

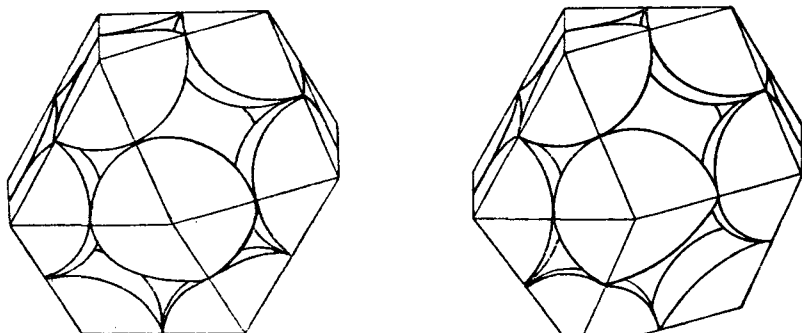
ГЛАВА IV

СТРУКТУРЫ С КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ 8 и 12

Согласно закону Магнуса-Гольдшмидта, представляющему собой также первое правило Паулинга, переходу отношения радиус катиона:радиус аниона, $R_A:R_X$ через величину $\sqrt{2}-1=0.414$ соответствует в морфотропическом ряду замена к. ч. катиона с 4 на 6, а отношению $R_A:R_X=\sqrt{3}-1=0.732$ соответствует переход катиона от к. ч. 6 к к. ч. 8.

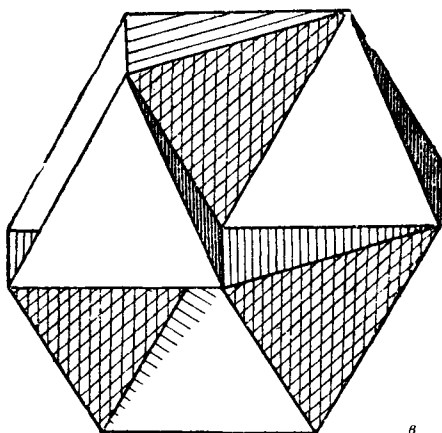
Если первый переход соблюдается в различных морфотропических рядах для катионов различного радиуса весьма точно (помимо многочисленных примеров, приводимых во всех курсах кристаллохимии, а также в кристаллохимических разделах других курсов, очень характерным является также переход значительного числа катионов от к. ч. 6 к к. ч. 4 при замене аниона O^{2-} на S^{2-} , т. е. при переходе от окислов к сульфидам), то второй в должном месте совершается весьма редко. Мы не знаем ни одного окисла щелочноземельных металлов, в котором катион характеризовался бы к. ч. 8, и хотя и в CaO и SrO и BaO размеры катионов значительно выше критического значения, а радиус Ba^{2+} даже превосходит радиус O^{2-} , тем не менее все эти окислы кристаллизуются по типу $NaCl-MgO$, т. е. с к. ч. 6. Среди галогенидов точно так же мы имеем лишь считанное количество структур типа $CsCl$ (т. е. с к. ч. 8), а именно. $CsCl$, $CsBr$, CsJ ; $TlCl$, $TlBr$, TlJ ; NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J , хотя по отношению $R_A:R_X$ уже KCl , а тем более $RbCl$ должны бы кристаллизироваться в типе $CsCl$. Более того, сам $CsCl$ при температуре около 450° претерпевает изменение в структуру с к. ч. 6, т. е. типа $NaCl$, являющуюся более устойчивой в жестких (в смысле толчков и вибраций) высокотемпературных условиях. То же имеет место и в отношении всех трех галогенидов аммония со значительно более низкими точками перехода.

Такое положение заставило В. Л. Брэгга назвать закон Магнуса-Гольдшмидта не законом, а лишь тенденцией к таковому. С точки зрения плотнейшей упаковки анионов это положение вещей представляется вполне естественным, поскольку в плотнейшей упаковке нет пустот, отвечающих к. ч. 8. Так как нормальное положение катиона таково, что он обязательно несколько расталкивает шары плотнейшей анионной упаковки, то этому расталкиванию

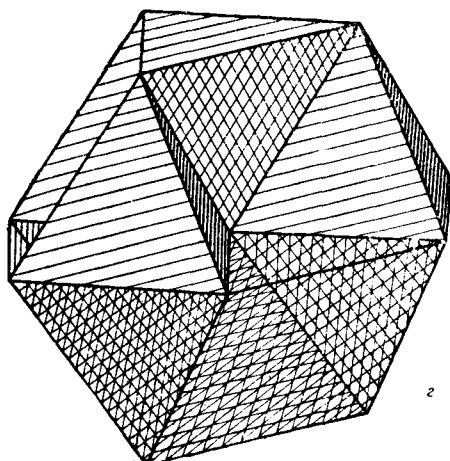


а

б

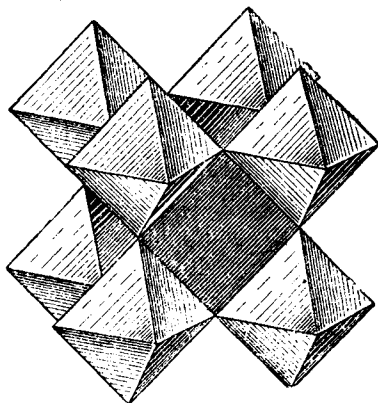


в



г

Рис. 111. Паулинговские полиэдры для координационного числа 12:
 а — кубический кубооктаэдр; б — гексагональный «кубооктаэдр»; в, г — те же полиэдры как комбинация из шести полуоктаэдров и восьми тетраэдров

Рис. 112. Структура перовскита CaTiO_3

не ставятся пределы и по достижении катионом (в морфотропическом ряду) „критического отношения“, отвечающего с высоты отвлеченно высказанного закона Магнуса-Гольдшмидта переходу от к. ч. 6 к к. ч. 8, что мы и видим в вышеприведенных рядах окислов и галогенидов.

Если, однако, число крупных катионов в соединении значительно меньше числа анионов, в случае, например, двойных солей с разного размера катионами, но с общим анионом, то уже катионы K в галогенидах и катионы Ca в окислах переходят в положения с более высоким координационным числом, *но не 8, а 12*. Такой переход осуществляется особенно просто, а именно, подстановкой соответствующего катиона прямо на место аниона, в положение одного из шаров плотнейшей упаковки.

Если в аналогии с тем, что было сделано для катионов в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении, построить паулинговские полиэдры для катионов с к. ч. 12, то мы придем к рис. 111, *а, б*. Катион, замещающий шар плотнейшей упаковки типа κ , оказывается центром архимедова (кубического) кубооктаэдра. Катион, замещающий шар плотнейшей упаковки типа ζ , становится центром гексагонального кубооктаэдра, о котором уже была речь на стр. 16.

СТРУКТУРЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 12

Если поставить вполне естественное требование, чтобы каждый катион с к. ч. 12 имел ближайшими соседями только 12 анионов (без замены одного или нескольких из этих 12 катионами), т. е. чтобы соответствующий кубооктаэдр был индивидуальным для каждого катиона, то легко видеть, что

10*

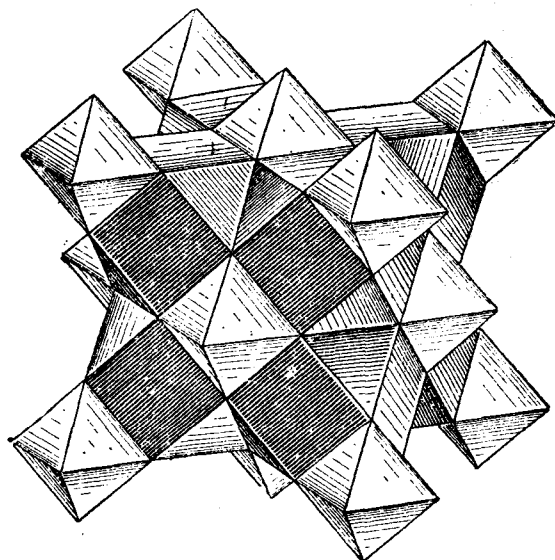
максимальное количество анионов, которое может быть замещено катионами в общей плотнейшей упаковке, составляет $\frac{1}{4}$ всего числа шаров в упаковке, т. е. отношение числа крупных катионов к числу анионов в соответствующей химической формуле должно быть 1:3. Обычный метод рассуждения: при построении плотнейшей упаковки из кубооктаэдров и октаэдров, согласно схемам стр. 18 и следующих, в каждой вершине кубооктаэдра сходится по 4 кубооктаэдра, каждый же кубооктаэдр имеет 12 вершин-анионов. Следовательно, на один кубооктаэдр = 1 крупный катион приходится $12:4 = 3$ аниона.

Можно также изобразить (рис. 111, в и г) кубооктаэдр (одинаково кубический и гексагональный) составленным из 6 половин октаэдров и 8 тетраэдров = 3 октаэдра + 8 тетраэдров. До полной упаковки (стр. 46) на каждый кубооктаэдр не хватает одного октаэдра. Число кубооктаэдров в плотнейшей упаковке, таким образом, равно числу октаэдров, и в то же время за счет каждого кубооктаэдра исчезло 3 октаэдра, а так как общее число шаров плотнейшей упаковки равно числу всех октаэдров, то снова приходим к указанному отношению 1:3.

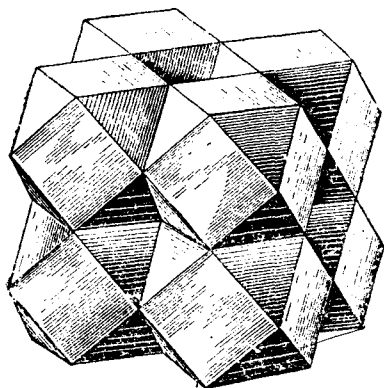
И действительно, наряду с не так уже большим числом простых галогенидов крупных щелочных катионов, в частности, К, а также окислов щелочно-земельных металлов (и близких к ним, например, FeO, MgO, MnO), в которых соответствующие катионы фигурируют с к. ч. 6, существует исключительно большое число двойных солей типа хлороплатината K_2PtCl_6 и типа перовскита $CaTiO_3$, в которых атомы К и им подобные, а также атомы Са и им подобные имеют к. ч. 12, т. е. замещают сами положения шаров плотнейшей (в обоих этих случаях кубической) упаковки. Катионы другого сорта (менее крупные) заселяют октаэдры, и соответствующие структуры изображаются схемами из октаэдров и кубооктаэдров, которые были приведены на стр. 18 и следующих.

В случае перовскита $CaTiO_3$ заселены и все кубооктаэдры катионами Ca^{2+} и все октаэдры катионами Ti^{4+} ; в случае K_2PtCl_6 заселены все кубооктаэдры катионами K^{1+} и только половина октаэдров катионами Pt^{4+} (рис. 112, 113). Очень длинный список структур обоих типов, но в особенности типа K_2PtCl_6 , можно найти в двух *Strukturbericht* — немецком и американском, а также в работе автора по структурам солей (в особенности комплексных) группы платины (Известия сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 18, 1945). Это, главным образом, соли с элементами платиновой группы, но также соли Sn, Pb, Bi и других тяжелых катионов. Среди многочисленных представителей структурного типа перовскита $CaTiO_3$ отметим хибинский лопарит $NaNbO_3$, в котором, как и в некоторых других соединениях этого типа, в кубооктаэдрах, т. е. с к. ч. 12, фигурирует сравнительно некрупный катион Na. Некоторым особенностям структурного типа перовскита посвящено обширное исследование Гольдшмидта, о чем см., например, в Кристаллохимии О. Гасселя, русский перевод с дополнениями автора этой работы, стр. 27—29.

Наиболее любопытными из аналогов K_2PtCl_6 являются гексаммины, например, $Ni(NH_3)_6Cl_2$, в которых атомам Cl из K_2PtCl_6 (в общих положениях

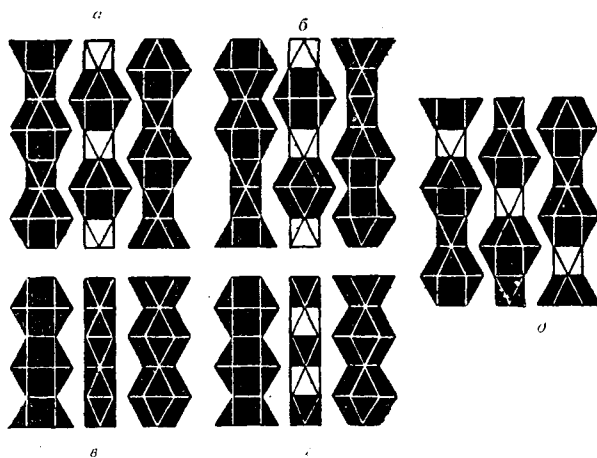


a

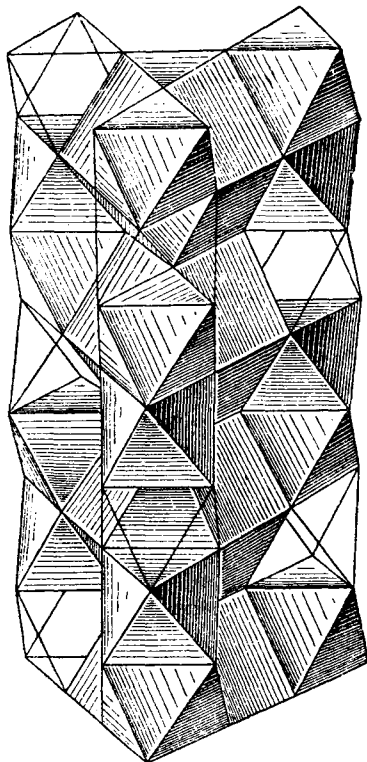


b

Рис. 113. Структура K_2PtCl_6 :
a — общий вид; *b* — укладка кубооктаэдров



114



115

Рис. 114. Структурные мотивы из кубооктаэдров и октаэдров:
 а — $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$; б — $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$; в — $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; г — $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; д — $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_6$

Рис. 115. Структура $\text{Cs}_7\text{Tl}_2\text{Cl}_9$

плотнейшей упаковки — вершины октаэдров и кубооктаэдров) отвечают нейтральные частицы NH_3 , а атомам К в центрах кубооктаэдров — анионы Cl. Лишь в октаэдрах тяжелые металлические катионы Pt замещены катионами же Ni.

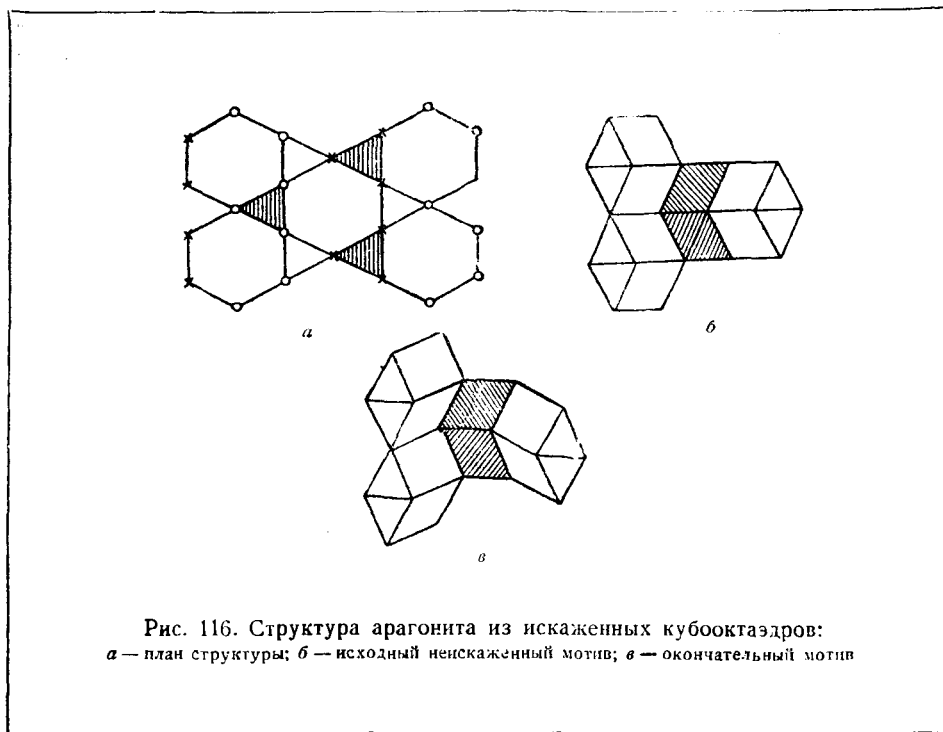
В обоих рассмотренных структурных типах с к. ч. 12 лежащая в основе плотнейшая упаковка кубического типа $\dots|kkk|\dots$, и потому помимо схем, аналогичных схемам стр. 18, эти структуры могут быть изображены и в установке с вертикальной четверной осью рис. 112—113.

Подобные же двойные соли галогенидов, главным образом К и Cs, с другими тяжелыми катионами при том же отношении $\text{K}(\text{Cs}):\text{X}=1:3$ дают примеры структур с катионами в кубооктаэдрах (т. е. с к. ч. 12), но в других плотнейших упаковках — гексагональной и более сложных. Структуры трех двойных солей $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9 (= 3\text{CsCl} \cdot 2\text{TlCl}_3)$, $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$, $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ имеют в своих мотивах общим то, что в них заселены все кубооктаэдры и только $\frac{2}{3}$ октаэдров, но тип упаковки у первой соли гексагональный, у второй кубический, у третьей шестислойный, который мы выше назвали рамзаитовым. Каждая из этих трех структур может быть изображена соответствующей схемой из главы I, если еще добавить закон, по которому происходит вычеркивание (точнее, оставление пустым) каждого третьего октаэдра. Во второй структуре с кубической упаковкой это сделано слоями вдоль тройной оси: не заселены все октаэдры каждого третьего слоя (рис. 114, а). В первой структуре с гексагональной упаковкой в сплошных колонках из октаэдров также вычеркнут (не заселен) каждый третий октаэдр, но в трех таких колонках, окружающих сплошь заселенную колонку из гексагональных кубооктаэдров, незаселенные октаэдры чередуются по закону тройной винтовой оси, т. е. в колонках 1-й, 2-й и 3-й поочередно не заселены октаэдры 1-го, 2-го и соответственно 3-го этажей. Это удваивает высоту ячейки $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ до 6 этажей, так как при периоде самой гексагональной упаковки в 2 слоя пропущенные 1-й и 4-й октаэдры в каждой колонке оказываются повернутыми один относительно другого на 180° , и 1-й октаэдр (пустой) будет повторен лишь седьмым (рис. 115).

В третьей шестислойной рамзаитовой упаковке выделение $\frac{1}{3}$ октаэдров дается уже рис. 12 главы I. Вдоль двух тройных осей элементарного ромба мы имеем две пары сдвоенных октаэдров, которые и заселены, тогда как вдоль шестерных осей (6_3) имеется два одиночных октаэдра, которые и пустуют (рис. 114, б).

В первой и в третьей из этих трех структур заселенные октаэдры идут парами, что с химической точки зрения позволяет говорить о соответствующих двоядерных радикалах $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Для структурного типа $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ следует отметить два аналога: $\text{Cs}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Tl}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$. Если в $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ ион Tl^{3+} замещает положения в октаэдрах, то в $\text{Tl}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ одновалентный Tl^{1+} расположен в кубооктаэдрах (ср. случай TlSe , стр. 174).

Во всех только что разобранных структурах заселены полностью кубооктаэдры (обоих сортов g и k) и только часть ($\frac{1}{2}$ в K_2PtCl_6 , $\frac{2}{3}$ в трех



последних структурах) октаэдров, и лишь в перовските заселены и все кубооктаэдры и все октаэдры.

Структура $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является как бы гексагональным перовскитом. В ней также заселены и все кубооктаэдры и все октаэдры при гексагональной плотнейшей упаковке, положенной в основу всей структуры. Как видно из рис. 114, *в*, октаэдры при этом вытянуты в сплошные вертикальные колонки таким образом, что днище верхнего октаэдра является крышкой нижнего. Последнее обстоятельство и является причиной большой редкости гексагонального перовскита, так как очевидно, что заселение всех октаэдров вертикальной колонки сколько-нибудь сильным катионом, например Pt, Nb, невозможно в силу наличия двух общих граней у такого октаэдра с соседними. Более просто это для одновалентного Li^{1+} , который к тому же обладает большой поляризационной способностью (выше мы встретились с такими же колонками Li в структурах LiJO_3 и $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). В кубооктаэдрах (гексагональных) в $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, как и в гексамминах, находится не катион, а одновалентный анион J^{1-} . Его удобно считать внутри полиэдра, так как между ним и 12 ближайшими H_2O действительно нет никаких промежуточных атомов, и отношение $\text{J}:\text{H}_2\text{O}$ равно 1:3.

Неожиданным, но сильно искаженным гексагональным аналогом перовскита оказалась структура второй модификации CaCO_3 — арагонита и совершенно аналогичная структура калиевой селитры KNO_3 , а также LaBO_3 . В кубо-

октаэдрах (гексагональных) расположены катионы Ca^{2+} , соответственно K^{1+} и La^{3+} ; в октаэдрах C^{4+} , соответственно N^{5+} и B^{3+} . Последние по закону Магнуса-Гольдшмидта смещены каждый в основание-днище своего октаэдра с образованием треугольного радикала CO_3 , соответственно NO_3 и BO_3 . Параллельно этому смещению происходит также деформация и кубооктаэдров, иллюстрированная рис. 116. 2 атома О в треугольной крышке кубооктаэдра отходят от центра (третий атом крышки, напротив того, приближается), и так же сильно отходит 1 атом из треугольного днища кубооктаэдра (два других приближаются). В результате у Са создается промежуточное между 6 и 12 к. ч. 9. Понятно, что исчезают тригональные оси, проходившие через колонки из кубооктаэдров, и параллельно вертикальному смещению атомов О происходит горизонтальное сжатие кубооктаэдров — структура из гексагональной становится ромбической.

Степень отклонения этих ромбических структур от гексагональности естественно сопоставить с отклонением в сторону уменьшения отношения осей b/a от идеального $\sqrt{3} = 1.732$, которое имеет место во всех гексагональных пространственных группах при ромбической ортогексагональной их установке. Это отклонение должно быть наибольшим для катионов с наименьшим радиусом и наименьшим при самых крупных катионах. CaCO_3 (арагонит): $R_{\text{Ca}} = 1.0$; $b/a = 1.61$; PbCO_3 (церуссит): $R_{\text{Pb}} = 1.2$; $b/a = 1.639$; стронцианит SrCO_3 : $R_{\text{Sr}} = 1.3$; $b/a = 1.641$; BaCO_3 : $R_{\text{Ba}} = 1.4$; $b/a = 1.68$.

