к ромбической с двумя молекулами. Так как примитивную ячейку можно выбрать не одним способом, ромбическую же ориентировать различно, то в результате возможны и действительно имеют место недоразумения: тождественные структуры SnS и GeS оказались помещенными в Strukturbericht как два различных типа (GeS — II-8 и SnS — III-14), хотя достаточно в чертеже второй структуры провести соединительные линии между кружками атомов иначе, чтобы обнаружилась полная тождественность обоих типов.

Весьма важный в минералогии случай искаженного типа NaCl — PbS — это структура обычной модификации HgS — киновари. Расположенные в центрах октаэдров атомы ртути сохраняют в точности те положения гранецентрированной кубической решетки, в которых находятся атомы Pb в галените, а атомы (анионы) S сдвинуты таким же образом, как то имеет место в селене и теллуре, а именно из большого числа тройных осей поворотных и правых и левых винтовых, которыми характеризуется каждый октаэдр в кубической упаковке и которые показаны на рис. 29, *а*, сохраняются одни только винтовые: либо правые, либо левые. На рис. 29 *а*, вы-

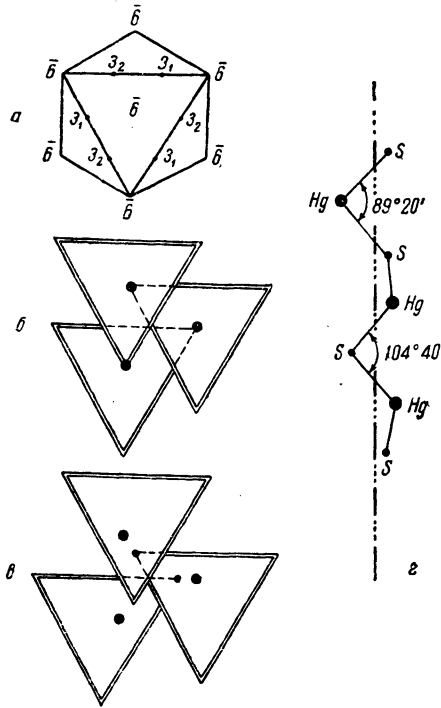
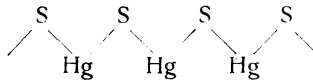


Рис. 29. Структура киновари  $\text{HgS}$ :

*a* — система тройных осей в октаэдре; *b* — исходная винтовая тройная ось из октаэдров; *в* — винтовая цепочка из октаэдров в структуре киновари (план); *г* — то же, вертикальная проекция

делена правая ( $3_1$ ). Рис. 29 *б* показывает расположение крышек трех последовательных по высоте октаэдров в неискаженном структурном типе  $\text{PbS}$  вдоль тройной оси; на рис. 29 *в* показаны крышки трех последовательных октаэдров в структуре  $\text{HgS}$ . Результатом перестройки являются приближение атомов  $\text{S}$  к сохранившейся винтовой оси и особое приближение к каждому атому ртути двух  $\text{S}$  из шести вершин октаэдра. Структура  $\text{HgS}$  оказывается составленной из конкретных цепочек



с углом  $\text{Hg} - \text{S} - \text{Hg} = 104^\circ 40'$  и  $\text{S} - \text{Hg} - \text{S} = 89^\circ 20'$  (рис. 29, *г*). Хотя атомы  $\text{Hg}$  не лежат на тройных осях, но через каждый из них проходит двойная поворотная ось, которая связывает атомы серы из одной цепочки. Таким образом, симметрия киновари та же, что у селена и у кварца:  $D_3 (= L_3, 3L_2)$ . Киноварь, подобно кварцу,

энергично вращает плоскость поляризации, причем соответствующая константа в 15 раз превышает таковую у кварца.

Параллельная укладка этих независимых винтовых цепочек, вырезаемых из октаэдров, обуславливает почти совершенную спайность киновари по гексагональной призме. Ошибка в сцеплении октаэдров между собой изменяет правый винт на левый и приводит к двойникам прорастания, выраженным более резко, чем в кварце, и являющимся хорошим диагностическим признаком в минералогии киновари.

Неодинаковость расстояний центрального атома ртути от трех пар S не есть результат искажения правильности треугольной сетки атомов серы, но происходит от смещения двух правильных сеток S (крышка и днище) относительно средней сетки из атомов ртути.

Замечательный случай такой симметрической деформации структуры NaCl — MgO — PbS, при которой сохраняется кубическая симметрия целого, мы имеем в силициде FeSi. В октаэдрах структуры NaCl центральный атом Fe вдоль одной из непересекающихся тройных осей приближается к днищу своего октаэдра, и к тому же днищу приближается Si-вершина того пустого тетраэдра, который имеет с данным общее днище. Сближение пары атомов Fe — Si происходит до тех пор, пока это (седьмое) расстояние не сравнится с каждым из шести расстояний Fe — Si в исходном октаэдре. Тем самым приходим к структуре с к. ч., равным 7. Указанные сближения пар Fe и Si касаются всех атомов структуры и происходят вдоль непересекающихся тройных осей куба, так что результирующий семивершинник будет не просто соединением октаэдра с уплощенным тетраэдром, но в октаэдре размеры („склеивающегося“) днища окажутся увеличенными, тогда как размеры крышки (та грань октаэдра, от которой отошел атом Fe) уменьшаются. Соответствующий семивершинник показан на рис. 30, а. Геометрически аналогичный семивершинник из атомов Fe образуется вокруг каждого „аниона“ Si. Эти семивершинники с равным количеством тетраэдров выполняют пространство без пропусков.

При точном выполнении условия о равенстве расстояния от центра полиэдра до его семи вершин этот полиэдр обладает любопытными геометрическими особенностями. Его 15 ребер по длине принадлежат к двум сортам: если меньшие ребра имеют длину равную  $a$ , то длина ребер второго сорта будет  $a\sqrt{2}$ . Только один верхний треугольник равносторонний со стороной  $a$ , все прочие треугольники равнобедренные (рис. 30, б). Грани нижней пирамиды равны трем граням одной из острых пирамид и накладываются друг на друга при взаимной укладке различно ориентированных семивершинников (рис. 30, в). Прочие три вертикальные грани, а также крышка полиэдра являются гранями тех тетраэдров, которые совместно с семивершинниками выполняют пространство без пропусков. Каждый семивершинник имеет общие грани с шестью семивершинниками же и с четырьмя тетраэдрами. Таким образом, число семивершинников равно в общей укладке числу тетраэдров.

Аналогичный семивершинник мы имеем в столь теоретически важной (для теории ковалентных связей) структуре  $(NH_4)_3ZrF_7^*$ , а также в структуре  $La_2O_3$  во втором ее приближении (ср. стр. 91).

При более мелких катионах либо, наоборот, при более крупных анионах (в частности, при переходе от окислов к сульфидам) катионы располагаются в тетраэдрических пустотах, и так как последних в 2 раза больше, чем число шаров упаковки, то для соответствующих структур  $AХ$  и при одном и том же типе упаковки возможно несколько мотивов.

\* C. Hampson and L. Pauling. J. Am. Chem. Soc. 60, 2702, 1939; L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond. 2-d Ed., 1940.



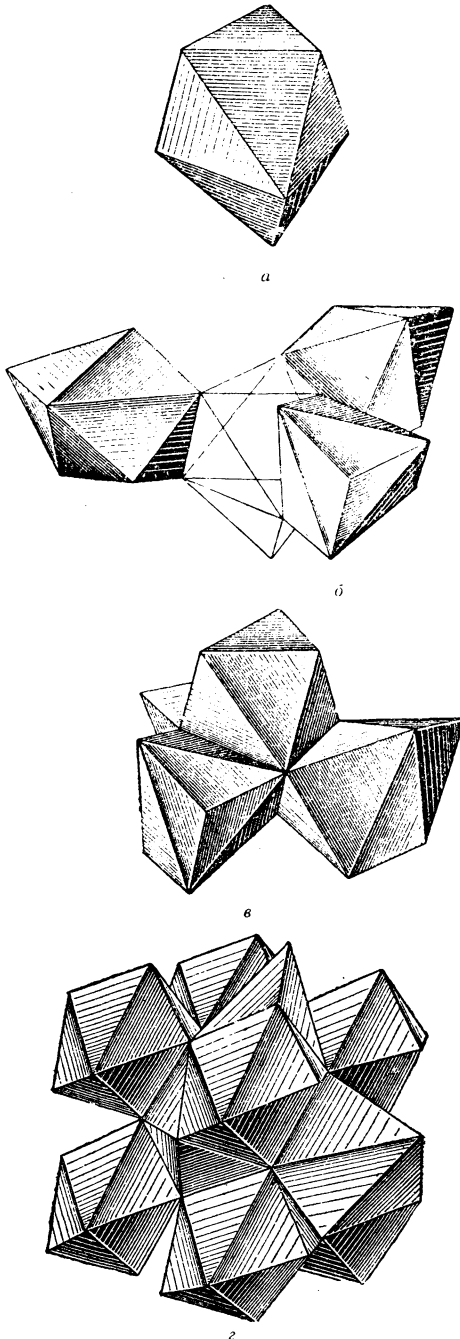


Рис. 30. Структура FeSi:  
 а — основной семивершинник; б, в — взаимная укладка этих полиэдров, ориентированных четырьмя возможными способами; г — элементарная ячейка

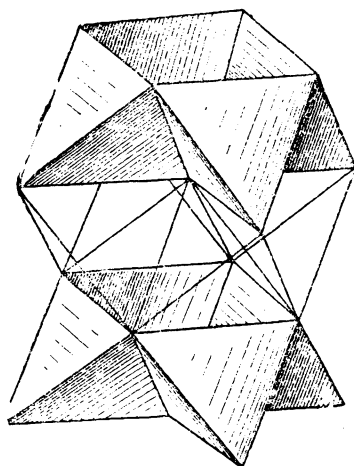
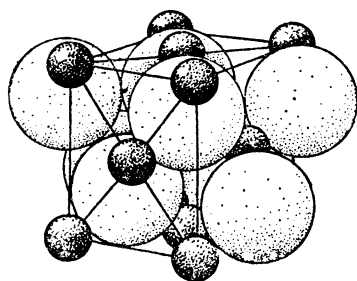


Рис. 31. Структура LiOH

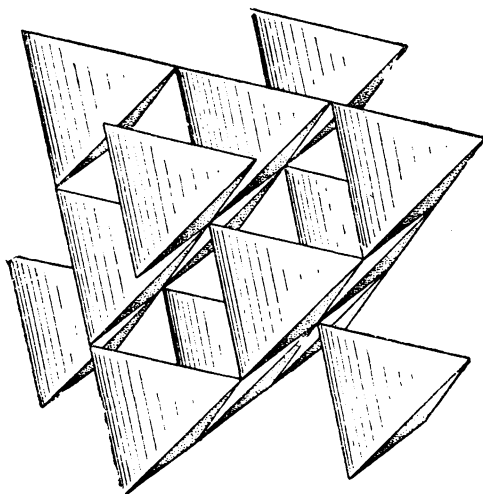
Только что (стр. 54) рассмотренный мотив  $A_2X$  —  $Li_2O$  сразу подсказывает мотив  $A_2X$ , заключающийся в чередовании слоев тетраэдров из рис. 25, *a* и *b* в порядке: заселенный слой — пустой и т. д. Приходим к мотиву рис. 31. Такова структура LiOH. Легко видеть, что эта структура будет: по симметрии квадратной, по физическим особенностям слоистой. Первое обстоятельство резко выделяет эту структуру среди других слоистых гидроксидов, которые обычно, как это видно из стр. 47, характеризуются тройной осью\*.

На стр. 46 было указано, что слои плотнейшей упаковки в паулинговских полиэдрах каждый представляет собой укладку из октаэдров и двойного числа тетраэдров, причем последние двух сортов в том смысле, что половина тетраэдров „смотрит“ вдоль тройной оси упаковки вверх, тогда как вторая половина тетраэдров смотрит вдоль той же оси вниз. Заселяя катионами лишь одну половину тетраэдров (например, „смотрящие вверх“), мы приходим к широко распространенному в природе типу  $ZnS$ . Ясно, что особенностью всех соответствующих структур будет их полярность — неравноценность двух концов тройных осей: конца, отвечающего основанию тетраэдра, и конца, отвечающего его острию — вершине.

\* В фазах  $Cu_2Sb$  и  $Fe_2As$  „катионами“  $Cu$  и  $Fe$  заселены все октаэдры и половина тетраэдров, т. е. на рис. 24, *b* вафельные слои тетраэдров, поочередно заселенные и пустые.



а



б

Рис. 32. Структура сфалерита  $ZnS$ :  
 а — в шарах двух различных диаметров; б — в пау-  
 линговских тетраэдрах

Этот мотив осуществляется в различных плотнейших упаковках. Более того, одно и то же соединение по этому принципу существует в нескольких модификациях, различающихся по типу упаковки при сохранении того же мотива, того же принципа отбора половины тетраэдров. Наиболее известный пример — две модификации  $ZnS$ : обычная цинковая обманка, или сфалерит, имеет в основании кубическую упаковку анионов  $S$ , гексагональная модификация — вюрцит — имеет в основании гексагональную упаковку тех же

анионов (рис. 33 и 34). У вюрцита, таким образом, полярная ось одна, тогда как у сфалерита полярных осей четыре соответственно четырем диагоналям куба. На рис. 32, *a* и *b* дана структура цинковой обманки в „кубическом аспекте“. Можно видеть, что в этом аспекте отбор в каждом слое половины тетраэдров из схемы рис. 24—25 производится по принципу отбора той половины, которая вся состоит из параллельно расположенных тетраэдров.

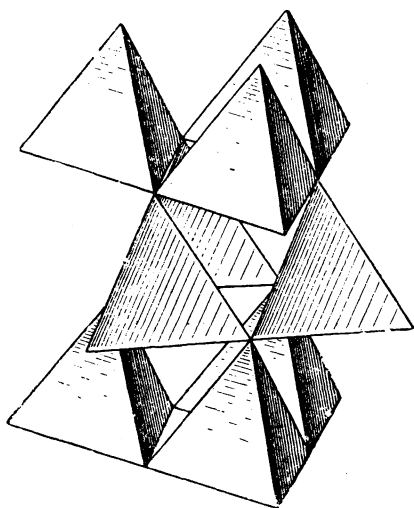
Карборунд SiC дает целых четыре модификации, структуры которых характеризуются все тем же принципом отбора половины тетраэдров, — заселены все тетраэдры, „смотрящие вверх“, пустует вторая половина, но различен тип упаковки: в SiC IV упаковка кубическая ... | $kkk$ | ... (рис. 34), в SiC III упаковка топазовая ... | $gkgk$ | ... (рис. 35), в SiC II упаковка рамзаитовая (шестислойная) ... | $gkkgkk$ | ... (рис. 36) и, наконец, в SiC I наиболее сложная — пятнадцатислойная ромбоэдрическая упаковка ... | $kgkkgk\ kkgk\ kkgk$ | ... (рис. 37). Было показано (Г. Отт), что, повидимому, существует и пятая модификация SiC с еще более высокой и также ромбоэдрической ячейкой, а именно, с числом слоев в плотнейшей упаковке, равным 51 (!). В 1944 г. эта модификация была расшифрована проф. Г. С. Ждановым, давшем для SiC V формулу  $:\dots|k g k k g k k g k k g k k g k k| \dots$  ( $1/3$  периода).\*

На структурных моделях модификаций карборунда видно, что буквы *k* всегда связывают собой слои тетраэдров, которые все своими базисными треугольниками смотрят в одну сторону (*k* читателю), тогда как буквы *g* в формуле связывают между собой тетраэдры, основания которых смотрят в противоположные стороны (от читателя), т. е. антипараллельны друг другу. Это является основанием указанного на стр. 10 способа (Эвальд-Герман) обозначать плотнейшую упаковку буквами *p* и *a* вместо *g* и *k*. В числовом символе (стр. 29) каждая цифра выражает число последовательно идущих слоев из полиэдров (тетраэдров) одной и той же ориентации, причём слои, выраженные числами в нечетных местах символа, все параллельны друг другу и антипараллельны слоям, выражающимся числами в четных положениях.

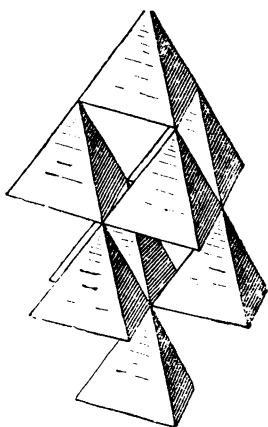
Минералы станнин, халькопирит, энаргит, германит имеют формулу  $A_3X$ , где *X* — анионы S. Если под *A* подразумевать все металлические катионы, структура будет типа сфалерита. Соответственные тетраэдры будут, однако, „разного цвета“.

Вот, например, подробное описание ячейки станнина — оловянного колчедана  $Cu_2FeSnS_4$  (рис. 38). Ячейка сфалерита удваивается по высоте. В слоях 1, 5 (9, 13 и т. д.) мы имеем по вершинам квадрата оловянные тетраэдры и в центрах квадрата железные тетраэдры. В слоях 3, 7 (11 и т. д.) наоборот, — по вершинам квадрата железные тетраэдры и в центре оловянные. Слои четные 2, 4 (6, 8) сплошь заселены медными тетраэдрами. Из кубической структуры сфалерита возникает квадратная, в два раза более

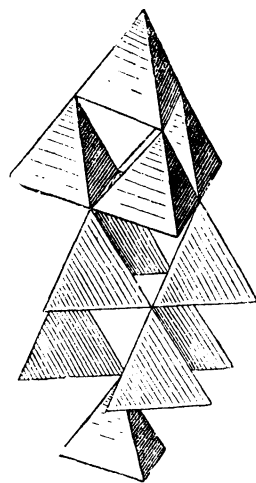
\* В 1943—45 гг. было установлено еще три модификации карборунда, две из них ромбоэдрические с периодами в 21 и 33 слоя.



33



34



35

Рис. 33. Структура вюрцита.

Рис. 34. Сфалерит в установке с вертикальной тройной осью (карбунд IV).

Рис. 35. Карбунд III.

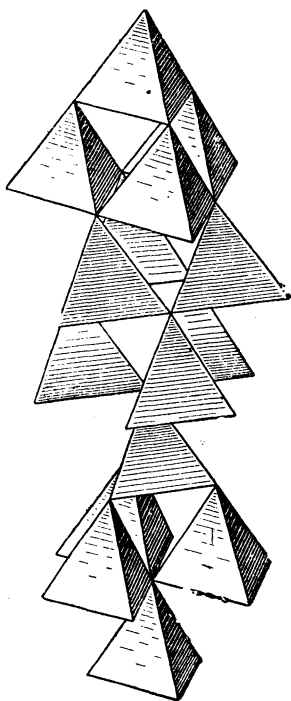


Рис. 36. Карборунд II

высокая и только с одним направлением для зеркальноповоротной оси 4-го порядка (пространственная группа  $V_d^{11} = I\bar{4}2m$  — объемноцентрированная).

Менее четок мотив халькопирита  $CuFeS_2$ . Здесь также элементарная ячейка сфалерита удваивается по высоте вдоль единственной сохраняющейся зеркальноповоротной оси 4-го порядка. В 1-м и 5-м этажах (рис. 39) мы имеем квадраты из тетраэдров Fe, центрированные тетраэдром Cu. В 3-м этаже квадрат из Cu-тетраэдров центрирован тетраэдром Fe. Во 2-м и 4-м этажах картина по существу та же, но в пределах квадратной элементарной ячейки картина сводится к двум тетраэдрам Cu, перекрещивающимся с двумя тетраэдрами Fe, причем под тетраэдрами Cu 2-го этажа тетраэдры Fe в 4-м, и наоборот. Пространственная группа  $V_d^{12} = I\bar{4}2d$  также объемноцентрированная. Диагональные зеркальные плоскости симметрии станнина в халькопирите заменяются скользящими, за счет чего и уменьшается четкость соответственного мотива.

Как видно из рисунка, тетраэдры Sn в станнине совершенно изолированы от других Sn-тетраэдров, т. е. можно говорить о радикалах  $[SnS_4]^{4-}$ . Такая же изоляция осуществляется для радикала  $[AsS_4]^{3-}$  в энэр-

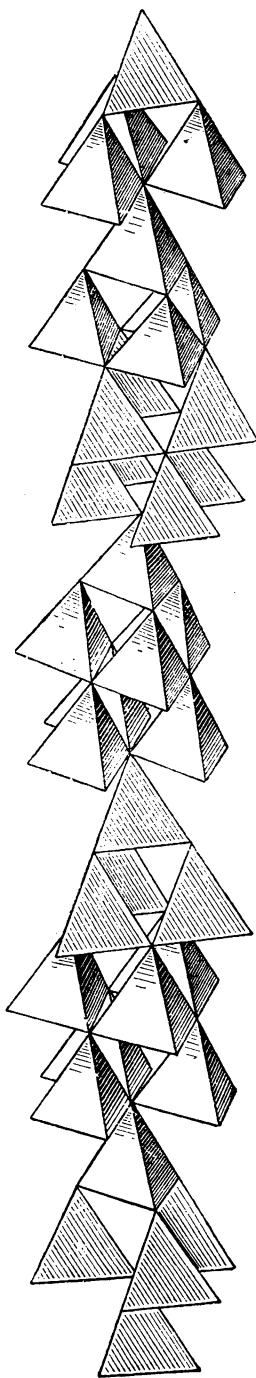
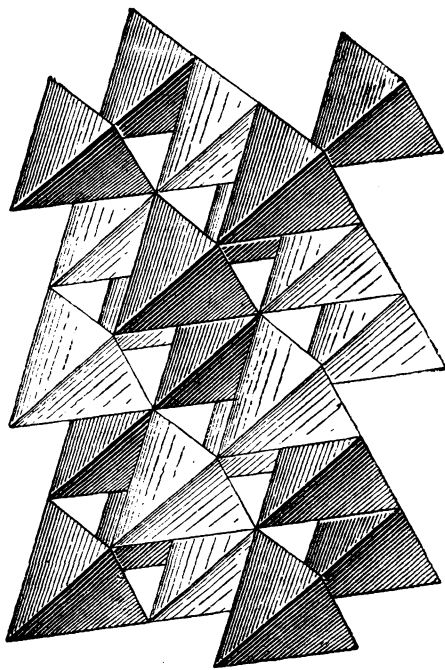


Рис. 37. Карборунд I

Рис. 38. Структура халькопирита  $CuFeS_2$ 

гите  $Cu_3AsS_4$ . Вдоль тройной оси мотив выделения изобразится рис. 40, а, откуда видно, что этот способ действительно выделяет из слоя тетраэдров одну четверть, и, кроме того, остается неиспользованной для атомов As одна четверть анионов S. В них попадут вершинами выделенные таким же образом тетраэдры вышележащего слоя с сохранением изолированности радикалов  $[AsS_4]^{3-}$ .

Совокупность всех (как Cu, так и As) тетраэдров в энгерите дает структуру вюрцита, однако способ (рис. 40, а), по которому выделяется одна четверть тетраэдров с примитивным элементарным прямоугольником, приводит лишь к ромбической структуре. На рис. 40, б четверть тетраэдров выделена по закону центрированного прямоугольника, т. е. с тройной осью. Таковы слои в германите  $Cu_3(Fe, Ge)S_4$ . Чередование тетраэдров вдоль тройной оси по кубическому закону делает германит кубическим, подобным сфалериту.

#### СТРУКТУРЫ АЛМАЗА И ЛЬДА

О структуре алмаза обычно говорят, что она идентична структуре цинковой обманки — сфалерита, если в последней заменить и атомы Zn и атомы S атомами C. Но структура ZnS гемиядрична, тогда как в результате



отождествления двух сортов атомов структура алмаза голоэдрична (вместо пространственной группы  $T_d^2$  имеем  $O_h^1$ ).

Большой минералогический материал, однако, говорит, что у алмаза во внешних очертаниях, в неравенстве (физическом) соответствующих граней сохраняется отчасти гемиздричность. В связи с этим становится естественным представление об алмазе как о структуре типа ZnS с двумя сортами атомов углерода:  $C^{4+}$  и  $C^{4-}$ . Первые, как известно, характеризуются радиусом около  $0.15 \text{ \AA}$ , вторые — „нормальным“ радиусом анионов около  $1.5 \text{ \AA}$ , и мы действительно приходим к плотнейшей упаковке последних. Нормальное расстояние между двумя ближайшими атомами С в алмазе, таким образом, оказывается равным не диаметру атома углерода, а представляет среднее арифметическое двух различных диаметров:

$$1.54 = \frac{1}{2} (0.30 + 2.78).$$

Подобная структура по законам квантовой механики непрерывно осциллирует в том смысле, что фиксированные как положительные атомы  $C^{4+}$  в следующий момент становятся отрицательными  $C^{4-}$ , и наоборот. Эта непрерывная осцилляция между двумя состояниями ведет, как известно, к сугубой физической устойчивости данной системы и, в частности, к исключительной твердости алмаза.

Отношение ионных радиусов  $\frac{R_{C^{4+}}}{R_{C^{4-}}}$  так мало, что для  $C^{4+}$  более естественной является не четверная, но тройная координация. Мелкие катионы  $C^{4+}$  должны расположиться в днищах октаэдров и тетраэдров, т. е. непосредственно в треугольниках плотнейших плоских слоев. Таково расположение двух сортов ионов углерода в обычной модификации кристаллического углерода — в графите. Это плотнейшая гексагональная упаковка из ионов  $C^{4-}$ , в которой половина треугольников каждой плоскости заселена мелкими  $C^{4+}$ . Как и в алмазе, происходит непрерывная осцилляция: те ионы, которые дифференциал времени были катионами, в следующий дифференциал становятся анионами, и наоборот. Резонанс двух геометрически тождественных структур приводит к еще большему по сравнению с алмазом укорочению расстояния между центрами атомов С (вместо  $1.54 - 1.42 \text{ \AA}$ ). Центры тяжести атомов С, если не различать между катионами и анионами, дают сетку из правильных шестиугольников (бензольные кольца). Укорочение расстояний не касается вертикальных расстояний между слоями. Для них мы имеем величину  $3.4 \text{ \AA}$ , отвечающую нормальному диаметру аниона  $C^{4-}$ , ту самую величину, которая характерна для взаимного расстояния между ближайшими С из двух соседних органических молекул.

Если  $C^{4+}$  заместим на  $B^{3+}$ , а  $C^{4-}$  на  $N^{3-}$ , то придем к полному аналогу графита — к борнитриду, для которого, конечно, уже не нужно считаться с осцилляцией двух структур.