Г. Г. Леммлейн обратил мое внимание на всегдашнее присутствие в арагоните до 20% Sr, впервые отмеченное еще Гаюи, как фактора, очевидно, стабилизирующего арагонитовую модификацию CaCO_3 преимущественно перед кальцитовой.

Повидимому, вторая модификация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (основная модификация принадлежит к типу K_2PtCl_6) является гексагональным структурным аналогом хлороплатината K_2PtCl_6 , т. е. находится в последней структуре в таком же отношении, как $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к CaTiO_3 . Закон выделения половины октаэдров самый простой: чередование заселенных и пустых (рис. 114, з).

Также гексагональными структурными аналогами хлороплатината K_2PtCl_6 являются моноэтиламмониевые хлороплатинат и хлоростаннат, имеющие в своих гексагональных кубооктаэдрах удлиненные комплексные катионы $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3$. Поскольку в элементарной призме кубооктаэдров два из двух различных колонок, то за счет противоположной направленности этих полярных катионов в двух различных кубооктаэдрах результирующая структура сохраняет центры симметрии (D_{3d}^3). Монометиламмониевые хлороплатинат и хлоростаннат сохраняют структурный тип K_2PtCl_6 , но в результате замещения шарового катиона К удлиненным и полярным CH_3NH_3 во всех кубооктаэдрах в параллельном положении симметрия теряется, и элементарный куб превращается в ромбоэдр ($\alpha = 80^\circ 40'$ вместо 90°); нужда в четырехмолекулярной ячейке отпадает, и достаточно ромбоэдрической одномолекулярной (D_{3d}^5) (рис. 114, д).

Со структурным мотивом перовскита кристаллизуются соли NaClO_3 и NaBrO_3 , в которых катион галогена не в самой высокой степени окисления и потому асимметричен. Размещаясь в октаэдре, эти галогенные ионы Cl^{5+} и Br^{5+} приближаются к одной из граней октаэдра и создают себе „пирамидальное“ к. ч. 3. В этих двух структурах в ячейке, содержащей 8 кубооктаэдров и 8 октаэдров, смещения галогенов происходят по четырем не пересекающим друг друга тройным осям кубической ячейки, т. е. с сохранением кубической симметрии целого (пространственная группа T^4). Находящийся на той же тройной оси в соседнем кубооктаэдре недостаточно крупный катион Na^{1+} в связи с этим также сильно смещается вдоль той же тройной оси к противоположной (группе XO_3) треугольной грани кубооктаэдра. Аналогичное смещение катиона к одной из стенок октаэдра с образованием пирамидального к. ч. 3 имеет место и в структуре $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$, рассмотренной выше. Здесь несимметричным является катион As^{3+} ; смещение этих катионов во всех октаэдрах происходит вдоль параллельных тройных осей лежащей в основе кубической плотнейшей упаковки, но в двух противоположных направлениях, что в связи с незаселенностью октаэдров каждого 3-го слоя осуществляется просто и приводит к ярко выраженной слоистости структуры.

Могут ли быть построены структуры типа K_2PtCl_6 , но с кислородными анионами вместо галогенов? Вопрос этот не так прост, каким он может показаться с первого взгляда, поскольку расположение крупного катиона, но с малым зарядом в кубооктаэдрах сильно затрудняет достаточное насыщение структуры другими катионами. В самом деле, мы видели, что за счет одного кубооктаэдра из структуры исчезают 3 октаэдра и 8 тетраэдров, и для соблюдения баланса зарядов остающиеся октаэдры приходится заселять сильными катионами. Если в K_2PtCl_6 таковыми являются ионы четырехвалентной Pt, то в кислородном аналоге понадобятся уже десятивалентные катионы. Паулинг показал, что аналог возможен за счет не требующих специальных полиэдров „бестелесных“ протонов H^+ , уместающихся в координации 2 между парами кислородных анионов, и таким образом мы приходим к соединению со структурным типом хлороплатината $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$, в котором вместо десятивалентного катиона всего лишь семивалентный J^{7+} ; недостающие же три положительных заряда даются входящими в формулу тремя водородами. Каждый протон стягивает два аниона O^{2-} („водородная связь“), сильно уменьшая взаимное расстояние последних и тем самым несколько искажая симметрию исходного мотива. Одним из замечательных результатов паулинговского анализа является установление факта, что нормальной кислотой, отвечающей хлорной HClO_4 , в случае семивалентного иода является не HJO_4 , но H_5JO_6 , кислой солью от которой и будет $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$. Ранее этой соли приписывали гидратную форму, считая ее производной параноидной кислоты $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$ и соответственно изображая $(\text{NH}_4)_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. О необходимости формулы именно H_5JO_6 , а не HJO_4 на основании физико-химических закономерностей см. у Ю. В. Ходакова в его „Электростатической химии“, где разобрана также приводившаяся выше теллуровая кислота H_6TeO_6 .

Примером укладки октаэдров и кубооктаэдров с лежащей в основании плотнейшей топазовой упаковкой является структура сведенборгита $4\text{BeO} \cdot \text{NaSbO}_3 = \text{NaBe}_4\text{SbO}_7$. Отношение $\text{Na}:\text{O} = 1:7$, но структура приводится к отношению, аналогичному тому, которое имеет место в K_2PtCl_6 и CaTiO_3 , т. е. к 1:3, если выделить один из семи O, а именно тот, у которого сходятся четыре тетраэдра бериллия, и написать формулу минерала в виде $(\text{Be}_4\text{O})\text{NaSbO}_6$. Структура тогда окажется построенной из кубооктаэдров двух сортов: гексагональных кубооктаэдров вокруг Na и архимедовых вокруг O. Внутри каждого последнего кубооктаэдра размещается также еще по четыре тетраэдра с Be (рис. 117, а). Отношение числа катионов (Na и „комплексный“ OBe_4) к числу анионов (прочих O) сейчас равно $2:6 = 1:3$. Из октаэдров, как и в типе K_2PtCl_6 , замещена лишь половина тяжелыми катионами Sb^{5+} (рис. 117, б).

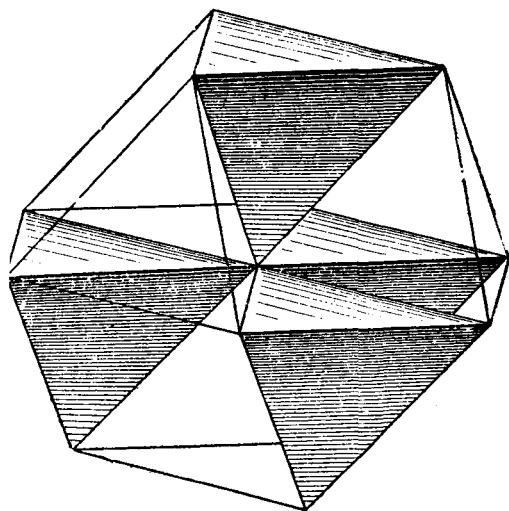
Удобно этот способ рассмотрения структур (соединение в одном кубооктаэдре нескольких мелких полиэдров-тетраэдров, из которых каждый также заселен) распространить и на ранее рассмотренные соединения типа сфалерита-вюрцита ZnS и карборунда SiC , а именно в соответствующей упаковке (до некоторой степени) произвольно выделить $1/4$ анионов S, C и считать их в центрах кубооктаэдров (из прочих анионов) совместно с четырьмя катионами. Последние расположены в тетраэдрах, которые целиком входят в один кубооктаэдр. В таких схемах все кубооктаэдры заселены и все октаэдры пусты; переход от одной модификации ZnS к другой сводится к повороту одного слоя структуры относительно другого вокруг тройной оси одного из кубооктаэдров на 60° . На рис. 118 по этому способу изображены две модификации карборунда:

SiC I — (15-слойная ромбоэдрическая упаковка) рис. 118, а.

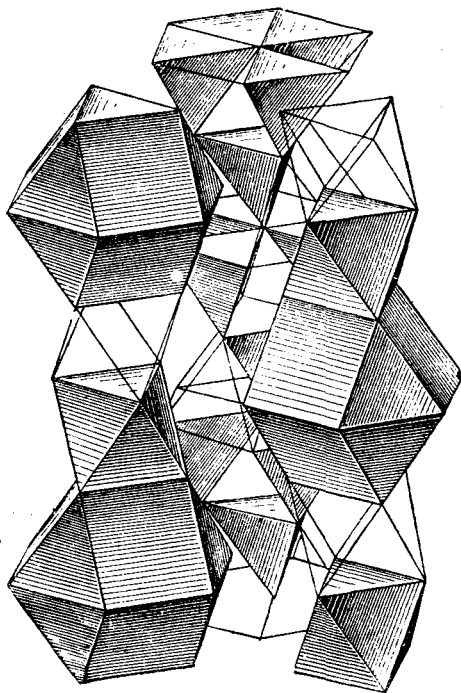
SiC II — (тисонитовая, или рамзаитовая, упаковка) рис. 118, б.

Несмотря на некоторую искусственность этого выделения $1/4$ анионных положений, нельзя не найти, что новые чертежи передают период структуры, ее тригональность или ромбоэдричность гораздо выразительнее, чем прежние из одних тетраэдров.

В структуре SnJ_4 мотив AX_4 выделяет из плотнейшей упаковки $1/8$ всех ее тетраэдров таким образом, что внутри элементарного куба сохраняются 4 пары тетраэдров SnJ_4 , посаженных попарно на четыре не пересекающие друг друга тройные оси элементарного куба (пространственная группа T_h^6). Очень наглядно это выразится в элементарной ячейке из 8 кубооктаэдров, в каждом из которых фиксируется одна (не пересекающаяся с другими) тройная ось (рис. 119). Внутри каждого кубооктаэдра вдоль такой оси два тетраэдра, из которых выбирается один так, чтобы в двух кубооктаэдрах, лежащих на общей тройной оси, оба заселенных тетраэдра примыкали к одному и тому же пустому (между кубооктаэдрами) октаэдру, соединяющему по тройной оси два кубооктаэдра.



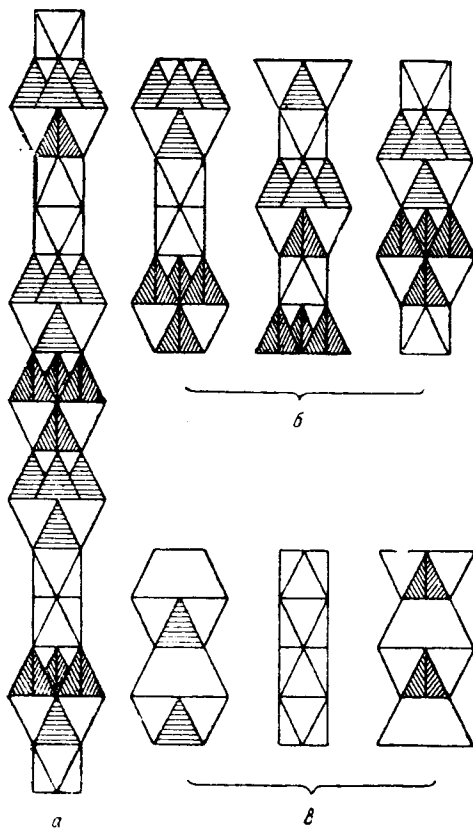
а



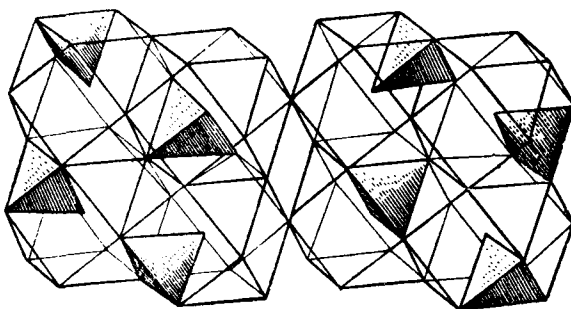
б

Рис. 117. Сведенборгит:

а — отдельный кубооктаэдр со вписанными тетраэдрами; б — общий вид



118

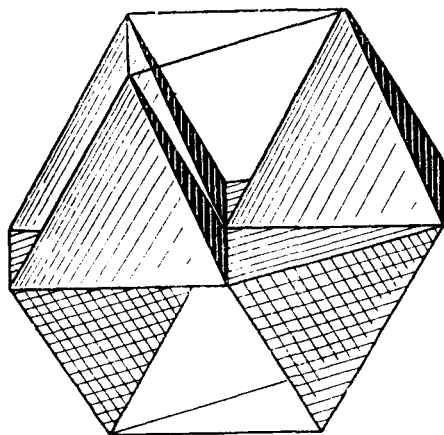


119

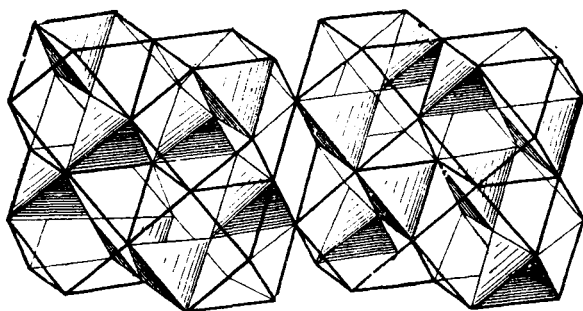
Рис. 118. Структуры из кубооктаэдров со вписанными тетраэдрами:

а - карборунд I; *б* - карборунд II; *в* - $\text{Li}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Рис. 119. Структура SnJ_4



120



121

Рис. 120. Структура $A_3X_2 - Mg_3N_2$
 Рис. 121. Идеальная структура AX_2 , как дополнительная к
 $A_3X_2 - Mg_3N_2$

МОТИВЫ A_3X_2

Структуры A_3X_2 тесно связаны с типом AX_2 . Структурный мотив A_3X_2 при равнозначности (кристаллографической) катионов A , очевидно, может быть вырезан только в тетраэдрах. Наиболее простое и симметричное решение получается, если исходить из ячейки о восьми кубооктаэдрах (как в SnJ_4 или $NaClO_3$) и из 8 тетраэдров каждого кубооктаэдра сделать заселенными 6 и незаселенными 2. Эти последние берутся вдоль четырех непересекающихся

тройных осей элементарной ячейки. Такова структура Mg_3N_2 и целого ряда нитридов, фосфидов и арсенидов. Легко видеть, что все катионы в таком мотиве кристаллографически равноценны, но не анионы. Последних два сорта: центральные (для каждого кубооктаэдра) и тройное число периферических (рис. 120).

Если в восьми кубооктаэдрах, наоборот, сделать в каждом (рис. 121, по два заселенных тетраэдра вдоль соответствующей тройной оси, а прочие оставить незаселенными, то мы приходим к структурному типу AX_2 , который в тетраэдрах будет дополнительным к A_3X_2 ($A_3X_2 + A(X_2) = A_4X_2 = 2A_2X$), подобно тому как в октаэдрах были взаимно дополняющими мотивы A_2X_3 и AX_3 . Такой структуры среди химических природных и синтетических соединений не обнаружено. Между тем это наиболее симметрическое решение вопроса о вырезке из плотнейшей упаковки мотива AX_2 из тетраэдров. Нетрудно видеть, что в то время как катионы в тетраэдрах, связанных между собой центральным атомом X , находятся в возможно большем расстоянии друг от друга, два тетраэдра из соседних кубооктаэдров имеют угол между двумя связями $A-X$, равный — $109^\circ 30'$. При сильных катионах, как Si в SiO_2 , такое решение неприемлемо, и мы приходим к особняком стоящей структуре кварца, в которой при меньшей общей симметрии (тригональная) между собой кристаллографически равноценны и атомы Si и атомы O . Кристаллографическая особенность кварца — расположение в нем Si -тетраэдров такое, что двойные оси этих тетраэдров параллельны тройной оси всей структуры (сравни аналогичное расположение октаэдров своими четверными осями параллельно тройной оси в алуните-ярозите, стр. 217). Описать структуру кварца можно одним из следующих двух способов: 1) имеем последовательные слои плотнейшей кубической упаковки (перпендикулярные к четверной оси), которые, однако, располагаются не по двуслойному закону, как в обычной кубической упаковке, но по трехслойному, с поворотом каждого квадратного слоя относительно выше- и нижележащего на 120° . Кроме того, ряды шаров в каждом отдельном слое несколько раздвинуты в одном направлении, в другом же дают зигзаги (рис. 122, а), которые позволяют при угле между средними направлениями двух рядов в двух последовательных этажах в 120° сохранять угол между двумя непосредственно друг над другом находящимися звеньями ряда в 90° с образованием правильных тетраэдров. Для достижения этого приходится в двух соседних слоях отклонять звено зигзага (от среднего направления) на 15° . Тем самым, если тетраэдр образован между 1-м и 2-м слоем, то он уже невозможен на той же вертикали ни между 2-м и 3-м, ни между 3-м и 4-м слоями. Вдоль оси ряды шаров повернуты друг относительно друга в одном и том же направлении — по часовой стрелке или против. В первом случае мы говорим о правом кварце, во втором — о левом (рис. 122, б).

Можно положить в основу структуры кварца плоские плотнейшие слои с пустующей $\frac{1}{3}$ всех положений и с увеличением двух углов в соответствующих шестиугольниках до 150° с целью образования все тех же тетраэдров

с вертикальной двойной осью. За счет пустующих положений и изменения взаимного наклона рядов удается сблизить последовательные слои упаковки от нормального расстояния $a\sqrt{\frac{2}{3}} = 0.816a$, вдоль тройной оси плотнейшей упаковки до $a\frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707a$. Последнее значение отвечает расстоянию между квадратными слоями плотнейшей упаковки. Легко видеть, что в возникающих тетраэдрах кристаллографически равноценны как положения внутри тетраэдров, так и положения в вершинах последних. Если теперь подсчитать угол между высотами (расстояния O—Si) двух тетраэдров, имеющих общие вершины, то он окажется равным $160^\circ 20'$. В низкотемпературном кварце вместе с небольшой потерей симметричности (вместо гексагональной структуры возникает тригональная) этот угол уменьшается до 153° .

СТРУКТУРЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 8

Итак, в плотнейшей упаковке наиболее естественен переход от к. ч. 6 к таковому 12. Однако после того, как этот переход совершен, становится менее трудно перейти к к. ч. 8.

По только что сказанному совершенно непринужденно среди анионов плотнейшей упаковки может быть размещено с к. ч. 12 число катионов, составляющее $\frac{1}{4}$ общего числа шаров в данной плотнейшей упаковке. Если все же упорствовать и довести число крупных катионов до $\frac{1}{2}$ (формула AX), то помимо решения с к. ч. 6 (и с сильным расталкиванием анионов) возможен и другой способ решения, в особенности, при кубической плотнейшей упаковке. Рассматривая последнюю в кубическом аспекте (т. е. с вертикальной четверной осью), будем чередовать вдоль четверной оси квадратные слои из анионов с квадратными же слоями из крупных катионов с к. ч. 12. И те и другие, таким образом, составлены сплошь из ионов одного знака. За счет их взаимного отталкивания общая упаковка должна несколько разойтись в направлениях, перпендикулярных четверной оси. Если же, кроме того, катионы несколько меньше анионов (соответственно, например, условиям Магнуса-Гольдшмидта для к. ч. 8), то происходит следующее: все нечетные слои сближаются между собой вдоль четверной оси упаковки, а катионы в четных слоях, действительно, каждый оказывается окруженным кубом из анионов. Меньший размер катиона по сравнению с анионом делает возможным при этом сближении нечетных анионных слоев „погружение“ катионов как в верхний квадрат, так и в нижний.

Таким образом, к. ч. 8 оказывается близко связанным с к. ч. 12.

Выше было отмечено, что известно лишь 9 структур такого типа среди ионных соединений: три Cs-галогенида, три Tl-галогенида и три NH₄-галогенида.

Этот прием вывода структур с к. ч. 8 проливает свет на более многочисленные металлические фазы типа CsCl, так называемые β-фазы, и, в частности, на объемноцентрированные структуры металлических элементов, среди

которых важнейшей является α -железо. Замечательной чертой β -фаз в многочисленных системах из двух компонентов является то, что они (β -фазы) всегда непосредственно следуют за α -фазой, т. е. за фазой с обычной кубической плотнейшей упаковкой на пути, например, от кубической меди через промежуточный ряд латунных фаз к гексагональной (с соответствующей плотнейшей упаковкой) структуре цинка. С только что развитой точки зрения это обязательное появление рядом с α - именно β -фазы (металлической структуры типа CsCl, т. е. с к. ч. 8) представляется вполне естественным.

Переход γ -железа (высокотемпературной модификации с кубической плотнейшей упаковкой) в α -железо (низкотемпературная модификация с объемноцентрированной упаковкой) с той же точки зрения объясняется достаточно просто, если допустить в низкотемпературной модификации наличие двух степеней ионизации атомов Fe соответственно его поведению в водных растворах, где всегда приходится различать между более крупным двувалентным катионом Fe^{2+} и менее крупным трехвалентным Fe^{3+} ; α -железо, таким образом, становится частным примером β -фазы (структурного типа CsCl).

Объемноцентрированную упаковку щелочных металлов и бария А. Ф. Иоффе хочет объяснить как укладку с к. ч. 8 по типу CsCl одинаковых атомов, но с различными спиннами.

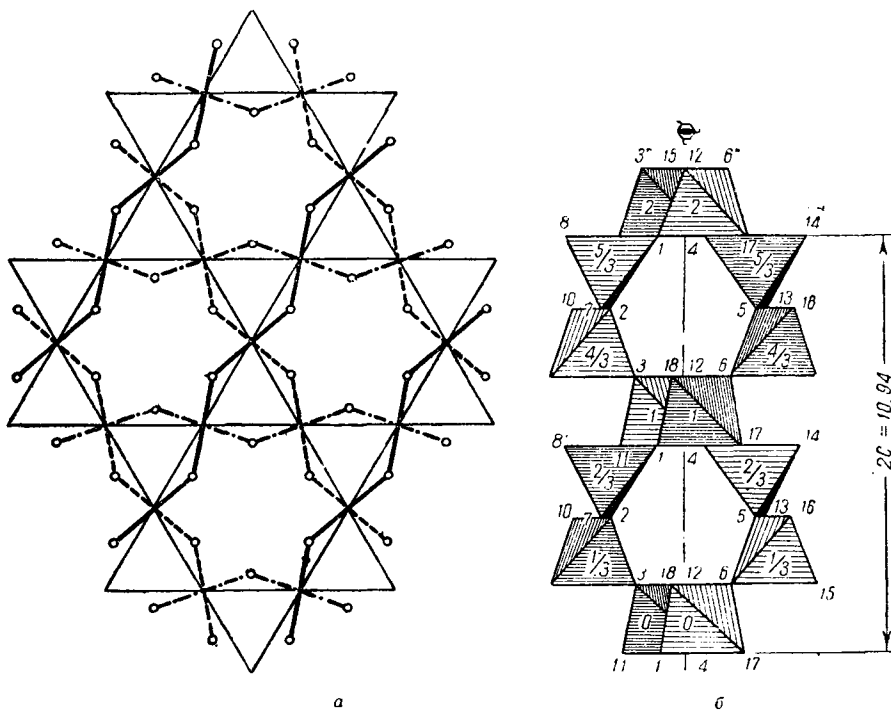
В руководствах по металлофизике можно встретить схемы перехода γ -железа в α -железо с указанием путей, проходимых атомами Fe в этом превращении. Можно думать, что существенным для превращения является усиливающееся при падающей температуре разделение атомов Fe на две фракции, причем каждый ион задерживается в одном из двух состояний все дольше и дольше. Этому соответствует преимущественное расположение атомов двух сортов в чередующихся плоскостях кубической упаковки и далее „со взрывом“ резкий переход, сводящийся к стягиванию упаковки вдоль одной четверной оси и расширению в двух перпендикулярных направлениях.

Можно экспериментально поставить вопрос о тетрагональной „сверхструктуре“ γ -железа вблизи точки перехода*.

Во всяком случае представляется весьма характерным условие возникновения β -фазы — это „электронная концентрация“ равная $3/2$ на атом, т. е. как будто $1/2$ металлических катионов отщепляет по 2 электрона и $1/2$ по одному.

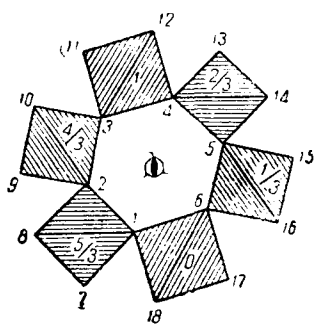
Итак, при отношении числа крупных катионов к числу анионов 1:3 ожидаем и почти всегда имеем структуры, в которых координационное число катиона равно 12. При отношении 1:1 ожидаем, но очень нечасто получаем структуры типа CsCl. Совершенно обычны структуры этого типа среди металлических фаз (β -фазы), где, конечно, трудно различать между анионами и катионами, а тем более в решетках типа CsCl с кристаллографически равноценными положениями обоих компонентов.

* Ср. известные работы об изменениях в системе Fe—Al Бредля и Джея, В. Л. Брэгг. Кристаллическое состояние. ОНТИ, 1938.

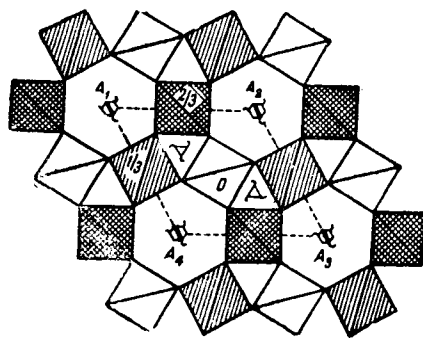


a

б



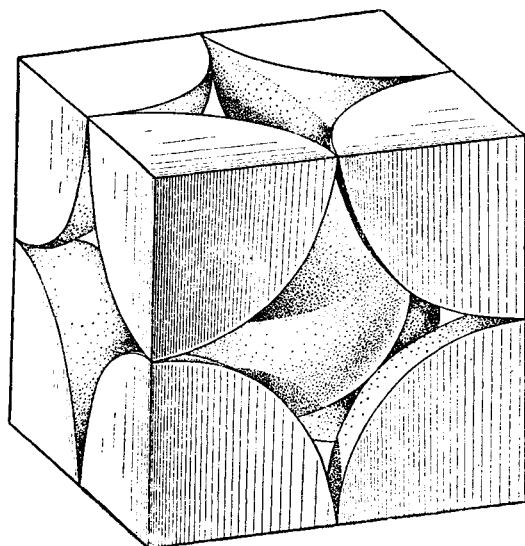
v



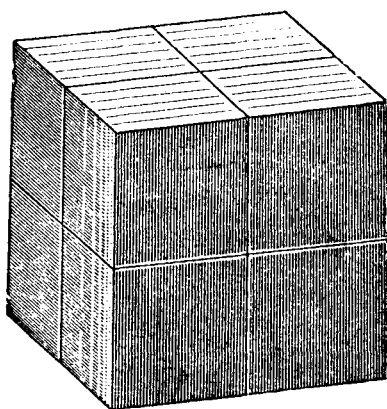
z

Рис. 122. Структура кварца:

a — основной мотив; б — вертикальная проекция; в — план винтовой оси; z — элементарная ячейка



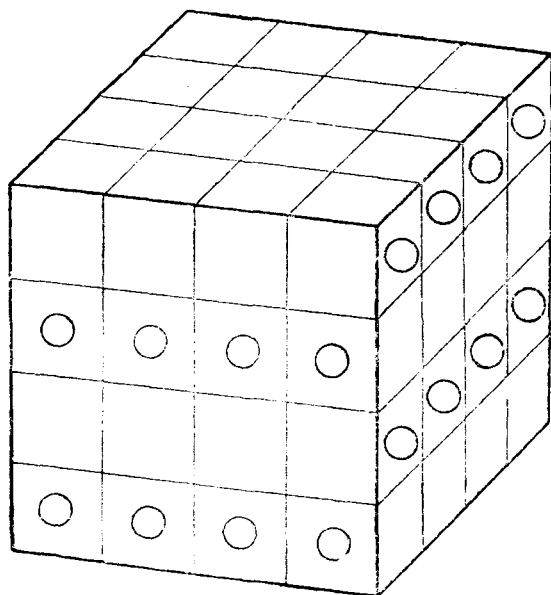
123



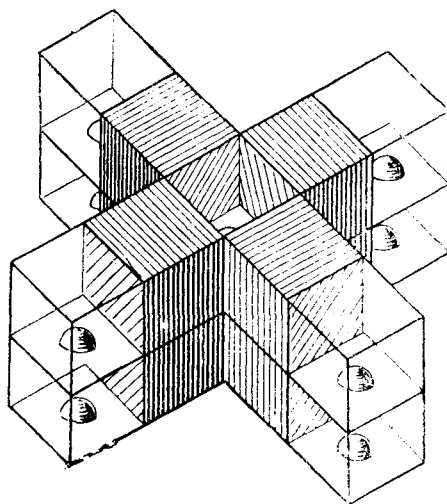
124

Рис. 123. Элементарная ячейка структуры CsCl в виде паулинговского куба

Рис. 124. Структура CsCl в виде укладки из паулинговских кубов



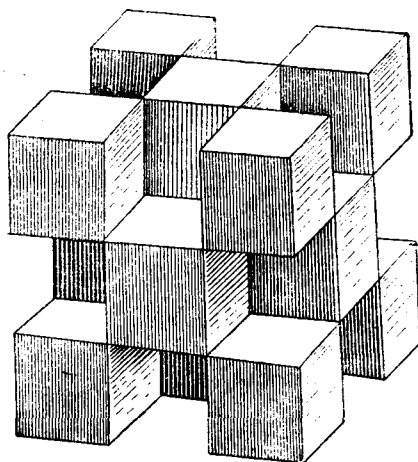
125



126

Рис. 125. Структура куперита PtS

Рис. 126. Структура K₂PtCl₄

Рис. 127. Флуорит CaF_2

Промежуточным является отношение 1:2. Хорошо известна структура плавикового шпата — флуорита CaF_2 , в которой Ca имеет координацию 8 в форме куба и которая получается из структуры CsCl, если кубы последней поочередно, в шахматном порядке, делать заселенными и пустыми. Получение такой структуры по вышеописанному рецепту соответствовало бы: 1) плотнейшей кубической упаковке, в которой в каждом четном слое вдоль четверной оси выброшена $\frac{1}{2}$ катионов; 2) смяканию всех слоев за счет несколько меньшего размера катионов в сравнении с анионами. Условие 1) в высокой степени маловероятно, и соответственно этому со структурой CaF_2 мы встречаемся еще лишь у SrF_2 , BaF_2 , а из окислов лишь у $\text{ZrO}_2(?)$, $\text{HfO}_2(?)$, PrO_2 , ThO_2 , UO_2 .

Структура CsCl не нуждается в особом описании: в элементарном кубе по $8 \times \frac{1}{8}$ ионов Cl в каждой вершине и 1 ион Cs в центре (рис. 123 и 124). Тем более интересны вырожденные структуры типа CsCl (ср. сказанное на стр. 55 о структурах SnS, GeS и их отношении к структуре NaCl). Такой является структура PtS с двувалентной Pt. Элементарные представления о механизме ионизации заставляют ожидать, что двувалентная Pt^{2+} должна иметь значительно больший радиус, чем четырехвалентная Pt^{4+} . Между тем, если Pt^{4+} всегда фигурирует в октаэдрах, т. е. в координации 6, атомы Pt^{2+} обычно находятся в координации 4, в форме квадрата. Всегда, однако, рядом с квадратом вокруг Pt^{2+} оказывается свободный куб, и естественно предположить, что крупный, но асимметричный катион Pt^{2+} так заполняет свой куб, что центр тяжести его электронного облака оказывается не в центре куба, а у одной из его стенок. В структуре PtS в кубах типа CsCl стенки, к которым от-

клоняются катионы Pt^{2+} в последовательных по вертикали слоях, чередуются в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 125). Отметим (ср. структуру соли Жерара), что квадраты вокруг Pt не перпендикулярны четверной оси, но параллельны ей.

В K_2PtCl_4 из кубов структуры CsCl в каждом слое заселено $\frac{3}{4}$ по способу, указанному на рис. 126. Два куба из четырех заселены ионами K в восьмерной координации. (Это, кажется, единственный известный случай координации 8 в форме куба для иона K, хотя из отношения $R_A:R_X$ это координационное число наиболее соответствует иону K. Выше было показано, что в обычных соединениях K имеет к. ч. либо 6, либо 12.) Четверть кубов заселена асимметрическими Pt^{2+} , которые спускаются на дно своего куба и тем самым создают себе к. ч. 4, подобно тому как катионы Sb^{3+} и As^{3+} , спускаясь на дно своих треугольных призм, создают себе к. ч. 3 (стр. 127).

При почти тождественных с химической точки зрения формулах хлороплатината K_2PtCl_6 и хлороплатинита K_2PtCl_4 (катионы K и анионный радикал) составляющие их элементы обладают в этих двух структурах различными координациями: для K имеем 12 и соответственно 8, для Pt 6 и соответственно 4. Ионы хлора, которые в первой дают плотнейшую кубическую упаковку, во второй образуют простую кубическую упаковку.

В структуре CaF_2 подобным образом заселенные кубы чередуются с незаселенными в шахматном порядке в любой плоскости, проходящей в любом направлении через центр куба перпендикулярно четверной оси (рис. 127).

СТРУКТУРЫ НИРИТА И ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Структура CaF_2 малоустойчива по плотности упаковки и сохраняется лишь при столь высокосимметричных ионах, как Ca^{2+} и F^{1-} . При менее симметричных (более склонных к поляризованному эффекту) катионах происходит деформация кубов. Далее описывается наиболее естественная их деформация в скрученные кубы (томсоновские), здесь же мы рассмотрим деформацию структуры CsCl в две, казалось бы, особенно несхожие структуры — нирита FeS_2 и двуокси углерода CO_2 . Обе структуры, сразу заметим, характеризуются одной и той же пространственной группой T_h^6 , кубической с четырьмя не пересекающимися друг друга направлениями для тройных осей.

Деформация происходит таким образом, что вдоль тройной оси один куб по диагонали вытягивается, тогда как следующий сплющивается (рис. 128, а и б). Деформировавшиеся кубы каждый еще несколько поворачивается, и, как показывает модель, имеющаяся в Кристаллохимическом музее Института кристаллографии Академии Наук, такие цепочки из двух сортов деформированных кубов, тянущиеся в четырех не пересекающихся друг друга направлениях, параллельных четырем тройным осям куба, можно уложить в сплошь выполняющую пространство упаковку. Такова одинаковая упаковка как в структуре FeS_2 , так и в CO_2 . Стягивающим кубы фактором в первом случае является гомеополлярная связь между конкретными парами ионов S—S, укорачивающая их взаимное расстояние до величины, в $1\frac{1}{2}$ раза меньшей суммы ионных радиусов; в случае CO_2 расстояние между двумя O уменьшается за счет стягивания промежуточным атомом C с ковалентными связями. Деформация кубов в обоих случаях геометрически одна и та же, но заселены: в случае FeS_2 удлиненные кубы (острые ромбоэдры), в случае CO_2 сжатые (тупые ромбоэдры).

Fe приобретает шестерную координацию (только от 6 средних вершин ромбоэдра), а С лишь двойную (диагональ тупого ромбоэдра). Структура CO_2 характеризуется дискретными молекулами с осями в четырех не пересекающихся друг друга направлениях, параллельных тройным осям куба (рис. 129, а, б и в).

Только что приведенный способ описания структуры пирита — двуокиси углерода является чисто геометрическим. Он весьма важен во всех случаях, когда структура характеризуется четырьмя направлениями непересекающихся тройных осей. Выше мы имели такие случаи в структурах SnJ_4 и FeSi . Геометрия последней структуры тождественна с геометрией пирита, и характерный ее семивершинник получится, если в основном мотиве пирита (рис. 128, а) соединить семь точек, как это показано на рис. 27.

С кристаллохимической точки зрения в структуре пирита очень важно, что удлинненный ромбоэдр, в котором располагаются атомы Fe, есть не что иное, как комбинация октаэдра с двумя тетраэдрами, та самая комбинация, к которой мы привыкли в обычных плотнейших упаковках. Таким образом, и в пирите атомы Fe располагаются в октаэдрах подобно тому, что мы имеем в кубическом FeO или в гексагональном FeS. В таких октаэдрах структура пирита изобразится рис. 129, б. Рядом с каждым октаэдром находятся два тетраэдра, не показанных на рисунке, и только те части структуры, которые связаны с нарушением принципа плотнейшей упаковки за счет слияния двух атомов в радикальный ион, выделены в такой ромбоэдр, который, как показано далее на стр. 221, можно представить себе, как укладку из шести тетраэдров с укороченным общим ребром (радикал S^{2-}), запрятанным таким образом от нормальных областей плотнейшей упаковки.

В структуре двуокиси углерода в тупой ромбоэдр прячется молекула CO_2 , которую следует изобразить блинообразным С, зажатым с двух сторон полусферами О. Прочие части структуры являются нормальной укладкой из плотно упакованных октаэдров и тетраэдров, последние все пустые.

Хотя структура пирита по формуле принадлежит к перекисному типу, она необычайно устойчива, и распространение пирита гораздо выше пирротина. Если обратиться к расстояниям Fe—S в FeS и в FeS_2 , то оказывается, что вторые значительно меньше (2.27 против 2.46 Å). Считая связи ковалентными и допуская участие в них всех электронов наружной оболочки, найдем, что число электронов на 1 атом Fe равно 20 в пирите и 14 в пирротине. Последнее число, очевидно, может дать лишь шесть ковалентных связей плюс пара „холостых“ электронов, обуславливающих парамагнетизм пирротина. Если же у атома Fe в пирите отнять два электрона на ковалентную связь в радикале —S:S—, то останется 18 электронов, т. е. полное число для большого периода менделеевской системы. Они дают на каждый из шести радиусов октаэдра шесть ковалентных пар плюс три пары бегающих, подобно тому, что мы имеем в бензольном ядре. Резонанс между различными положениями добавочных пар электронов обуславливает повышенную устойчивость октаэдров в пирите.

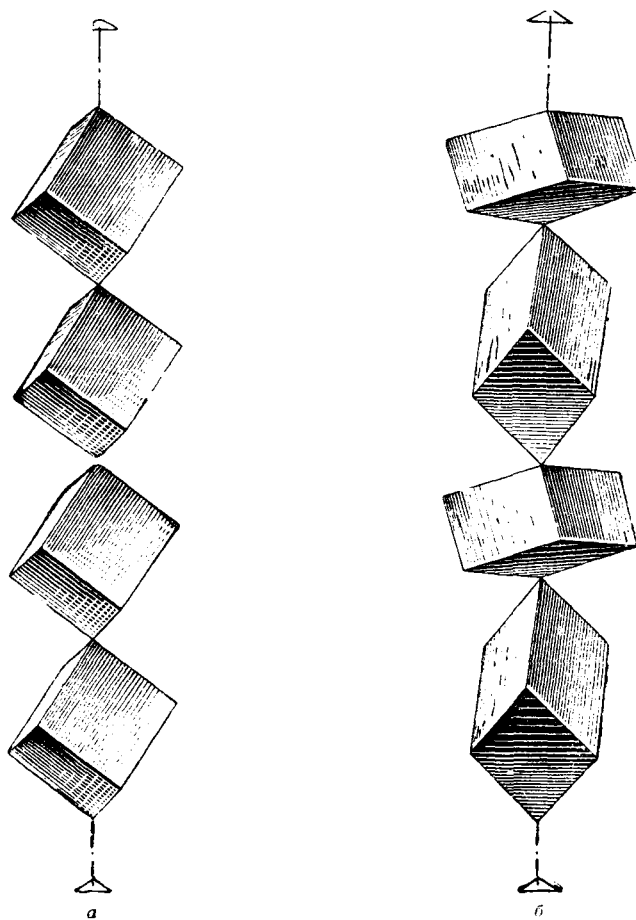


Рис. 128. Двойная деформация кубов при переходе от структурного типа $\text{CsCl} - \text{CaF}_2$ к $\text{FeS}_2 - \text{CO}_2$:
 а — диагональная цепочка из кубов в $\text{CsCl} - \text{CaF}_2$; б — трансформация этой цепочки в укладке $\text{FeS}_2 - \text{CO}_2$

Подтверждением этого электронного объяснения устойчивости пиритовой структуры является формула второго по распространенности минерала с пиритовой структурой — кобальтина CoAsS , для которого вычисляются вокруг металлического катиона те же 18 электронов, а также смальтина CoAs_3 (стр. 199).

Размер ребра в элементарном кубе пирита близок к вертикальному параметру пирротина. Небольшой поворот октаэдра позволяет иметь вдоль каждой грани куба пирита вертикальные колонки пирротина. Видно, что направление призматической грани в такой колонке как раз совпадает с направлением (201) пентагондодекаэдра. Развитие пирротиновых колонок обуславливает характерный пентагондодекаэдр $\{210\}$, зачаточные колонки обуславливают штриховатость граней пиритовых кубов. Каждый октаэдр из пирротиновой колонки (рис. 130, б) может быть взят за общую вершину двух марказитовых полосок, и мы придем к объяснению замечательных сростаний марказитовых двойников с пиритом, показанных на рис. 130, в.

ДРУГИЕ МОТИВЫ ИЗ КУБОВ

Более простым представляется возникновение структурного мотива AX_3 с координационным числом для А, равным 8, если заменять крупными катионами каждый 3-й слой кубической плотнейшей упаковки (также вдоль четверной оси) и далее производить стягивание слоев $3n - 1$ и $3n + 1$, как это было сделано при выводе структурного типа CsCl . Придем к структуре рис. 131, а, в которой слои из заселенных кубов чередуются со слоями, составленными из пустых тетраэдров и пустых половинок октаэдров — последние разрезаны перпендикулярно четверной оси. Такова структура перекиси BaO_2 . Можно к каждому кубу прибавить сверху и снизу по $\frac{1}{2}$ октаэдра и говорить о координации 10 вокруг иона Ba^{2+} . Мы нарисовали идеальную схему. В действительной структуре кубы из восьми О вокруг Ва сильно сплюснуты (по четверной оси) за счет ковалентной связи между каждыми двумя О (перекиси) в боковых ребрах куба (рис. 26, г, д).

Аналогично ранее сказанному об особенностях структур MoS_2 , Sb_2O_3 , фаз FeV , Fe_3C и здесь нужно отметить, что если в силу специфических причин некоторые катионы окружают себя необычными полиэдрами, не вытекающими из законов плотнейшей упаковки, то подобная деформация простирается на минимальную область (один этаж) структуры. Прочие этажи составлены нормальными полиэдрами. Так, в структуре BaO_2 деформированный слой из кубов чередуется с нормальным слоем, составленным половинами октаэдров (с продолженными между ними также пустыми тетраэдрами), смотрящими в двух противоположных направлениях.