Частица воды является амфотерной. Согласно столь успешной теории Фаулера-Бернала каждая частица  $H_2O$  имеет два положительных „конца“ и два отрицательных, которые расположены по закону тетраэдра и между которыми все время происходят резонансные перескоки. Структура льда близка к алмазу в том отношении, что каждая частица  $H_2O$  имеет к. ч. 4 и может быть рассматриваема в последовательные моменты поочередно то как анион, то

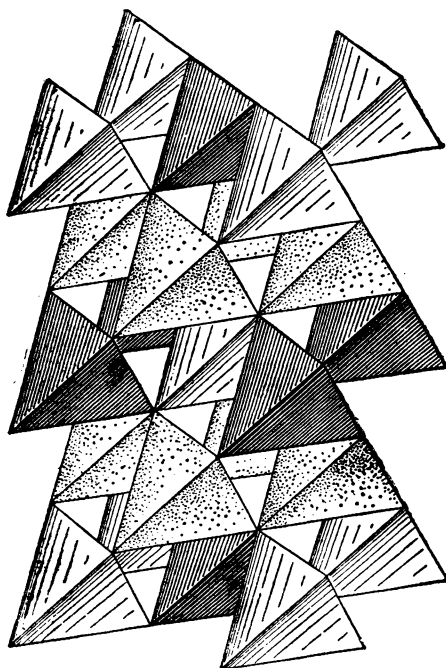
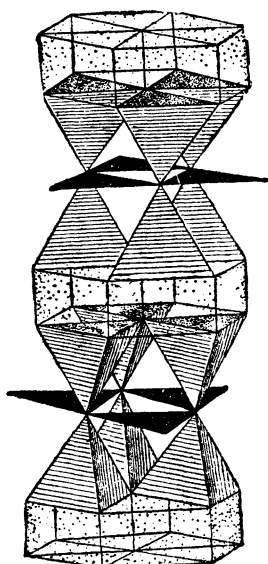
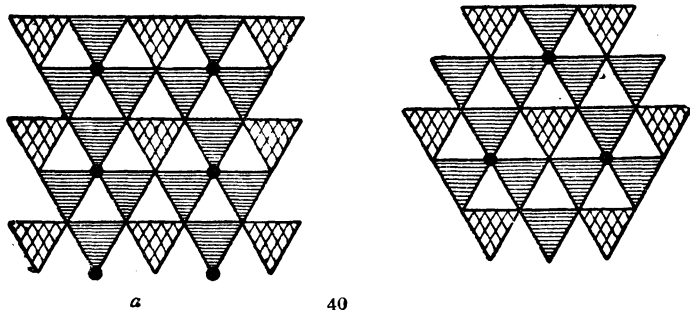


Рис. 39. Структура станнина  $Cu_3FeSnS_4$

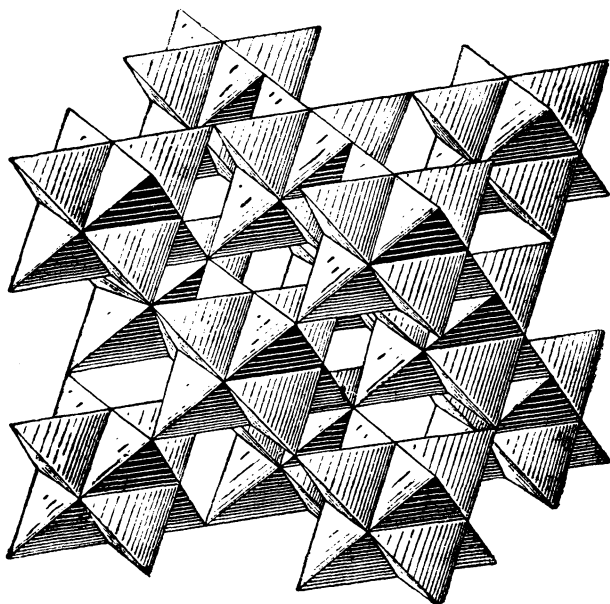


42

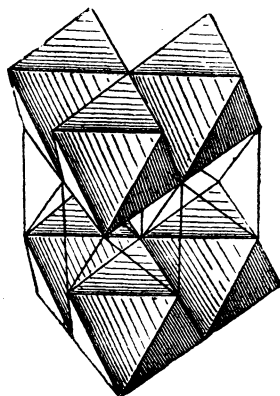
Рис. 40.

*a* — энргит  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_4$ ; *b* — германит  $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$

Рис. 42. Ковеллин  $\text{CuS}$



43



44

Рис. 43. Пентландит  $(Fe, Ni)S$

Рис. 44. Брусит  $Mg(OH)_2$  — пирохроит  $Mn(OH)_2$

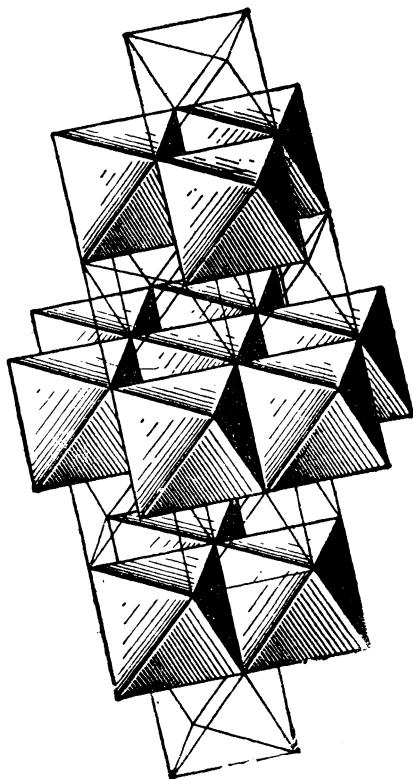


Рис. 45. Структура  $\text{CdCl}_2$

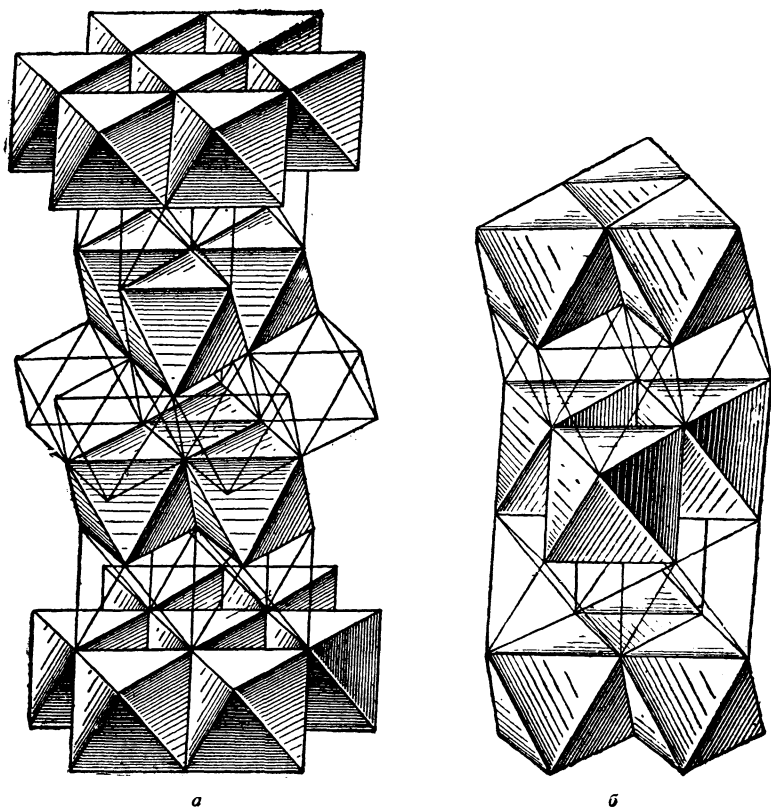
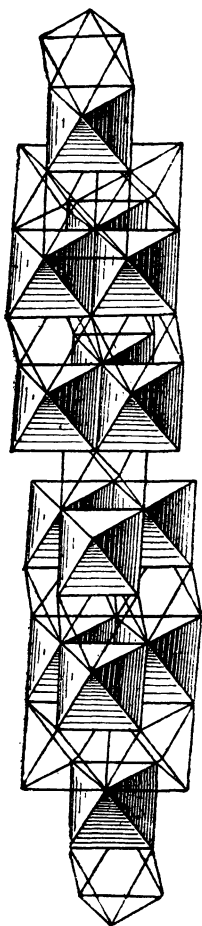


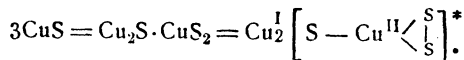
Рис. 46. Структуры двух модификаций слоистой  $CdJ_2$ :  
 а — с топазовой плотнейшей упаковкой ( $HgVl_2$ , а также  $Cd(OH)Cl$ );  
 б — с шестислойной (рамзантовой) плотнейшей упаковкой

Рис. 47. Структура  $\text{CaSi}_2$ 

как катион. Мотив построения снова тот же, что у  $\text{ZnS}$ , но соответствует не сфалериту (цинковой обманке), как в алмазе, а вюрциту (рис. 41), хотя замерзание при  $-8^\circ$  и ниже может дать и „алмазную модификацию“  $\text{H}_2\text{O}$ .

Замечательное соединение в одной структуре обоих мотивов алмаза и графита мы имеем в структуре синей медной руды, ковеллина  $\text{CuS}$ . Если формулу утрировать до  $\text{Cu}_3\text{S}_3$ , то два из атомов S оказываются связанными между собой в радикал  $\text{S}_2^{2-}$ , подобный тому, который мы имеем в пирите — марказите (и с тем же расстоянием  $\text{S} - \text{S} = 2.10 \text{ \AA}$ ), и лишь третий атом S является нормальным одиночным анионом  $\text{S}^{2-}$ .

Тем самым формулу ковеллина в развернутом виде следует писать:



Более крупные одновалентные  $Cu^{I+}$  размещаются в тетраэдрах, а мелкие двухвалентные  $Cu^{2+}$  в треугольниках; в плоскостях последних образуется графитовый мотив из ионов  $Cu^{2+}$  и  $S^{2-}$ . Каждый атом  $S^{2-}$  из этой гексагональной сетки является одновременно вершиной двух тетраэдров (вокруг  $Cu^{I+}$ ). Атомы S в основаниях тетраэдров связываются парами в радикалы  $S_2 = S - S$ , параллельные шестерной оси структуры. Таким образом, в паулинговских полиэдрах структура ковеллина изобразится двумя слоями тетраэдров, соединенных зеркальной плоскостью, проходящей через их вершины. Эта плоскость заполнена треугольниками  $S^I Cu^I$ . Своими основаниями тетраэдры образуют укороченные пустые треугольные призмы (рис. 42), ребра которых дают направления радикалов  $S - S$ .

Структура сфалерита хотя и принадлежит к кубической системе, но (как и вюрцита) полярна и потому гемиморфна (класс  $T_d$  гексатетраэдра). Оказывается, однако, возможным и такой метод отбора половины тетраэдров в плотнейшей кубической упаковке, при котором заселенная половина содержала бы одинаковые числа тетраэдров, „смотрящих“ в ту и в другую сторону вдоль каждой из тройных осей элементарного куба. Такова структура  $CoS$  [также пентландита  $(Ni, Fe)S$ ], показанная в паулинговских тетраэдрах на рис. 43 и, как видим, сохраняющая симметрию той же симморфной границирированной пространственной группы  $O_h^5$ , которой характеризуются такие высокосимметричные структуры, как  $NaCl - MgO - PbS$  и сама плотнейшая кубическая упаковка.

О других мотивах  $AX$ , отвечающих к. ч. 8, 7 и 5, а также к. ч. 4 и 6 в иных конфигурациях помимо тетраэдра и октаэдра, см. главу IV, стр. 160 и главу III, стр. 123.

### МОТИВЫ $AX_2$

Если катионами заселены только октаэдры, то соответствующие мотивы могут быть „вырезаны“ из любой упаковки различными способами, принципиально, бесконечно большим числом способов. Простейшие способы были приведены ранее. Это отбор половины всего числа октаэдров слоями с образованием пластинчатых структур. Таких слоистых структур  $AX_2$  известно весьма большое число с лежащей в основе их гексагональной плотнейшей упаковкой:  $Mg(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $SnS_2$ ,  $PtS_2$  и т. д. Обычно этот тип называют типом  $CdJ_2$ , но так как основная модификация  $CdJ_2$  впоследствии оказалась имеющей топазовую упаковку \*\*, то правильнее будет называть слоистые структуры  $AX_2$  с гексагональной плотнейшей упаковкой типом брусита-широхронита  $(Mg(OH)_2 - Mn(OH)_2)$  (рис. 44).

\* Ср. структуру (стр. 174)  $TiSe$ , где  $4 TiSe = Ti_2^I Se \cdot Ti_2^{III} Se_3$ .

\*\* Г. С. Жданов, А. Брегер и Л. Смирнова. Acta physicochimica USSR XV, 255 - 280, 1941.



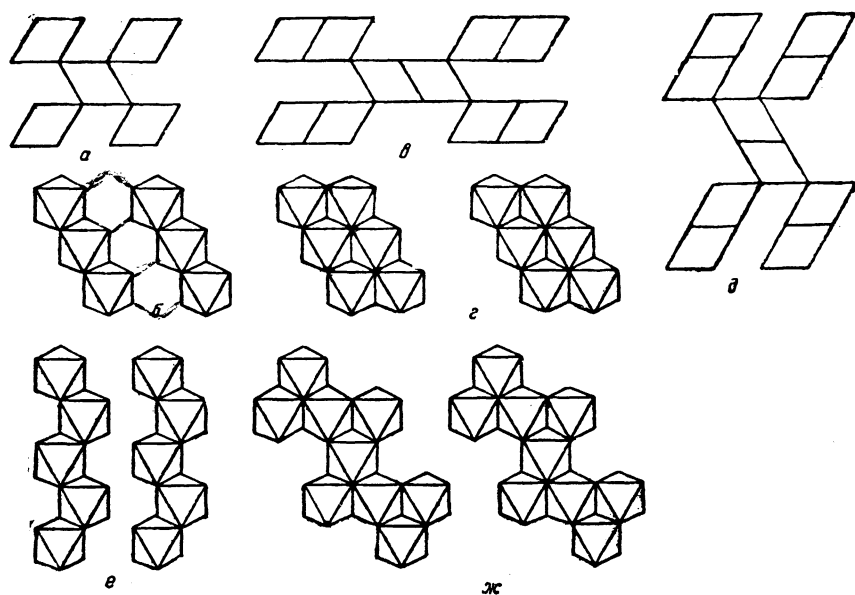


Рис. 48. Мотивы  $AX_2$  из октаэдров в установке с вертикальной тройной осью: *a, б* — рутил (вертикальный разрез и план); *в, г* — диаспор — гетит; *д* — сулема; *е* — колумбит — анатаз; *ж* — оливин

Кубическая плотнейшая упаковка лежит в основе слоистых структур типа  $CdCl_2$  (рис. 45). Сюда относятся также  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $MnCl_2$ . Топазовая упаковка — тип  $HgBr_2$  (рис. 46, *a*), также  $CdJ_2$  (основная модификация),  $Cd(OH)Cl$ . На рис. 46, *б* приведена слоистая структура  $AX_2$  с рамзаитовой (шестислойной) плотнейшей упаковкой, найденная З. Г. Пинскером у 3-й (очень редкой) модификации  $CdJ_2$ . Двенадцатислойная упаковка —  $CaSi_2$  (рис. 47).

Чередование заселенных слоев с незаселенными уничтожает все горизонтальные плоскости симметрии, и слоистые структуры типа  $Mg(OH)_2$ ,  $HgBr_2$  уже не голоэдричны, а характеризуются более низкой симметрией  $D_{3d}^3$ .

В ромбоэдрических структурах горизонтальных плоскостей симметрии нет, и в соответствующих слоистых структурах  $AX_2$  сохраняется пространственная группа  $D_{3d}^5$ .

Рисунки 44 и 45, относящиеся к типу  $AX_2$ , позволяют ожидать структурный тип  $ABX_2$  (формально попадающий в рубрику  $AX$ ), который геометрически аналогичен  $Mg(OH)_2$  —  $CdCl_2$ , но в котором чередуются вдоль тройной оси не заселенные слои с пустыми, а слои заселенных октаэдров одного сорта со слоями заселенных же октаэдров другого сорта. Такова структура, найденная Кетеларом в 1943 г. для  $NaCrS_2$ , типа  $CdCl_2$ , т. е. с лежащей

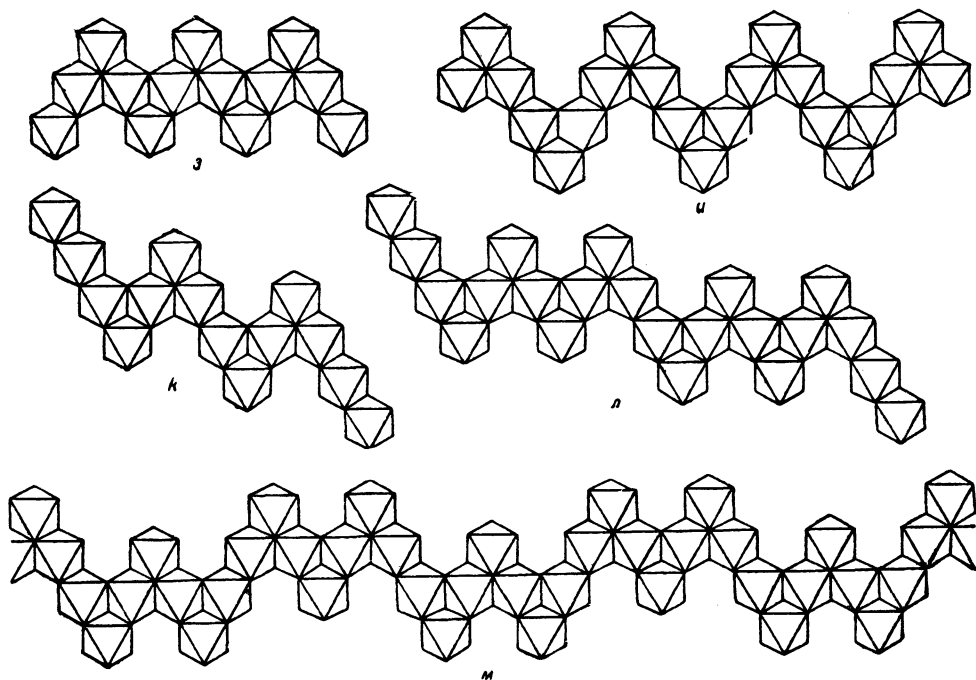


Рис. 48. Мотивы  $AX_2$  из октаэдров в установке с вертикальной тройной осью:  
 з — оливин; u — норбергит; к — хондрит; л — клиномит; м — юмит (гумит)

в основе кубической плотнейшей упаковки и с ромбоэдрической элементарной ячейкой.

Другой наиболее простой из мыслимых способов выделения половины октаэдров из всего числа их, составляющих плотнейшую упаковку, — это разбиение каждого плоского слоя октаэдров, перпендикулярного тройной оси упаковки, на полосы поочередно из заселенных и незаселенных октаэдров.

Сочленение подобным образом разбитых слоев в общую упаковку особенно просто осуществляется при гексагональной плотнейшей упаковке. Так как характерная черта последней — укладка октаэдров верхнего слоя на октаэдры же нижележащего, то наиболее простой метод сочленения слоев будет чередование и в вертикальном направлении полос из заселенных октаэдров с полосами из незаселенных. С таким способом выделения половины октаэдров именно в гексагональной плотнейшей упаковке мы встречаемся очень часто (рис. 48).

Если полосы заселенных, а следовательно, и незаселенных октаэдров прямолинейны и толщина каждой полосы — 1 октаэдр, мы имеем структурный тип рутила ( $TiO_2$ ) — касситерита ( $SnO_2$ ) — марказита ( $FeS_2$ ) (рис. 48, а, б, 49, а,

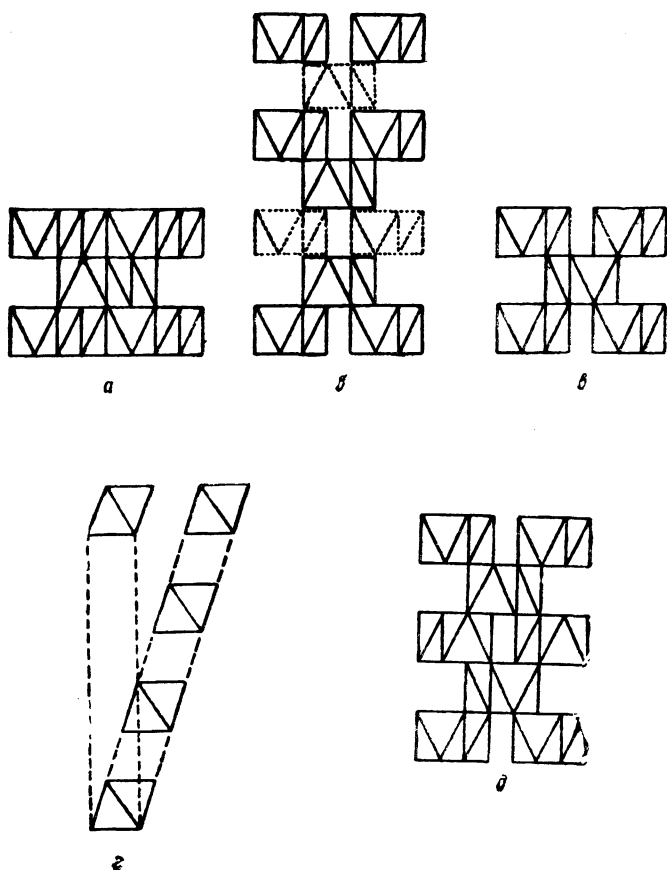
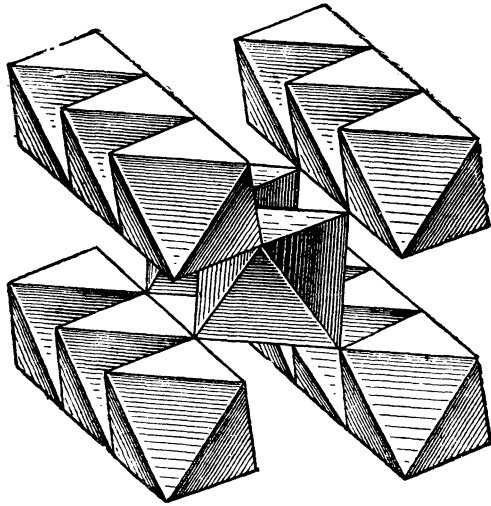


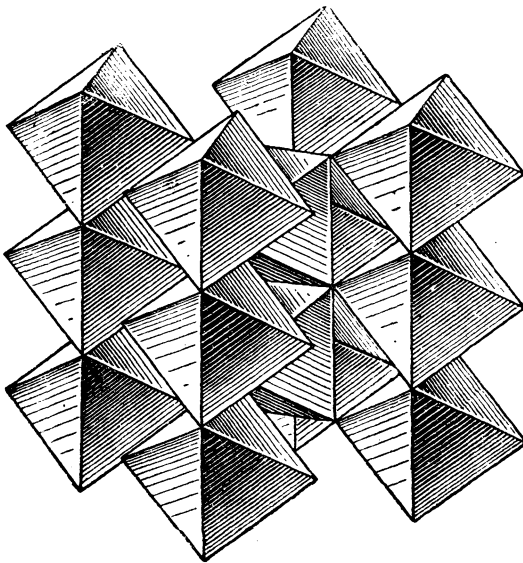
Рис. 49. Мотивы  $AX_2$  в проекции, параллельной двойной оси октаэдров:  
*a* — рутил; *б* — колумбит; *в, г* — анатаз; *д* — брукит

50, *a, б*). Если полосы при толщине их в 1 октаэдр зигзагообразны, мы приходим к структуре колумбита  $FeNb_2O_6$  (рис. 48, *e*, 49, *б*), оставляя в стороне особенности структуры, обусловленные химической формулой и сводящиеся к заселению вдоль тройной оси упаковки октаэдров целыми слоями в следующем порядке: 2 слоя октаэдров Nb, третий из октаэдров Fe.

В колумбитовом мотиве длина звена каждого зигзага — 2 октаэдра. В оливиновом мотиве звено каждого зигзага — 3 октаэдра (рис. 48, *ж, з*). Формула оливина  $Mg_2SiO_4$  и изображенный мотив соответственно отношению  $Mg:O = 1:2$  охватывают лишь октаэдры Mg. Тетраэдры Si располагаются полосками типа рис. 89 (мотив  $AX_4$  из тетраэдров), как раз размещающимися

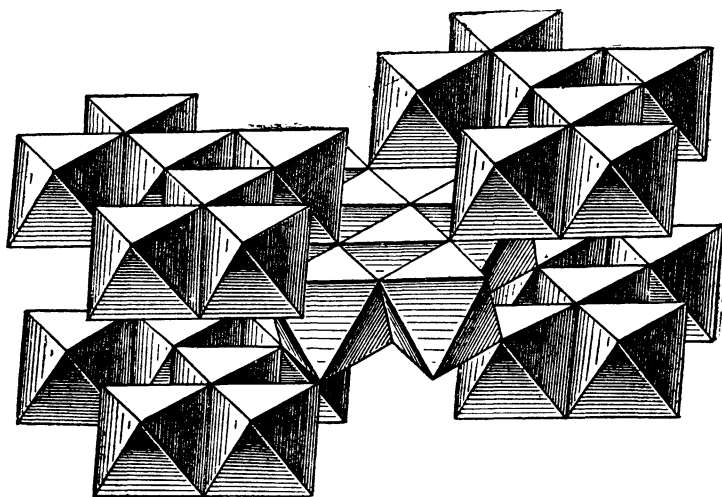


a

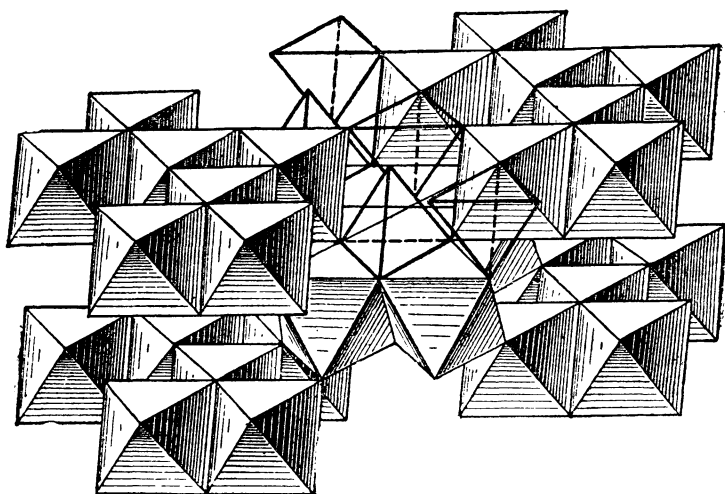


b

Рис. 50. Структура рутила — касситерита:  
а — в установке с вертикальной псевдогексагональной осью;  
б — в установке с вертикальной четверной осью

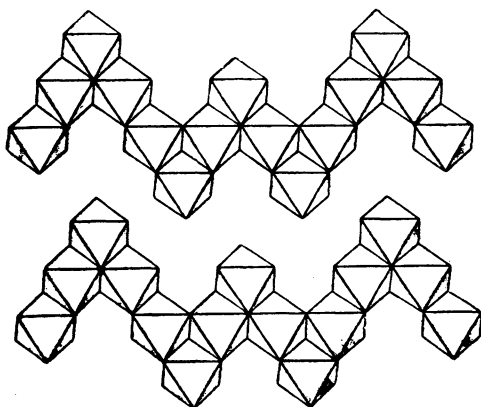


a

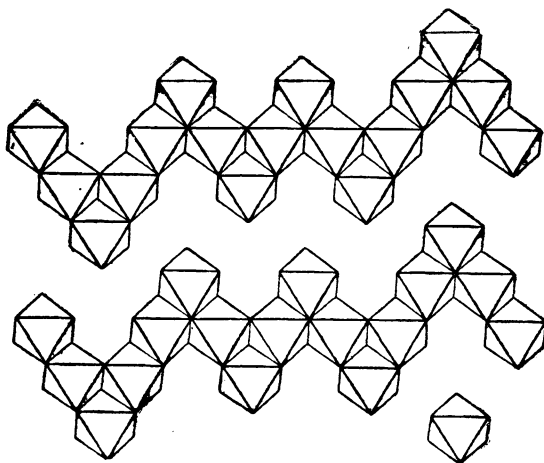


б

Рис. 51. Оливин  $Mg_2SiO_4$ :  
 а — мотив  $AX_6$  из октаэдров; б — взаимное сочетание октаэдров и тетраэдров



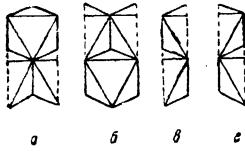
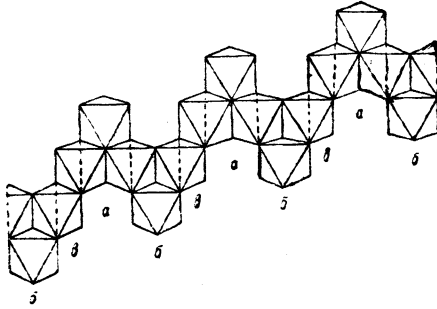
52



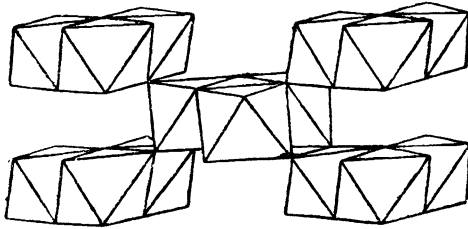
53

Рис. 52. Структура юмита (гуммита)  $Mg(OH)_2 \cdot 3Mg_2SiO_4$

Рис. 53. Клиноюмита  $Mg(OH)_2 \cdot 4Mg_2SiO_4$



54



55

Рис. 54. Структура хондродита  $Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4$ , выложенная из брэгговских блоков четырех сортов

Рис. 55. Структура диаспора  $AlO(OH)$  — гетита  $FeO(OH)$

в прямолинейных сплошь пустых полосках из октаэдров оливнивого мотива (рис. 51, а, б).