Хотя при отношении числа крупных катионов к числу анионов 1:3 наиболее часто мы имеем структуры из кубооктаэдров, иногда структурный AX_3 получается, исходя из только что указанных мотивов для CsCl , BaO_2 , а именно крупными катионами заселяется каждый 4-й слой плотнейшей упаковки, и далее сверху и снизу шаров 4-го слоя, как в случае CsCl , смыкаются 3-й и 5-й слои. Между 1-м и 3-м, включая 2-й, лежат два нормальных слоя

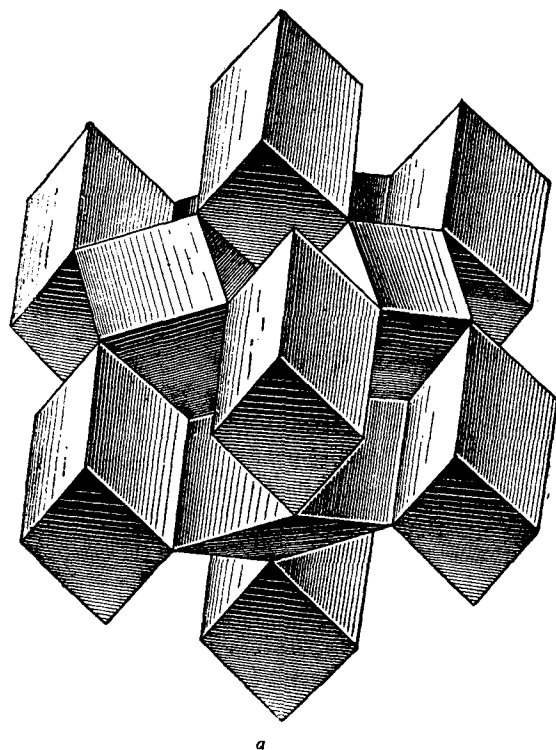
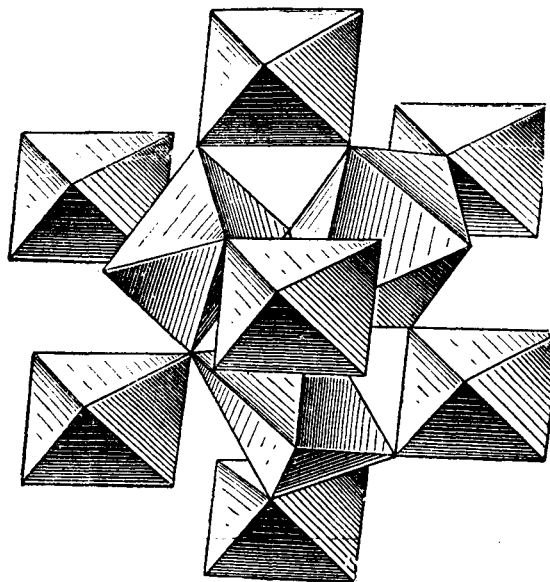
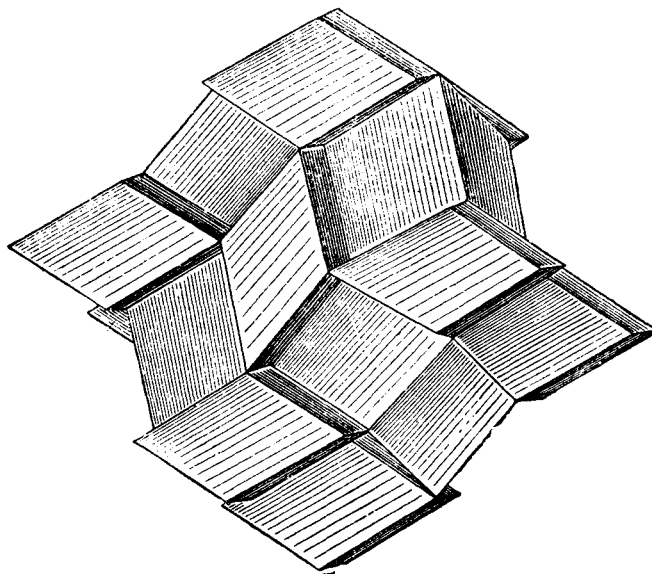


Рис. 129. Взаимно дополняющие по основному мотиву структуры пирита и двуокиси углерода:
a — структура пирита из острых ромбоэдров;



б



а

Рис. 129. Взаимно дополняющие по основному мотиву структуры пирита и двуокиси углерода:

а — та же структура с выделенными из каждого ромбоэдра октаэдрами; б — структура CO_2 из тупых ромбоэдров

плотнейшей упаковки. Между 3-м и 5-м, включая 4-й, располагаются кубы (или десятивершинники) типа Ва в BaO_2 . В октаэдрах нормальной упаковки между кубами можно расположить по более мелкому катиону в координации 6. Такова структура (рис. 131, б) NH_4HgCl_3 . В ней десятивершинники (кубы с „наклеенными“ сверху и снизу „половинками“ октаэдров) заселены крупными NH_4 , октаэдры заселены Hg. Можно говорить об этой структуре, как о структуре типа NaCl, в которой при установке с вертикальной четверной осью мы имеем чередование октаэдров обыкновенных и вытянутых (с вытянутыми в призмы экваторами), т. е. десятивершинников. (В структуре BaO_2 все октаэдры из NaCl вытянуты в десятивершинники.) В структуре NH_4HgCl_3 характерно чередование крупных полиэдров со слабыми катионами NH_4^{+} и мелких октаэдров с сильными катионами Hg^{2+} . Первыми, очевидно, определяется совершенная спайность по базису этой тетрагональной структуры (рис. 26, е, ж, з, и).

Мы дали до некоторой степени вывод возможных структур с к. ч. 8, вывод, который должен был с точки зрения плотнейшей упаковки компонентов показать, что, действительно, такие структуры встречаются редко. Но поскольку они все же встречаются, можно ожидать еще одного связанного с только что рассмотренными структурного типа с к. ч. 8.

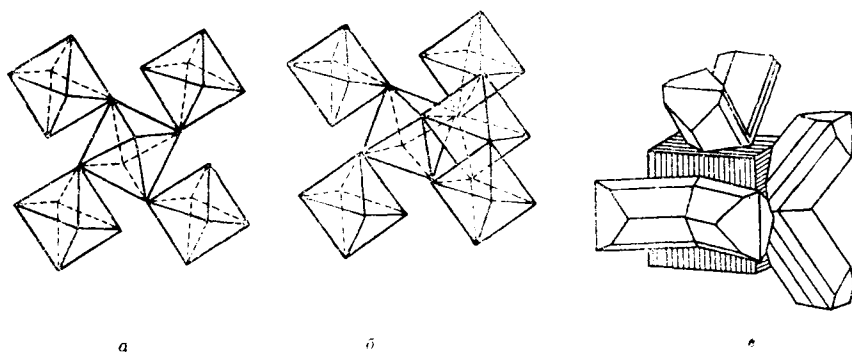
СТРУКТУРЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ МНОГОГРАННИКОМ В ФОРМЕ ТОМСОНОВСКОГО КУБА

Даже в элементарных руководствах* отмечается, что более экономичным способом (в смысле экономии пространства по принципу Магнуса) осуществления к. ч. 8 будет замена обычного куба на куб „скрученный“ или томсоновский, т. е. куб, в котором одна из граней, для определенности верхняя — „крышка“ — повернута относительно противоположной — „днища“, на 45° , в связи с чем все боковые грани разбиваются на треугольники, которые в наиболее идеальном случае могут быть равносторонними. В качестве примера не структуры, а соответственной конфигурации приводится OsF_8 — газообразное соединение, электронография которого позволяет предположить подобную конфигурацию.

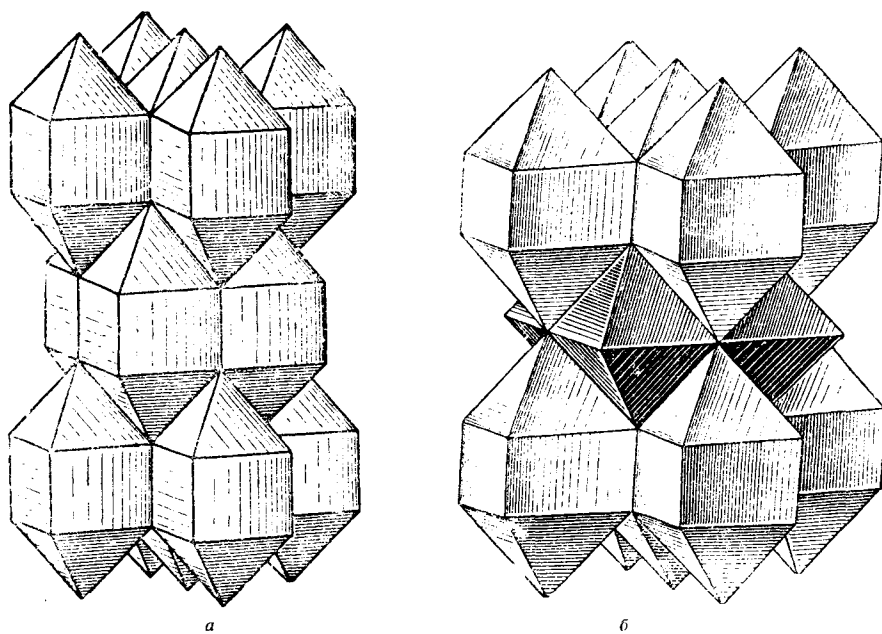
Сейчас известен и ряд кристаллических структур с этой конфигурацией. Заметим сразу, что наиболее идеальный скрученный куб с углом поворота 45° кристаллографически является nonsense как фигура, обладающая зеркальноповоротной осью 8-го порядка. Уже поэтому одними такими полиэдрами заполнить пространство нельзя, и подобные структуры AX, аналогичные CsCl, невозможны.

Соответствующий тип AX_2 получается достаточно просто. Исходим из структурного типа CaF_2 и будем поворачивать крышку и дно заселенного куба в разные стороны (по часовой стрелке и против). В разные стороны поворачиваются и 4 соседних квадрата. Как видно из рис. 132, а, пустые

* Ю. В. Ходяков. Элементы электростатической химии,



130



131

Рис. 130. Структура сростаний пирита с марказитом:

a — проекция структуры пирита на грань куба; *b* — схема сростания пирита с широкогином, определяющая направление штриховки пирита по грани куба; *в* — сростания пирита с марказитом.

Рис. 131. Структуры из кубов в комбинации с полуоктаэдрами и октаэдрами:

a — BaO; *b* — NH₂HgCl₂.

квадраты анионного слоя при этом превращаются в ромбы. Естественной будет остановка, когда диагональ ромба (короткая) станет равна стороне. Легко видеть, что это будет достигнуто при повороте крышки относительно дна (вокруг сохраняющейся четверной оси) на 30° , и именно с таким „нормальным“ томсоновским (скрученным) кубом мы имеем дело во всех далее описываемых структурах (угол 30° и размеры ребер в каждом отдельном случае более или менее модифицируются в соответствии с 3-м и 4-м правилами Паулинга). Кристаллографически скрученный (томсоновский) куб опишется как комбинация тетрагонального трапецоэдра с пинакоидом, и, следовательно, необходимо различать между энантиоморфными формами — правым и левым томсоновскими кубами.

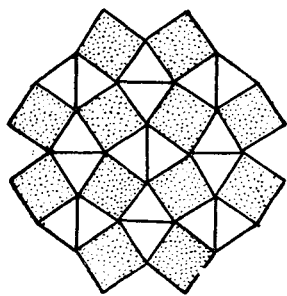
Исключительно из двух (энантиоморфных) сортов этих томсоновских кубов построена структура CuAl_2 (рис. 133). Она тетрагональна, так как сохранена четверная ось, перпендикулярная основаниям скрученного куба. Левые и правые фигуры чередуются в каждом слое: каждый левый куб окружен четырьмя правыми, и наоборот, и, кроме того, чередование правых и левых происходит по высоте: на левом кубе лежит непосредственно днищем на крышке правый и т. д. Два последовательных куба одной вертикальной колонки соединены плоскостью симметрии.

В CuAl_2 короткие диагонали двух расположенных один над другим ромбов между квадратами в последовательных слоях вдоль четверной оси взаимно перпендикулярны, т. е. образуют тетраэдр, в котором и может быть размещен катион соответствующего размера. Число таких тетраэдров, очевидно, равно числу томсоновских кубов, и мы приходим к структурному мотиву ABX_2 с катионами A в восьмерной координации и с катионами B в четверной. Такая структура обнаружена у соединения с эмпирической формулой TlSe^* , которая далее, однако, была расшифрована как $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$, т. е. как двойная соль одновалентного таллия и трехвалентного. Более крупные одновалентные катионы (ср. выше соль TlCl со структурой типа CsCl) расположены в томсоновских кубах, более мелкие трехвалентные катионы в тетраэдрах (рис. 134).

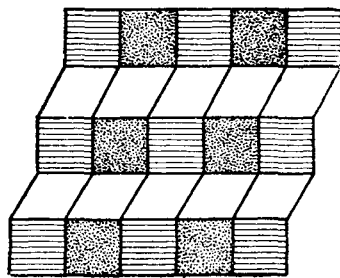
Симметрия обеих структур CuAl_2 и TlSe , понятно, совершенно одинакова: обе они тетрагональны с одной и той же пространственной группой D_{4h}^{18} , голоэдричной, так как правые и левые скрученные кубы взаимно дополняют друг друга до голоэдрики. Это одна из гемисимморфных пространственных групп, всегда привлекавших внимание Е. С. Федорова: в центрах скрученных кубов полный набор осей тетрагональной системы и ни одной плоскости симметрии. Полный набор последних служит лишь для связывания между собой левых и правых полиэдров.

Структура Fe_2V является чрезвычайно важным дополнением к структурам TlSe и CuAl_2 . В TlSe заселены и томсоновские (скрученные) кубы и тетраэдры, в CuAl_2 — только скрученные кубы, а в Fe_2V — только тетраэдры

* J. A. A. Ketelaar. Z. Kristallogr., 101, 395—405, 1939.

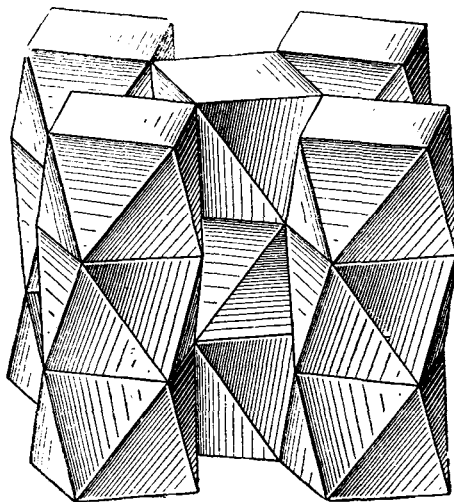


а



б

132

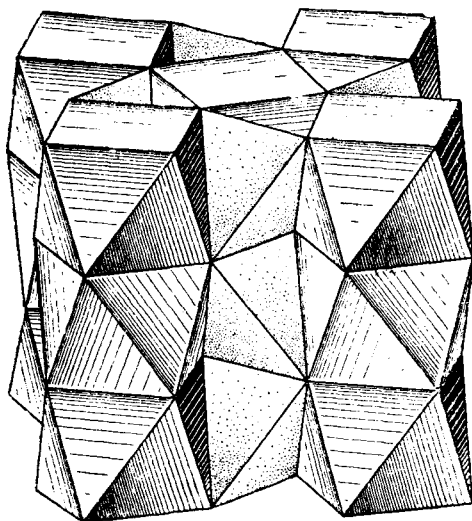


133

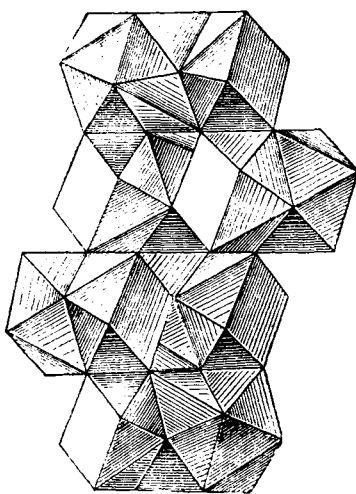
Рис. 132. Два способа образования томсоновских кубов (антипризм) из обычных кубов:

а — квадратная схема (CuAl_2 — TiSe); б — ромбическая схема (Na_2SO_4)

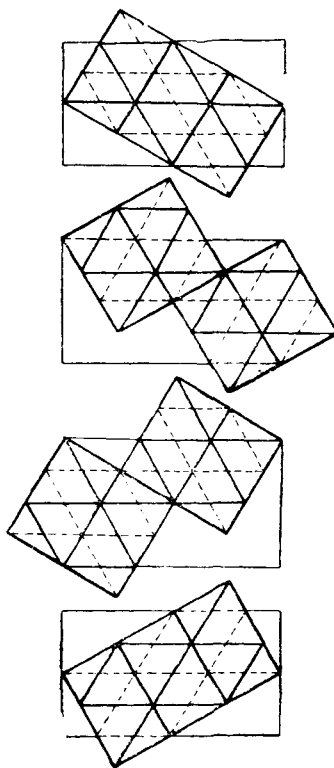
Рис. 133. Структура CuAl_2



134



135. а



135, б

Рис. 134. Структура TiSe Рис. 135. Фаза CuMg_2 :

а — общий вид структуры из томсоновских кубов (антипризм); б — план структуры по четырем последовательным этапам

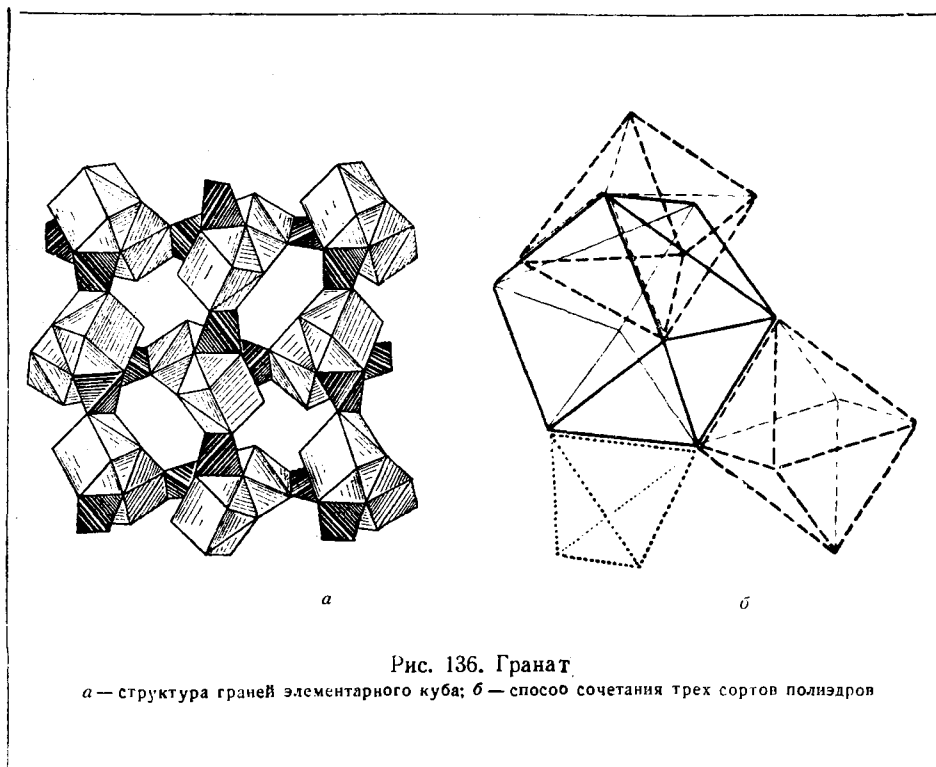
при пустующих скрученных кубах. Далее мы разбираем структуру гидрата $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в которой также пустуют скрученные кубы, и эту особенность структуры связываем с присутствием большого числа молекул воды, которые уклоняются от соблюдения правил плотнейшей упаковки. К сожалению, мы еще слишком мало знаем о природе металлической связи, чтобы объяснить пустующие томсоновские кубы в Fe_2V .

Особенно интересно найти те же скрученные томсоновские кубы с тетрагональной симметрией отдельной фигуры в структуре нететрагональной по общей, внешней симметрии (подобно тому, как мы встречаемся с октаэдрами и тетраэдрами в самых разнообразных по внешней симметрии структурах). Такова прежде всего структура CuMg_2 *. Она ромбическая (пространственная группа V_h^{24} — ромбическая алмазная). Те колонки из томсоновских кубов (с общими квадратными основаниями у двух соседей), которые в CuAl_2 тянулись все параллельно четверной оси, здесь располагаются горизонтально в двух наклоненных друг к другу направлениях, чередующихся в нечетных и четных слоях (рис. 135, а), а кроме того, чередуются между собой и параллельные колонки таким образом, что колонки 3-го слоя, будучи параллельны колонкам 1-го слоя, располагаются на своем уровне между каждыми двумя параллельными колонками 1-го слоя. То же относится к колонкам 4-го слоя, которые также на своем уровне идут между параллельными колонками 2-го слоя (рис. 135, б, схемы колонок на четырех уровнях).

Все три только что разобранные структуры обладают одной общей особенностью, вообще говоря, идущей вразрез с 3-м и 4-м правилами Паулинга для ионных структур. Во всех этих структурах томсоновские кубы лежат один на другом самыми большими (квадратными) своими гранями (колонки). Это говорит о большой поляризации катионов в соответствующих полиэдрах, что, действительно, и имеет место, так как первая и третья структуры чисто металлические с крупными и рыхлыми атомами Al и Mg, вторая также характерна для элемента со столь большим атомным весом, как Tl, уже тем самым склонного к сильнейшей поляризации. Поэтому тем более замечательно встретиться с тем же координационным полиэдром вокруг нормального катиона наших горных пород — кальция — и в таком обычном для минералогического уха соединении, как гранат (гроссуляр — $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$).

Здесь, конечно, томсоновские скрученные кубы вокруг Ca^{2+} уже не могут иметь общих граней ни между собой, ни с полиэдрами вокруг прочих катионов. Чередуясь с Si-тетраэдрами, Ca-полиэдры тянутся характерными цепочками (рис. 136, а) вдоль не пересекающихся друг друга двойных осей этой сложной кубической структуры (голоэдриа O_h^{10}), и также не пересекаются и все тройные оси, на которых располагаются октаэдры алюминия. В элементарном кубе 8 молекул вышенаписанной формулы, т. е. 96 одних атомов O, являющихся общей вершиной каждый для 1 Si, 1 Al, 2 Ca ($2 = 1 + \frac{3}{6} + 1 + 2 \times \frac{2}{8}$ по 2-му правилу Паулинга). По три таких скрученных куба сво-

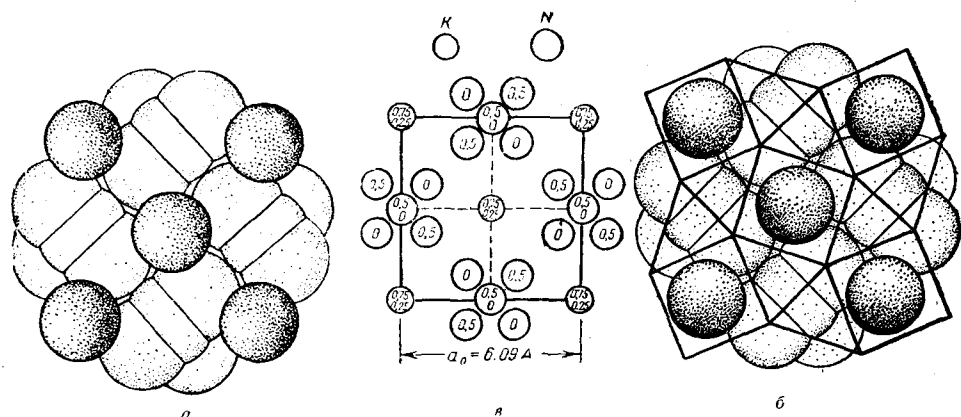
* G. E k w a l l, A. W e s t g r e n. Ark. Kem., Min., Geol. XIV, № 07, 1940.