Так как Mg-октаэдры в структуре оливина по симметрии принадлежат к двум различным сортам, то они могут быть замещены различными сортами атомов; например, в монтичеллите мы имеем  $CaMgSiO_4$ . Иногда эти атомы могут быть разновалентными при одновременной замене в тетраэдрах Si на P. Такова структура трифиллина  $LiFePO_4$  и натриофиллита  $NaMnPO_4$ . Со структурой оливина  $Mg_2SiO_4$  тождественна также структура хризоберилла  $Al_2BeO_4$  (стр. 230).

Оливин  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  в минералогии является заключительным звеном длинного ряда основных силикатов с формулами  $Mg(OH)_2 \cdot nMg_2SiO_4$ . При  $n=1$  имеем норбергит  $Mg(OH)_2 \cdot Mg_2SiO_4$ ; при  $n=2$  — хондродит  $Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4$ ; при  $n=3$  — юмит (гумит)  $Mg(OH)_2 \cdot 3Mg_2SiO_4$ ; при  $n=4$  — клиноюмит  $Mg(OH)_2 \cdot 4Mg_2SiO_4$ ; при  $n=\infty$  — оливин  $Mg_2SiO_4$ .

Характерной особенностью для всего этого ряда силикатов является чередование ромбических членов ( $n$  равно нечетному числу — норбергит, юмит) с моноклинными членами ( $n$  равно четному числу — хондродит, клиноюмит). В структурах этому отвечает на основном фоне все той же плотнейшей гексагональной упаковки чередование зигзагообразных цепочек пустых и заселенных толщиной в 1 октаэдр со звеньями: у норбергита 4, 4 октаэдра (рис. 48, и); у хондродита 4, 3, 4 октаэдра (рис. 48, к, 54); у юмита 4, 3, 3, 4 октаэдра (рис. 48, л, 52); у клиноюмита 4, 3, 3, 3, 4 октаэдра (рис. 48, л, 53).

В предельном оливнивом мотиве длина каждого звена 3 октаэдра.

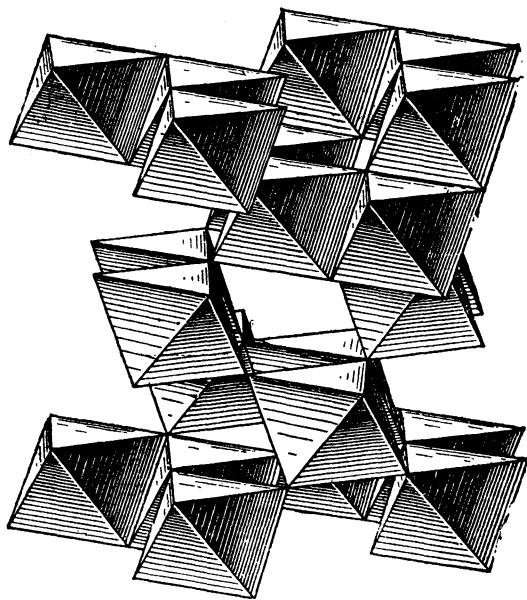
В. Л. Брэгг и Дж. Вест указали, что все мотивы ряда норбергит — хондродит — оливин удобно рассматривать как составленные из „блоков“ четырех сортов: двух оливнивых и двух с гидроксилами. Эти блоки изображены в брэгговской „Структуре силикатов“ (Основные идеи геохимии, т. III, стр. 55). В октаэдрах и тетраэдрах блоки чрезвычайно упрощаются и приводятся на рис. 54, где сверху из таких блоков собрана структура хондродита.

В структуре диаспора  $AlO(OH)$  — гётита  $FeO(OH)$  ширина каждой полоски из заселенных или незаселенных октаэдров — 2 октаэдра. Попрежнему в общей гексагональной плотнейшей упаковке вдоль тройной оси последней (сама структура ромбическая) эти двойные полосы по высоте чередуются в порядке: одна заселенная — одна незаселенная (рис. 48, в, г и 55). То общее, что содержится в мотивах рутила и гётита (рис. 48 а, б, в, г), делает понятным, что у гётита также удлиненный столбчатый габитус, но соответствующие иголки уплощены (игольчатая железная руда — Nadeleisenerz).

В других плотнейших упаковках мы встречаемся с мотивом  $AX_2$ , осуществляемым в зигзагах с толщиной в 1 октаэдр при длине звена в 2 октаэдра (колумбитового типа). Таков структурный мотив двух других модификаций  $TiO_2$  — анатаза и брукита.

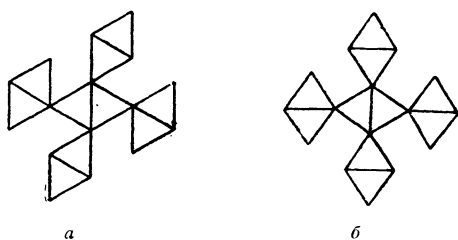
В анатазе зигзагообразные цепочки из заселенных октаэдров чередуются с такими же цепочками из незаселенных в каждом слое плотнейшей кубической упаковки (рис. 49, в, 2); в бруките чередование таких же цепочек происходит в каждом слое плотнейшей топазовой упаковки (рис. 49, д, 56).



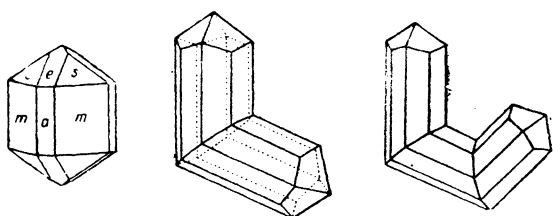
Рис. 56. Структура брукита  $\text{TiO}_2$ 

В структуре второй модификации  $\text{FeO}(\text{OH})$  — лепидокрокита — в каждом слое, как и в гетите, происходит чередование полос из заселенных октаэдров с полосами из незаселенных толщиной в 2 октаэдра на фоне общей упаковки (из ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $(\text{OH})^{1-}$ ) — кубической. Так как при этом полоса октаэдров верхнего слоя уже не может точно („дном“ на „крышку“) лечь на нижнюю полосу, то в результате лепидокрокит оказывается также слоистой структурой несколько отличного от вышеприведенных типа. Эта слоистость имеет место вдоль одной из двойных (диагональных) осей лежащей в основе кубической упаковки, как показывает рис. 26, *p*.

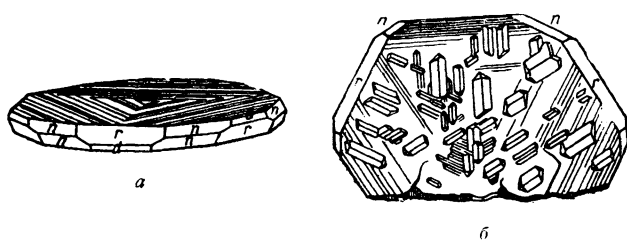
На структурах трех модификаций рутила  $\text{TiO}_2$  приходится остановиться особенно. Это очень яркий пример полиморфизма — триморфизма в минеральном царстве. Во всех почти руководствах с элементами кристаллохимии указывается, как структурно решается вопрос о порядке устойчивости трех модификаций. Этот порядок определяется числом общих геометрических элементов у каждого заселенного октаэдра с соседними заселенными. В данном случае общими элементами являются ребра. В структуре рутила, наиболее устойчивой из трех модификаций, каждый октаэдр имеет по два ребра, которые он разделяет с соседними. В следующей по устойчивости модификации — бруките — число разделяемых ребер три, и, наконец, в наименее устойчивом —



57



58



59

Рис. 57. Квадратизация плотнейшей (гексагональной) упаковки в структурах рутила и поллирутилов:  
*a* — исходный мотив; *b* — квадратизованный мотив

Рис. 58. Двойники и тройники рутила

Рис. 59. Срастания рутила с гематитом:  
*a* — сагенитовые треугольнички из иголочек  $TiO_2$  на базе  $Fe_2O_3$ ;  
*b* — тройко ориентированные кристаллы  $TiO_2$  на гематите — корунде

анатазе — число разделенных ребер четыре. Согласно 3-му и 4-му правилам Паулинга общие ребра у полиэдров укорачиваются по сравнению с неразделенными, что, конечно, приводит к некоторому искажению идеального плана структуры.

Более существенны другие особенности этих модификаций.

Лишь в марказите  $\text{FeS}_2$  сохраняется в достаточно чистом виде мотив рис. 48, *a*, отвечающий ромбической пространственной группе  $V_h^{12}$ . В структуре рутила  $\text{TiO}_2$  (касситерита  $\text{SnO}_2$ ) происходит характерное и важное изменение. Из рис. 57 видно, что если повернуть октаэдр относительно соседнего на небольшой угол в  $19^\circ 30'$  ( $90^\circ - 70^\circ 30'$ ), то мы от ромбического мотива рис. 57, *a* придем к тетрагональному мотиву рис. 57, *b* (с двухходовой винтовой осью 4-го порядка —  $4_2$ ). Этот небольшой поворот октаэдров и имеет место в  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , также  $\text{MgF}_2$  и др., в результате чего все эти структуры, имея в основе гексагональную плотнейшую упаковку, оказываются тетрагональными. Будучи составлены из отдельных колонок из октаэдров, они в габитусе своем отражают это обстоятельство — нормально мы имеем тонкие иголки рутила с хорошей спайностью параллельно четверной оси.

Гексагональная „внутренняя природа“ квадратных иголок рутила чрезвычайно резко выражается в двух его минералогических особенностях. Первой, замечательной и на первый взгляд неожиданной особенностью двойников рутила-касситерита является то, что двойниковая плоскость всегда расположена под углом к четверной оси кристалла (рис. 58). Парадокс становится естественным, когда мы обнаруживаем, что соответствующий угол всегда близок к  $60^\circ$ . Так как четверная ось рутила совпадает с одним из трех возможных направлений для полос из октаэдров в плоскости гексагональной упаковки, то при общей упаковке четверные оси двух индивидуумов могут совпасть с двумя различными направлениями. Это вызовет двойник, двойниковую плоскостью которого будет плоскость, проходящая через третье возможное направление для полос из октаэдров. Если и это третье направление будет использовано в качестве четверной оси третьим индивидуумом, то мы придем к тройникам, четверникам, пятерникам и даже шестерникам, замыкающимся в полный шестиугольник. За соответствующими иллюстрациями отсылаем к любому подробному курсу минералогии.

Другой замечательной особенностью рутила  $\text{TiO}_2$  является свойство его сростаться в боковом положении с гексагональными минералами по базису последних в трех различных направлениях со взаимными углами в  $120^\circ$ . Эти нарастания иголок рутила очень характерны на слюдах, но, в особенности, на гематите  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в котором слои плотнейшей гексагональной упаковки точно перпендикулярны тройной оси кристалла. Поскольку каждый слой октаэдров плотнейшей упаковки позволяет выделять полосы из октаэдров в трех направлениях под углом в  $120^\circ$ , то эти „сагенитовые“ шестиугольники на гематите и слюдах представляются совершенно естественными. Они всегда резко выделяются оптически, поскольку оптическая ось рутила, отвечающая четверной оси, т. е. параллельная плоскому слою октаэдров, оказывается пер-

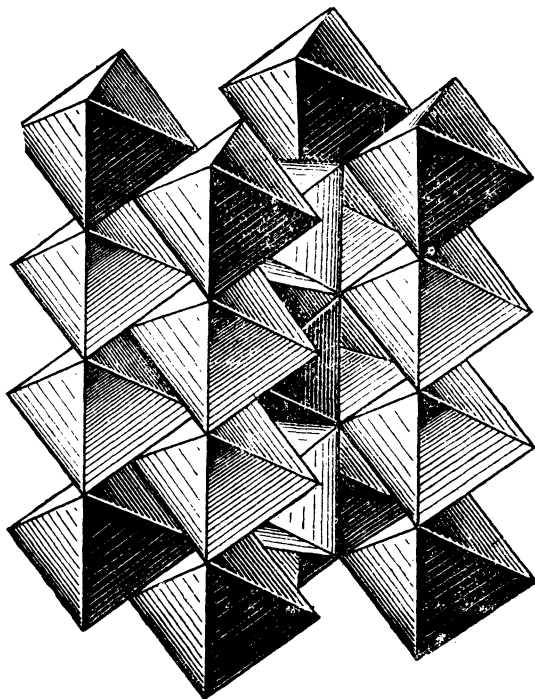


Рис. 60. Структура квадратной модификации колумбита  
 $FeNb_2O_6$

пендикулярной оптической (гексагональной или тригональной) оси кристалла „хозяина“: гематита или слюды (рис. 59). Поразительно, что столь характерные особенности структурного мотива рутила не были замечены таким острым структурщиком, как Паулинг. Более того, в своем классическом изложении пяти правил для ионных кристаллов он приводит рутил как пример структуры, не сводящейся к плотнейшей упаковке анионов. Быть может, это утверждение явилось результатом полемического угара в дискуссионных выпадах против В. Л. Брэгга.

Сагенитовые кольца из иголок рутила наблюдались также на кристаллах анатаза на довольно редко встречающейся грани (112). Двойка в символе этой грани плотнейшей упаковки, очевидно, связана с тем, что в элементарной ячейке анатаза — квадратной призме — высота вдвое больше ребра элементарного куба соответствующего кубического соединения (периклаз  $MgO$ ).

На ромбическом бруките сагенитовые шестиугольники встречаются на переднем пинакоиде (100), поскольку соответствующая грань является плоскостью

плотнейшей упаковки. Зачаточные сагенитовые фигуры обуславливают обычную штриховатость этой грани в бруките.

Построенный на основе топазовой (четырёхслойной) плотнейшей упаковки брукит не может иметь коленчатых двойников. О колумбите же выше было сказано, что при одинаковости его цепочек с брукитовыми он тем не менее построен на основе гексагональной (двуслойной) упаковки и потому даёт характерные для колумбита сердцевидные двойники, представляющие лишь разновидность обычных коленчатых двойников.

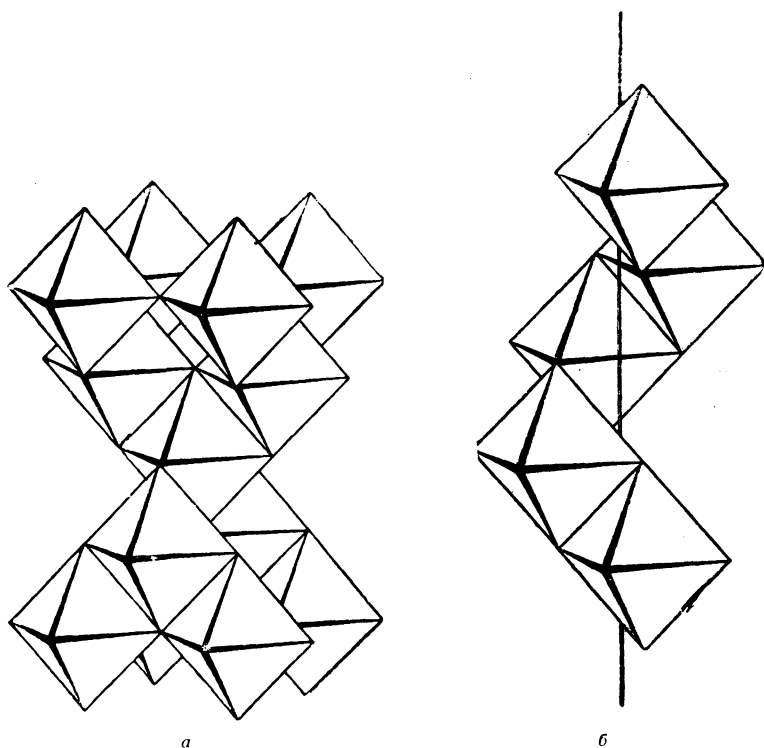
Для колумбита  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  и изоморфного с ним танталита  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  характерны тетрагональные полиморфные модификации, „полирутил“ — Nb-моссит и Ta-тапиолит. В обеих структурах одиночные полоски структуры рутила составлены таким образом, что чередуются два октаэдра Nb или Ta с одним октаэдром Fe. Как видно из рис. 60, такая подстановка не изменяет симметрии рутила  $D_{4h}^{14} = P \frac{4}{m}$ .

„Квадратизация“, взаимный поворот октаэдров в структуре рутила, несколько нарушает строгую закономерность лежащей в основе гексагональной плотнейшей упаковки. Из 12 шаров, окружающих каждый шар плотнейшей упаковки, в структуре рутила остаются на почти одинаковых расстояниях лишь 11; 12-й шар несколько отходит, но зато на такое же расстояние подходит к центральному (а за таковой может быть принят любой анион в структуре рутила) еще один, 13-й, шар.

Почему этой квадратизации не происходит в марказите  $\text{FeS}_2$ ? За счет необходимости образования более тесно связанных между собой анионных радикалов — группы S—S, характерных для обеих модификаций  $\text{FeS}_2$  — пирита и марказита. Это взаимное стягивание пар атомов удаляет лежащую в основе структуры плотнейшую гексагональную упаковку как раз в направлении, противоположном тому, которое отвечает квадратизации мотива, а именно еще более укорачивает короткую диагональ тех ромбов рис. 57, а, которые становятся квадратами в структурах  $\text{TiO}_2$  —  $\text{SnO}_2$ . Ср. аналогичный эффект образования радикала  $[\text{HF}_2]^{1-}$  в плоском мотиве  $\text{KHF}_2$  (стр. 178).

Обе особенности рутила (касситерита), основывающиеся на линейчатом мотиве, вырезанном из плотнейшей гексагональной упаковки, соответственно повторяются в ромбическом аналоге (структурном) рутила — марказите и в „сдвоенном рутиле“, диаспоре — гетите (иглочатая железная руда). Для всех трех минералов характерны коленчатые двойники с углом около  $58^\circ$ , т. е. с тем самым углом, которым характеризуются двойники рутила — касситерита (и циркона, ср. стр. 118).

Подобно тому как сагенитовые треугольники на гематите (сланце) обусловлены иголочками рутила, такие же треугольники могут образовываться на гематите и из иголок гетита, а на корунде из иголочек диаспора. Из-за крайне близкого химического состава мы не сможем расчленивать эти иголочки от минерала-хозяина, но будем наблюдать характерную штриховатость по базису на обонх минералах-хозяевах, т. е. на гематите и на корунде.

Рис. 61. Структура анатаза (октаэдрита)  $TiO_2$ :

*a* — общий вид структуры из октаэдров; *b* — одноходовая четверная ( $4_1$ ) винтовая ось из октаэдров в структурах анатаза — шпинели

По тому же закону построены и двойники оливина. Если, однако, у рутила — марказита соответствующие грани хорошо видны и на одиночных кристаллах, то у оливина двойниковой плоскостью является грань  $h$ , очень мало развитая, но зато характеризующаяся нужным наклоном в  $60^\circ$  к оси.

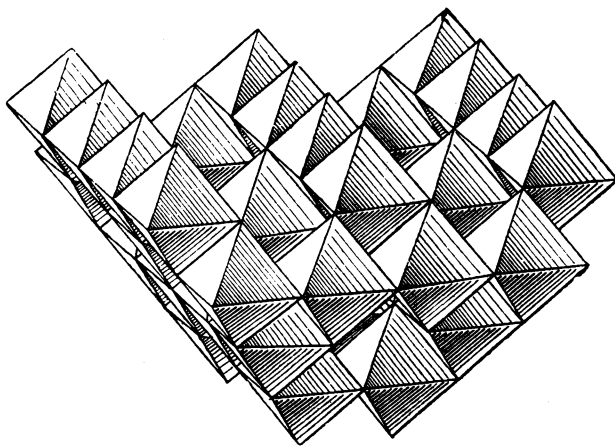
Очень любопытны морфологические и оптические особенности брукита в связи с его цепочками и лежащей в основе структуры плотнейшей топазовой упаковкой. Цепочки определяют вытянутость кристалла вдоль соответствующей оси  $c$ . Параллельно плоскостям плотнейшей упаковки брукит характеризуется уплощенностью, а шесть граней, параллельных оси плотнейшей упаковки  $a$  (4 грани призмы + пинакоид  $c$ ), образуют почти правильный шестиугольник. Оптические особенности брукита определяются, главным образом, катионами  $Ti$  и сводятся к очень большой дисперсии, но плоскость

оптических осей для красных лучей оказывается строго перпендикулярной той же плоскости для фиолетовых лучей. В желто-зеленом участке спектра брукиит оптически одноосен, и ось соответствующего эллипсоида вращения почти в точности совпадает с осью  $a$  плотнейшей топазовой упаковки.

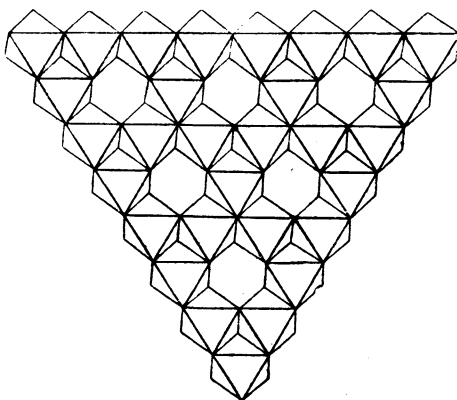
Для структур рутила, диаспора, оливина и его ряда характерны мотивы, отвечающие по высоте двум слоям гексагональной упаковки, причем в каждом слое выделяется половина заселенных октаэдров и совершенно ей аналогичная половина незаселенных. Соответственные полосы одного слоя сдвинуты одна относительно другой на полпериода. В выше- и нижележащем слое через прежнюю зеркальную плоскость гексагональной плотнейшей упаковки заселенные октаэдры отражаются в пустых, и наоборот.

В структуре сулемы  $HgCl_2$  имеет место топазовая упаковка, и в бывших зеркальных плоскостях упаковки (буквы  $z$  в формуле  $\dots |zgzk| \dots$ ) взаимно отражаются заселенные и пустые октаэдры из полос высотой не в один, но в два слоя, как показывает рис. 48,  $d$ . Между собой октаэдры в двойных полосах соединены по кубическому закону (буквы  $k$  в формуле упаковки).

Если в структуре рутила окончательная квадратизация мотива достигается за счет некоторого исправления исходного гексагонального и опустившегося было до ромбического мотива, то квадратный мотив анатаза является тем, что осталось от исходной кубической упаковки. Поэтому структуру анатаза удобнее трактовать в установке с вертикальными четверными осями исходной кубической упаковки. Тогда (рис. 61,  $a$ ) структура представится четырьмя слоями плотнейшей кубической упаковки, причем выделение половины октаэдров в каждом слое происходит по самому простому мотиву рис. 26,  $n$ . 1-й и 3-й слои октаэдров, которые в исходной кубической упаковке уже тождественны, здесь различны, а именно: при общем тождественном мотиве рис. 26,  $n$  под каждым заселенным октаэдром 1-го слоя находится пустой октаэдр в 3-м слое, и наоборот. 2-й и 4-й слои связаны между собой таким же образом. 4 октаэдра из четырех последовательных слоев образуют винтовую ось 4-го порядка  $4_1$  (рис. 61,  $b$ ), одноходовую (пространственная группа  $D_{4h}^{19}$ ) в отличие от двухходовых осей  $4_2$ , характеризующих структуру рутила (пространственная группа  $D_{4h}^{14}$ ). Эти одноходовые четверные винтовые оси позволяют говорить о структуре анатаза как алмазоподобной, причем для этого сравнения нужно брать структуру не в объемноцентрированном аспекте  $D_{4h}^{19} = I \frac{4}{a} ma$ , а в гранецентрированном  $D_{4h}^{19} = F \frac{4}{d} dm$ . По алмазному закону располагаются, конечно, лишь одни атомы  $Ti$ , но не окружающие их  $O^{2-}$ . Эти винтовые цепочки в сравнении со сплошными колонками из октаэдров у рутила вдоль четверной оси хорошо объясняют оптическую противоположность двух модификаций: рутил положителен, анатаз отрицателен. Анатаз обладает двумя совершенными спайностями, каждая отвечает разбивке кристалла на слои лежащей в основе упаковки:  $\{001\}$  — слоям вдоль четверной оси и  $\{111\}$  — слоям вдоль („бывшей“) тройной оси.



62



63

Рис. 62. Основной мотив структуры шпинели — атакамита из октаэдров в установке с вертикальной четверной осью

Рис. 63. Шпинелевый мотив  $A_3X_4$  из октаэдров в установке с вертикальной тройной осью



Структурный мотив  $AX_2$  в шпинели  $MgAl_2O_4$ , составленный октаэдрами Al, должен быть поставлен рядом с анатазовым мотивом, поскольку, во-первых, он лучше всего описывается для плотнейшей кубической упаковки с вертикальной четверной осью и, во-вторых, поскольку и для него характерны взаимоотношения, с одной стороны, 1, 3 и всех нечетных слоев и, с другой, 2, 4 и всех четных слоев. Как и в анатазе, над заселенными октаэдрами 1-го слоя расположены пустые октаэдры 3-го, и наоборот, и точно так же над заселенными октаэдрами 2-го слоя лежат пустые октаэдры 4-го, и наоборот. Способ выделения половины октаэдров в каждом слое — полосы сплошных заселенных и полосы сплошь пустых. Полосы четных слоев тянутся в направлении, перпендикулярном полосам нечетных слоев (рис. 26, *п* и 62). Вдоль каждой четверной оси упаковки 4 октаэдра из четырех последовательных слоев создают одноходовые винтовые оси  $4_1$ , характерные (рис. 61, *б*) для алмазной пространственной группы  $O_h^7$ . Пустые полосы октаэдров заняты в шпинели характерными полосами из тетраэдров Mg, о чем еще раз см. стр. 113.\*

На рис. 63 дан „шпинелевый“ мотив из октаэдров в слоях, перпендикулярных к любой из четырех тройных осей кубической упаковки. В четных слоях по этому мотиву выделяются заселенные октаэдры, в нечетных — пустые. Если для четных слоев мотивом является  $A_3X_4$ , то в нечетных имеем  $AX_4$ , и лишь в среднем приходим к  $A_4X_8 = AX_2$ , ср. далее (стр. 97)  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ; но так как в шпинели упаковка кубическая, то повторение слоев достигается не на 3-м слое, как в  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ , но лишь на 7-м (аналогично  $CdCl_2$ , анатазу и др.).

### МОТИВЫ $AX_2$ ИЗ ТЕТРАЭДРОВ

Уже  $AX$ -мотивы из тетраэдров ( $ZnS$ ,  $SiC$ ) поражают своей ажурностью, а структура  $LiOH$ , как мы видели, была слоистой: отдельные слои плотнейшей упаковки не имели между собой связывающей их прокладки из катионов. Соответственно этому мотивы  $AX_2$  из тетраэдров либо, образуя непрерывную „вязь“ — каркас из тетраэдров, захватывают в себя не все положения плотнейшей упаковки, либо, хотя и образуют плотнейшую упаковку, но зато распадаются на не связанные друг с другом отдельные группы тетраэдров в виде цепочек или слоев, которыми, в свою очередь, обуславливается игольчатость или слоистость соответствующих соединений.

Такова структура  $SiS_2$ . Мотив  $AX_2$  дается цепочками тетраэдров, тянущихся параллельно четверной оси упаковки, как показано на рис. 64. Выделена половина тетраэдров в каждом слое полосами с параллельными ребрами; из такой половины взята снова половина, причем из двух соседних цепочек эти вторые половины отбираются в шахматном порядке. Ярко выраженная игольчатость структуры.

\* Чисто шпинелевым мотивом с Si-октаэдрами без тетраэдров характеризуется расшифрованная в 1942 г. структура атакамита  $3CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2$ , если в ней объединить в общую упаковку оба сорта анионов ( $A_4X_8 = 4AX_2$ ). Различие между Cl и OH снижает симметрию этого (псевдокубического по Федорову) минерала до ромбической.

В структуре  $HgJ_2$  вдоль четверной оси кубической упаковки чередуются (как в  $LiOH$ ) слои заселенных тетраэдров и слои из сплошь пустых. В заселенных слоях половина тетраэдров выделена по типу цинковой обманки, но ориентация тетраэдров в 1-м, 5-м, 7-м и т. д. слоях противоположна ориентации в 3-м, 7-м, 11-м и т. д. слоях (четные слои все пустые). Получаем характерный слоистый, квазицентрированный квадратный мотив.

О структурах  $AX_2$  из тетраэдров, образующих непрерывную вязь, но не охватывающих все положения плотнейшей упаковки (это главным образом модификации  $SiO_2$ ), см. стр. 144, 159 и 187.

### МОТИВЫ $AX_3$ и $A_2X_3$

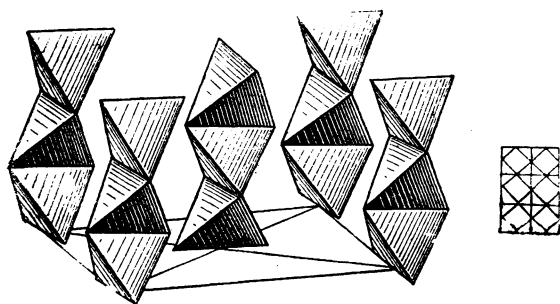
Мотивы  $AX_3$  и  $A_2X_3$  из октаэдров, очевидно, тесно связаны друг с другом, поскольку, если заполненные октаэдры дают мотив  $AX_3$ , то незаселенные октаэдры той же упаковки дают мотив  $A_2X_3$ , и наоборот. Наиболее просто мотив  $A_2X_3$  осуществится, если в сплошной упаковке мы будем поочередно оставлять два слоя октаэдров заселенными, а третий делать пустым. Такова (рис. 65) структура  $La_2O_3$ , где это выделение двух третей октаэдров происходит из сплошной кубической упаковки. Само собой разумеется, что основным свойством и этой структуры будет совершенная спайность по перпендикулярному к оси 3-го порядка базису.

То же относится к структуре тетрадимита  $Bi_2Te_3S$  (рис. 66), в которой по тому же способу выделены октаэдры из более сложной „тетрадимитовой“ девятислойной ромбоэдрической упаковки. Из двух сортов анионов, составляющих эту упаковку, анионы  $Te$  располагаются в двух наружных слоях „пакета“, анионы  $S$  составляют промежуточный слой шаров (между двумя слоями заселенных октаэдров).

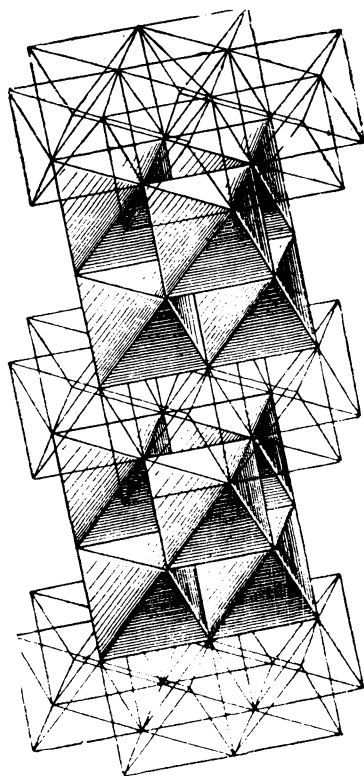
Следует заметить, что как раз для этого первого случая упаковок типа  $A_2X_3$  незаселенные октаэдры не дают мотива  $AX_3$ , так как они не захватывают собой слоя шаров упаковки, расположенных между обоими заселенными слоями октаэдров.

Основным мотивом для структур  $A_2X_3 - AX_3$  по наибольшему числу представителей является корундовый, который и приводится на рис. 67. Если заселены октаэдры, составляющие шестичленные кольца, то это будет собственно корундовый мотив  $A_2X_3$ , характерный для самого корунда  $Al_2O_3$  (также гематита  $Fe_2O_3$ ). Если, наоборот, заселены только что бывшие пустыми центральные октаэдры внутри теперь пустых шестиугольников, то перед нами карбонатный мотив  $AX_3$ , характерный для двух модификаций  $CaCO_3$  (рис. 68).

В корунде  $Al_2O_3$  в общей гексагональной плотнейшей упаковке каждый слой построен по корундовому мотиву, но наложены эти слои один на другой таким образом, что в возникающих колонках из октаэдров в каждой также чередуются 2 заселенных октаэдра с одним незаселенным, как это показано на рис. 69, а, дающем элементарный ромбоэдр  $Al_2O_3$  из октаэдров „в разобранном виде“. Пары заселенных октаэдров создают винтовые тройные

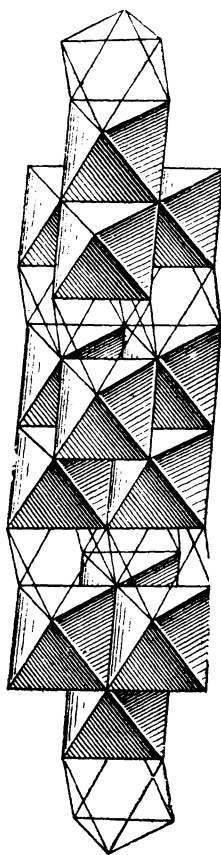


64



65

Рис. 64. Структура  $\text{SiS}_2$ Рис. 65. Структура  $\text{La}_2\text{O}_3$

Рис. 66. Тетрадимит  $Bi_2(S,Te)_2$ 

оси, характеризующие корундовый мотив вдоль вертикальной оси структуры (рис. 69, б).

В структуре ильменита  $FeTiO_3$  заселенные шестиугольники из октаэдров разбиваются каждый на пару треугольников: один с катионами Fe, другой с Ti (рис. 70). В вертикальных колонках октаэдров Fe, Ti и пустой чередуются. Так как период: два заселенных и один пустой составляют по высоте 3 октаэдра, а период самой гексагональной упаковки — 2 октаэдра, то высота ячейки у корунда-ильменита  $2 \times 3 = 6$  октаэдров (рис. 69 и 71).

В структуре  $LiJO_3$  каждый слой составлен из октаэдров  $Li^{1+}$  и  $J^{5+}$  по корундово-ильмениговому мотиву, но по высоте ячейки Li-октаэдров тянутся

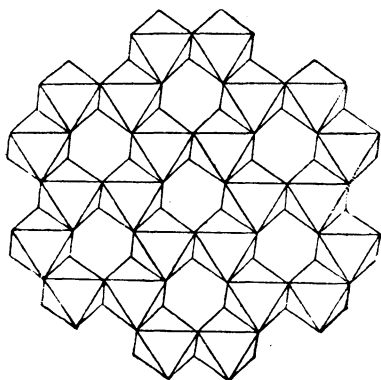


Рис. 67. Корундовый мотив из октаэдров

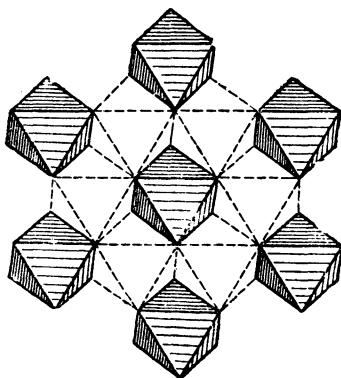


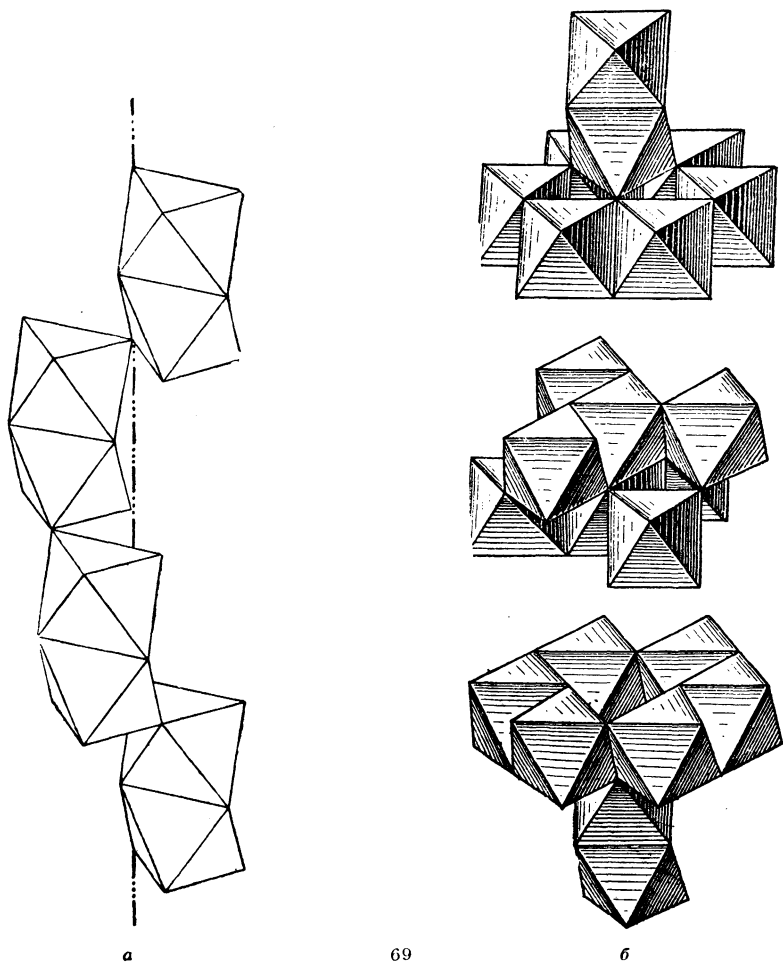
Рис. 68. Карбонатный ( $\text{CaCO}_3$ ) мотив из октаэдров

сплошной колонкой, тогда как в двух других колонках элементарной ячейки J-октаэдров чередуются с пустыми через один, и таким образом эта структура по высоте имеет период лишь в 2 октаэдра (рис. 71, з).

В структуре пироксена мотив  $A_2X_3$  осуществляется на основе все того же корундового мотива таким образом: каждое шестичленное кольцо разбивается на две половины — одна заселенная и другая пустая, но зато заселены все ранее пустовавшие положения карбонатного мотива. Мы приходим (рис. 71, к) к колумбитовому мотиву, но в нем заселенные октаэдры раздвинуты не одним, а двумя пустыми зигзагами, и кроме того, „переложены“ отдельными октаэдрами второго компонента. В диопсиде  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  зигзаги образуются Mg-октаэдрами, одиночные — Ca-октаэдрами.

Таков же мотив двух слоев из каждых трех в структуре рамзита  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ . Здесь зигзаги образованы Ti-октаэдрами (аналогично Ti-зигзагам в анатазе-бруките), одиночные — Na-октаэдрами.

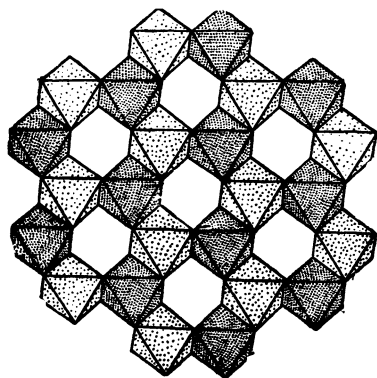
Структуры двух модификаций  $\text{CaCO}_3$  — кальцита и арагонита (со структурой кальцита тождественна структура Na-селитры  $\text{NaNO}_3$ , со структурой арагонита — K-селитры  $\text{KNO}_3$ ) с карбонатным мотивом в каждом отдельном слое, обе основаны на гексагональной плотнейшей упаковке, но в трех колонках, составляющих элементарную призму, у кальцита в каждой колонке чередуются две пустых и один заселенный октаэдр (т. е. также антикорундовый мотив, и в тройной винтовой оси из октаэдров, о которой мы говорили выше, сейчас парами идут пустые октаэдры), тогда как в арагоните одна колонка октаэдров остается сплошь пустой, а в двух других заселенные ок-



а

69

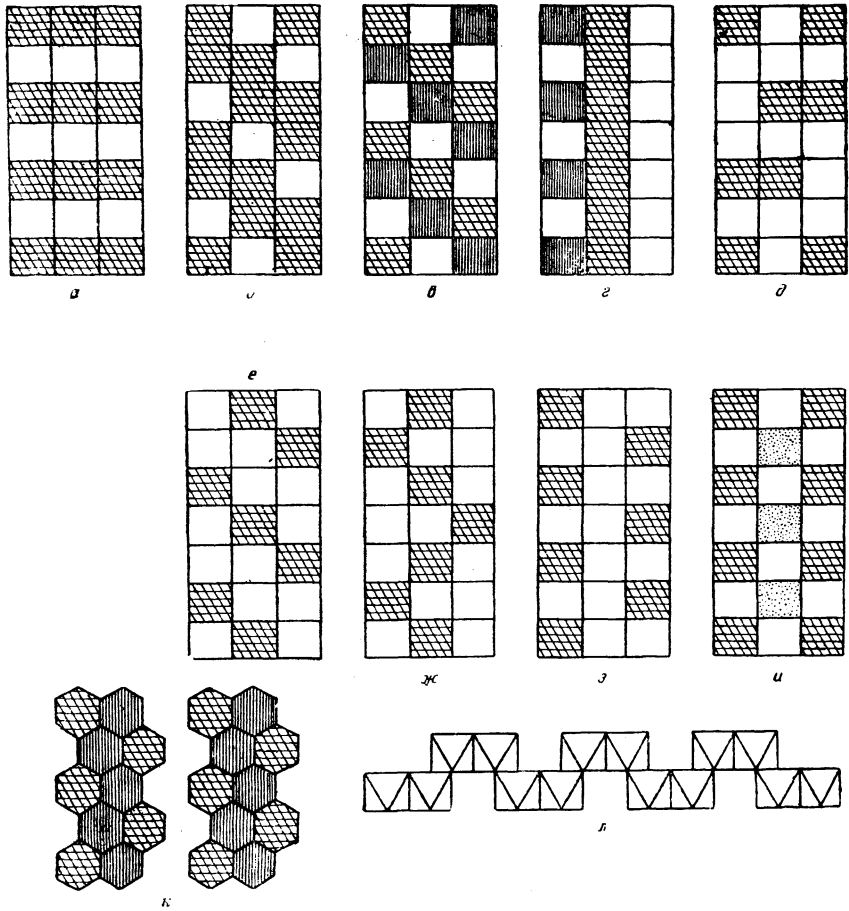
б



70

Рис. 69. Структура корунда  $Al_2O_3$  — гематита  $Fe_2O_3$ :  
 а — тройная винтовая ось (левая) из спаренных октаэдров; б — элементарный ромбоэдр из октаэдров

Рис. 70. Ильменитовый мотив

Рис. 71. Мотивы  $A_2X_3$  и  $AX_3$ :

*a* —  $Mg(OH)_2$ ; *б* — корунд  $Al_2O_3$ ; *в* — ильменит  $FeTiO_3$ ; *г* —  $LiJO_3$ ; *д* —  $VIJ_3$ ; *е* — кальцит;  
*ж* —  $NaSb(OH)_2F_4$ ; *з* — арагонит; *и* —  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ; *к* — пироксен; *л* — топаз

таэдры чередуются с пустыми через один (анти- $\text{LiJO}_3$ -структура). В обеих структурах в общей горизонтальной грани каждой пары пустующих октаэдров располагается треугольник  $\text{CO}_3$ . Хотя обе структуры имеют в основе плотнейшую гексагональную упаковку, все же можно сказать, что заселенные октаэдры в вертикальных колонках структуры кальцита расположены по кубическому закону, тогда как в арагоните они выделены по гексагональному закону (рис. 71, *e* и *з*, 72, *a* и *б*).

Весьма любопытно поэтому, что в опубликованной в 1939 г. структуре  $\text{NaSb}(\text{OH})_2\text{F}_4$  того же типа  $AX_3$  мы имеем в основе также гексагональную плотнейшую упаковку с карбонатным мотивом в каждом слое, но с чередованием заселенных октаэдров в вертикальных колонках по третьему — топазовому — закону, а именно в одной из трех колонок чередуется 1 заселенный октаэдр с 1 пустым, тогда как в обеих других колонках элементарной призмы чередование происходит по закону: 1 заселенный, 3 незаселенных

(рис. 71, *ж*). Легко видеть, что  $\frac{1}{2} + 2 \times \frac{1}{4} = 1$  (общий вид, рис. 72, *в*).

Малый радиус катиона  $\text{C}^{4+}$  помещает его в треугольник из атомов O. И в кальците, и в арагоните такие треугольники, симметрично расположенные относительно остальной структуры, разыскиваются сразу. В первом это будут общие базисные грани каждой пары пустых октаэдров, разделяющих заселенные октаэдры вертикально колонки (рис. 73, *a*). В арагоните эти треугольники разделяют октаэдры вертикальных колонок из сплошь пустых октаэдров (рис. 73, *б*). Нетрудно видеть, что в структурном типе  $\text{NaSb}(\text{OH})_2\text{F}_4$  таких симметричных положений между двумя пустыми октаэдрами нет, поскольку пустые колонки здесь составлены либо одним, либо тремя октаэдрами.

Арагонит (а также  $\text{KNO}_3$ ) несколько отступает от идеального плана. Его симметрия не гексагональная, а всего лишь ромбическая (не  $D_6^6$ , как у  $\text{LiJO}_3$ , а  $V_h^{16}$ ). Искажение обусловлено крупными размерами K по сравнению с Na и в искаженной структуре  $\text{K}(\text{Ca})$  создают себе к. ч. 9, о чем подробнее на стр. 153.

Если в одной и той же структуре иметь поочередно во всех четных слоях мотив  $A_2X_3$ , а в нечетных  $AX_3$ , то в среднем формула структуры будет  $AX_2$ , отвечающая половине заселенных октаэдров. Это мы имеем в целом ряде солей типа  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Плотнейшую гексагональную упаковку здесь составляют частицы воды, и в октаэдрах этой упаковки находятся в четных слоях катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , а в нечетных (благодаря амфотерному характеру частиц  $\text{H}_2\text{O}$ , столь ярко выраженному в теории Бернала-Фаулера, стр. 66) анионы  $\text{Cl}^{1-}$ . Согласно формуле гидрата первые располагаются по карбонатному мотиву и вторые по корундовому (рис. 74).

От каждого из многочисленных слоистых типов  $AX_2$  с катионами в октаэдрах (стр. 73) можно произвести соответствующий также слоистый мотив  $AX_3$ , если заселенный слой октаэдров делать не сплошным, а корундового типа.



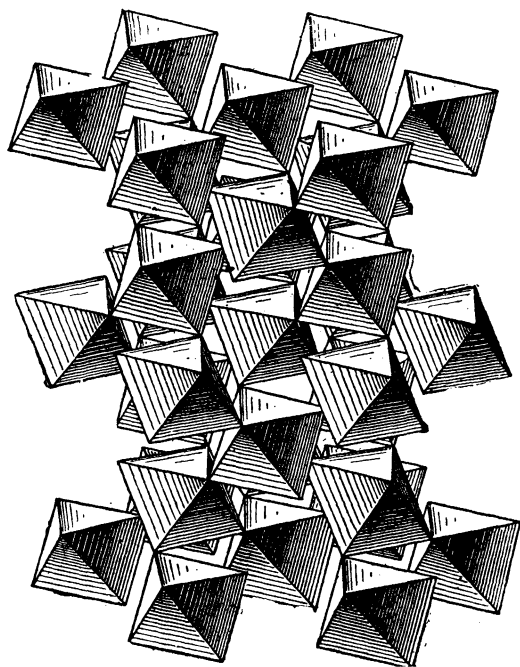
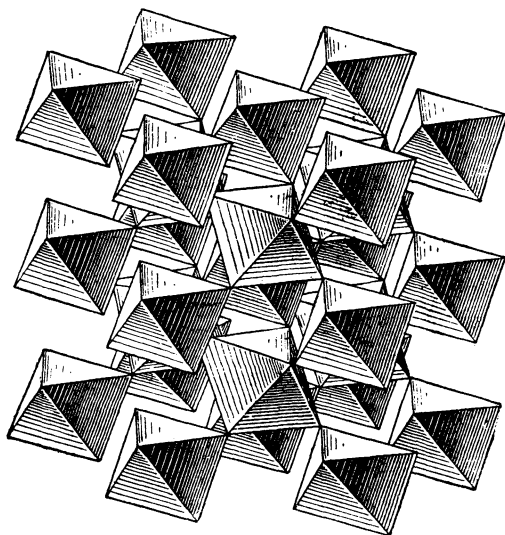
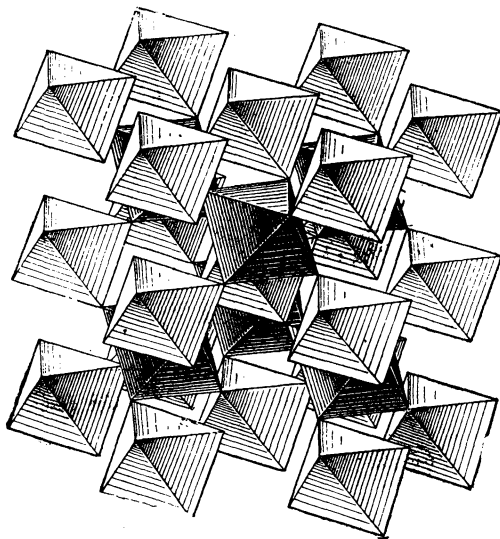
*a*

Рис. 72. Три способа сочетания плоских карбонатных мотивов из октаэдров в общую гексагональную упаковку:

*a* — структура кальцита;



а



б

Рис. 72. Три способа сочетания плоских карбонатных мотивов из октаэдров в общую гексагональную упаковку:

а — структура (идеализированная) арагонита; б — структура  $NaSb(OH)_6F_4$

Таким образом от структуры  $\text{CdCl}_2$  —  $\text{CrCl}_2$  мы приходим к структуре  $\text{CrCl}_3$  с кубической упаковкой анионов, лежащей в основе обеих структур. От типа  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с гексагональной плотнейшей упаковкой анионов мы подобным же образом приходим к структурному типу  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ . Во всех этих структурах высота элементарной ячейки утраивается по сравнению с двуслойным типом  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , так как „дырки“ — пустые октаэдры — в заселенных слоях расположены не одна над другой, но по „кубическому закону“, как заселены октаэдры в  $\text{CaCO}_3$ -кальците, т. е. в трех последовательных по высоте заселенных слоев мы имеем поочередно 2 заселенных и 1 пустой октаэдр (рис. 71, д).

Выше мы указывали, что в плотнейшей упаковке вдоль тройной оси нельзя оставить пустыми подряд сразу два слоя. Это, однако, вполне возможно вдоль четверной оси плотнейшей кубической упаковки, которая сохраняет свою сплошность и при оставлении пустыми двух слоев из октаэдров подряд. Такова структура всех трех галогенидов с формулой  $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ . Плотнейшую упаковку составляют анионы галогенов и группы  $\text{CH}_3$ . Вдоль четверной оси слой первых чередуется с двумя слоями вторых. Каждый заселенный октаэдр составлен по экватору из четырех анионов  $\text{X}(\text{Cl}^{1-})$  (общих каждый четырем катионам) и из двух (индивидуальных для каждого заселенного октаэдра) групп  $\text{CH}_3$  сверху и снизу. Пустующие октаэдры имеют каждый вершинами по 5 групп  $\text{CH}_3$  и по одному  $\text{Cl}$  (рис. 26, о и 75).

Особняком стоит еще один слоистый структурный тип  $\text{MoO}_3$  — молибдит, или молибденовая охра. Это структура анатаза, из которой вдоль четверной оси кубической плотнейшей упаковки вынут (оставлен незаселенным) каждый третий слой октаэдров (рис. 76).

Очень прост мотив  $\text{A}_2\text{X}_3$ , который вырезается из плотнейшей кубической упаковки с вертикальною четверной осью, если в горизонтальных слоях делать пустой каждую третью полосу из октаэдров, тянущуюся параллельно двойной оси октаэдра, и сопрягать между собой по высоте слои так, чтобы полоска пустых октаэдров прикрывалась сверху двумя заселенными полосами. Очевидно, что при длине (наибольший размер) элементарной ячейки в 3 октаэдра, равной трем диаметрам соответствующих шаров, ее ширину составляет 1 октаэдр при высоте в 2 слоя (заходящих друг за друга) октаэдров, т. е. в один диаметр октаэдра. Октаэдры четных (по высоте) слоев связаны с октаэдрами нечетных клиноплоскостями скольжения. Такова структура аурипигмента  $\text{As}_2\text{S}_3$ , если пока оставить в стороне те искажения структуры, которые обусловлены асимметричностью катиона  $\text{As}^{3+}$  (в низшей степени валентности) (рис. 26, с и 77).

Особняком также стоит мотив  $\text{AX}_3$  из октаэдров, вырезанный из столь важного минералогического объекта, как топаз  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ . Компонент  $\text{A}$  — это катионы  $\text{Al}$  в отношении  $3\text{X}$ , составленных на  $\frac{2}{3}$  анионами  $\text{O}^{2-}$  и на  $\frac{1}{3}$  анионами  $(\text{OH})^{1-}$  и  $\text{F}^{1-}$ . Соответствующий мотив (рис. 78, а) — это мотив  $\text{HgCl}_2$  (стр. 88), из которого удалена треть октаэдров с образованием „топазового“ бордюра (рис. 71, л). Расположение среди октаэдров изолированных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  показано на рис. 78, б.