ими широкими квадратными гранями окружают пустые тригональные призмы вдоль тройных непересекающихся осей элементарного куба. Между каждым двумя пустыми призмами на той же оси располагается октаэдр Al. На рис. 136, б приведено взаимное расположение трех соприкасающихся по ребрам полиэдров Ca, Al и Si с тремя различными координационными числами 8, 6 и 4.

В более простых неорганических солях аналогом CaAl_2 является KHF_2 . Внутри томсоновских левых и правых кубов располагаются в координации 8 катионы K. Что касается ионов H^+ , бестелесных протонов, то они располагаются по середине коротких диагоналей ромбов с к. ч. 2 (в общих ребрах тетраэдров, составляющих свои вертикальные колонки среди вертикальных колонок из скрученных кубов), еще более их укорачивая („водородная связь“), а именно соответствующее $\text{F}—\text{F} = 2.25 \text{ \AA}$, тогда как другие $\text{F}—\text{F}$ из той же плоскости равны 3.10 \AA . Расстояние 3.40 \AA между различными горизонтальными плоскостями из F (высота томсоновских кубов) отвечает крупным размерам катиона K. Снова, как в NaHF_2 , можно говорить о совместной укладке крупных катионов K^{1+} и анионных радикалов $(\text{F}—\text{H}—\text{F}) = [\text{HF}_2]^{1-}$.

Таковы же структуры KN_3 , RbN_3 , в которых по два атома N играют роль шаров упаковки, третьи же атомы азота играют роль катионов с к. ч. 2, аналогично протону, и точно так же еще более стягивают короткую диагональ (т. е. ребро пустого тетраэдра) ромба (расстояния $\text{N}—\text{N}$ соот-

Рис. 137. Структура азида KN_3 :

a — в шарах К и радикалах N_3 ; *б* — то же с наложенным тетрагональным мотивом из томсоновских кубов; *в* — элементарная ячейка

ответственно 2.33 Å и 3.35 Å); связи $\text{N}-\text{N}-\text{N}$ здесь ковалентные, что приводит к тому, что средний атом N оказывается как бы блином между двумя другими N (рис. 137, *a*, *б*, *в*).

Наконец, той же структурой — томсоновским (скрученным) кубом вокруг крупных катионов К — и размещением блинообразного атома не в тетраэдре, но в общем горизонтальном ребре двух тетраэдров характеризуются KCNO и KCNS . Центральным атомом линейчатого анионного радикала с к. ч. 2 является С. Общую шаровую упаковку (8 вершин скрученного куба) образуют совместно различные атомы S и N, что снижает общую симметрию обеих структур от квадратной до всего лишь примитивной ромбической ($V_h^{II} = Pcmb$).

Выше было указано (на примере NaHF_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$), что если для заселенных октаэдров искажение их в тригональные призмы обусловлено специфическими свойствами катиона, то для пустых октаэдров соответствующее искажение может обусловиться специфическими особенностями молекулы H_2O , частицы OH , вообще наличием водородной или гидроксильной связи. Эти же причины вызывают появление пустых скрученных (томсоновских) кубов в гидратах, в частности, в гидрате сернокислого бериллия $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Если взять один слой полиэдров в структуре $\text{TlSe} = \text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$, то при переходе к $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в таком же слое заселенными оказываются все тетраэдры и пустуют все скрученные кубы. Вдоль четверной оси слои поочередно заняты либо только тетраэдрами $[\text{SO}_4]^{2-}$ либо только тетраэдрами Be^{2+} среди четырех H_2O . Пустые скрученные кубы этих слоев, однако, на-

кладываются не непосредственно один на другой (аналогично CuAl_2 , TlSe), но имеют между собой еще по плоскости пустому слою несколько иной структуры. А именно: слой, содержащий тетраэдры $\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1-й слой), сдвинут относительно слоя с тетраэдрами SO_4 (3-й слой) таким образом, что над скрученными кубами 1-го слоя располагаются тетраэдры 3-го слоя, и наоборот (рис. 138, а). Во 2-м, а также во всех прочих четных слоях над квадратом 1-го слоя оказывается (с поворотом приблизительно на 30°) ребро верхнего тетраэдра. Получается треугольная призма, лежащая на одной из своих (квадратных) граней, причем противоположное ребро свернуто на $\sim 30^\circ$. Такие призмы в четных слоях поочередно смотрят этим ребром то вверх, то вниз. Все эти полиэдры пусты (рис. 138, а). Высота элементарной ячейки — 8 слоев. Непосредственно структуру TlSe , CuAl_2 (за счет пустующих томсоновских кубов) составили бы 1-й и 5-й слои (сплошь $\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -слои) или 3-й и 7-й слои (сплошь SO_4). Полиэдры каждой из этих двух пар слоев переходят друг в друга при помощи зеркальной плоскости, которой, однако, в структуре нет, поскольку полиэдры 1-го и 5-го слоев имеют между собой полиэдры 3-го и 7-го слоев, и наоборот.

Структура $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является прекрасной иллюстрацией для часто возбуждающего у исследователя недоумение вопроса о так называемых „Gitterkomplex“. В то время как структуры CuAl_2 и TlSe обе голоэдрические D_{4h}^{18} (гемисимморфные, по Федорову), структура $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ принадлежит лишь к скаленоэдрической гемиздриии (V_d^{10}), но заключает в себе два Gitterkomplex с симметрией D_{4h}^{18} , а именно комбинации, с одной стороны, 1-го и 5-го, с другой 3-го и 7-го слоев, которые попарно при прочих выброшенных слоях образуют фигуры с симметрией D_{4h}^{18} .

В скаленоэдрической структуре $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вдоль каждой зеркальноповоротной оси 4 имеем чередование: 1) скрученного куба (левого); 2) скрученной призмы; 3) тетраэдра; 4) скрученной призмы (смотрящей в противоположную сторону по сравнению с призмой 2); 5) скрученного куба (правого — зеркальное отражение 1); 6) призмы; 7) тетраэдра; 8) призмы. Заселены лишь два тетраэдра, скрученные кубы пусты, равно как скрученные призмы.

В структуре Na_2SO_4 мы имеем такие же колонки и также пусты скрученные кубы, но заселены не только тетраэдры, но и все скрученные призмы. В тетраэдрах ионы S среди четырех O, с которыми первые образуют радикалы SO_4 . Внутри двойного числа скрученных призм в координации 6 располагаются катионы Na. Так как каждый тетраэдр имеет две „собственные“ скрученные призмы, то внутри колонок мы имеем как бы конкретные молекулы Na_2SO_4 , во всяком случае, соответствующие „острова“ по Вейсенбергу*.

Высота такой колонки в Na_2SO_4 , однако, не 8 полиэдров, как в $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а всего лишь 4. Эти колонки укладываются по четыре вокруг квазивинтовой оси 4-го порядка в „алмазной“ ромбической пространственной группе V_h^{24} , так что в каждом из четырех слоев мы имеем и скрученные кубы, и тетраэдры,

* Ср. О. Гаспель. Кристаллохимия, стр. 175.

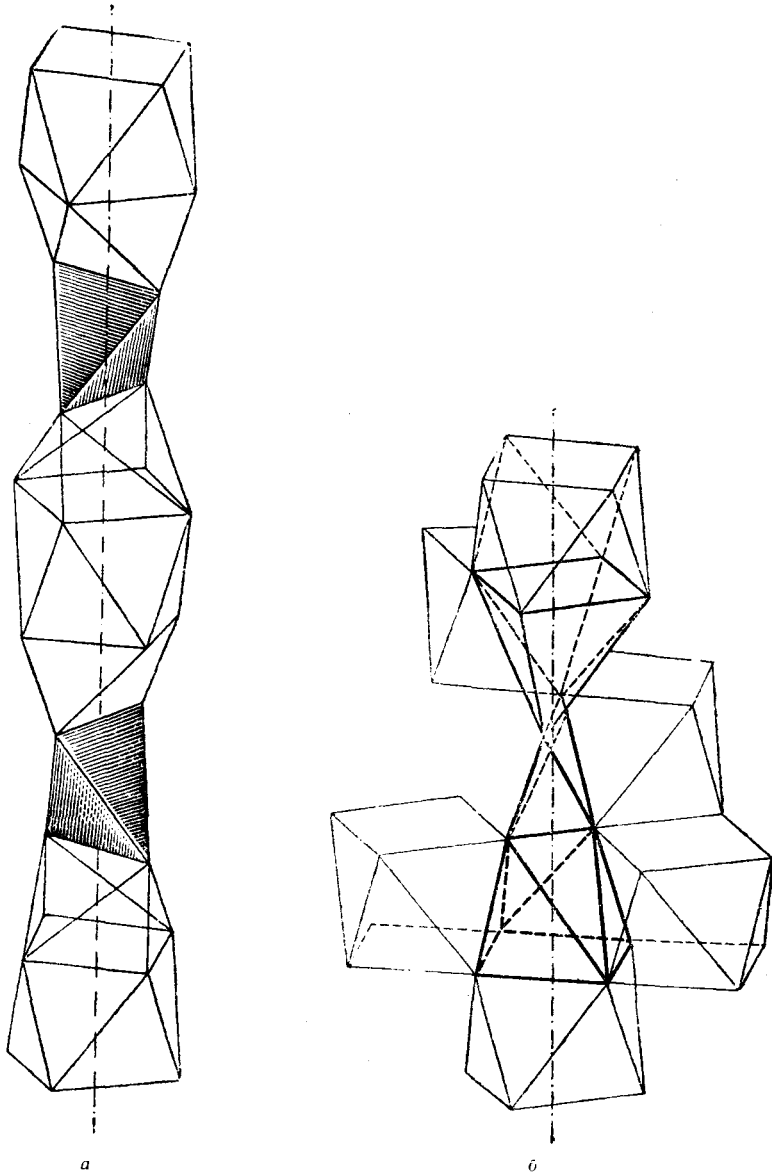


Рис. 138. Структуры с пустыми томсоновскими кубами:
a — $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *б* — Na_2SO_4

и призмы — последние двух сортов: „смотрящие“ как вверх, так и вниз. Достигается это за счет нового (третьего по счету: первые два — CuAl_2 и CuMg_2) способа образования скрученных кубов. Они располагаются лентами, а именно, каждая лента состоит из непрерывной полосы квадратов, на которых располагаются скрученные кубы поочередно то сверху ленты, то снизу (рис. 132, б). Ленты тянутся параллельно двум диагоналям ромбической ячейки, причем параллельные между собой ленты 1-го и 3-го и соответственно 2-го и 4-го слоев чередуются между собой так, что (верхняя) лента 3-го слоя приходится между двумя (нижними) лентами 1-го слоя, и наоборот (рис. 138, б). Каждый скрученный куб одновременно принадлежит (нижним и верхним основаниями) двум пересекающимся под углом лентам.

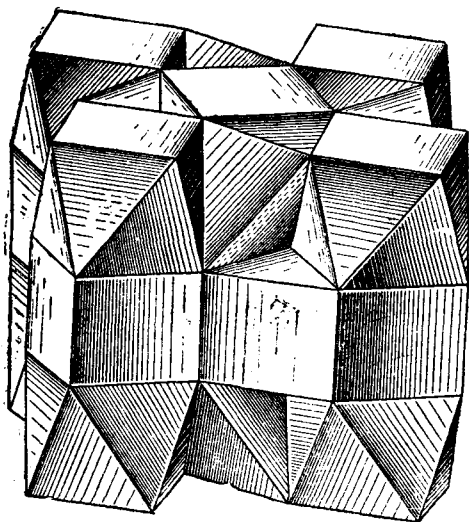
На рис. 138, б дано чередование пустых томсоновских кубов в структуре Na_2SO_4 вокруг псевдотетрагональной оси (алмазной группы V_h^{24}), причем между двумя „кубами“ (нулевой и четвертый этаж) показаны две „скрученные“ призмы Na (1-й и 3-й этажи) и один тетраэдр SO_4 во 2-м этаже. То же чередование полиэдров, очевидно, имеет место под и над скрученным кубом любого другого этажа.

Еще двумя примерами с теми же скрученными кубами и с симметрией D_{4h}^{18} являются структуры $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ и Cs_3CoCl_5 . В обеих скрученные кубы ложатся один на другой не непосредственно, но между ними прокладывается по обыкновенному кубу. В слое с обыкновенными кубами над тетраэдрами нижележащего слоя располагается по паре треугольных призм (рис. 139). В $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ скрученные кубы заселены ионами NH_4 , обыкновенные же — пятью анионами Br. Треугольные призмы между простыми кубами заселены атомами Pb. Вершины всех полиэдров — атомы галогена. В Cs_3CoCl_5 обыкновенные кубы также заселены галогеном, ионы же Cs заселяют не только скрученные кубы, но также и треугольные призмы. В этом случае заселены также и тетраэдры между скрученными кубами, а именно ионами Co.

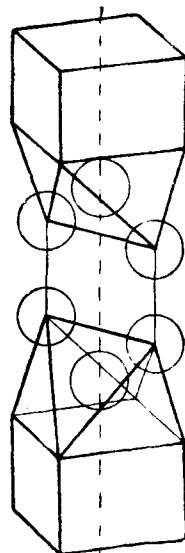
Логическим завершением изложенного ряда структур будет тип, в котором отсутствуют томсоновские кубы при том же узоре (квадраты + треугольники) плоских слоев упаковки. Такой можно себе представить структуру бензола. В твердом виде бензол по симметрии весьма близок к тетрагональности и, кроме того, чрезвычайно хорошо растворяется в тетрагональном тиофене. На стр. 166 показано, что квадраты из четырех S вокруг Pt в куперите, а также квадраты из 4Cl вокруг Pt в $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ располагаются не перпендикулярно четверной оси, но параллельно ей. То же мы имеем и в структуре бензола. Кольца C_6H_6 располагаются параллельно псевдотетрагональной оси на двух уровнях. В каждом четвѳре средних C из кольца образуют кубы с четырьмя вертикальными ребрами от четырех различных молекул. 5-й атом сверху и 6-й снизу располагаются под и над диагональю ромба из мотива CuAl_2 внутри тех сломанных призм, которые в структуре Na_2SO_4 заняты атомами Na (рис. 140).

ФАЗЫ ЛАВЕСА

Металлические фазы дают большое многообразие структур с простыми формулами (AX , AX_2), во-первых, за счет сильно модифицирующих простые ионные (гольдшмидтовские) структуры поляризационных особенностей и, во-



139



140

Рис. 139. Структура Cs_3CoCl_5
Рис. 140. Структура бензола C_6H_6

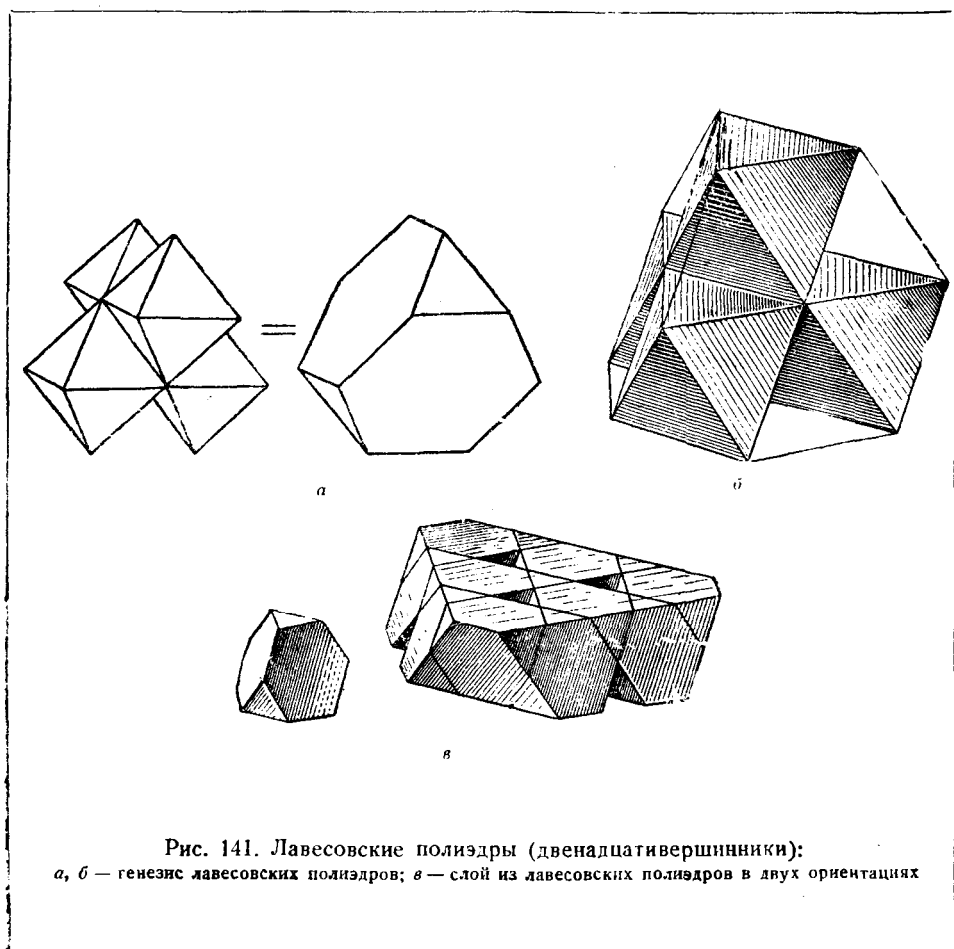


Рис. 141. Лавесовские полиэдры (двенадцативершинники);
 а, б — генезис лавесовских полиэдров; в — слой из лавесовских полиэдров в двух ориентациях

вторых, за счет возможности варьировать отношение $R_A:R_X$, поскольку один и тот же металлический атом может фигурировать то в качестве катиона (в данном случае будет осторожнее сказать более положительного компонента), то в качестве аниона (более отрицательного компонента).

Для так называемых фаз Лавеса характерным оказалось отношение атомных объемов двух компонентов $V_A:V_X$, равное 2:1, т. е. отношение радиусов должно быть $R_A:R_X = \sqrt[3]{2}:1 = 1.260$.

Крупный катион (более положительный компонент) устраивается в двенадцативершинном полиэдре (к. ч. 12), вырезанном, как и кубооктаэдр, из плотнейшей упаковки, но этот катион замещает не одно положение упаковки, а два. Соответствующий полиэдр получится (рис. 141, а), если центральный тетраэдр одеть по всем четырем граням октаэдрами и далее образовавшиеся между октаэдрами пустоты (по ребрам исходного тетраэдра) заполнить еще шестью тетраэдрами. Очевидно, объем такого полиэдра равен объему четырех октаэдров $+ 7$ объемов тетраэдра; вырезывается этот полиэдр из двух по-

следовательных слоев из октаэдров и тетраэдров плотнейшей упаковки, причем слои эти обязательно должны быть связаны между собой по закону k . Так как в плотнейшей упаковке отношение числа тетраэдров к числу октаэдров составляет $2:1 = 8:4$, то ясно, что после выделения таких полиэдров остаются неиспользованными по одному тетраэдру на каждый лавесовский полиэдр. Таким образом, если в случае кубооктаэдров пространство выполнялось равными числами кубооктаэдров и октаэдров, то в случае лавесовских полиэдров пространство выполняется равными числами этих полиэдров и тетраэдров.

Как показывает рис. 141, *в*, в каждом двухэтажном слое лавесовский полиэдр соприкасается сбоку (помимо трех тетраэдров по маленьким треугольным граням) своими широкими шестиугольными гранями с тремя такими же полиэдрами и, кроме того, еще с одним таким же полиэдром, также по шестиугольной грани, либо сверху либо снизу. Соприкасающиеся лавесовские полиэдры всегда „смотрят“ в разные стороны (вверх и вниз).

Если поместить крупный катион в центре лавесовского полиэдра, т. е. в центре среднего его тетраэдра, и оставить пустыми четыре вершины последнего — центры шестиугольных граней большого полиэдра, то, как легко видеть, общим результатом будет исчезновение на один полиэдр только двух положений плотнейшей упаковки, что и компенсируется помещением в центр лавесовского полиэдра катиона с объемом, в 2 раза большим объема анионов — шаров в вершинах полиэдра.

Таков основной мотив структур $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$ *: во всех трех крупным катионом является Mg, который и располагается в лавесовском полиэдре. Горизонтальные (двухэтажные) слои из полиэдров (и пустых, восьмых, тетраэдров) во всех трех структурах одинаковы; различны способы укладки вышележащих слоев на нижние. А именно: верхний слой ложится на нижний обязательно шестиугольными гранями полиэдров на шестиугольники же (общий исчезающий шар в центрах этих шестиугольников), но взаимная ориентация этих шестиугольников может быть двоякой, поскольку окружающие шестиугольник треугольники двух сортов: половина является усеченными вершинами соседних лавесовских полиэдров и половина — основания пустых (восьмых) тетраэдров. Если верхний слой ложится на нижний тетраэдрами на тетраэдры же, то можно говорить о квазигексагональном законе накладки лавесовских слоев. Если верхний слой ложится на нижний тетраэдрами на лавесовские двенадцативершинники, мы имеем квазикубический закон. Структура $MgCu_2$ отвечает второму закону, структура $MgZn_2$ — первому, наконец, структура $MgNi_2$ отвечает наложению слоев поочередно то по квазикубическому, то по квазигексагональному закону, т. е., в общем, — продолжая аналогию, — по квазитопазовому закону (рис. 142, *а*, *б*, *в*).

* Отметим тождественность структур $MgZn_2$ и Fe_2W , не нашедшую отражения в Strukturbericht, в котором $MgZn_2$ и Fe_2W фигурируют как отдельные структурные типы [C 14 (I) и соответственно C 41 (III)].