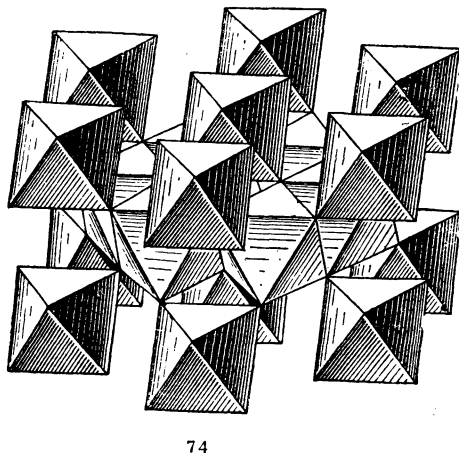
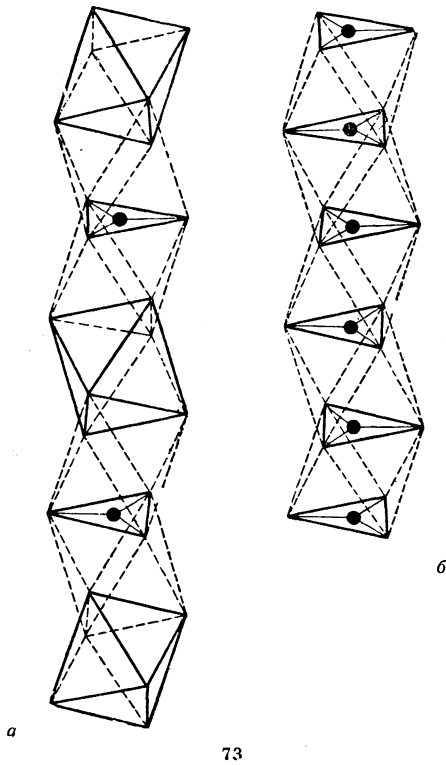
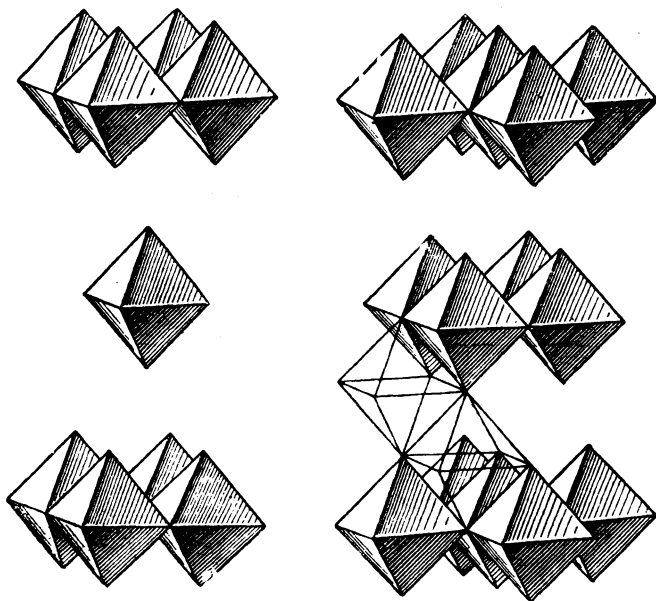
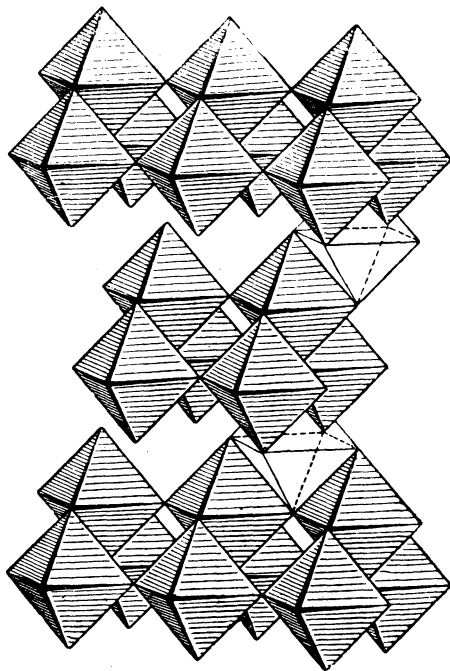


Рис. 73. Расположение групп  $CO_3$  между пустыми октаэдрами:  
 $a$  — в кальците;  $b$  — в арагоните  
Рис. 74. Структура  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$

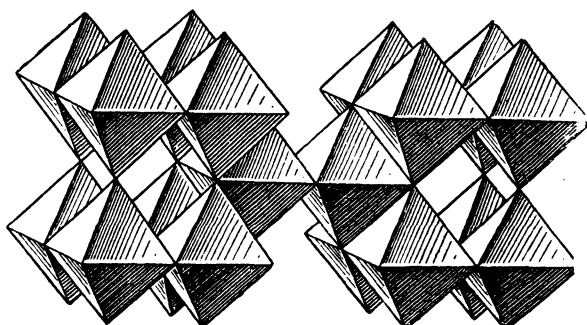


75

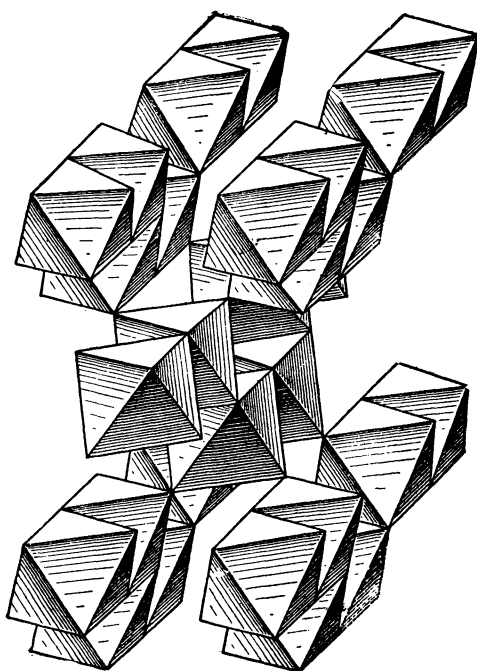


76

Рис. 75. Структура  $Ti(CH_3)_2 X$ Рис. 76. Структура  $MoO_3$



77

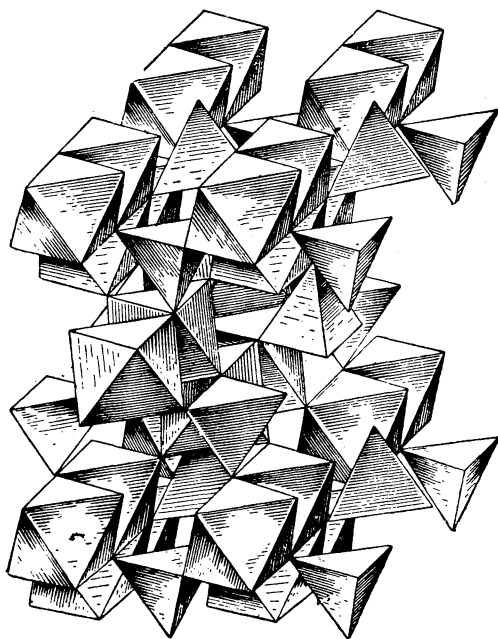


78, a

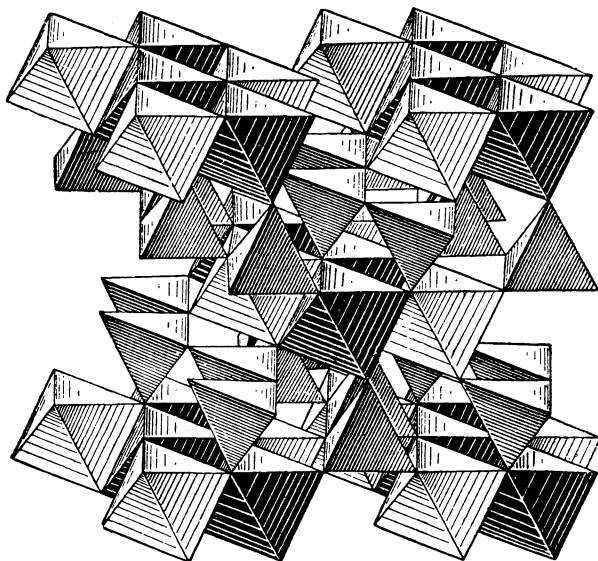
Рис. 77. Аурипигмент  $As_2S_3$

Рис. 78. Структура топаза  $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$ :

a — основной мотив из октаэдров;



78, б



79

Рис. 78. Структура топаза:

б — общая укладка из октаэдров и тетраэдров

Рис. 79. Структура пироксена

МОТИВЫ  $A_2X_3$  ИЗ ТЕТРАЭДРОВ

Такой очень важный мотив показан на рис. 80. Это параллельно тянущиеся, не связанные друг с другом цепочки из тетраэдров, причем в каждой отдельной цепочке тетраэдры „смотрят“ все либо вверх либо вниз, в соседних же цепочках тетраэдры „смотрят“ в противоположные стороны. Цепочки эти зигзагообразны, и если их рассматривать со стороны треугольных оснований тетраэдров, то эти треугольники сцепляются один с другим по кolumбитово-анатазовому мотиву.

В структуре пироксена скомбинированы послойно пироксеновый  $A_2X_3$ -мотив из октаэдров (разобранный на стр. 94) с только что описанным  $A_2X_3$ -мотивом из тетраэдров. Если первые располагаются в нечетных этажах, то вторые выполняют четные этажи, как показано в общем виде на рис. 79 и в разрезе по отдельным слоям на рис. 80. В конкретном примере диопсида  $CaMgSi_2O_6$  в тетраэдрах располагаются катионы  $Si^{4+}$ ; октаэдры, составляющие цепочки, содержат катионы  $Mg^{2+}$  и, наконец, в одиночных (белых) октаэдрах катионы  $Ca^{2+}$ . Слои укладываются по закону кубической плотнейшей упаковки с периодом в 4 слоя, с чем связан характерный моноклинный угол пироксенов  $71-72^\circ$ , соответственно вычисляющийся из плотнейшей кубической упаковки (взаимный наклон граней октаэдра):  $\beta = \arccos \frac{1}{3} = 70^\circ 30'$  (рис. 81).

В рамзаите  $Na_2Ti_2Si_2O_9$  сочетаются поочередно два слоя с цепочечным мотивом  $A_2X_3$  из октаэдров и третий слой с только что описанными цепочками из тетраэдров. Оба мотива совершенно тождественны с пироксеновыми, но в октаэдрах вместо магния — титан и вместо кальция — натрий при шестислойном ... |гккгкк| ... — рамзаитовом — типе основной плотнейшей упаковки. Период упаковки 6 слоев является кратным от 3 (2 слоя из октаэдров и 1 из тетраэдров), и потому структура не моноклинная, а ромбическая (рис. 82, 83 и 84).

Можно построить из тетраэдров мотив  $A_2X_3$ , аналогичный корундовому. Для этого все тетраэдры должны в одном слое „смотреть“ в одну сторону (рис. 85). В то время, однако, как только что рассмотренный пироксеновый мотив  $A_2X_3$  из тетраэдров захватывает все положения плотнейшей упаковки (все атомы O) сверху и снизу слоя тетраэдров, что приводит к формуле соответствующего радикала  $[SiO_3]$ , точнее (бесконечный радикал)  $[SiO_3]_\infty$ , — в мотиве  $A_2X_3$  из тетраэдров, аналогичном корундовому, тетраэдрами полностью охвачены атомы O (положения плотнейшей упаковки) лишь одного слоя — либо верхнего, либо нижнего. В другом O-слое острия — вершины тетраэдров — используют лишь две трети положений плотнейшей упаковки, в результате чего формула соответствующего радикала —  $Si_2O_{6-1} = [Si_2O_5]$ . Поэтому подобный мотив  $A_2X_3$  из тетраэдров обязательно должен комбинироваться, чередоваться со слоями из октаэдров, которые охватили бы, использовали остающуюся одну шестую атомов O.

Такова структура значительного большинства слоистых силикатов. В пиррофиллите (рис. 85) два слоя плотнейшей упаковки, построенные из тетра-



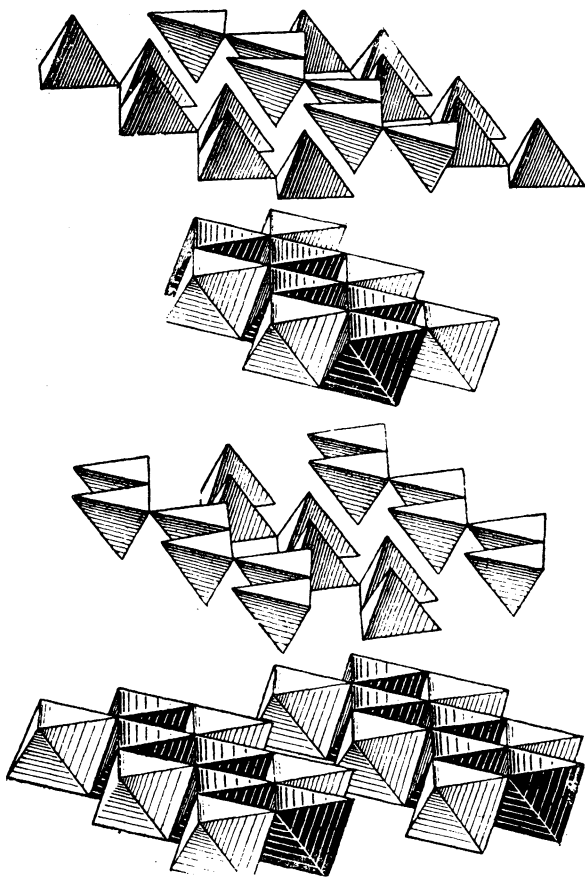


Рис. 80. Отдельные слои из структуры пироксена  
(диоксида)  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

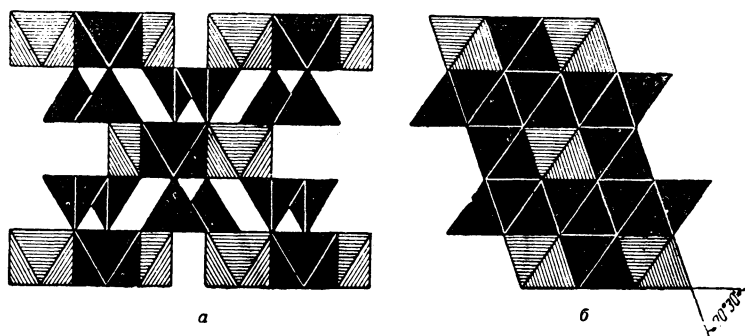
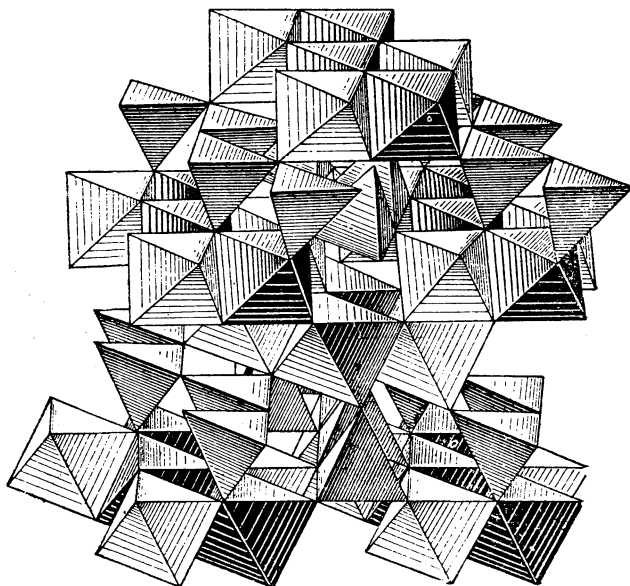
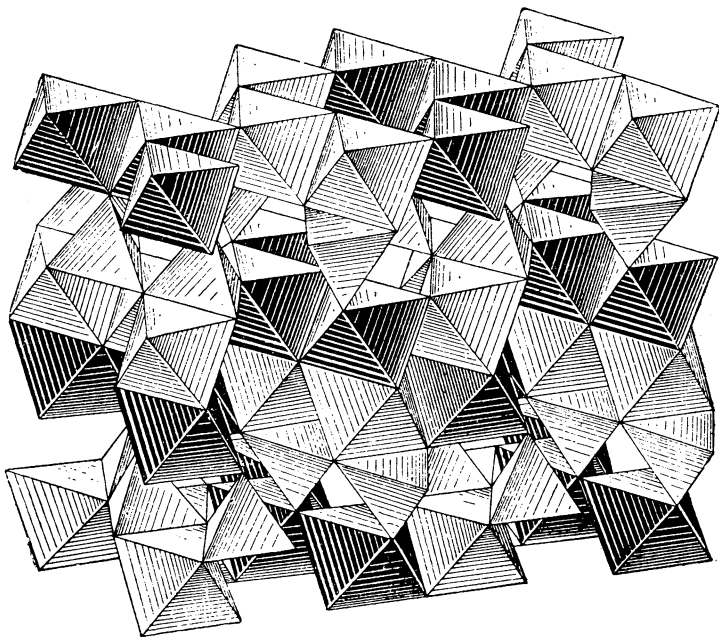


Рис. 81. Диопсид  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  — схема чередования четырех слоев плотнейшей упаковки, определяющая моноклинный угол пироксена:  
 а — проекция на (001); б — проекция на (010).

эдров по корундовому мотиву  $A_2X_3$  и „смотрящие“ своими тетраэдрами в нижнем слое вверх и в верхнем вниз, соединяются между собой промежуточным слоем из октаэдров также с корундовым мотивом. В тетраэдрах катионы  $\text{Si}^{4+}$ , в октаэдрах —  $\text{Al}^{3+}$ . Три таких слоя полиэдров образуют „бесконечный (в двух измерениях) пакет“. Легко видеть, что валентности О в тех анионных слоях  $X$ , в которых расположены основания заселенных тетраэдров, использованы полностью (в каждом О сходится по 2 тетраэдра, и, следовательно, отрицательная валентность 2 кислорода компенсируется двумя  $\frac{4}{4}$  единицами от положительных  $\text{Si}^{4+}$  по второму правилу Паулинга). Как результат в структуре помимо только что разобранных трехслойных пакетов имеются еще промежуточные четвертые слои из сплошь пустых полиэдров. Днищами и крышками пустых октаэдров в этих промежуточных слоях являются обращенные друг к другу основания от тетраэдров из соседних пакетов. Таким образом, формула пиррофиллита будет  $\text{Al}_2X_3 + \text{Si}_2X_3 + \text{Si}_2X_3 + X_3 = \text{Al}_2\text{Si}_4X_{12}$ . В этой формуле не все  $X$  могут быть атомами О. Как выше указано, шестая часть всех  $X$  не входит в корундовые мотивы из тетраэдров, а охватывается лишь корундовым мотивом из  $\text{Al}$ , т. е. соответствующему  $X$  не приходится нейтрализовать валентной единицы от  $\text{Si}^{4+}$ , а лишь  $2 \times \frac{3}{6} =$  две половины (т. е. единицу) валентности от двух соседних (в октаэдрах) катионов  $\text{Al}^{3+}$ . Соответствующие положения  $X$  замещаются одновалентными гидроксилами (в слюдах и хлоритах частично также анионами  $\text{F}^{1-}$ ), и мы приходим к формуле пиррофиллита,  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , в которой квадратными скобками выделен соответствующий (бесконечный в двух измерениях) радикал  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty = [\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$ .



82



83

Рис. 82. Структура рамзаита  $\text{Na}_2\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{O}_9$   
Рис. 83. Структура рамзаита в гексагональном аспекте

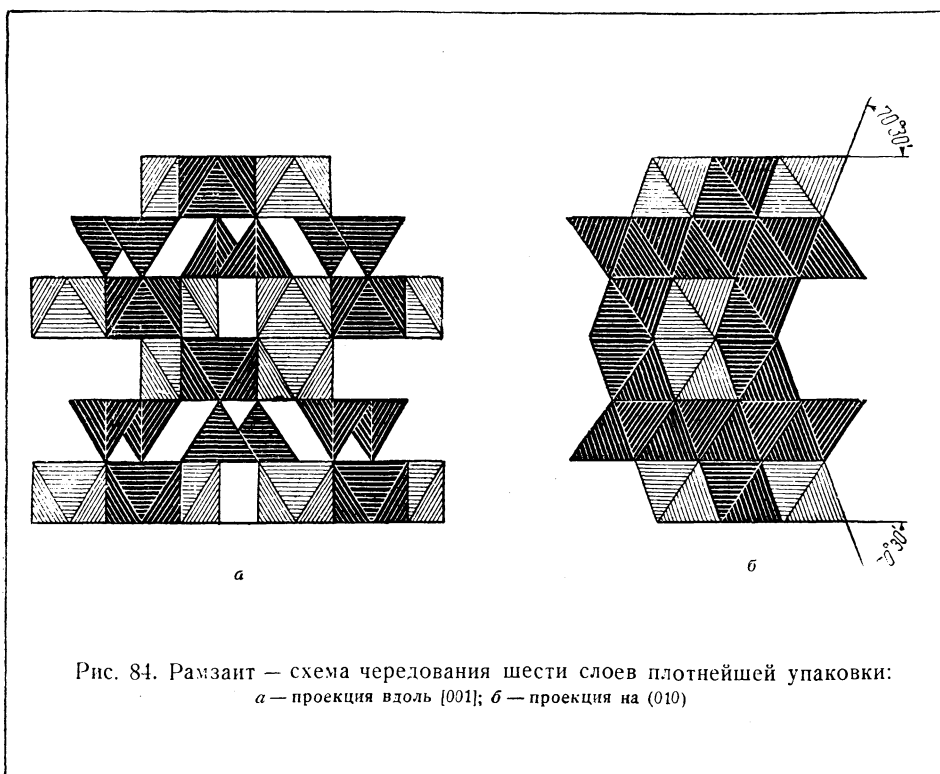


Рис. 84. Рамзит — схема чередования шести слоев плотнейшей упаковки:  
 а — проекция вдоль [001]; б — проекция на (010)

Четыре слоя (3 заселенных и 1 незаселенный) в пирофиллите образуют плотнейшую кубическую упаковку, как и в пироксенах. В пустых слоях, однако, составляющие полиэдры атомы О стягиваются лишь одними вандерваальсовскими (а не ионными) силами, т. е. менее плотно, и как результат моноклинный угол структуры довольно значительно возрастает: от  $71-72^\circ$  до  $79^\circ$ . Пустой промежуточный слой приводит к тому, что формула всей совокупности ионов оказывается не  $A_2X_3$ , а  $A_2X_{3+1}$ , т. е.  $A_2X_4 = AX_2$ .

В тальке средний (из октаэдров) слой каждого „пакета“ заселен вместо катионов  $Al^{3+}$  катионами  $Mg^{2+}$ . Из отношения валентностей, равного  $2/3$ , следует, что Mg-октаэдров должно быть в  $1\frac{1}{2}$  раза больше, чем было Al-октаэдров, т. е. в „пакетах“ талька мотив слоя из октаэдров будет не корундовый  $A_2X_3$ , а  $AX$ , со всеми октаэдрами заселенными. Формулой талька, таким образом, будет  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ .

В слюдах слои из тетраэдров являются не чисто Si-слоями, но обычно одна четверть тетраэдров этого  $A_2X_3$ -мотива статистически (т. е. без специального узора) замещена трехвалентными  $Al^{3+}$ . Тем самым на каждый радикал слюдяного „пакета“ по сравнению с пирофиллитовым  $[Si_3AlO_{10}]$  —  $[Si_4O_{10}]$  не хватает одной положительной валентности, которую и дает размещающийся в одном из октаэдров доселе пустого (промежуточного между пакетами) слоя щелочной катион К (мусковит, биотит), Na (пара-

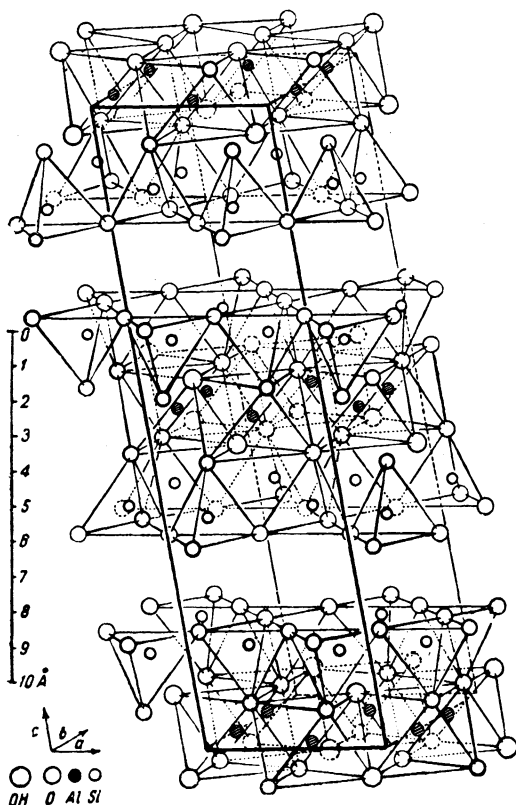


Рис. 85. Структура пирофиллита

гонит). Крышку и днище соответственного октаэдра образуют незаселенные третьи тетраэдры прилегающих слоев из тетраэдров. Мотивом слоя из этих добавочных октаэдров будет, очевидно, карбонатный. Формула слюды (мусковита) на основании сказанного напишется  $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ . Два раза фигурирующий знак  $Al^{3+}$  подчеркивает, что в структуре слюды атомы (катионы)  $Al^{3+}$  двух сортов; две трети входят в структуру с к. ч. 6 (размещаются в октаэдрах) и одна треть имеет к. ч. 4 (размещается в тетраэдрах).

Соответствующая Mg-слюда со средним слоем в каждом „пакете“ типа не  $A_2X_3$ , а  $AX$  — флогопит будет иметь формулу  $KMg_3[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ . Замещающая значительную часть Mg на Fe, приведем к наиболее обычным слюдам — биотитам.

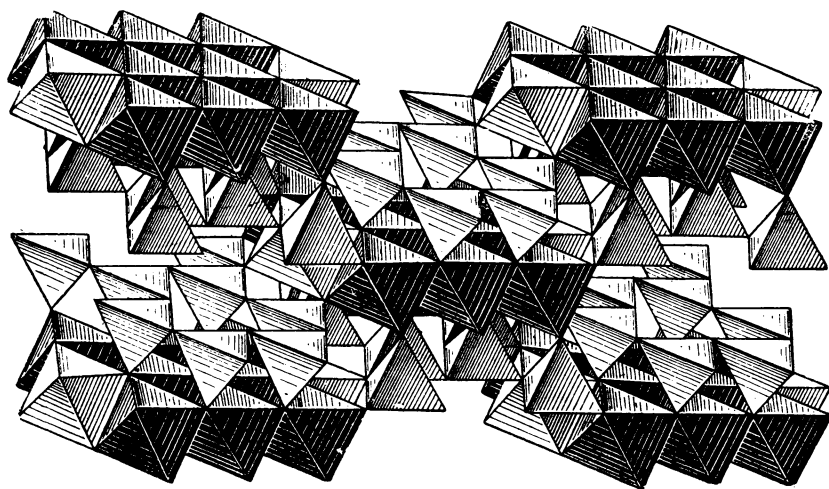


Рис. 86. Структура амфибола (тремолита)

Амфиболы являются промежуточными между пироксенами и слюдами членами минерального мира, в которых важнейшую роль играет мотив  $A_2X_3$  из тетраэдров. В амфиболах мотив  $A_2X_3$  выражается цепочками пироксенового типа уже не одиночными, а спаренными в ленты-пояса, внутри которых составляются шестичленные кольца. Как показано в общем виде на рис. 86 и в детализированном — на рис. 87, в слое из тетраэдров последние попеременно смотрят своими вершинами в каждой ленте в одну сторону, в соседних же лентах поочередно то только вверх, то только вниз. Неиспользованной в каждом слое остается  $1/12$  всех положений плотнейшей упаковки, т. е. при мотиве  $A_2X_3$  соответствующий силикатный радикал имеет формулу  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ , и лишь двенадцатый  $X$  должен быть одновалентной частицей. Поэтому, если в тальке-пиррофиллите на соответствующий анионный радикал требуется шесть катионных валентностей ( $2\text{Al}^{3+}$  или  $3\text{Mg}^{2+}$ ), а в пироксенах восемь ( $2\text{Ca} + 2\text{Mg}$ ), то в амфиболах их нужно семь. Удваивая число атомов в радикале, придем к формуле амфибола (тремолит)  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  с возможностью обычно только частичной замены  $3\text{Mg}$  на  $2\text{Al}$ . Необходимый для октаэдрического слоя в амфиболах промежуточный между  $A_2X_3 = A_8X_{12}$  и  $AX_2 = A_6X_{12}$  мотив из октаэдров  $A_7X_{12}$  получим из пироксенового, сдвигая последний зеркальной плоскостью, причем Ca-октаэдры из пустых колец выпадают, а в заселенных заменяются на Mg (рис. 87).

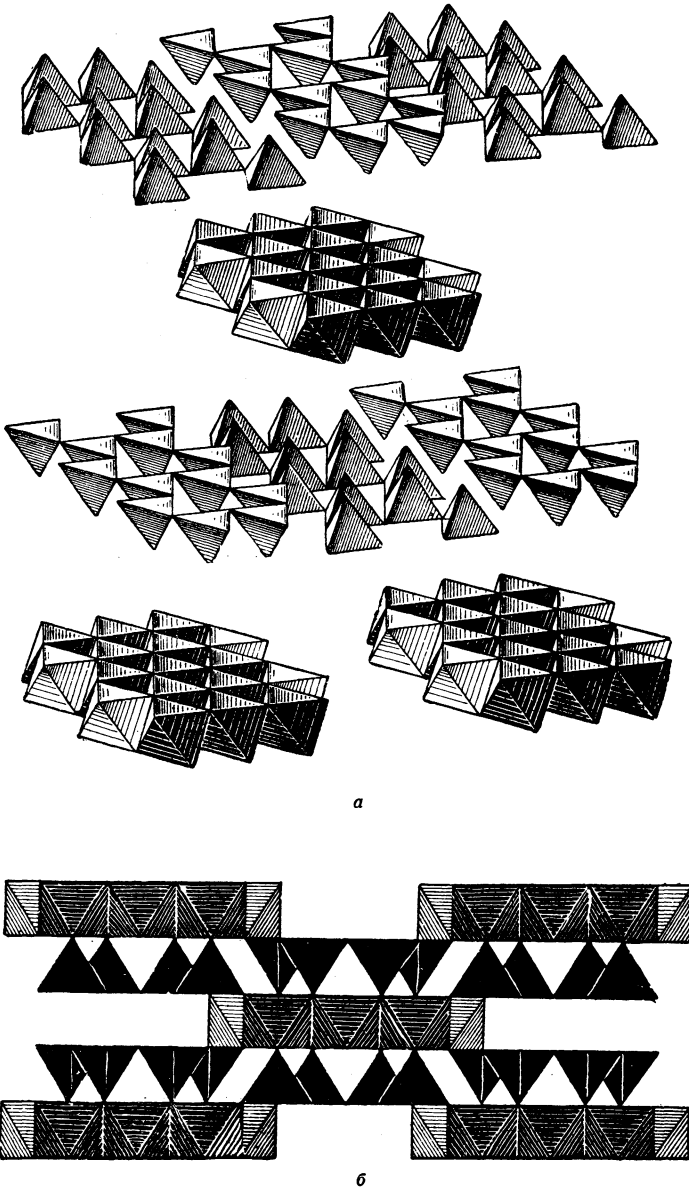


Рис. 87.

*a* — Отдельные слои в структуре амфибола; *b* — схема чередования слоев

Само собой разумеется, что как в пироксенах, так и в амфиболах плоскость плотнейшей упаковки является двойниковой плоскостью для двойников каждого минерала (авгита, роговой обманки) и плоскостью взаимного срастания пироксенов и амфиболов. Если допустим прокладку слоев пироксена отдельными слоями диаспора — гетита, то придем к наглядной картине так называемой диалоговой отдельности, характерной для пироксенов, в которых часть магния замещена алюминием.

О структурных мотивах  $A_3X_2$ , которым надлежало бы быть в этом месте, см. стр. 158.

### СТРУКТУРЫ $A_3X$

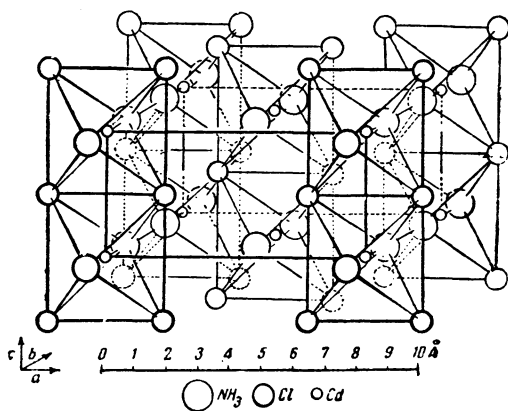
Они получаются, когда в плотнейшей упаковке одновременно заселены и все октаэдры и все тетраэдры. Так как соответствующие пустоты очень отличны по размерам, то для создания такой структуры требуются дополнительные условия. Выше мы встречались с особенностью ионов V группы периодической системы создавать вокруг себя пирамидальное координационное число 3. В металлических фазах этому отвечает смещение мелкого катиона  $A^{1+}$  ( $Li^{1+}$ ) к одной из граней октаэдра, и тем самым и для катиона  $A^{1+}$  и для  $A^{5+}$  создается к. ч. 3. В тетраэдрах катион  $A^{1+}$  располагается почти в центре с координационным числом 4. Естественно ожидать, что такие структуры будут осуществляться преимущественно в гексагональной плотнейшей упаковке из крупных металлоподобных элементов V группы периодической системы. Таковы структуры:  $\alpha$ - $Li_3Sb$ ,  $Li_3As$ ,  $Li_3P$ ,  $Na_3Bi$ ,  $Na_3Sb$ ,  $Na_3P$ ,  $K_3Bi$ ,  $K_3Sb$ ,  $K_3As$ ; кубической плотнейшей упаковкой характеризуются лишь  $Li_3Bi$  и  $\beta$ - $Li_3Sb$ .

### МОТИВЫ $AX_4$

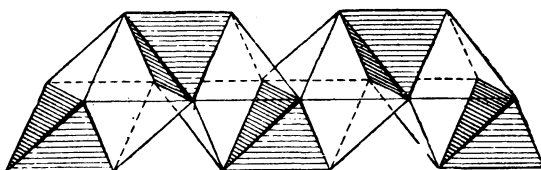
Очень простой мотив  $AX_4$  из октаэдров получается из шиннелевого  $AX_2$ , если в последнем (рис. 62) оставить только нечетные или, наоборот, только четные слои. Если полосы из октаэдров сделаем вертикальными, мы придем к рис. 88. Ячейка, очевидно, базоцентрированная ( $V_h^{19} = Cmmm$ ) с высотой всего лишь в 1 октаэдр вдоль двойной оси кубической плотнейшей упаковки. Такова структура  $Cd(NH_3)_2Cl_2$ . Положения плотнейшей упаковки, общие для соседних октаэдров, заняты частицами Cl, т. е. вокруг каждого Cd создается квадрат из четырех Cl. Одиночные вершины октаэдров — группы  $NH_3$ . Такова же структура  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , в которой квадраты вокруг катионов Cu составлены также четырьмя анионами Cl.

Переходя к соединению с аналогичной формулой  $Zn(NH_3)_2Cl_2$ , мы вновь (сфалерит, вюрцит,  $ZnO$ ) сталкиваемся с характерной особенностью достаточно крупного катиона Zn создавать вокруг себя к. ч. 4, находиться в тетраэдрах. Соответственный мотив — это замена заселенных колонок из октаэдров предыдущей структуры на колонки из пустых октаэдров, переложенных тетраэдрами, как показано на рис. 89, а. Легко видеть, что действительно число заселенных тетраэдров в каждой такой колонке в точности равно числу пустых (а в предыдущей структуре заселенных) октаэдров, и притом тетраэдрами также использованы все положения плотнейшей упаковки. Существенной особенностью, однако, этого мотива  $AX_4$  из тетраэдров является полная изолированность (четыре собственных  $X^!$ ) каждого тетраэдра.

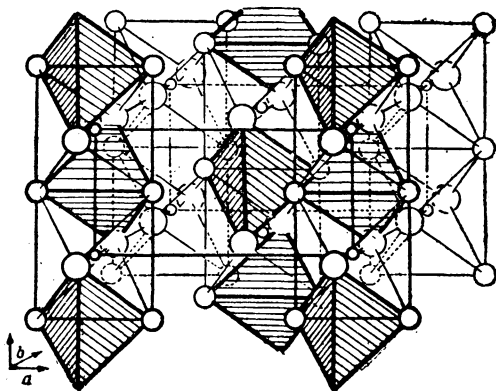




88



а



б

89

Рис. 88. Структура  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ Рис. 89. Структура  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ :

а — способ чередования тетраэтров; б — общий вид

Подобный мотив  $AX_4$  из тетраэдров чрезвычайно широко распространен в структурах, но обычно наряду с одновременным мотивом  $A_mX_n$  из октаэдров. Так, в шпинели полосами этого мотива  $MgO_4$  выполнены все пустующие колонки шпинелевого мотива  $Al_2O_4$  из октаэдров. В оливине по этому „ортосиликатному“ мотиву выполнены тетраэдрами  $SiO_4$  все четвертые полосы в каждом слое полиэдров согласно формуле  $Mg_2SiO_4$ . Половину всех полос мотива  $TiO_2$  составляют эти полосы  $SiO_4$  в цирконе  $ZrSiO_4$ ; такие же полосы из тетраэдров  $SiO_4$  мы имеем в кианите  $Al_2SiO_5$ , из  $SO_4$  в ангидрите  $CaSO_4$  и из  $PO_4$  в апатите.

В  $Zn(NH_3)_2Cl_2$  полосы из тетраэдров  $Zn$  расположены таким образом, что заселенные тетраэдры каждой средней (рис. 89, б) полосы относительно четырех ближайших оказываются повернутыми на  $180^\circ$ , или, что одно и то же, средняя полоса смещена по вертикали относительно четырех ближайших на полвысоты ячейки. Тем самым от базоцентрированной пространственной группы  $V_h^{19}$  в  $Cd(NH_3)_2Cl_2$  мы в случае  $Zn(NH_3)_2Cl_2$  приходим к объемно-центрированной  $V_h^{28} = Imma$ . Другой структурный мотив  $AX_4$  из изолированных тетраэдров, а именно типа  $SnJ_4$ , см. стр. 155.

В структуре  $CrVO_4$  более крупные катионы  $Cr$  в октаэдрах осуществляют мотив  $AX_4$  по типу  $Cd(NH_3)_2Cl_2$  (рис. 90, а) и катионы  $V$  в тетраэдрах по типу  $Zn(NH_3)_2Cl_2$  (рис. 90, б). Оба мотива соединены в общей кубической упаковке полиэдров (рис. 90, в) с использованием как четных, так и нечетных слоев шпинелевого мотива (см. выше  $Cd(NH_3)_2Cl_2$ ), но не в объемноцентрированном плане, а в базоцентрированном (без поворота центральной полоски тетраэдров, так как этому мешают октаэдры  $Cr$ ).

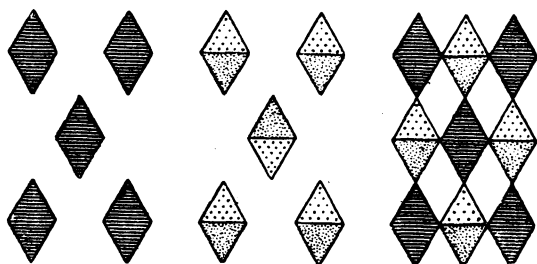
Аналогичны структуры  $NiCrO_4$ ,  $CoCrO_4$ ,  $CuCrO_4$ ,  $ZnCrO_4$ ,  $CdCrO_4$ , но если в ванадате  $CrVO_4$  катион  $Cr^{3+}$  занимает положение в октаэдрах (а катион  $V^{5+}$  в тетраэдрах), то в этих хроматах ион  $Cr^{6+}$  располагается в тетраэдрах, тогда как в октаэдрах помещаются более крупные  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ .

Таков же основной мотив барита  $BaSO_4$ , а также целестина  $SrSO_4$  и англезита  $PbSO_4$ .

Очень крупные катионы  $Ba^{2+}$  стремятся создать вокруг себя к. ч. 12 и тем самым сильно деформируют идеальный мотив. Соответствующие двенадцативершинники являются слабым местом структуры барита и обуславливают совершенную спайность по псевдоквадратной призмке.

При том же основном структурном мотиве у англезита  $PbSO_4$  и при тех же основных внешних формах этот минерал почти не обладает спайностью. Его двенадцативершинники оказываются весьма прочными за счет, очевидно, ковалентных связей, образующихся между ионами  $Pb$  и окружающими ионами кислорода.

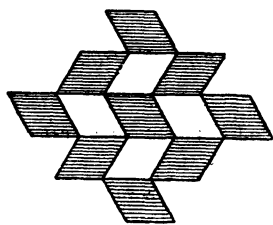
В структуре циркона  $ZrSiO_4$  точно так же катионы  $Zr^{4+}$  в октаэдрах дают мотив, аналогичный  $Cd(NH_3)_2Cl_2$ . После присоединения объемноцентрированного мотива из тетраэдров  $SiO_4$  (типа  $Zn(NH_3)_2Cl_2$ ) приходим к объемноцентрированной структуре, которая лучше всего опишется как структура



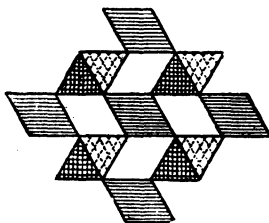
а

б

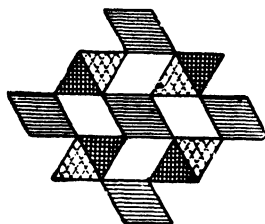
в



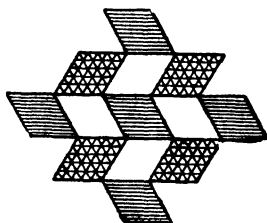
г



д

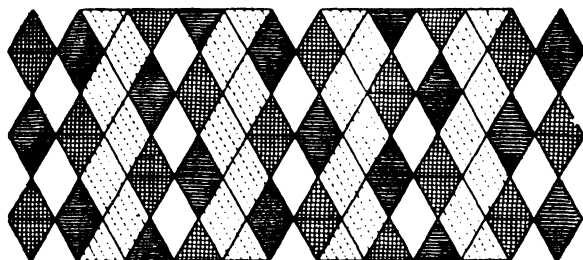


е

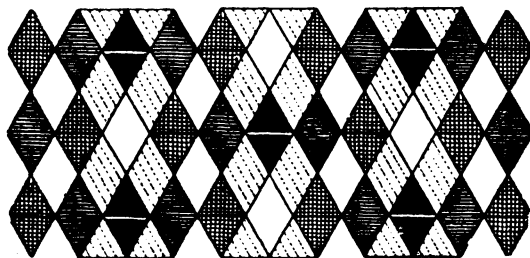


ж

Рис. 90. Мотивы  $AX_4$ ,  $A_2X_5$ ,  $A_3X_5$ ,  $AX_7$ :  
 а —  $Cd(NH_3)_2Cl_2$ ; б —  $Zn(NH_3)_2Cl_2$ ; в —  $NiCrO_4$ ; г —  $TiO_2$ ; д — ангидрит;  
 е —  $ZrSiO_4$ ; ж — силлиманит;

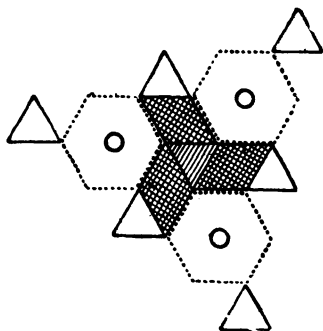


3



4

и



5

Рис. 90. Мотивы  $AX_4$ ,  $A_2X_5$ ,  $A_3X_5$ ,  $AX_7$ :

3 — кванит  $Al_2SiO_5$ ; и — ставролит  $FeAl_3Si_2O_{11}(OH)_2$ ; 5 —  $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$

рутила, в которой половина полос из октаэдров оставлена, а вторая половина заселенных полос из октаэдров замещена полосами из тетраэдров. Как и в рутиле, имеет место квадратизация этих полос из плотнейшей упаковки, однако квадратной симметрии рутила (за счет четверной оси  $4_2$  в центре пустых ромбов рис. 90, *г*) мы сейчас не имеем из-за материального различия двух пар ромбов на рис. 90, *е*. Тем не менее структура циркона квадратная за счет второго акта квадратизации. Каждый собственно октаэдр рис. 90, *е* соединяется с пустым тетраэдром в единый восьмивершинник вокруг Zr (рис. 156), и параллельно зеркальноповоротной оси этого восьмивершинника проходит одноходовая четверная ось ( $4_1$ ) структуры циркона в пространственной группе  $D_{4h}^{19}$ .

Направление четверной оси в цирконе, таким образом, перпендикулярно четверной оси рутила и составляет угол  $30^\circ$  с осью лежащей в основе структуры циркона гексагональной плотнейшей упаковки.

В  $\text{CaSO}_4$ -ангидрите (рис. 90, *д*) колонки из октаэдров Ca в точности отвечают колонкам Zr в цирконе, колонки же из тетраэдров  $\text{SO}_4$  построены не по объемноцентрированному, а по базоцентрированному мотиву, без поворота средней колонки относительно четырех ближайших. Вся структура поэтому оказывается базоцентрированной и не может быть квадратизирована, хотя является по размерам элементарной ромбической ячейки псевдоквадратной, о чем см. стр. 228. Лежащая в основе обеих структур гексагональная упаковка („гексагонолоидность“), как и в ранее упомянутых случаях, ярко проявляется в коленчатых (с углом  $60^\circ$ ) двойниках, общих как для квадратного циркона, так и для ромбического псевдоквадратного ангидрита.

Описанные таким образом структуры  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  в октаэдрах и тетраэдрах являются первым приближением. Крупные катионы Zr и Ca при большом количестве анионов ( $A:X = 1:4$ ) не удовлетворяются одним октаэдром и захватывают также пустующие соседние тетраэдры, доводя свое к. ч. до 8, при этом из октаэдра + тетраэдр создаются нового типа полиэдры, описываемые далее на стр. 206, где дано также и изображение обеих структур во втором почти окончательном приближении (паулинговское сокращение общих для двух полиэдров ребер и т. д.).

### МОТИВЫ $AX_5$

Из мотивов  $AX_5$  прежде всего останавливаемся на сохраняющем квадратную симметрию „крещатом“ мотиве, вырезающемся из кубической плотнейшей упаковки с вертикальной четверной осью путем выделения в каждой горизонтальной полосе из октаэдров каждого пятого октаэдра, при смещении выделяемого октаэдра в каждой следующей полосе на два вправо (рис. 26, *т*). Таков порядок выделения  $1/5$  октаэдров во всех слоях. Все выделенные пятые октаэдры в четных слоях находятся один над другим и общими вершинами связываются в вертикальные цепочки. То же относится к цепочкам из пятых октаэдров нечетных слоев. Общая вершина первых цепочек попадает

(рис. 26,  $m$  и  $y$ ) как раз в центр большого квадрата, составляемого во втором слое пятью октаэдрами. Тем самым легко видеть, что каждый октаэдр в этом мотиве имеет четыре собственных атома  $X$  по экватору и 2 разделенных с ближайшими верхним и нижним октаэдрами той же цепочки ( $5 = 4 \times 1 + 2 \times \frac{1}{2}$ ).

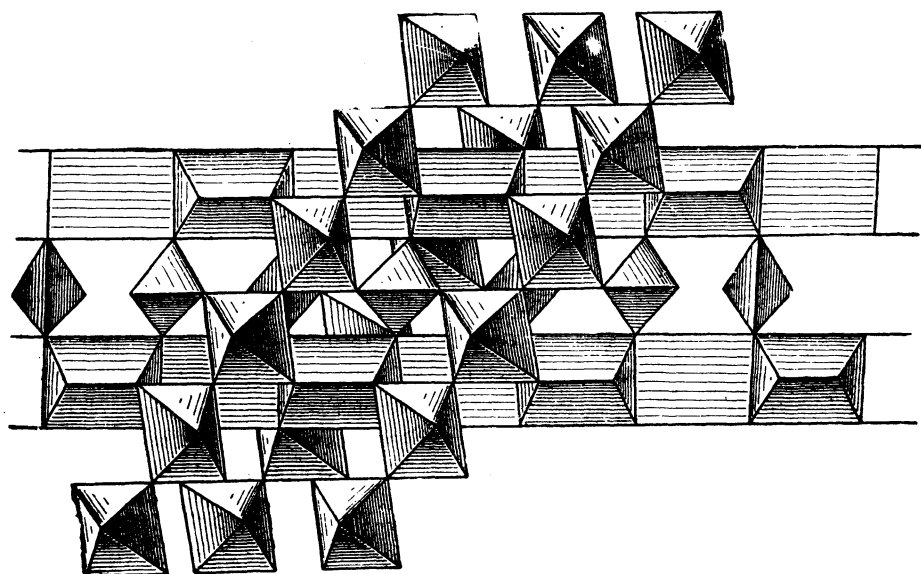
В наиболее чистом виде крещатый мотив  $AX_5$  представлен в замечательной структуре пятихлористого фосфора  $PCl_5$ . Уже первые определения, приведшие к размерам элементарной ячейки, показали, что о координационном числе 5 здесь не может быть и речи, поскольку небольшая ячейка с 4 молекулами  $PCl_5$  оказалась тетрагональной. Более подробный анализ показал, что структуру составляют анионы  $[PCl_6]^{1-}$  в октаэдрах и катионы  $[PCl_4]^{1+}$  в тетраэдрах. Первые расположены по только что разобранным крещатому мотиву в двух последовательных (например в 1-м и 2-м) из каждых четырех слоев плотнейшей кубической упаковки вдоль ее четверной оси. Октаэдры 1-го слоя своими южными полюсами захватывают еще  $\frac{1}{5}$  положений 4-го (нулевого) слоя, а октаэдры 2-го слоя своими северными полюсами —  $\frac{1}{5}$  положений плотнейшей упаковки в 3-м слое (рис. 26,  $\phi$ ). Всего из 20 положений в четырех слоях плотнейшей упаковки на долю октаэдров, таким образом, приходится  $2 \times 5 + 2 \times 1 = 12$  положений. На долю тетраэдров остается  $2 \times 4 = 8$  положений в 3-м и 4-м слоях ( $12:8 = 6:4$ ). Все тетраэдры размещаются между 3-м и 4-м слоями в двух ориентациях (рис. 26,  $x$ ) по мотиву аналогичному  $SiS_2$ .

На рис. 26,  $z$  в вертикальной проекции дано расположение октаэдров на двух уровнях и тетраэдров на одном уровне, но в двух ориентациях. Два слоя октаэдров связаны между собой клиноплоскостями скольжения, и такие же плоскости связывают между собой тетраэдры двух ориентаций (пространственная группа  $C_{4h}^3 = P4/n$ ). Все полиэдры, таким образом, изолированы (рис. 26,  $\phi$  и  $x$ ), т. е. каждый октаэдр имеет 6 собственных Cl и точно так же каждый тетраэдр имеет 4 собственных Cl.

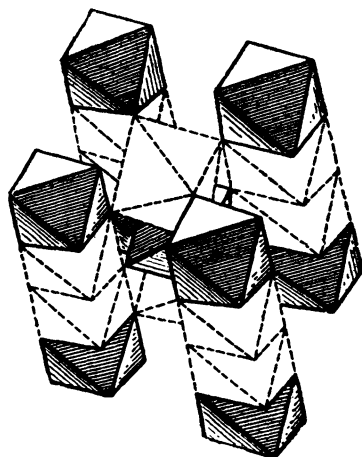
В сфере (титаните)  $CaTiSiO_5$  „крещатым“ мотивом выделены цепочки из Ti-октаэдров; последние далее поочередно наклоняются своими вертикальными осями то в одну, то в другую сторону. Там, где два экваториальных O от двух расположенных один над другим октаэдров сближаются друг с другом, они соединяются общим тетраэдром Si. Между двумя экваториальными O из соседних октаэдров вертикальной цепочки, отошедшими один от другого, размещаются (в треугольных призмах) крупные катионы Ca, которые при этом сильно приближаются к этому O, общему для двух октаэдров Ti (рис. 91).

### МОТИВЫ $AX_6$

Мотив  $AX_6$  из октаэдров, в котором каждый катион  $A$  в октаэдре имеет шесть собственных  $X$ , причем этими  $X$  выкладываются все положения плотнейшей упаковки, очень просто выводится, например, из мотива рутила  $TiO_2$ ,



91



92

Рис. 91. Структура сфена (титанита)  $\text{CaTiSiO}_5$ Рис. 92. Соль Жерара  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

если в заселенной колонке октаэдров вдоль четверной оси упаковки вычеркнуть, оставить незаселенными каждые два октаэдра из трех. Приходим к квазицентрированному (как и мотив самого рутила  $TiO_2$ ) мотиву рис. 92, иллюстрирующему структуру соли Жерара  $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ . Четыре атома Cl расположены вокруг центрального атома Pt квадратом, плоскость которого, однако, не перпендикулярна, а параллельна четверной оси ( $4_2$ ) структуры. Группы  $NH_3$  занимают положения в полюсах положенного на боковое ребро октаэдра вокруг  $Pt^{4+}$ .

Другой, не менее простой мотив  $AX_6$  получается из карбонатного мотива  $AX_3$  тем же приемом, каким выводились слоистые структуры  $AX_3$  из корундового мотива  $A_2X_3$ . Такова в первом приближении моноклинная  $Te(OH)_6$ , слоистая структура, в которой все, например, нечетные слои пусты, но и в четных слоях налицо по закону 1:3 лишь изолированные октаэдры. Это теллуровая кислота, которую ранее изображали формулой  $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$  в аналогии с  $H_2SO_4$ , пока Паулинг не показал, что поскольку из отношения ионных радиусов  $Te:O$  для теллура обязательна шестерная, а не четверная координация, то формула кислоты должна быть  $Te(OH)_6 = H_6TeO_6$ , что и было им далее доказано рентгенометрически.

### МОТИВЫ $AX_7$

Замечательно, что мотив  $AX_7$ , вырезаемый из слоя плотно упакованных октаэдров, перпендикулярного тройной оси, по простому правилу: каждый 7-й октаэдр в полосе, отступая в каждой последовательной полосе на 3 октаэдра, сохраняет тригональную симметрию (рис. 90,  $\kappa$ ). Конечно, теперь уже шестерки шаров, составляющие изолированные октаэдры, не могут выполнить собой все положения плотнейшей упаковки. Более того, в плоском мотиве рис. 90,  $\kappa$  на каждые 3 шара выделенных нами седьмых треугольников (крышки октаэдров) приходится 4 шара упаковки, не входящих в октаэдры, и только, делая пустые тройки днищами октаэдров вышележащего слоя, нам удастся действительно оставить неиспользованной лишь  $1/7$  часть всех положений плотнейшей упаковки.

Таков с кубической плотнейшей упаковкой структурный мотив многочисленных комплексных соединений типа  $Ni(H_2O)_6SnCl_6$ , о которых более подробно см. далее, стр. 208.

Рис. 90,  $\kappa$  с октаэдрами, выделенными по закону  $1/7$ , показывает, что тройки шаров, которые мы только что выделили в качестве днищ для октаэдров следующего по высоте слоя, оказываются при требовании сохранения тригональной симметрии для всей упаковки повернутыми относительно крышек октаэдров нижнего слоя на  $60^\circ$ , т. е. эти треугольники являются крышками тетраэдров из нижнего слоя. Таким образом, мотив  $AX_7$  из октаэдров с неиспользованной  $1/7$  положений плотнейшей упаковки и с сохранением тригональной симметрии оказывается возможным лишь в плотнейшей кубической упа-



ковке и невозможен в других упаковках и, в частности, в гексагональной обычной.

Если все же в одном слое последней выделить  $1/7$  октаэдров по только что изложенному закону, то условие сохранения тригональной симметрии приводит к тому, что октаэдры второго по высоте слоя просто накладываются на октаэдры нижнего слоя, и тройки и одиночные неиспользованные шары так и сохраняются во всех слоях. Над тройкой неиспользованных шаров первого слоя будет одиночный шар второго слоя, и наоборот, и это чередование троек и одиночных шаров будет продолжаться и далее. Из неохваченных октаэдрами  $X$  образуются колонки из тетраэдров, которые могут быть замещены катионами другого сорта — более мелкими. В структуре  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 118, в) непрерывные колонки из октаэдров мотива  $AX_7$  заселены катионами  $\text{Li}$ , каждый среди  $6\text{H}_2\text{O}$ ; колонки из тетраэдров сплошь составлены анионами  $\text{ClO}_4$ . Мелкие катионы  $\text{Cl}^{7+}$  заселяют лишь половину тетраэдров колонки, например, все тетраэдры, смотрящие вверх (полярная структура), образуя конкретные, изолированные радикалы  $[\text{ClO}_4]^{1-}$ . Таким образом, в  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в одной общей структуре соединены мотив  $AX_7$  из октаэдров с мотивом  $AX_7$  из тетраэдров.

#### МОТИВЫ $A_2X_3$ ( $= AX_{2\frac{1}{2}}$ ) и $A_3X_5$ ( $= AX_{1\frac{2}{3}}$ )

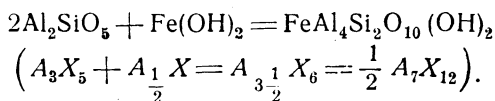
Очевидно, эти мотивы так же связаны между собой, как мотивы  $AX_3$  и  $A_2X_3$  в смысле взаимной дополняемости. Таков мотив одной из трех модификаций силиката глинозема  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , а именно, кианита или дистена. Разбирая структуры  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , а также рутила, ангидрита, циркона и  $\text{BaSO}_4$ , мы пользовались такой ориентацией плотнейшей упаковки, когда вертикальными берутся оси второго порядка. Такая ориентировка плотнейших упаковок лежит в основе систематического вывода всех плотнейших и плотных упаковок в нашей работе „Систематика плотнейших и плотных упаковок“, которая упоминалась ранее. Во всех только что перечисленных структурах мотивы были  $AX_2$  и  $AX_4$ . Рис. 90, з показывает, каким образом из так ориентированной кубической плотнейшей упаковки вырезается мотив  $A_2X_3$ ; на период повторяемости слева направо мы имеем чередование трех пустых ромбов и двух заштрихованных ( $A_3X_5$  и  $A_2X_3$ ). Нужно, однако, иметь в виду, что октаэдры полосы № 2 относительно октаэдров полосы № 1, как видно из чертежа, смещены на половину диагонали октаэдра в направлении диагонали и по высоте на половину ребра октаэдра.