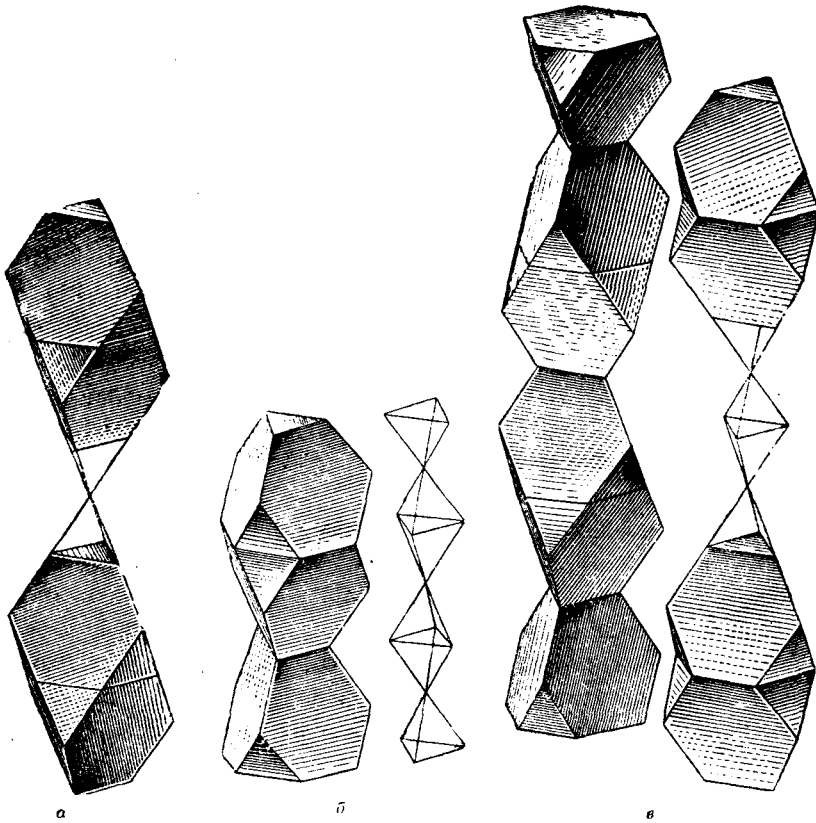
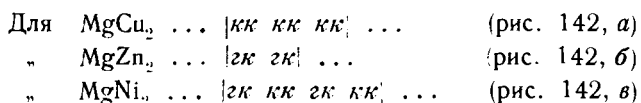


Рис. 142. Структуры из лавесовских полиэдров:

а — $MgCu_2$; б — $MgZn_2$; в — $MgNi_2$.

Для каждой из этих структур наиболее характерным является чередование всюду одинаковых слоев, показанных на рис. 141, в. Если же мы хотим из этих полиэдров составить элементарную ячейку, то в случае $MgZn_2$ (рис. 142, б) она будет составлена одной колонкой из пустых тетраэдров (в каждой вершине элементарного ромба) и двумя колонками из лавесовских полиэдров в центрах двух треугольников, на которые разбивается элементарный ромб. В структуре $MgNi_2$ сплошные колонки из полиэдров занимают вершины ромба, и в центрах двух треугольников располагаются на двух уровнях смешанные колонки из тетраэдров и полиэдров Лавеса, при одной и той же в обоих случаях голоэдрической пространственной группе D_{6h}^4 .

Очевидно, что, как и в случае вышерассмотренных плотнейших упаковок, теоретически различных фаз Лавеса AX_2 может быть бесчисленное множество в рамках всех восьми пространственных групп, возможных для плотнейших упаковок. До сих пор известны только три перечисленных типа. Лежащие в основе каждой структуры плотнейшие упаковки будут, если принять во внимание обязательность буквы k во всех четных местах формулы упаковки:

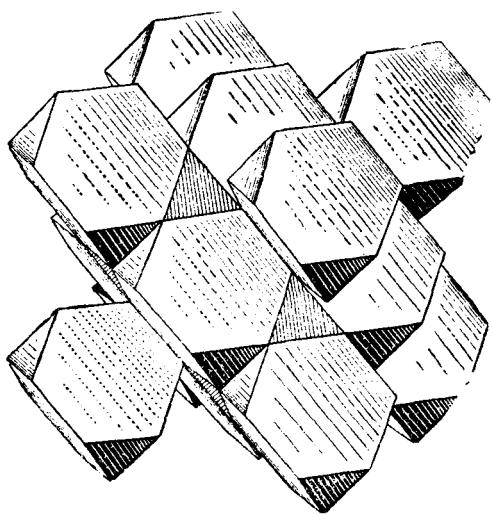


Таким образом, квазикубическая фаза Лавеса оказывается (по правилам, изложенным в главе I) в отношении лежащей в ее основе плотнейшей шаровой упаковки действительно кубической (но с удвоенной высотой вдоль тройной оси упаковки — пары в формуле из z и k выделяют соответственные лавесовские слои, и, таким образом, 6 слоев плотнейшей упаковки равны 3 слоям лавесовских полиэдров). Квазигексагональная фаза по типу основной упаковки оказывается топазовой (2 слоя лавесовских полиэдров равны 4 слоям плотнейшей упаковки). Квазитопазовая фаза имеет в основании не встретившийся пока ни в какой другой структуре тип упаковки — восьмислойный, но с высшей гексагональной симметрией D_{6h}^4 (4 слоя лавесовских полиэдров равны 8 слоям плотнейшей упаковки).

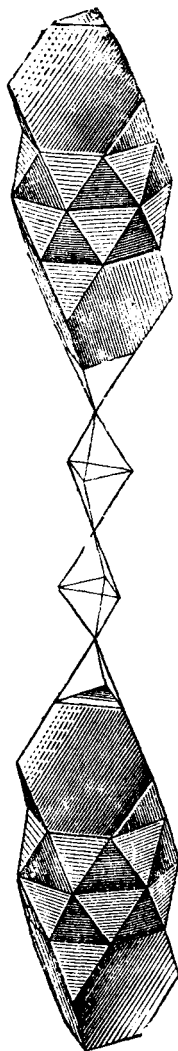
Структура $MgCu_2$, имея в основе кубическую плотнейшую упаковку и не одну, а четыре тройных оси и, следовательно, три четверных и т. д., может быть представлена и в кубическом аспекте с восемью полиэдрами (и столькими же пустыми тетраэдрами в элементарной ячейке), располагающимися в двух ориентациях в алмазной пространственной группе O_h^7 (рис. 143).

Геометрическим дополнением к структуре $MgCu_2$ является структура высокотемпературного кристобалита SiO_2 . В ней заселены все тетраэдры и пустуют все лавесовские полиэдры с сохранением (алмазной) голоэдри O_h^7 . Поскольку каждый пустой лавесовский полиэдр означает пропуск двух положений плотнейшей упаковки (из четырех), то это говорит об исключительной ажурности упаковки высокотемпературного кристобалита (устойчив при температурах $> 1470^\circ$). Замещая центры (половины) лавесовских полиэдров не слишком крупным катионом Na (карнегит $NaAlSiO_4$), мы все же имеем еще пропуск $1/4$ всех положений плотнейшей упаковки, так что и карнегит (кубический) оказывается неустойчив при низких температурах и переходит в менее симметричную триклинную модификацию.

Известна одна структура, в которой слои из лавесовских полиэдров переложены слоями из других полиэдров. Это структура Fe_7W_6 . Как указано на стр. 185, фаза Fe_2W имеет структуру $MgZn_2$. В Fe_7W_6 плотнейшую упаковку составляют три слоя Fe и один слой W в порядке: Fe I, Fe II, Fe III, W, Fe I... Два тождественных слоя Fe I и Fe III с промежуточным третьим слоем Fe II дают обычный двухэтажный лавесовский слой, как в $MgZn_2$, с двояко ориентированными полиэдрами W, между которыми располагаются пары пустых тетраэдров. Два слоя Fe III и Fe I с промежуточным слоем W образуют два этажа „скрученных“ архимедовых шестиугольных призм, в каж-



143



144

Рис. 143. Структура MgSi₂ в установке с вертикальной четверной осью

Рис. 144. Структура Fe₇W₆

дой из которых в координации 12 располагаются атомы W. Такие две антипризмы разделяются друг от друга зеркальной плоскостью (рис. 144), которая, однако, не будет плоскостью симметрии для всей структуры, так как лавесовские полиэдры следуют один за другим по кубическому закону, как видно из сравнения рис. 141, *a* и 144.

Слой из гексагональных антипризм также содержит между антипризмами каждого слоя пустые тетраэдры. Последние своими основаниями располагаются в плоскостях Fe III и Fe I, вершинами же — в слоях W, т. е. в зеркальной плоскости. Тем самым шестиугольные основания антипризм в этой последней плоскости больше шестиугольников в слоях Fe III и Fe I, и соответствующие антипризмы лишены горизонтальных двойных осей, которые характерны для тетрагональных антипризм (трапецеэдров) в CuAl_2 и других аналогичных структурах.

С фазами Лавеса неожиданно приходится поставить рядом структуры двух больших минеральных классов, также между собой имеющих мало общего в природе. Это класс содалита — гаюина — ляпис-лазури (синтетического ультрамарина) и класс так называемых блеклых руд. Для этих трех столь несходных классов — металлические фазы, алюмосиликаты и сульфиды — общим являются ярко выраженные в структуре двенадцативершинники — лавесовские полиэдры.

В фазах Лавеса эти двенадцативершинники выполняют пространство совместно с тетраэдрами в отношении 1:1, причем шар в центре двенадцативершинника замещает сразу два положения плотнейшей упаковки, а всего замещается крупными катионами $1/2$ положений исходной плотнейшей упаковки.

В геометрически между собой совершенно сходных классах содалита — тетраэдрита (блеклая руда) крупная группа внутри лавесовского полиэдра занимает сразу 4 положения плотнейшей упаковки; эти 4 положения составляют $1/4$ всех положений плотнейшей упаковки. Полиэдры Лавеса не соприкасаются друг с другом, но разделяются слоями пустых октаэдров и заселенных тетраэдров. Так как в лавесовском двенадцативершиннике уже исчезает 7 тетраэдров и 4 октаэдра, то все пространство будет выполнено полиэдрами трех сортов в отношении 1:12:25.

Все октаэдры пустуют и толщиной в один слой разделяют собой лавесовские полиэдры, а из тетраэдров занята $1/4$ ($6/25$) катионами Si и Al статистически. Тетраэдры все сцеплены между собой в общий каркас — „вязь“. Вязь эта имеет кубическую объемноцентрированную симметрию и внутри элементарного куба образует две большие полости (в вершинах куба и в центре), которые и заняты лавесовскими полиэдрами (рис. 145, *a*, *b*, *в*).

В то время, однако, как в металлических фазах Лавеса каждый полиэдр занят одним атомом в центре, в минеральных структурах картина сложнее. В содалите $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ центр полиэдра занят крупным атомом Cl, и кроме того, в каждом Cl-полиэдре располагается по 4 Na на месте исчезнувших положений упаковки, несколько смещаясь в соседние пустующие полиэдры.

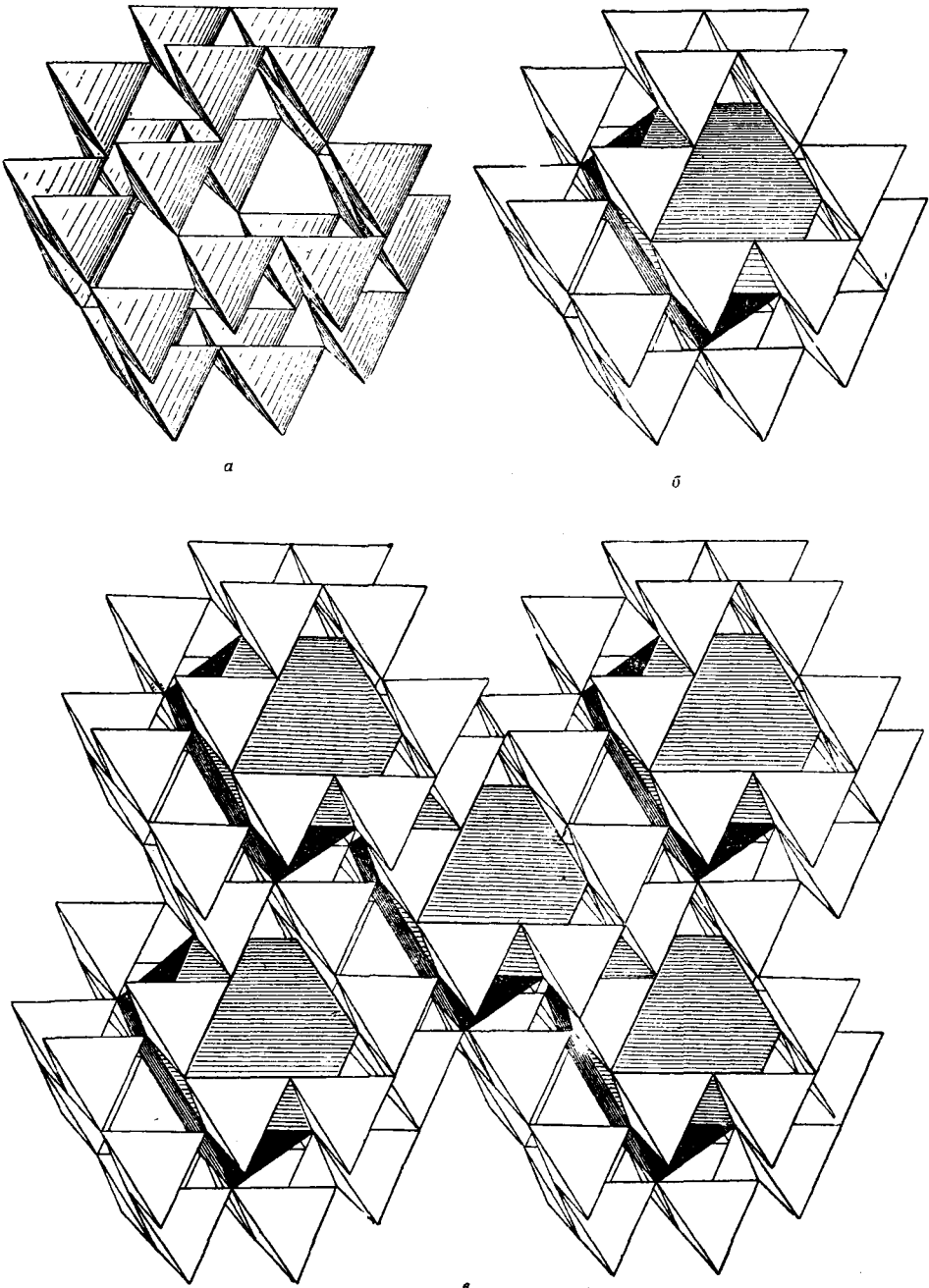


Рис. 145. Структурный тип содалита — тетраэдрита:

a — отдельный фонарь структуры; *б* — тот же фонарь со вставленным лавесовским полиэдром; *в* — укладка фонарей в объемноцентрированную структурную решетку со взаимно параллельными лавесовскими полиэдрами

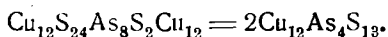
Можно, таким образом, описать структуру как плотнейшую (кубическую) упаковку из анионов O^{2-} , в которой также заменена $1/4$ всех положений катионами Na, но, во-первых, четверки Na находятся рядом друг с другом и, во-вторых, эти Na настолько мелки, что позволяют внутри четверки поместиться „лишнему“ крупному аниону Cl.

Таким образом, анион Cl является экстра в общей упаковке, что обуславливается также большой прочностью и вместе с тем растяжимостью алюмокремневого каркаса — вязи. Последняя, растягиваясь, приобретает форму, промежуточную между гемиздрическим рисунком T_d^3 и голоздрическим O_h^9 .

Отсюда целый ряд следствий, замечательных в химико-минералогическом отношении. В вышерассмотренных структурах с катионами в координации 12 основными заместителями анионов были крупные K, Cs, NH_4 , здесь же, как видим, удобнее более мелкие (хотя и достаточно крупные) Na, и, как показывают аналитические данные, действительно, изоморфное замещение Na на K в этих соединениях возможно лишь в самом ограниченном количестве. Во-вторых, переход от содалита с Na_2Cl_2 к гаюину с $CaSO_4$ есть не просто замена крупного аниона Cl радикалом SO_4 при параллельном замещении Na на Ca, но замена группы $ClNa_4$ группой SO_4 и другой $ClNa_4$ на $4Ca$, т. е. в гаюине ион SO_4 невозможен в каждой полости, но лишь в одной из каждых двух. Иначе говоря, в группе содалита невозможна замена Na на Ca атом за атом (как в полевых шпатах), но лишь замена молекулы NaCl полумолекулой $CaSO_4$ с одновременным замещением $3Na$ на $1\frac{1}{2} Ca$.

В структуре блеклой руды (тетраэдрит и др.) центр каждого лавесовского полиэдра занят „экстра“-анионом S, и, кроме того, в том же полиэдре (ср. сведенборгит) размещаются в прежних тетраэдрах шесть катионов Cu. В основном каркасе вязи из тетраэдров (Al, Si) содалита отвечает в блеклых рудах вязь из тетраэдров с атомами Cu, но в то время как эти Cu имеют к. ч. 4, атомы Cu внутри полиэдра имеют к. ч. лишь 3.

На месте атомов Na содалита в блеклых рудах находятся трехвалентные катионы As^{3+} , Sb^{3+} . Они смещаются несколько от положений плотнейшей упаковки и близко подходят к трем S в середине каждого „окна“, соединяющего две полости, и создают себе, таким образом, пирамидальное к. ч. 3, столь характерное для ионов As^{3+} , Sb^{3+} в низшей степени окисления (О. Гасель, Кристаллохимия, стр. 117). Подытоживая, приходим к сложной формуле блеклых руд (биннит):



Отметим некоторые геометрические особенности двух последних структур с лавесовскими полиэдрами. Вдоль тройной оси между двумя полиэдрами прокладка из пустых октаэдров толщиной в один слой. Каждый лавесовский полиэдр имеет 12 „собственных“ октаэдров, с которыми у него общие грани, тогда как те же октаэдры с другими полиэдрами имеют лишь общие вершины. Каждый из 24 заселенных тетраэдров фонаря одинаково принадлежит 4-м полиэдрам, т. е. на один полиэдр 6 таких тетраэдров.

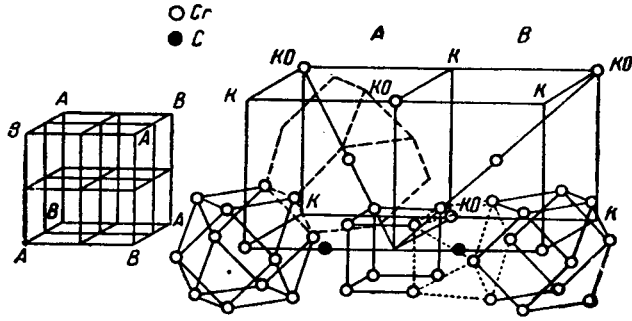
Понятно также, что приводимая в таблицах Шибольда (для силикатных структур, см. Основные идеи геохимии, т. III) величина V_0 — объем, приходящийся на один атом O, — для группы содалита оказывается в $\frac{4}{3}$ раза больше, чем V_0 для нефелина — 22 и соотв. $29 = 22 \times \frac{4}{3}$ (замена $\frac{1}{4}$ атомов O на Na).

Неожиданное соединение в одной структуре двух типов двенадцативершинников: кубического кубооктаэдра с лавесовским и двух типов восьмивершинников — куба обычного и куба скрученного (точно на 45°) мы имеем в расшифрованной Вестгренем карбидной фазе нержавеющей стали $Cr_{23}C_6$. На рис. 146 в вершинах и в центрах граней элементарного куба O_h^5 кубооктаэдры с 12 Cr вокруг центрального Cr. Эти кубооктаэдры соединены между собой лавесовскими полиэдрами, в центрах которых также Cr. На ребрах элементарного куба между каждыми двумя кубооктаэдрами — по пустому кубу из 8 атомов Cr. Между квадратной гранью кубооктаэдра и (свернутой относительно кубооктаэдра на 45°) гранью куба располагаются атомы C в скрученном кубе. Если кубооктаэдры в данной структуре являются остатками плотнейшей кубической упаковки, то особая роль лавесовских полиэдров выявляется в существовании фаз $Fe_{21}W_2C_6$, $Fe_{21}Mo_2C_6$, $Cr_{21}W_2C_6$, в которых атомы W и Mo как раз замещают лавесовские полиэдры.

Заслуживает внимания вопрос о взаимной связи и „генезисе“ этих полиэдров. Выше мы получили кубооктаэдр, выделяя одну особую точку среди положений плотнейшей упаковки, и эту точку делали центром нового полиэдра, вершины которого определялись ближайшими прочими положениями упаковки. В случае лавесовского полиэдра вместо точки исходным центром полиэдра служит тетраэдр. Если за исходный центр нового крупного полиэдра принять октаэдр, то, одев его по граням восемью тетраэдрами, а по ребрам двенадцатью октаэдрами (рис. 147, а), переложенными двадцатью четырьмя тетраэдрами, и, наконец, закончив фигуру шестью полуоктаэдрами, приходим к кубооктаэдру, но не к архимедовскому, а к кельвиновскому — федоровскому гептапараллелоэдру. Так как параллелоэдры сами по себе выполняют пространство, то такой кубооктаэдр должен состоять из октаэдров и тетраэдров в отношении 1:2, что мы и видим: октаэдров $1 + 12 + 6 \times \frac{1}{2} = 16$ и тетраэдров $8 + 24 = 32$.

Пространство можно заполнить и совместно всеми тремя сортами полиэдров, как показано на рис. 147, б и в. В вершинах и в центрах граней элементарной кубической ячейки размещаются архимедовские кубооктаэдры ($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$); в серединах ребер и в центре куба — по кельвиновскому кубооктаэдру ($1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$) и в центрах каждого октанта — по лавесовскому полиэдру в двух ориентациях ($8 = 4 + 4$).

В структуре $Cr_{23}C_6$ архимедовы кубооктаэдры представляют собой группы из 13 плотно упакованных атомов Cr. В лавесовских полиэдрах пустуют 4 вершины центрального тетраэдра, но в центре особый атом (W в $Cr_{21}W_2C_6$).