В структуре кианита каждая двойная полоса характеризуется типом  $\text{NiCrO}_4$ — $\text{BaSO}_4$ , т. е. темно заштрихованные ромбы — это колонки из октаэдров  $\text{Al}$ , более светлые ромбы — колонки (ср. стр. 115) из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Этими колонками охватываются из формулы  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  все  $\text{Si}$  и половина  $\text{Al}$ . Вторая половина катионов  $\text{Al}$  размещается в колонках из октаэдров, промежуточных между полосками с мотивом  $\text{BaSO}_4$ . Таких колонок две (на период из 5), и в каждой из них октаэдры заселены катионами  $\text{Al}$  по высоте, т. е. перпен-

дикулярно плоскости чертежа, не сплошь, а через один, т. е. при подсчете формулы две подобные колонки идут за одну (мотив  $A_3X_5$  — два  $A$  — катионы  $Al$  двух сортов, третья  $A$  — катионы  $Si$ ).

Если уже структура  $Cd(NH_3)_2Cl_2$  только ромбическая, то в кианите в результате взаимного вертикального смещения колонок из заселенных октаэдров симметрия еще ниже. Как видно из рис. 90, з, повторение полос происходит лишь на пятой, когда уже потеряны все элементы симметрии, кроме центров, связывающих полосы. Структура по общей симметрии всего лишь триклинная, и для геометрического ее описания достаточно наиболее простой примитивной ячейки, выделенной на рис. 91, з. Легко видеть, что ребро  $a$  отвечает  $2\frac{1}{2}$  периодам шаров плотнейшей упаковки, ребро  $b$  — четырем и ребро  $c$  (перпендикулярно плоскости чертежа) — двум; итого 20 атомов  $O$  в элементарной ячейке, т. е. 4 молекулы  $Al_2SiO_5$ . Триклинная ( $C_2^1$ ) структура кианита является одним из первых и очень ярко выраженных примеров структур, в основе которых лежит плотнейшая упаковка анионов. Это видно из цифр, вычисляемых для 20-атомной ячейки, вырезанной из плотнейшей упаковки, и сравниваемых с экспериментальными (В. Л. Брэгг и С. Нарай-Шабо, 1928—1929, ср. „Основные идеи геохимии“, т. III, стр. 95) значениями осей и углов элементарной ячейки.

С кианитом тесно связан структурно и минералогически (взаимные срастания по оси  $b$ ) ставролит. В последнем пакеты структуры кианита, разрезанные по волнистой линии, соединены полосками из тетраэдров  $Fe(OH)_4$ , совершенно аналогичными полоскам из тетраэдров  $SiO_4$ . Соединены полоски по базоцентрированному закону ( $V_h^{17}$ , рис. 90,  $u$ ). Результирующая формула:



### СТРУКТУРЫ С КАТИОНАМИ В ТРЕУГОЛЬНЫХ ПРИЗМАХ

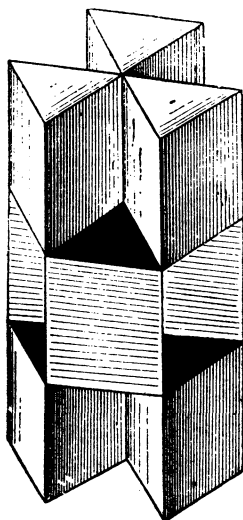
Паулинг показал, что в определенных условиях для некоторых ионов квантовомеханическая теория атома (его наружной электронной оболочки) не позволяет иону создать вокруг себя нормальный координационный полиэдр для числа 6, т. е. октаэдр, но требует (менее выгодной в смысле экономичности укладки) треугольной призмы. С этим обстоятельством особенно часто приходится сталкиваться в структурах с катионами  $Mo$  и  $W$ .

В соответствующем мотиве  $AX$ , например  $MoC$ , все октаэдры структуры  $NaCl$  превращаются в призмы (рис. 93). От плотнейшей упаковки с формулой из букв  $A, B, C$ , для которой основной закономерностью была невозможность расположения рядом двух одинаковых букв, мы приходим к упаковке (так называемой простой гексагональной или тригональной), в которой всем слоям приходится дать одну и ту же букву ...  $AAA$  ... Период такой упаковки — один слой. Вся она в полиэдрическом изображении составлена из треугольных призм. В эти призмы превратились как прежние октаэдры, так и каждая

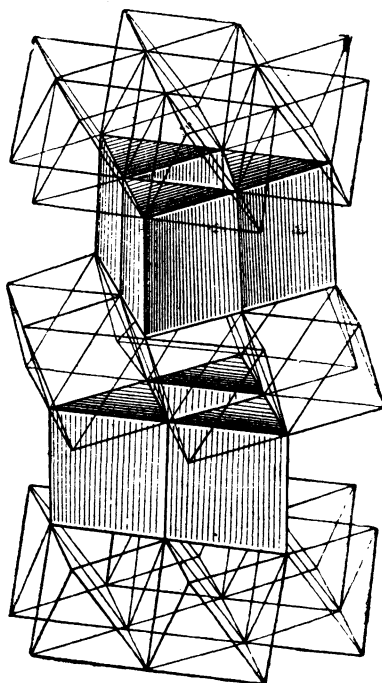
пара прежних тетраэдров, в результате чего призм оказывается в два раза большее число, чем положений упаковки, и уже в структурном типе  $AX$ — $MoS$  приходится давать закон отбора половины призм, показанный на рис. 93. Так как призмы в каждом слое ориентированы двояко, то и отбираются призмы одной ориентации в нечетных слоях и другой в четных. Тем самым период структуры по высоте ячейки—два слоя с сохранением принципа недопустимости общих граней для полиэдров с достаточно сильными катионами.

Если упаковка слоистая типа  $AX_2$ , то искажение—превращение октаэдров в треугольные призмы—происходит лишь с октаэдрами заселенных слоев; незаселенные слои сохраняют свои (прозрачные) октаэдры октаэдрами же, и мы приходим к характерной слоистой структуре хорошо известного минералогу молибденита  $MoS_2$  (рис. 94). Если соответствующую упаковку выразить формулой, то, как легко видеть, мы придем к  $\dots|AABB|AABB|\dots$  с повторением каждой буквы подряд два раза.

В октаэдрах и тетраэдрах непризматических слоев могут располагаться другие „нормальные“ катионы. Можно иметь также чередование призматических и нормальных (из октаэдров и тетраэдров) не слоев, но вертикальных колонок. Особенно эффектным примером подобной структуры является апатит  $Ca_5[PO_4]_3F$  (рис. 95, *a* и *б*). В нем призматическими полиэдрами характеризуются катионы  $Ca$ , что для них характерно и в других структурах, например, в выше разбиравшемся сфене и в апофиллите. Они образуют вертикальные колонки двух сортов: одни звездчатые, тождественные по мотиву с теми, которые могут быть вырезаны из структуры  $MoS$ , и другие узкие колонки толщиной всего в одну призму. Колонки двух сортов из призм располагаются на двух уровнях и связываются между собой колонками из пустых октаэдров, переложенных тетраэдрами  $PO_4$ . Последние колонки совершенно подобны колонкам (главным образом  $SiO_4$ ), с которыми мы встречались в структурах  $Zn(NH_3)_2Cl_2$ , кианита, циркона и др., а именно тем колонкам  $AX_4$ , о которых говорилось на стр. 113 и которые показаны на рис. 89. Чтобы согласовать квадратные грани треугольных призм с колонками рис. 89, последние приходится разрезать пополам, как это показано на рис. 96, *a*. Каждая половинная полоска составлена половинами октаэдров переложенными тетраэдрами, причем все половины октаэдров своими остриями направлены в одну сторону. В колонках рис. 89 две такие половинчатые полоски связаны зеркальной плоскостью симметрии. На рис. 96, *б* те же половинки, будучи расположены рядом, связываются между собой клиноплоскостями скольжения, причем квадраты от половин октаэдров оказываются наружными. Обратившись к структуре апатита, найдем, что сплошь заштрихованные ромбы рис. 95, *б* являются  $PO_4$ -колонками типа рис. 89, а пустые ромбы на рис. 95, *б* изображают колонки типа рис. 96, *б*. Видно, что в ромбе, представляющем поперечное сечение такой колонки, одна сторона расположена по отношению к противоположной выше на половину высоты квадрата, и тем самым в структуре апатита  $Ca$ -призмы в звездчатых



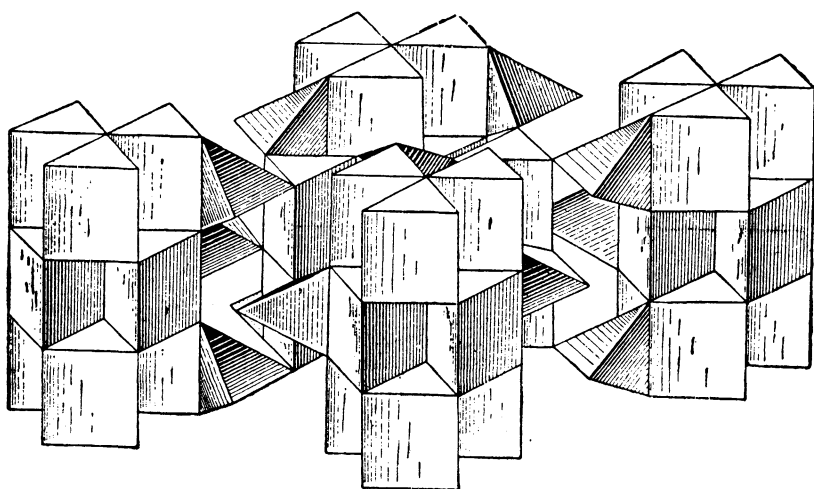
93



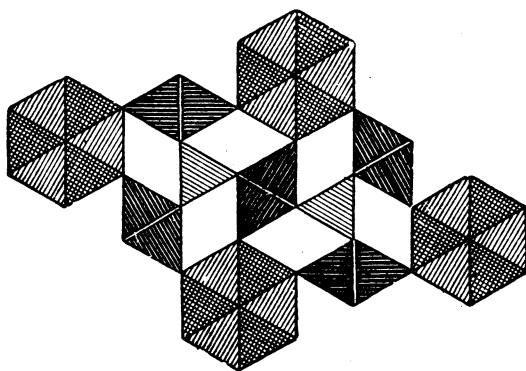
94

Рис. 93. Карбидная фаза MoC

Рис. 94. Молибденит MoS<sub>2</sub>



а



б

Рис. 95. Структура апатита:

а — общий вид структуры из Са-призм и Р-тетраэдров; б — план структуры

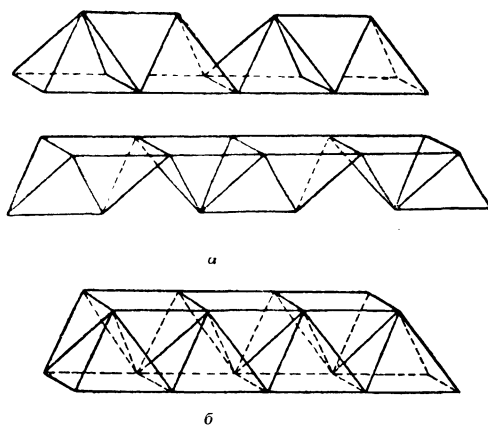


Рис. 96. Полоски из полуоктаэдров и тетраэдров с обоими полиэдрами в двух ориентациях: *a* — отдельные полуоктаэдры и тетраэдры двух ориентаций; *b* — соединение их в общую полоску

колонках оказываются на другой высоте, чем призмы в одиночных колонках (рис. 95, *a*).

В конкретных структурах часто встречаются такие полоски из половин октаэдров с тетраэдрами в чередовании со слоями из треугольных призм. Такова, в частности, структура желтой модификации  $TlJ$ . Помимо красной высокотемпературной (типа  $CsCl$ , стр. 165) и мало известной низкотемпературной зеленой существует желтая ромбическая модификация, в которой заселены треугольные призмы, и слой из таких сплошь заселенных призм чередуется со слоем из половин октаэдров пустых и переложенных соответствующим количеством пустых же тетраэдров (рис. 97, *a*). Если пустые половины октаэдров присоединить к треугольным призмам, то можно говорить о координационном числе 7 вокруг катиона  $Tl^{1+}$ . В таком аспекте структура  $TlJ$  показана на рис. 98, причем не следует упускать из виду, что между половинами октаэдров находится еще равное число пустых тетраэдров, совершенно аналогично тому, что мы имеем в структуре  $NaCl$  (рис. 24). Слой призм и слой из половин октаэдров определяют два слоя из атомов  $J$ . Хотя слой из половин октаэдров пуст, но зато сплошная заселенность призмленного слоя дает для формулы не один катион, а два, т. е. результирующей формулой будет  $A_2X$ .

При том же мотиве из призм и полуоктаэдров, как у  $TlJ$ , но при заселенности лишь половины призм имеем структуру  $PdCl_2$ . Ионы  $Pd^{2+}$  в этой

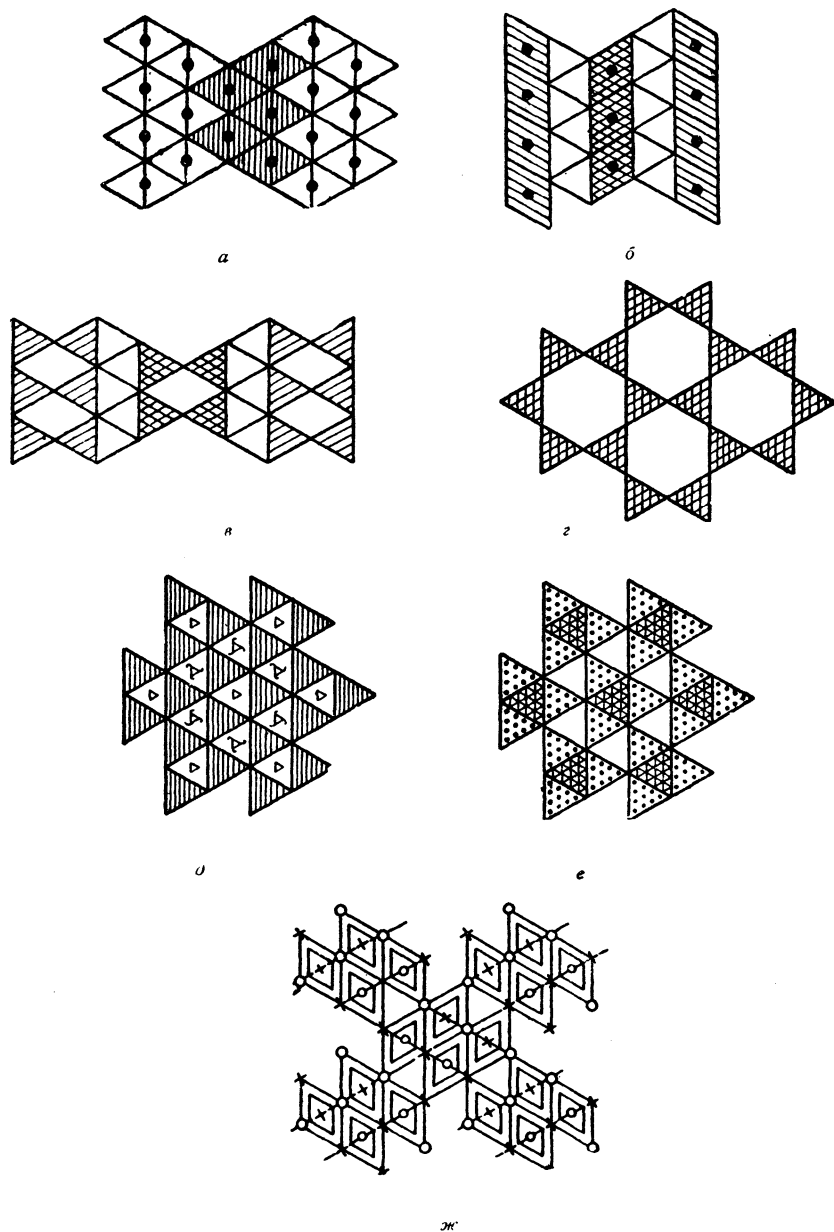


Рис. 97. Мотивы из треугольных призм с октаэдрами, полуоктаэдрами и тетраэдрами:

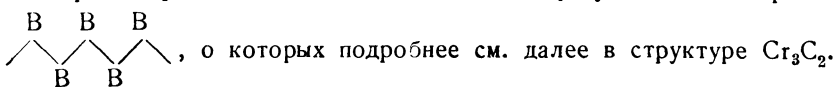
*a* —  $\text{TiI}_3$ ; *b* —  $\text{PdCl}_2$ ; *в* —  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; *г* —  $\text{CaZn}_3$ ; *д* — миллерит  $\text{NiS}$ ; *е* — пираргирит  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  — прустит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ; *ж* — антимонит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

структуре (рис. 97, б) размещаются не в общей грани призмы и полуюктаэдра, но в общей грани двух призм. Полуюктаэдры здесь совершенно пусты — прозрачны.

В валентините  $Sb_2O_3$  слои из призм толщиной в две призмы чередуются с ординарным слоем из половин октаэдров (рис. 97, в). Из числа призм заселена катионами  $Sb^{3+}$  половина, т. е. на 3 атома O (2 слоя из призм и один слой из полуюктаэдров) имеется только два катиона, и результирующей формулой поэтому будет  $Sb_2O_3$ .

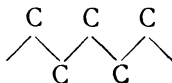
Чрезвычайно важный и достаточно обширный класс с упаковкой основного компонента по закону тригональной призмы составляют бориды и карбиды некоторых металлов, в частности железа и хрома.

В бориде FeB (рис. 99, а) плоским сечением структуры будет сеть из прямоугольников с ромбами. В последних располагаются парами только что рассмотренные полоски из половин октаэдров и тетраэдров (рис. 99, б, в); в прямоугольниках — сплошные колонки из „лежащих на боку“ треугольных призм, в каждой из которых по атому В среди 6 Fe. Если рассмотреть одни атомы В, то они образуют зигзагообразные цепочки



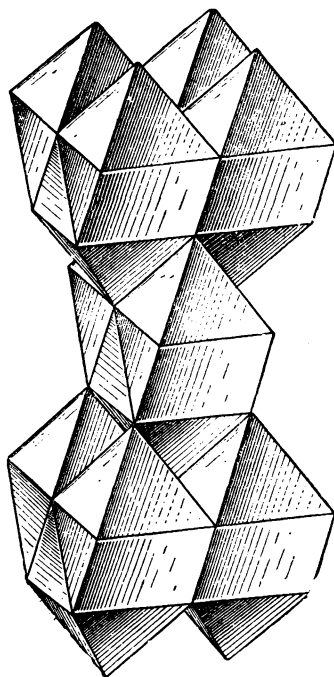
В цементите  $Fe_3C$  в колонках из призм заселена лишь каждая третья. Поэтому пустые призмы деформируются таким образом, что каждая из них превращается в половину октаэдра плюс тетраэдр. Тем самым при рассмотрении структуры вдоль прежних колонок FeB сохранившиеся призмы оказываются не на одной вертикали, но смещены друг от друга, как показано на рис. 152. Половинки октаэдров снова сливаются в целые октаэдры, о чем см. на стр. 199 при вторичном описании того же цементита в ином аспекте.

На рис. 100, а приведена структура карбидной фазы быстрорежущей стали  $Fe_3C_2$ . Горизонтально расположенные призмы из 6 атомов Fe вокруг C тянутся вертикальными двояными лентами. Атомы металла, не составляющие одной призмы, как нетрудно усмотреть, стремятся уложиться с возможным приближением к обычной плотнейшей упаковке. Если вдоль ленты из призм проследить взаимное расположение атомов C, то, как это особо выделено на том же рис. 100, а, атомы C оказываются расположенными один относительно другого зигзагами со взаимным расстоянием и под углом, близкими к соответствующим величинам в цепочках

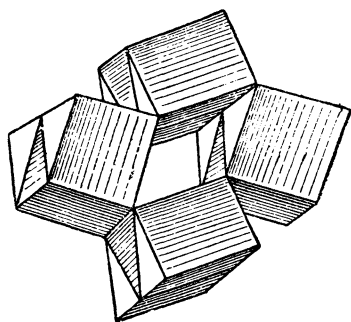


алифатических соединений. Можно предположить, что именно этими цепочками обусловлены замечательные свойства соответствующих сталей. Подобные же зигзагообразные цепочки из металлоида установлены в фазах FeB, а также в  $Co_3Si$ .

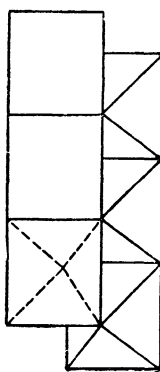




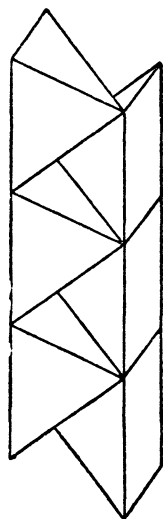
98



a



б



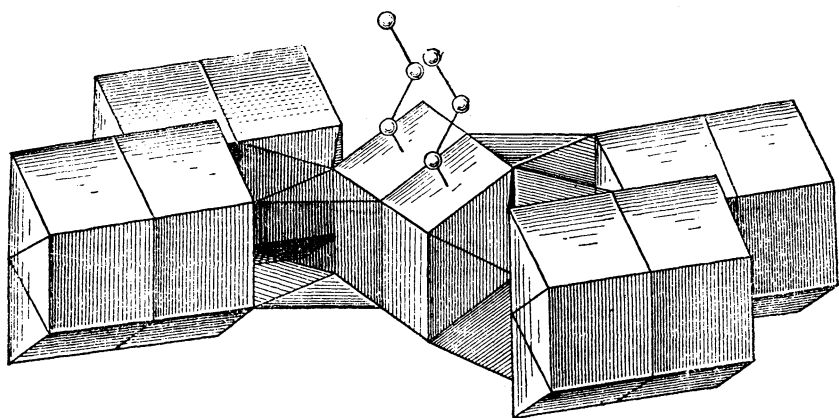
в

99

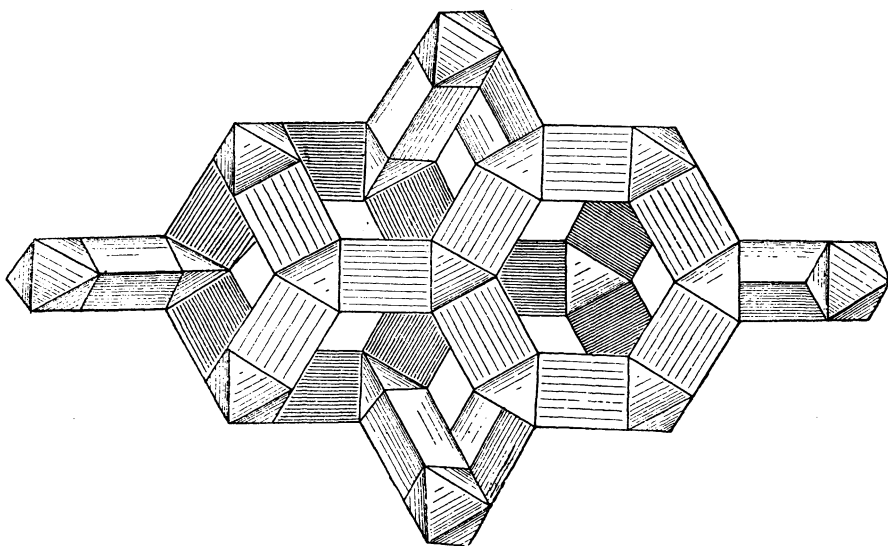
Рис. 98. Структура желтой модификации TiI

Рис. 99. Структура FeV:

a — общий вид; б, в — структура пустых каналов в двух проекциях



a



b

Рис. 100. Карбидные фазы хромовых сталей:  
a —  $Cr_3C_2$ ; б —  $Cr_7C_3$

В карбидной фазе  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  очень сложный (80 атомов в элементарной ячейке) и красивый гексагональный мотив из заселенных призм и пустых октаэдров и тетраэдров. Аналогичный  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  является основной карбидной фазой богатого ферромарганца.

На соответствующей модели (рис. 100, б) легко проследить, что, кроме показанных призм, октаэдров и тетраэдров, и все прочие пустоты выполнены полуоктаэдрами и тетраэдрами без пропусков. Мотив  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  оказался неожиданно близким со структурой гидрата  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (стр. 211).

Выше мы указывали, и это очевидно из рис. 93 (структура  $\text{MoC}$ ), что простая тригональная упаковка  $\dots|A|A|A|\dots$  характеризуется числом тригональных призм, в два раза большим числа положений упаковки. Если заселены все призмы, то перед нами еще один структурный тип  $A_2X$ . Такова фаза  $\text{AlB}_2$ . В этом бориде атомы В выполняют все призмы простой тригональной упаковки из атомов Аl.

Если бы структура была вся составлена одними пустыми призмами, то мы имели бы простую тригональную упаковку. Такие структуры неизвестны. Наибольшим приближением являются  $\text{CaZn}_5$ . В сплошной укладке из Zn-призм выделяется  $\frac{1}{4}$  в виде вертикальных колонок по закону, иллюстрируемому рис. 97, з. В каждой призме такой колонки по атому Zn в шестерной координации. Остальные призмы соединены шестерками с общим центральным ребром, вдоль которого атомы Са спускаются с уровня атомов Zn в вершинах призм на половину длины ребра. Тем самым каждый Са оказывается внутри шестиугольной призмы с к. ч. 12. Такова укладка из двух сортов полиэдров: шестиугольных и треугольных призм. Если учесть также те шесть Zn, которые находятся внутри призм из шести Zn, а также по одному Са сверху и снизу, то к. ч. Са будет равно 20.  $\text{CaZn}_5 = \text{CaZn}_3^I \text{Zn}_2^{II}$ .

В желтой модификации TlJ мы имеем для Tl к. ч. 7; соответствующий полиэдр возникает в результате слияния треугольной призмы с полуоктаэдром, причем, очевидно, атому Tl, чтобы быть равно удаленным от семи J, придется расположиться возможно ближе к общей квадратной стенке, но все же на территории призмы.

Если, наоборот, катион расположится на территории полуоктаэдра, то он отойдет достаточно далеко от противоположного ребра призмы и будет находиться в координации пять. Особенно ярко выразится к. ч. 5 без возможности одновременно говорить с натяжкой и о к. ч. 7, если соответствующая пустая призма будет общей для трех заселенных полуоктаэдров. Такова структура миллерита — волосистого колчедана NiS (рис. 101). Некоторой особенностью структурного мотива является небольшое изменение в полосках из полуоктаэдров, переложенных тетраэдрами. Вершина полуоктаэдров лежит не над центром квадрата, но в точке, одна из координат которой равна  $\frac{1}{3}$ . Такое отступление позволяет иметь миллерит ромбоэдрическим, как показывает рис. 101. Три пустые призмы с примыкающими к каждой из них тремя полуоктаэдрами располагаются на трех различных высотах, равных нулю,  $\frac{1}{3}$  и  $\frac{2}{3}$  высоты элементарной ячейки. Ромбоэдрическая структура, таким

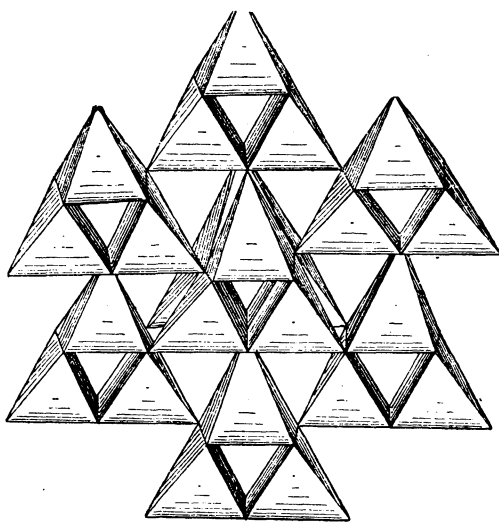
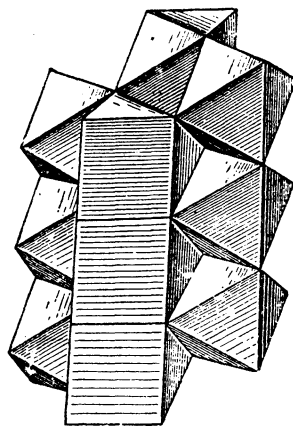


Рис. 101. Миллерит NiS

Рис. 102. Отдельные цепочки из структуры антимонита  $Sb_2S_3$ 

образом, оказывается полярной за счет смещения вершин полуоктаэдров всюду в одном направлении ( $C_{3v}^5$ ). В горизонтальной проекции (рис. 97, *д*) треугольники трех сортов: 1) проекции пустых треугольных призм  $\Delta$ , 2) проекции полуоктаэдров Ni (затушеваны) и 3) вдоль производных тройных винтовых осей новый тип призматических колонок, в которых по каждому из трех ребер атомы S на трех различных высотах. Эта колонка разбивается на тетраэдры, у каждого из которых одно ребро вертикальное, три наклонных равны этому и остальная пара равна между собой, но больше первых четырех.