146

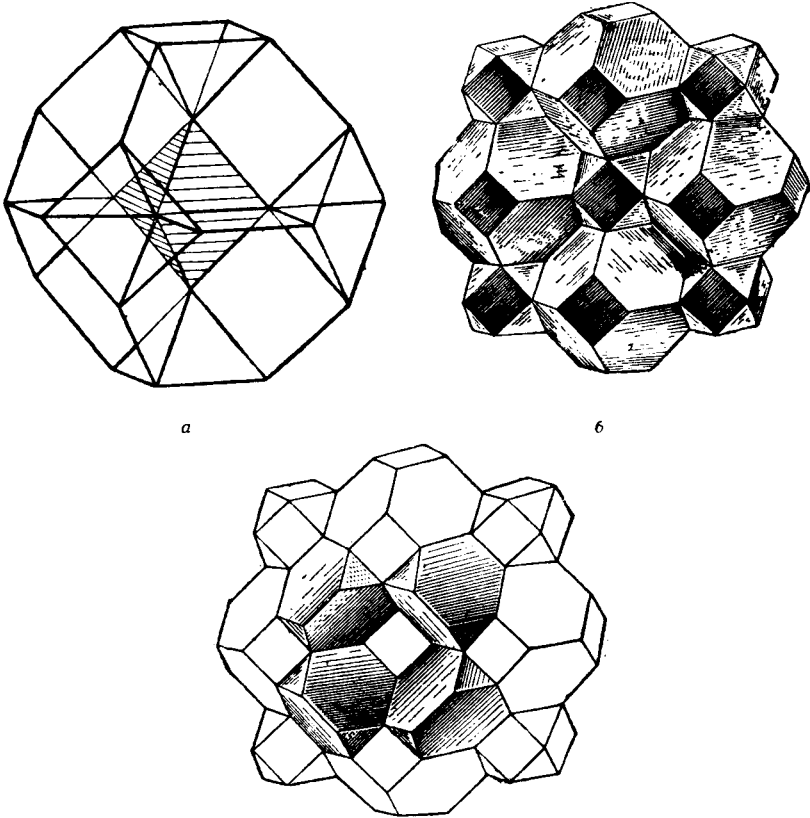


Рис. 146. Карбидная фаза нержавеющей стали $Cr_{23}C_6$

Рис. 147. Совместная укладка кубооктаэдров двух сортов с лавесовскими полиэдрами:
 а — кельвинский кубооктаэдр в **плотнейшей** кубической упаковке;
 б, в — совместная укладка кельвинских и архимедовых кубооктаэдров с полиэдрами Лавеса в **двух** ориентациях

Что касается кельвиновского кубооктаэдра, то в нем центральный октаэдр заменен кубом из восьми металлических атомов. Куб этот пуст, его шесть граней повернуты на 45° относительно квадратных граней кельвиновского кубооктаэдра и с ними образуют 6 архимедовых кубов (антипризм), в которых размещаются в координации 8 атомы углерода (рис. 148). Баланс положений плотнейшей упаковки в структуре будет таков. В кельвиновском кубооктаэдре исчезло шесть положений и замещено восемью; в лавесовских же полиэдрах исчезло $2 \times 4 = 8$ положений, которые замещены лишь двумя атомами. Общй дефицит, таким образом, будет 4 положения упаковки, которые компенсируются добавлением 6 атомов С.

В металлических фазах роль углерода до некоторой степени подобна роли кальция в ионной структуре. Как кальций, так и углерод преимущественно имеют к. ч. 6 в форме треугольной призмы, иногда повышая свою координацию до 8 в скрученном кубе (С в фазе Cr_{23}C_6 , Са в структуре граната).

Атомы Mg в шпинели, атомы Fe^{2+} в магнетите также оказываются внутри лавесовских полиэдров, т. е. в тетраэдрах, у которых четыре соседних октаэдра пусты (рис. 141) и тем самым допускают деформацию центрального тетраэдра до размеров, соответствующих радиусу более крупного ($R_{\text{Mg}} > R_{\Delta}$; $R_{\text{Fe}^{2+}} > R_{\text{Fe}^{3+}}$) центрального катиона. Автор полагает, что это важное и до сих пор не отмеченное обстоятельство наиболее просто объясняет все недоразумения со структурой шпинели — магнетита, вызвавшие широкую дискуссию (Barth a. Posnjak, Z. Kristallogr. 82, 325, 1932).

МОТИВЫ ИЗ КУБООКТАЭДРОВ

При построении плотнейших упаковок из октаэдров и тетраэдров весьма удобно, что вдоль тройной оси каждый слой оказывается полностью заселенным этими полиэдрами. В случае кубической упаковки часто приходится давать ей установку с вертикальной четверной осью; период упаковки вдоль этой оси становится равным лишь одному октаэдру (по диагонали), но зато последовательные слои заходят своими октаэдрами друг за друга; разделение упаковки на самостоятельные слои невозможно. Если строить упаковки по методу, указанному в конце главы I, из кубооктаэдров (двух типов) и равного числа октаэдров, то, как было отмечено ранее, образование дискретных слоев становится невозможным и вдоль тройной оси: кубооктаэдры также заходят друг за друга. В отношении кубической упаковки с вертикальной четверной осью мы, однако, имеем до некоторой степени как бы обратное. В такой установке все кубооктаэдры укладываются слоями, не заходя друг за друга, и только октаэдры будут находиться каждый одновременно в двух кубооктаэдрических слоях, сцепляя их между собой. Если октаэдры пусты, то их можно разрезать пополам, с тем чтобы каждая половинка октаэдра принадлежала только одному слою (из кубооктаэдров), а тогда кроме наиболее естественной структуры, производящейся от перовскита, если в нем сделать октаэдры пустыми (рис. 113, б), становится возможной такая, в которой верхний

слой ложится на нижний не кубооктаэдрами на кубооктаэдры же, а кубооктаэдрами на пустые половинки октаэдров нижнего слоя и наоборот. Если структура перовскита и от нее производные характеризуются по высоте одним слоем кубооктаэдров, то в таком образом модифицированной ячейке высота будет уже два слоя кубооктаэдров.

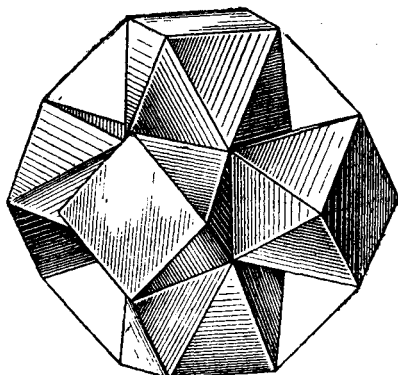
Таков целый ряд структур: $TiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$. Заселены в них лишь одни кубооктаэдры, и, понятно, соблюдено отношение $A:X=1:3$. Атомы Ti и Al , рассматриваемые совместно, образуют, конечно, обычную плотнейшую упаковку, такую же, какую мы имеем у чистого Al ($=AlAl_3$), и структура $TiAl_3$ является как бы сверхструктурой. Общая симметрия структуры, как показывает рис. 149, а, квадратная, объемноцентрированная с пространственной группой D_{4h}^{17} голоэдрической, симморфной по Е. С. Федорову, т. е. уже в центре каждого кубооктаэдра имеется полный набор элементов симметрии для тетрагональной голоэдрики.

В $ZrAl_3$ плоские слои из кубооктаэдров с половинками октаэдров такие же, как в $TiAl_3$, но накладывание слоев происходит один раз по закону перовскита, другой раз по закону $TiAl_3$. Таким образом, приходим к элементарной ячейке, показанной на рис. 149, б. Совместная упаковка атомов Zr и Al попрежнему плотнейшая кубическая; результирующая же сверхструктура будет, как и для $TiAl_3$, тетрагональной, объемноцентрированной голоэдрической, симморфной $D_{4h}^{17}=I^4/m\bar{3}m$, но высота ячейки (отношение $c:a$) у $ZrAl_3$ в два раза больше, чем у $TiAl_3$. В парах из кубооктаэдров, связанных между собой общей квадратной гранью (по перовскитовому закону), происходит энергичная поляризация, сводящаяся к сближению между собой двух атомов Zr в направлении к общей квадратной грани двух кубооктаэдров. Можно говорить, таким образом, об образовании „радикалов“ Zr_2 .

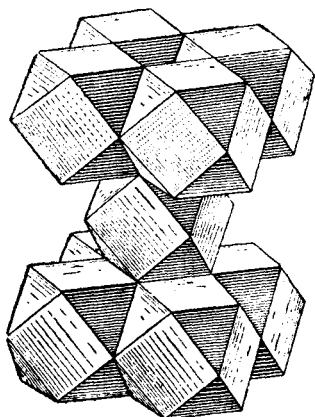
Если половинки октаэдров приклеить к соответствующим квадратным дну и крышке кубооктаэдров, то получаются многогранники: в случае $TiAl_3$ о 14 вершинах и в случае $ZrAl_3$ о 13 вершинах. Понятно, что расстояния центрального атома до 13-й и 14-й вершин превышают расстояния до 12 вершин основного кубооктаэдра. Полученные полиэдры с к. ч. 14 выполняют без пропуска все пространство [любопытный случай (рис. 149, в) федоровских параллелоэдров — гексапараллелоэдров — двенадцатигранники с четырьмя квадратными гранями и восемью ромбами — у последних короткая диагональ равна стороне]. Полиэдры с к. ч. 13 выполняют пространство совместно с половинным числом октаэдров (пустых).

Неизвестны структуры AX_3 с укладкой из кубооктаэдров и октаэдров, в которой все кубооктаэдры были бы заселены и расположены по перовскитовому закону при пустующих октаэдрах*. Антиструктурой перовскитового

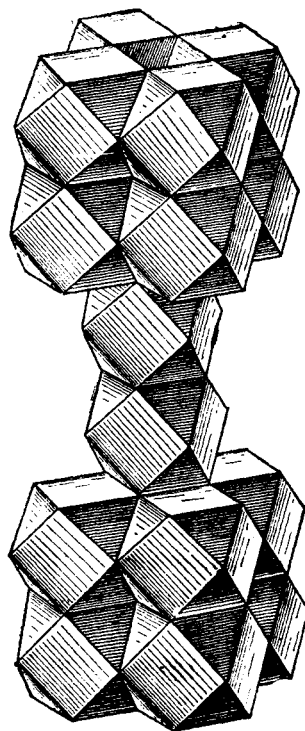
* Но такие структуры известны для гексагональных кубооктаэдров. Это тип Ni_3Sn , к которому принадлежат также Mg_3Cd и Cd_3Mg , с очевидным расположением атомов Sn , Cd и соответственно Mg в гексагональных кубооктаэдрах на двух уровнях при пустующих октаэдрах. Все четыре атома, входящие в формулу, составляют обычную плотнейшую гексагональную упаковку.



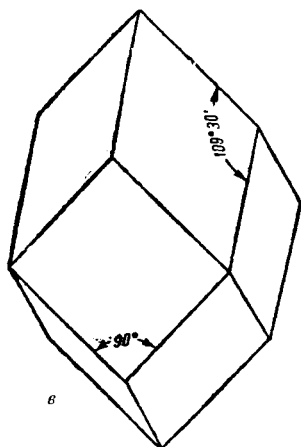
148



а



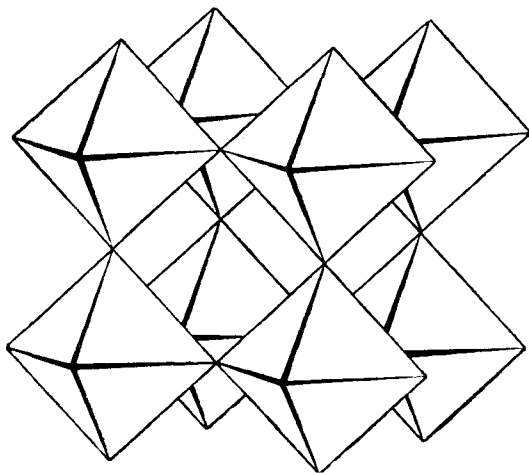
б



в

Рис. 148. Тетрагональные антипризмы внутри кельвиновского кубооктаэдра
 Рис. 149. Структуры с плотнейшей кубической упаковкой, в которых засе-
 лены одни кубооктаэдры:

а — TiAl_3 ; б — ZrAl_3 ; в — четырнадцативершинник — гексапараллеледр — в структуре TiAl_2

Рис. 150. Структура ReO_3

мотива будет случай, когда в укладке типа перовскита заселены одни лишь октаэдры. Этот структурный тип в литературе принято называть типом ReO_3 , (рис. 150). Поскольку в таком мотиве пропущена $1/4$ положений плотнейшей упаковки, то соответствующие соединения могут быть устойчивы в такой модификации лишь при высоких температурах (сравни разобранные на стр. 141 структуры SiP_2O_7 , ZrP_2O_7 и т. д., которые формально подпадают под тип ReO_3). При низких температурах структуры деформируются. Задачей деформации будет сохранить все октаэдры и тип связи между ними и лишь так изменить пустующий кубооктаэдр, чтобы исключилось лишнее положение плотнейшей упаковки. Двумя наиболее замечательными решениями этой задачи являются структуры скуттерудита CoAs_3 и цементита Fe_3C .

В скуттерудите CoAs_3 октаэдры так наклонены друг к другу (рис. 151, а), что вместо кубооктаэдров возникают комбинации из двух треугольных призм, сложенных по общей квадратной грани. Наружные четыре квадратные грани подобного восьмивершинника дополняются четырьмя полуоктаэдрами. Эти фигуры располагаются в трех полостях между октаэдрами (рис. 151, б), ориентируясь (нормалью к центральному сечению) в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В четвертом октанте структуры возникает икосаэдр (минералогический, ср. стр. 203 и 224), внутри которого положение плотнейшей упаковки так и остается незамещенным. Легко видеть, что в общем итоге число незамещенных положений плотнейшей упаковки сейчас свелось к $1/16$.

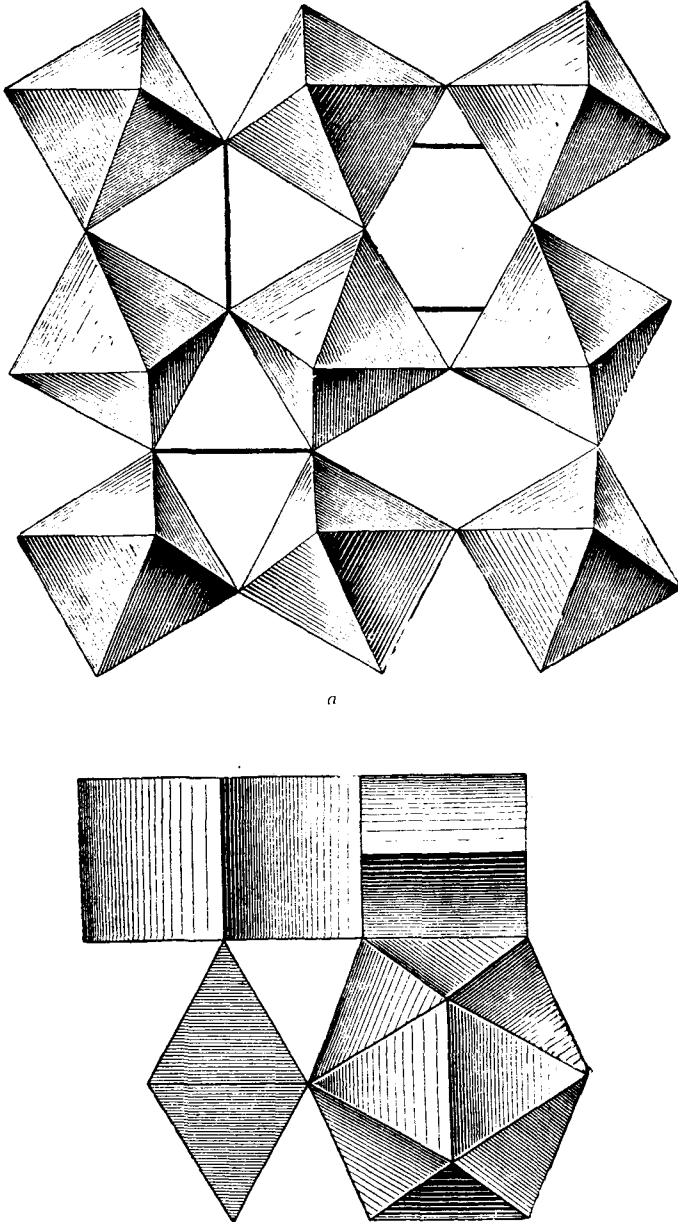
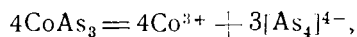


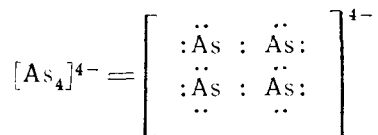
Рис. 151. Структура скуттерудита CoAs_3 со слегка искаженным мотивом $\text{AX}_3 = \text{ReO}_3$

a — общий вид структуры из октаэдров; *b* — строение пустых полостей в скуттерудите

Центральные квадраты трех сдвоенных призм выделяют квадратные радикалы из четырех As, которые получаются, если формулу скуттерудита написать в развернутом виде:



причем



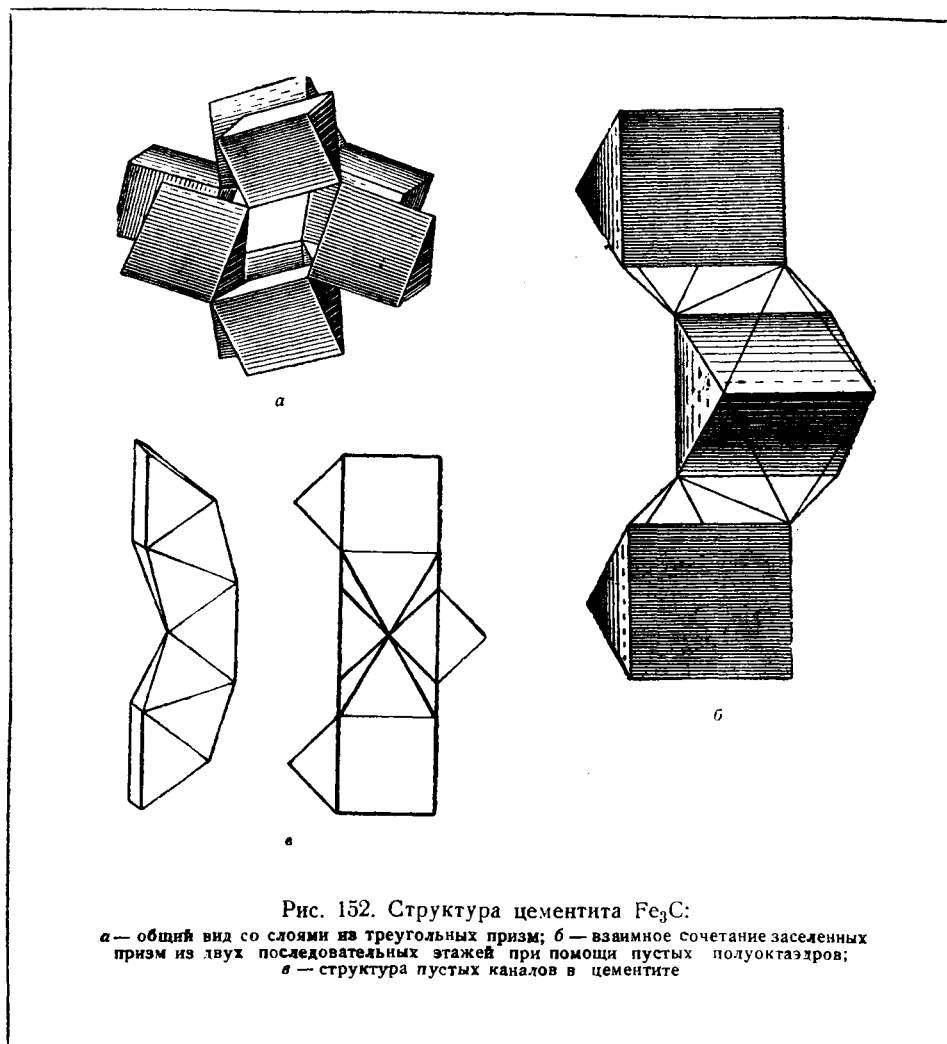
Как известно, законы гомеоплярной связи требуют для радикала $[\text{As}_4]^{4-}$, в котором все атомы связаны ковалентно p -парами электронов, обязательного расположения этих связей под углом 90° друг к другу (О. Гассель, Кристаллохимия, стр. 120). Четыре таких связи в радикале $[\text{As}_4]$ должны расположиться квадратом, и этим специфическим квадратом в трех ориентациях и является экваториальный квадрат в тех сдвоенных призмах, которые заменили кубооктаэдры в 3_4 октантов скуттерудита.

Скуттерудит (смальтин) широко распространен наряду с пиритом и кобальтином (стр. 169). Нетрудно рассчитать, что и в CoAs_3 , если вычесть пары электронов, занятые в радикале $[\text{As}_4]$, на связи Co с анионами останется ровно 18 электронов.

Во всякой структуре, построенной по законам плотнейшей упаковки и их модификациям, в каждом отдельном случае мы должны иметь равные числа полуоктаэдров и тетраэдров при условии (ср. стр. 129), что одна призма равна деформированной паре полуоктаэдр + тетраэдр. Если произвести этот подсчет для скуттерудита, то окажется, что на один заселенный октаэдр (в каждом октанте) имеем две призмы (2 полуоктаэдра + 2 тетраэдра) и 4 полуоктаэдра, а всего 4 октаэдра и 2 тетраэдра. В трех октантах будем иметь 12 октаэдров и 6 тетраэдров. Нехватает 18 тетраэдров, которые вместе с двумя тетраэдрами (приходящимися на один октаэдр 4-го октанта) и образуют в четвертом октанте икосаэдр (= 20 тетраэдров с общей вершиной).