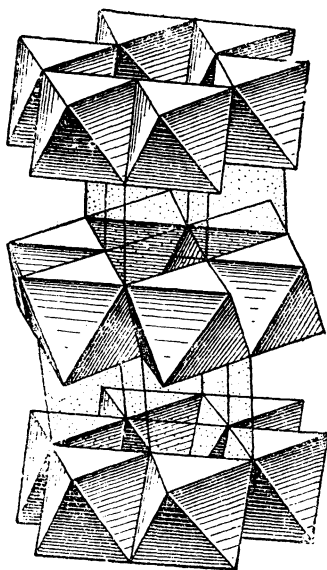
В соединении NiS мы имеем замечательный случай триморфизма: синтетический NiS имеет структуру NiAs-пирротина, в которой к. ч. обоих компонентов равно 6. В форме пентландита (NiS с добавкой кобальта) NiS характеризуется той структурой, которая описана на стр. 73 для CoS и которая для составляющих элементов характеризуется к. ч. 4. Наконец, в миллерите мы имеем третью модификацию NiS с промежуточным к. ч. 5. Выше мы говорили о к. ч. 5 и 7 для катионов; нетрудно видеть, что в соединении с формулой  $AX$  катиону в координации 5 или 7 должен отвечать и анион с той же координацией. Так, в структуре миллерита в каждом S сходится по 4 квадрата-основания полуоктаэдров и острие 5-го полуоктаэдра.

Антиструктурой к миллериту является пираргирит  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  — прустит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Бесконечные призмы из тетраэдров вокруг тройной винтовой оси и здесь пустуют, но прежние пустые призмы вокруг тройных поворотных осей заняты катионами  $\text{Sb}^{3+}$  и соответственно  $\text{As}^{3+}$ . В колонках из полуоктаэдров и тетраэдров здесь пустуют полуоктаэдры и заняты катионами  $\text{Ag}$  тетраэдры (рис. 97, е). Специфические особенности катионов приводят к принципиальным изменениям. Катионы  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{As}^{3+}$  в низшей степени окисления размещаются не в центрах своих призм, а смещаются к одному из треугольных оснований, создавая себе пирамидальное к. ч. 3 (подобное же смещение происходит со  $\text{Sb}^{3+}$  в призмах валентинита), и точно так же ион  $\text{Ag}^{1+}$  в своем тетраэдре несколько смещается к одному из ребер и тем самым создает себе „уголковое“ к. ч. 2, столь характерное для иона  $\text{Ag}^{1+}$  и в других соединениях.

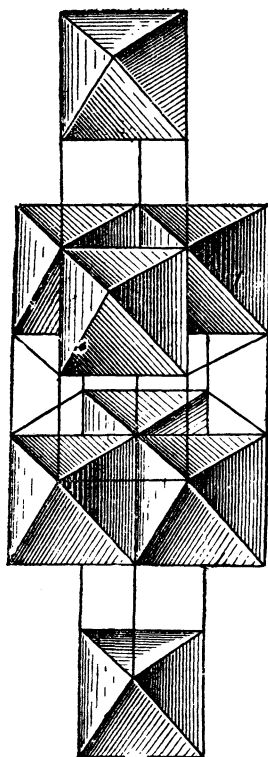
В структуре антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  комбинируются колонки из октаэдров с колонками из полиэдров с к. ч. 7 (комбинация из призмы + полуоктаэдр). 2 колонки из октаэдров и 2 колонки из полиэдров с к. ч. 7 соединяются в цепочки, параллельные оси *c* антимонита, и обуславливают его габитус (рис. 102). Между собой эти четверные цепочки соединены отдельными вершинами. Из рис. 97, ж легко видеть, что действительно в каждой горизонтальной полоске на две пары заселенных треугольников приходится одна пара незаселенных в соответствии с формулой  $\text{A}_2\text{X}_3$ . На вторичных смещениях  $\text{Sb}^{3+}$  к одной из граней своего полиэдра для создания пирамидального к. ч. 3 мы здесь подробно не останавливаемся.

Мы разобрали способы возникновения нечетных к. ч. 5 и 7, а также 3, в соединениях, характеризующихся не совсем плотной упаковкой. Здесь уместно указать также на аналогичное возникновение к. ч. 9. Если центральная призма заселена и находится среди трех пустых полуоктаэдров, то в результате некоторого сжатия последних острия настолько приближаются к квадратным основаниям-стенкам призмы, что для катиона в центре призмы создается к. ч. 9. Таков случай одиночных колонок из  $\text{Ca}$ -призм в апатите: три пустых полуоктаэдра вокруг заселенных призм создают кальцию к. ч. 9, которым кальций характеризуется также и в арагоните (стр. 152). У призм  $\text{Ca}$  в звездчатых колонках к каждой призме прилегает лишь один пустой полуоктаэдр, в результате чего эта часть катионов  $\text{Ca}$  в апатите имеет к. ч. всего лишь 7. То же имеет место в структуре сфена (рис. 91).

В некоторых случаях деформация происходит как раз не с заселенными полиэдрами, а с пустующими. Это обусловлено обычно участием в основной упаковке частиц воды или гидроксильных с их особым строением, связанным с наличием протонной частицы не вне, а внутри аниона  $\text{O}^{2-}$ . Замечательным примером является структура гидраргиллита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , точнее, гексагональной его модификации — байерита (рис. 103). Катионы  $\text{Al}$  находятся внутри нормальных октаэдров с корундовым мотивом в каждом заселенном слое. В промежуточных же, незаселенных слоях все октаэдры и тетраэдры „выродились“ в тригональные пустые призмы, так что мы снова



103

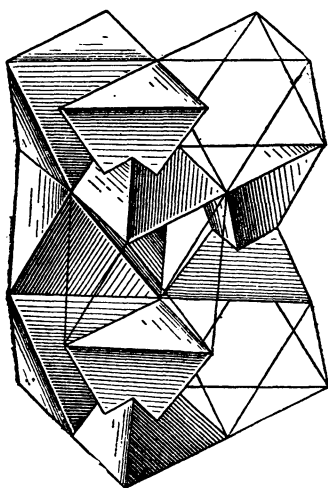


104

Рис. 103. Гидраргиллит  $Al(OH)_3$ Рис. 104. Структура  $NaHF_2$ 

приходим к укладке шаров (в данном случае гидроксильных частиц  $OH$ ), которая может быть выражена формулой  $\dots | AABV | AABV | \dots$ .

Так как основным возмущающим фактором является бестелесная протонная частица  $H^+$ , то с подобным же вырождением пустых полиэдров мы встречаемся в структуре  $NaHF_2$  (рис. 104). Слои из  $Na$ -октаэдров, сложенные совместно, образовали бы обычную структуру  $NaCl$ . Здесь эти слои из октаэдров переложены пустыми слоями из призм. Укороченные вертикальные ребра последних стянуты расположенным в середине каждого ребра протоном  $H^+$ , который образует кислотный радикал  $[HF_2]^{1-}$  с ионом  $H^{1+}$  в двойной координации (гантелеподобный радикал), каковая и надлежит ему на основании отношения  $R_A : R_X$ , близкого к 0 по закону Магнуса-Гольдшмидта. Этот радикал  $[HF_2]^{1-}$ , как известно, составил важное звено в электронной теории

Рис. 105. Ва-шпинель  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ 

кислотных радикалов Льюиса. В буквах  $A$ ,  $B$ ,  $C$  формула упаковки  $\text{NaHF}_2$  напишется  $|AABVCC|AABVCC|\dots$

Совершенно такова же структура азида  $\text{NaN}_3$ , в которой роль протона внутри линейчатого радикала  $\text{N}_3^{1-}$  играет блинообразный атом  $\text{N}$ , гомеоплярно зажатый между двумя другими  $\text{N}$  (ср. рис. 137, структура  $\text{KN}_3$ ).

О других полиэдрах неоктаэдрического и нететраэдрического типов и деформированных в связи с особенностями составляющих частиц см. следующую главу.

### МОТИВЫ С РАДИКАЛАМИ $A_2X_7$

Пределы, которые ставятся законом Магнуса-Гольдшмидта для отношения радиусов катиона и аниона  $R_A:R_X$ , определяющего то или иное координационное число, получаются из предпосылки, что катион всегда расталкивает плотнейшую упаковку анионов. Только нижний предел определяется диаметром шара, точно входящего в соответствующую пустоту — дырку в плотнейшей шаровой упаковке. Напротив того, верхний предел этого отношения для каждого координационного числа не является строго пределом. Крупный катион перейдет при достижении этого предела (в каком-либо морфотропическом ряду) в полиэдр с другим координационным числом, более высоким, если этот переход осуществить достаточно просто и подходящая более крупная дырка расположена рядом в той же плотнейшей упаковке. Как след-

ствие, закон Магнуса-Гольдшмидта очень хорошо выполняется для перехода от к. ч. 4 к к. ч. 6 (тетраэдры и октаэдры плотнейшей упаковки), а также для перехода от к. ч. 3 к к. ч. 4 (крышки и днища тетраэдров и октаэдров и сами тетраэдры) и очень плохо для перехода от к. ч. 6 к к. ч. 8, поскольку пустот с к. ч. 8 в плотнейшей упаковке нет.

Как результат в полиэдрах с к. ч. 6 — в октаэдрах плотнейшей упаковки, очень сильно раздвинутой, оказываются столь крупные катионы, как  $Ba^{2+}$  ( $R_A$ —1.43 больше (!)  $R_X$  — радиуса аниона  $O^{2-}$ ,  $R_X = 1.33$ ) в окисле  $BaO$ , точно так же  $Rb$  и  $Cs$  в соответствующих модификациях (типа  $NaCl$ )  $RbCl$  и  $CsCl$ .

Значительное число структур попадает в ряды стройной схемы, если принять, что иногда внутри октаэдров раздвинувшейся плотнейшей упаковки могут размещаться также анионы  $O^{2-}$ . (Сравни описанную на стр. 97 структуру  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ , для которой характерно нахождение в октаэдрах плотнейшей упаковки из частиц  $H_2O$  в одних слоях катионов  $Ca^{2+}$ , в других анионов  $Cl^{-}$ ). Соответственный октаэдр (рис. 105), конечно, по существу будет представлять два тетраэдра, соединенных этим  $O^{2-}$  центросимметрически, причем в большинстве случаев оба эти тетраэдра заселены мелкими катионами, в результате чего октаэдр плотнейшей упаковки оказывается заселенным группой  $A_2X$  и возникает радикал  $A_2X_7$ .

Наиболее естественно ожидать такого внедрения части кислорода внутрь октаэдров из тех же анионов  $O^{2-}$ , когда в соседних октаэдрах располагается имеющий еще более крупные размеры, чем  $O^{2-}$ , катион  $Ba^{2+}$ . Таков основной принцип структуры так называемой (по химической формуле) бариевой шпинели  $BaAl_2O_4$ . В ней повторяется мотив  $LiJO_3$  — плотнейшая гексагональная упаковка из анионов  $O^{2-}$ , причем заселенные октаэдры каждого слоя дают корундовый, точнее ильменитовый, мотив. В шестичленных кольцах октаэдры чередуются: одна тройка заселена крупными катионами  $Ba^{2+}$ , вторая анионами  $O^{2-}$  и, кроме того, в двух тетраэдрах, на которые можно разбить последние октаэдры, лежит пара мелких катионов  $Al^{3+}$ . В последовательных слоях октаэдр  $Ba$  ложится на октаэдр  $Ba$  же, тогда как октаэдры с  $Al_2O$  по высоте вдоль тройной оси упаковки чередуются с пустыми октаэдрами (рис. 105). Таким образом, атомы  $O$  в формуле химически и структурно неэквивалентны, и соответствующую формулу должно писать по-старинному в виде окислов  $BaO \cdot Al_2O_3$  с парадоксальной оговоркой, что как раз тот четвертый анион  $O^{2-}$ , который в формуле стоит рядом с  $Ba$ , не имеет с последним касания, а сам изолирован совместно с парой  $Al$  среди шести других  $O^{2-}$ .

Такие же радикалы  $A_2X_7$ , составленные анионом  $O^{2-}$  с двумя мелкими катионами внутри октаэдра из  $6O$ , мы имеем в  $Sc_2Si_2O_7$  (минерал тортвейтит) и в столь обычном результате химического анализа, как  $Mg_2P_2O_7$  (рис. 106, а, б, в). В обоих соединениях октаэдры со  $Sc$  (соответственно с  $Mg$ ) расположены на нечетных слоях плотнейшей гексагональной упаковки по корундовому мотиву. Октаэдры с группами  $A_2X_7$  расположены в четных слоях по карбонатному мотиву (ср. структуру  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ).



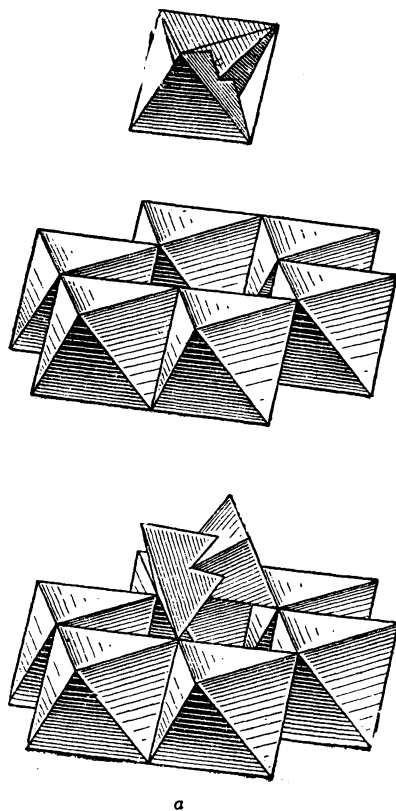
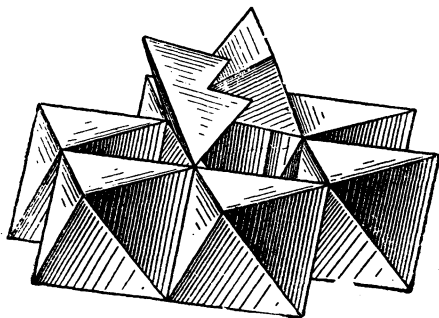
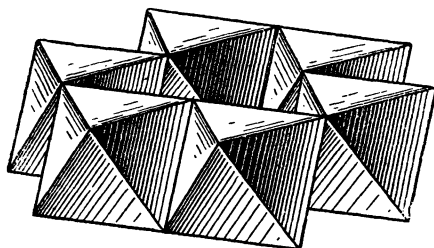
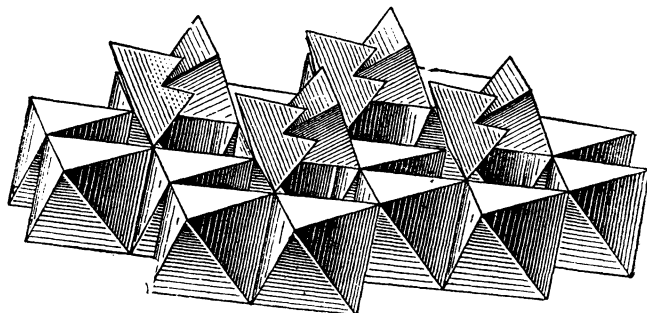
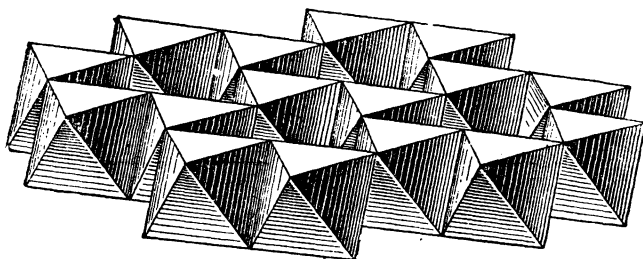


Рис. 106. Торвейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ :  
а — схема включения двойных тетраэдров вместо октаэдров;



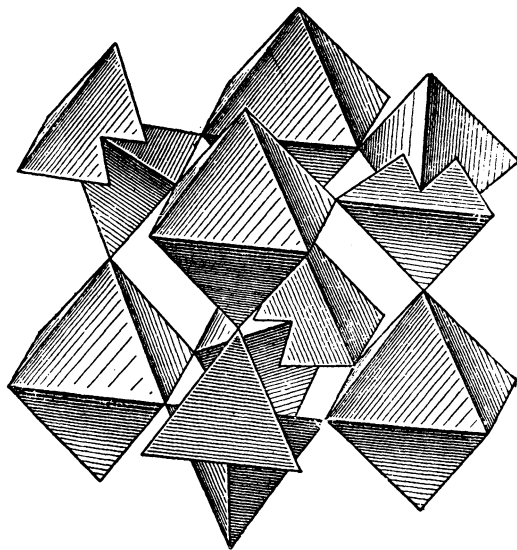
б



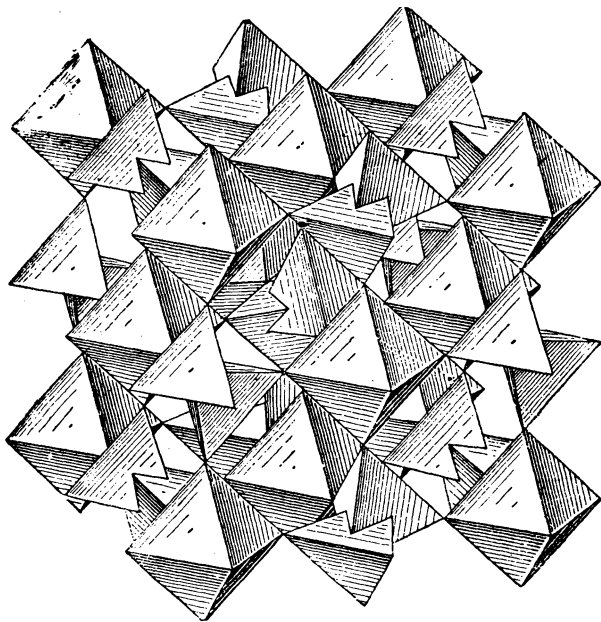
в

Рис. 106. Тортейтит  $Sc_2Si_2O_7$ :

б — отдельные шестичленные кольца из октаэдров и способ их сочленения при помощи двоянных тетраэдров, в — общий вид

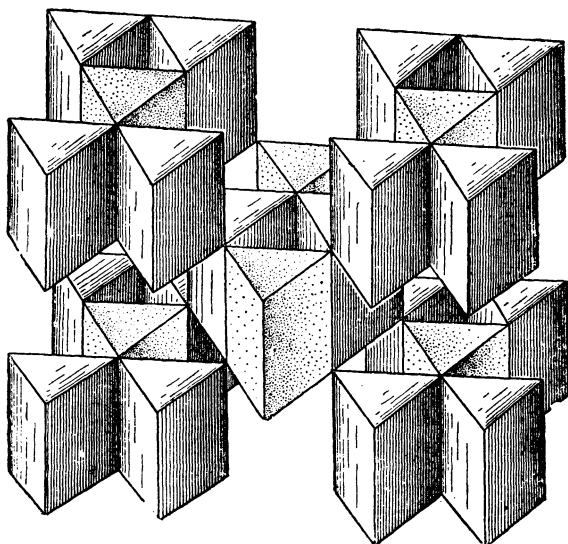


а

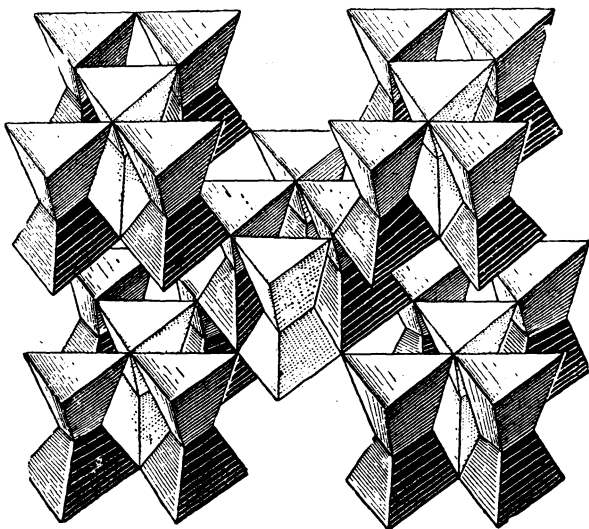


б

Рис. 107. Структура  $ZrP_2O_7$ :  
а — деталь мотива; б — общий вид



a



b

Рис. 108. Гемиморфит (каламин)  $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7] \cdot H_2O$ :  
 а — мотив из треугольных призм; б — общий вид структуры из  
 двойных тетраэдров

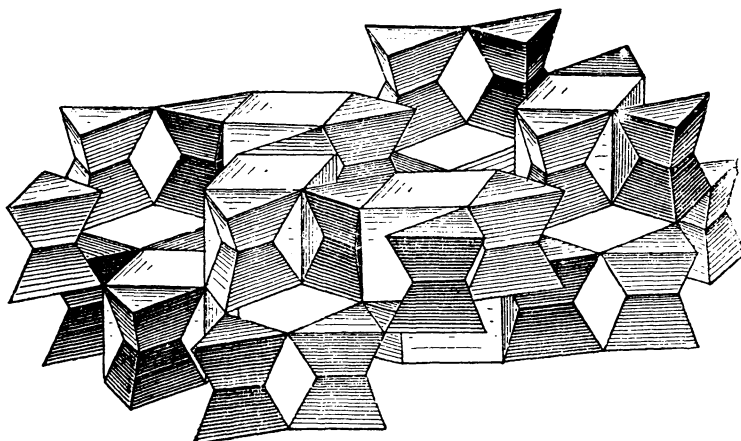
Целый ряд пирофосфатов (диортофосфатов) от четырехвалентных катионов ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ) при высоких температурах дает кубические модификации, которые при снижении температуры переходят в менее симметричные структуры. Радикал  $\text{P}_2\text{O}_7$  в кубических структурах оказался того же типа, что и в  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , т. е. представляет собой два тетраэдра, связанных общей вершиной centrosymmetricки. Этот радикал  $\text{P}_2\text{O}_7$  комбинирует с октаэдрами четырехвалентных катионов, как если бы соответствующие два тетраэдра были вписаны в октаэдр. Закон укладки двух сортов октаэдров в данном случае кубический по типу  $\text{ReO}_3$ , т. е. перовскита  $\text{CaTiO}_3$  (см. далее стр. 148), но с пустыми кубооктаэдрами, что и обуславливает устойчивость структуры лишь при высоких температурах. Элементарную ячейку структуры составляют 8 элементарных кубов  $\text{ReO}_3 - \text{CaTiO}_3$ , поскольку тройные оси групп  $\text{P}_2\text{O}_7$  расположены в структуре по типу пирита, т. е. по четырем непересекающимся тройным осям элементарной ячейки пространственной группы  $T_h^6$  (рис. 107, а, б).

Для низшего члена этого ряда пирофосфатов  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  следует отметить вхождение  $\text{Si}^{4+}$  непосредственно в октаэдры из 6 О. Для природных соединений нахождение  $\text{Si}^{4+}$  всегда внутри тетраэдра из 4 О есть одно из наиболее незыблемых положений кристаллохимии. В синтетических соединениях при высоких температурах, как видим, приходится считаться с возможностью для  $\text{Si}^{4+}$  также и к. ч. б.

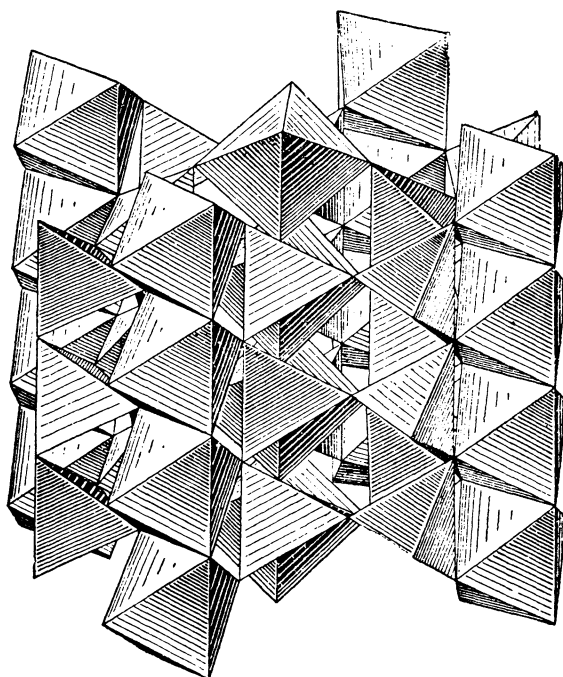
Если два тетраэдра группы  $\text{Si}_2\text{O}_7$  связать между собой не центром симметрии в общем О, а проходящей через этот общий О плоскостью симметрии, то такую группу  $\text{Si}_2\text{O}_7$  можно заключить, вписать в тригональную призму, т. е. считать, что основным элементом, заселяющим эту призму, является анион  $\text{O}^{2-}$ , совершенно подобно тому, как в только что разобранных структурах анионы  $\text{O}^{2-}$  размещались внутри октаэдров из таких же анионов  $\text{O}^{2-}$ . В таком аспекте радикал  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  удобно рассматривать в целом ряде структур.

Это прежде всего структура гемиморфита или каламина  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В ней группы  $\text{A}_2\text{X}_7$ , вписанные в тригональные призмы, образуют как катионы  $\text{Si}^{4+}$ , так и катионы  $\text{Zn}^{2+}$  (всегдашняя тенденция достаточно крупного катиона  $\text{Zn}^{2+}$  к четверной координации в отношении  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{O}^{2-}$  отмечалась уже выше). Низшая валентность Zn в сравнении с Si приводит к понятной замене центральной частицы  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -призме на  $(\text{OH})^{1-}$  в соответственной Zn-призме. Наружные О в призмах с двумя Zn общие и для призм с двумя Si, но число Zn-призм двойное по сравнению с числом Si-призм, что и приводит к вышенаписанной формуле с добавочной (гидратной) частицей  $\text{H}_2\text{O}$ , размещающейся между основными призмами. Все призмы как с  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2$ , так и с  $\text{Si}_2\text{O}_7$  смотрят своими треугольными основаниями в одну сторону, что и создает столь яркую гемиморфность (полярность) минерала, обусловившую и его название (рис. 108, а, б).

В структуре данбурита  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  точно так же в тригональные призмы вписаны радикалы  $\text{A}_2\text{X}_7$  двух сортов:  $\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{B}_2\text{O}_7$ . Эти призмы укладываются



109



110

Рис. 109. Данбурит  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Рис. 110. Силлиманит  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

в общую упаковку совместно с той же высоты кубами (к. ч. 8) вокруг катионов Са (рис. 109).

Наконец, при помощи тех же тригональных призм, в которые вписаны спаренные зеркальной плоскостью тетраэдры Si, хорошо описывается структура второй модификации  $\text{SiO}_2$ —тридимита. Это упаковка МоС, в двух этажах которой заселена  $\frac{1}{6}$  всех призм, и заселенные заключают в себе спаренные группы  $\text{Si}_2\text{O}$ . Очевидно, что  $\text{Si}_2\text{O} \cdot \text{O}_3 = 2 \text{SiO}_2$ .

Очень просто с этой же точки зрения представляется структура второй модификации  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  — силлиманита. Если допустить внутри октаэдра вместо  $\text{Si}_2\text{O}_7$  также группу  $\text{AlSiO}_7$ , то силлиманит опишется как структура рутила, в которой половина колонок составлена октаэдрами вокруг Al, тогда как вторая половина составлена прозрачными октаэдрами, в которые вписаны (центросимметрические по геометрической форме) группы  $\text{AlSiO}_7$ . В вертикальном направлении (квазитетрагональная ось) прозрачные октаэдры чередуются таким образом, чтобы над тетраэдром Si располагался тетраэдр Al, и наоборот (рис. 110 и 90, ж).