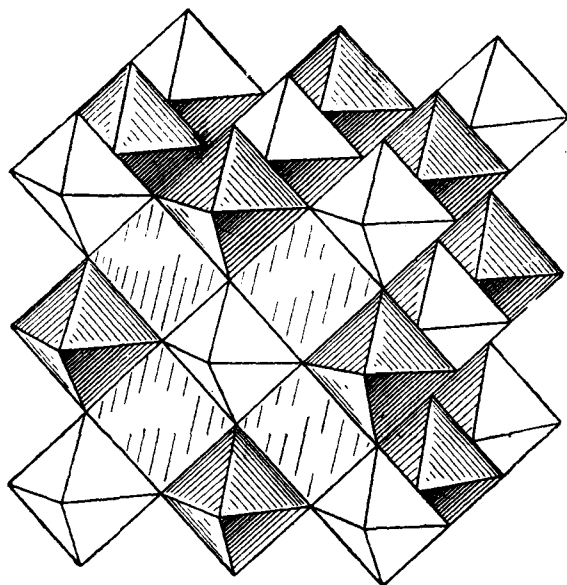
В цементите Fe_3C каждый кубооктаэдр сжимается до всего лишь одной тригональной призмы, вокруг которой располагаются половины октаэдров и соответствующее количество тетраэдров. В призмах размещаются среди 6 атомов Fe атомы C. Все октаэдры и полуоктаэдры с тетраэдрами пусты. Призмы, содержащие C, будут параллельны (своим ребром) плоскости чертежа, если исходный мотив ReO_3 расположить в центрированном аспекте (рис. 152, а). Между каждой парой взаимно наклоненных октаэдров находятся полуоктаэдры, к которым примыкают призмы; из рис. 152, б, в видно, что результирующее расположение призм на двух уровнях будет характеризоваться смещением кольца из четырех призм на одном уровне относительно кольца на другом уровне в направлении, перпендикулярном вертикальной оси.

Так как в мотиве $\text{AX}_3 = \text{ReO}_3$ в каждом X сходится по два октаэдра, то можно без дальнейшего уменьшения числа положений плотнейшей упаковки оставить половину октаэдров пустыми. Тем самым приходим к кубическому



(с гранецентрированной решеткой) мотиву AX_6 , которым характеризуется структура высокотемпературной модификации $\text{Te}(\text{OH})_6$ с изолированными октаэдрами и пустующими кубооктаэдрами.

Структурный тип $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 - (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ является до некоторой степени промежуточным между $\text{K}_2\text{PtCl}_6 - (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и структурным типом перовскита. Тяжелый катион в половине октаэдров структурного типа хлороплатината заменяется более легким — вместо четырехвалентной Pt мы имеем трехвалентные Fe и Al — за счет заселения добавочным NH_4 второй (до сих пор пустовавшей) половины октаэдров. Результат замечателен в том отношении, что в одной и той же структуре катион NH_4 фигурирует в двух координациях: $2\frac{1}{3}$ в координации 12 внутри кубооктаэдров и $1\frac{1}{3}$ в координации 6 внутри октаэдра. Это, очевидно, возможно лишь с таким „рыхлым“, легко деформирующимся ионом, каким является NH_4 .

Рис. 153. Структура $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 - (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$

Структуру можно изобразить, исходя из K_2PtCl_6 и замещая в последней пустующие октаэдры ионами NH_4 в шестерной координации. Можно ограничиться одним октантом, и тогда структура изобразится, как перовскит (рис. 112), если четыре верхних октаэдра разбить на диагональные пары различных $(\text{Al} + \text{NH}_4)$ и то же проделать крест-накрест с октаэдрами нижнего этажа (рис. 153).

Подобную структуру с двумя сортами катионов NH_4 в отношении координации мы имеем в расшифрованной Г. С. Ждановым соли Вильма $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ и ее Rh-аналоге. $\frac{3}{4}$ катионов NH_4 здесь находятся в координации 12 — в кубооктаэдрах: двух гексагональных и одном (располагающемся между последними) кубическом, четвертый катион NH_4 заключен в октаэдре (рис. 154, а, б)*.

Лежащая в основании структуры упаковка — девятислойная, тетрадимитовая: $\dots | gkkzgkzkk | \dots$, однако, сама структура из-за несимметрического расположения октаэдров Ir (среди 6Cl) и NH_4 обладает лишь гемиморфной симметрией C_{3v}^5 . В ромбоэдрической ячейке (рис. 154, б) — три кубооктаэдра, которые все заселены NH_4 ; из трех же октаэдров заселены лишь два (Ir и NH_4), третий пустой. Пятый атом азота из группы NO_3 располагается в общей

* Г. С. Жданов. Ж. физ. химии. XVIII, 160–173, 1944.

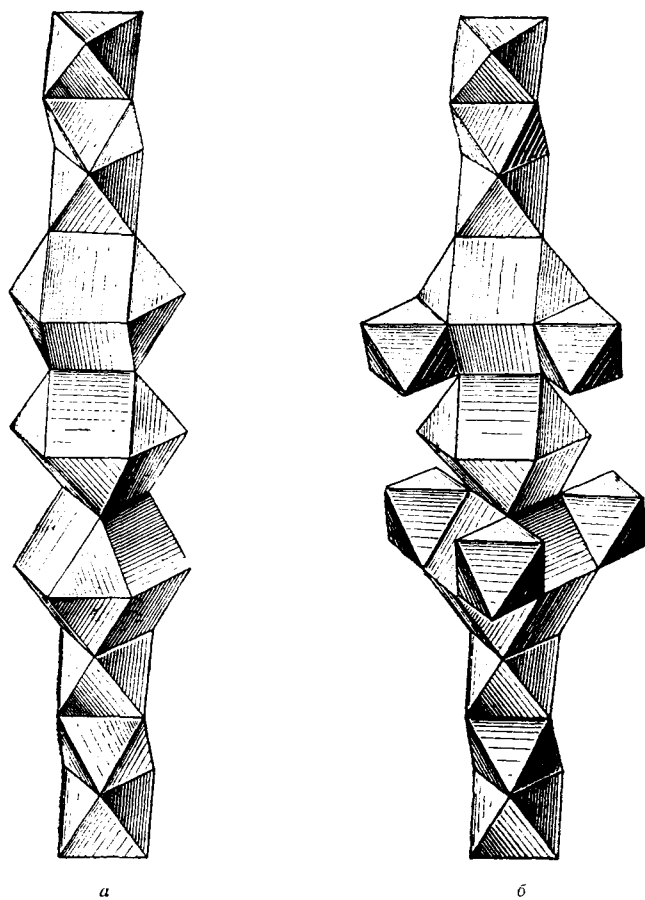


Рис. 154. Соль Вильма:
a — чередование кубических и гексагональных кубооктаэдров и октаэдров в общей тетрадимитовой укладке; *b* — элементарная ячейка

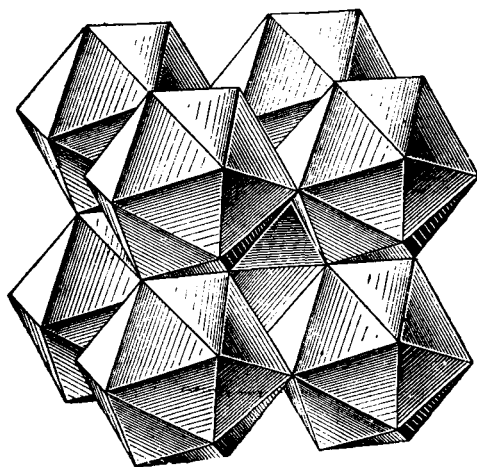
треугольной грани между двумя кубооктаэдрами: гексагональным и кубическим, что еще более снижает симметрию структуры.

В криолите Na_3AlF_6 фигурирует в двух координациях ион Na. Структурный тип $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, но сравнительная малость (недостаточная крупность) катиона Na делает его хуже подходящим для кубооктаэдра, и структура претерпевает моноклинное изменение (наклон полиэдров, большое различие в длине ребер) с сохранением, однако, равенства трех осей и с моноклинным углом β , лишь на $11'$ превышающим 90° (псевдокубичность, ср. стр. 228).

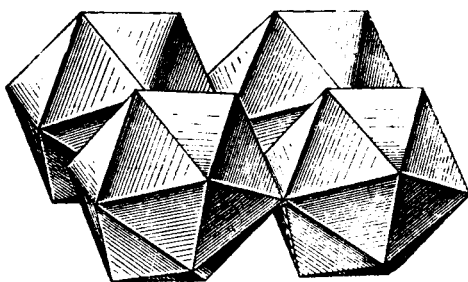
Ту же некоторую неполноправность расположения Na в кубооктаэдре, т. е. с к. ч. 12, можно усмотреть в структуре Na_2SO_3 . Рентгенометрический анализ приводит к формуле $\text{Na}_I\text{Na}_{II}\text{SO}_3$. В соответствии с отношением $\text{Na}_I:\text{O}$, равным 1:3, атомы Na_I занимают все „кубооктаэдры“ в плотнейшей гексагональной упаковке; атомы Na_{II} в октаэдрах с к. ч. 6. Группы SO_3 , аналогично группам NO_3 в соли Вильма, расположены в общих треугольных гранях между каждой парой гексагональных кубооктаэдров. Асимметрический ион S^{4+} , аналогично Br^{5+} в NaBrO_3 и As^{3+} в $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$ (см. примеры выше), устраивается с „пирамидальным“ к. ч. 3, т. е. располагается не в самой общей треугольной грани двух кубооктаэдров, а отступив от нее внутрь одного из кубооктаэдров и тем самым вытолкнув катион Na из центра к противоположной грани.

НОРМАЛЬНЫЕ ПОЛИЭДРЫ ДЛЯ К. Ч. 12 И 8

Формально под структурный тип $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ подходит исключительно богатый представителями ряд двойных нитритов типа $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$. Помимо замены NH_4 на K и Al на Ir мы имеем здесь еще замену F в вершинах октаэдров нитритным радикалом NO_2 . Первые исследователи заменяли каждый F в вершинах октаэдра на N и далее, используя 12 ребер у октаэдра, спокойно ставили в середину каждого ребра по одному O (их в формуле тоже 12). Лишь в дальнейшем, когда четко вырисовались размеры атомов и ионов и стало необходимым приписать, по сравнению с остальными компонентами, наибольшие размеры именно каждому из 12 O и когда окончательно из строения более простых нитритов NaNO_2 , AgNO_2 была установлена „уголковая“ природа радикала NO_2 с мелким N^{3+} , который уголком связывает два больших аниона O^{2-} , стала ясной несуразность такой структуры. Подробный рентгенометрический анализ прежде всего показал, что пространственной группой для всех этих двойных нитритов является не голоэдрическая O_h^5 , как у K_2PtCl_6 или у $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, но гемиздрическая T_h^3 ; далее, что хотя центральный Ir окружен шестью атомами N по октаэдру, но эти 6N ближе к Ir, чем 12O. Последние же окружают Ir по закону икосаэдра. Так как правильный икосаэдр — фигура некристаллографическая (в кристаллографии невозможна ось 5-го порядка, которых в правильном икосаэдре 6), то этот икосаэдр оказался „минералогическим икосаэдром“, какой мы знаем для кристаллов пирита и который кристаллографически представляет комбинацию октаэдра



а



б

Рис. 155. Структура $K_3Ir(NO_3)_6$:
а — один октант структуры из октаэдров; б — то же с раздвинутыми слоями

{111} и пентагондодекаэдра символа {210}. Симметрия такого икосаэдра есть симметрия пириита FeS_2 ; 20 граней — все треугольники, но двух сортов: 8 равно-сторонних — грани октаэдра — и 12 равнобедренных — грани пентагондодекаэдра. В равнобедренных треугольниках равные боковые стороны в то же время являются сторонами равносторонних треугольников. Более короткие основания равнобедренных треугольников как раз и являются парами атомов O, стянутыми промежуточными (но не лежащими на линии центров двух O — угольковая группа NO_2) клиньями N^{3+} . Шесть таких мелких N находятся внутри икосаэдра, как бы дополняя центральный не очень крупный катион Ir до объема, соответствующего к. ч. 12.

Наиболее замечательное, однако, в структуре двойных нитритов это то, что в аналогичные икосаэдры превращаются еще и двенадцативершинники-кубооктаэдры вокруг катионов KI, но, главное, также и октаэдры вокруг KII. Для первых (кубооктаэдров) это осуществляется весьма просто. Кубооктаэдр уже есть двенадцативершинник, как икосаэдр, но лишь с восемью треугольными гранями и шестью квадратными. Если каждую последнюю „сломать“ пополам по диагонали, т. е. превратить в два треугольника, то мы приходим к икосаэдру. Этот надлом квадратных граней происходит по непараллельным (перекрещивающимся) диагоналям противоположных квадратов и сопровождается укорочением этих диагоналей до размеров, примерно равных прочим ребрам прежнего кубооктаэдра. Более существенное превращение в икосаэдр также и октаэдра вокруг KII есть результат (как и для октаэдров вокруг Ir) попадания в 6 вершин соответствующего октаэдра вместо одиночных атомов спаренных групп NO_2 .

В результате мы приходим к структуре, показанной для $1\frac{1}{8}$ ячейки на рис. 155, а, б. Она составлена вся икосаэдрами, но трех сортов:

- 1) Ir-икосаэдры в вершинах и в центрах каждой грани ячейки;
- 2) KII-икосаэдры в центре куба и в середине каждого ребра;
- 3) KI-икосаэдры в центре каждого октанта полной ячейки.

Последних икосаэдров двойное количество по сравнению с числом икосаэдров 1) или 2) и, кроме того, все икосаэдры KI повернуты на 90° относительно икосаэдров Ir и KII.

Мы должны считать икосаэдр нормальным полиэдром для к. ч. 12, потому что в нем все грани — треугольники. Подобно тому как в природных кристаллах нельзя в одной вершине ожидать более трех граней различных сортов (от различных простых форм), так и в полярной кристаллографии *л*-вершинников (*л*-Punktner, по терминологии Зонке-Ниггли, или изогонов, по Федорову) нормальными гранями должны быть треугольники, а тогда для числа вершин 12, как легко вычисляется из формулы Эйлера, число граней всегда должно быть 20^* , т. е. икосаэдр действительно является нормальным поли-

*) Формула Эйлера: $E + F = K + 2$. Если все грани — треугольники, то $K = \frac{3}{2} F$, и при $E = 12$ имеем $12 + F = \frac{3}{2} F + 2$. Решая, приходим к $F = 20$, причем в каждой вершине сходится по $20 \cdot \frac{3}{12} = 5$ граней.

эдром для к. ч. 12, подобно тому как для к. ч. 6 и 4 нормальными полиэдрами являются (ограниченные также только треугольными гранями) октаэдр и тетраэдр.

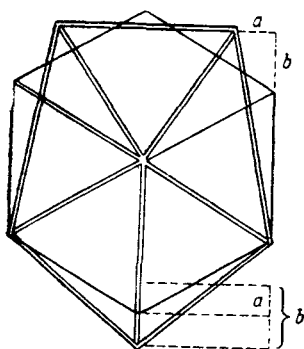
Легко видеть, и это не требует сложного математического доказательства, что при заданном числе вершин выпуклая координационная фигура вокруг катрона, составленная возможно более правильными треугольниками, даст максимальную экономию пространства, поскольку соответствующая поверхность будет наиболее близка к шаровой.

Таким образом, куб оказался мало совершенной поверхностью для к. ч. 8; лучшей фигурой будет томсоновский (скрученный) куб, у которого из шести граней четыре „сломаны“, каждая на 2 треугольника. Томсоновские кубы в фазах CuAl_2 , CuMg_2 соприкасаются своими как раз квадратными гранями, поэтому на них не может быть видно, как это имеет место в соответственных скрученных кубах граната, что в последних квадратные грани также сломаны по диагонали, хотя в гранате этот излом выражен незначительно.

Если этот излом произвести решительно, то мы придем к нормальному полиэдру для к. ч. 8. Он уже не может быть столь правильной фигурой, как икосаэдр (с вышесказанными оговорками), поскольку не существует восьмивершинника правильного, но с треугольными гранями. В самом деле, из формулы Эйлера (см. прим. на стр. 205) при $E=8$; $K=3$; F (условные треугольных граней) имеем $8 - \frac{1}{2}F = 3 \cdot \frac{1}{2}F + 2$, т. е. $\frac{1}{2}F = 6$; $F = 12$, и в каждой вершине должно сойтись по $(12 \times 3) : 8 = 4\frac{1}{2}$ грани, т. е. действительно правильный восьмивершинник с треугольными гранями невозможен. Максимальное приближение получим при схождении в четырех вершинах по 4 грани и по 5 граней в прочих четырех. При помощи стереографической проекции можно разбить шар на 12 более или менее равных сферических треугольников, и мы придем к фигуре, являющейся „нормальной“ для к. ч. 8. Ее можно получить, либо энергично ломая томсоновский куб по его квадратным граням в двух перекрещивающихся направлениях и далее укорачивая сломанные диагонали, либо можно исходить из обычного куба и из четырех вертикальных ребер оттянуть два диагонально противоположных кверху и два других книзу. Оттянутые ребра далее наклоняются друг к другу. На рис. 156, а дан в изометрической проекции куб и полученный из этого куба по только что приведенному рецепту восьмивершинник. Соответственные ребра помечены одинаковыми буквами. В обоих случаях придем к одному и тому же полиэдру (рис. 156, б), являющемуся кристаллографически комбинацией тетрагональных скаленоэдра и тетраэдра, т. е. фигурой с зеркальноповоротной осью 4-го порядка.

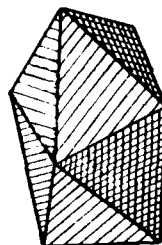
Из подобных полиэдров, „нормальных для к. ч. 8“, построены циркон ZrSiO_4 , ангидрит CaSO_4 , шеелит CaWO_4 .

Во всех этих структурах крупные катионы Zr и Ca помещаются в только что описанных многогранниках, вторые же катионы, более мелкие, в тетраэдрах, с образованием соответствующих радикалов SiO_4 , SO_4 , WO_4 .

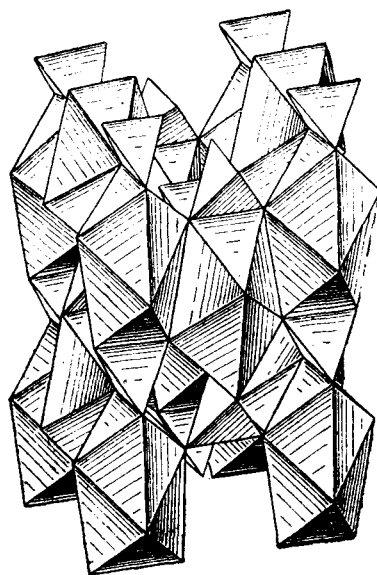


a

156



b



157

Рис. 156. „Нормальные“ полиэдры с к. ч. 8:
a — генезис полиэдра; *b* — общий вид

Рис. 157. Структура циркона $ZrSiO_4$

Структуры циркона и ангидрита (рис. 157 и 158) разбиваются на вертикальные слои, которые составлены этими восьмивершинниками и тетраэдрами, но слои смещены друг относительно друга по-разному. В цирконе средний слой относительно наружных повернут на 180° вокруг оси, перпендикулярной к плоскости чертежа (рис. 157, сравни сказанное на стр. 118 об упрощенных моделях циркона и ангидрита), и структура становится квадратной объемно-центрированной. В ангидрите (рис. 158, а) средний слой параллелен наружному, но смещен относительно последнего на половину вертикальной трансляции, отчего структура ангидрита становится бокоцентрированной относительно квазитетрагональной вертикальной оси.

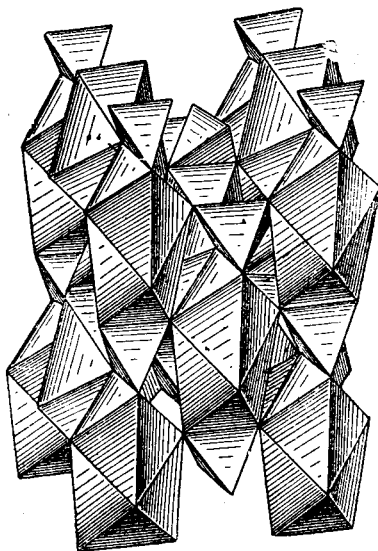
Такие скаленоэдрические восьмивершинники устойчивы и сохраняются при переходе от одного химического соединения к другому, например, от ангидрита CaSO_4 к гипсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рис. 158, б приведен один лист спайности — половина „ласточкиного хвоста“ пластинчатой структуры гипса с теми же восьмивершинниками Ca, но ориентированными несколько иначе, а именно двойною осью скаленоэдра перпендикулярно плоскости спайности.

В шеелите также квадратный, но несколько более усложненный мотив (рис. 159), а именно: если в цирконе и в ангидрите общими для двух восьмивершинников являются прежние вертикальные ребра кубов, то в шеелите такими общими ребрами служат бывшие горизонтальные ребра куба. Тем самым зеркальные плоскости симметрии теряются и заменяются скользящими; вместо пространственной группы $D_{4h}^{19} = I \frac{4}{a} md$ имеем $D_{4h}^{20} = I \frac{4}{a} cd$.

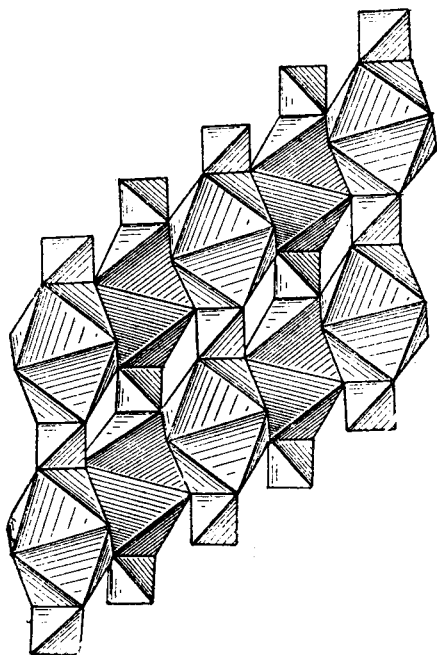
Совершенно подобна шеелиту структура калиевого осмиата KOsO_3N , в котором специфические восьмивершинники заселены ионами K, а упаковка составлена ионами O^{2-} и ионами же N^{3-} , которые совместно в статистическом смешении образуют общую анионную упаковку. Из других соединений со структурным мотивом шеелита отметим KJO_4 , KReO_4 и, кроме того, KCrO_3F и CsCrO_3F .

На стр. 179 было указано, что и полиэдры особых типов могут быть пустыми, если они составлены центрами шаров-ионов, в состав которых входят протонные частицы. Наиболее частыми такими компонентами являются H_2O и OH . В многочисленных представителях структурного типа $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пустыми являются кубооктаэдры. Катионы Ni и катионы Sn выделяются из плотнейшей упаковки по методу $1/7$ (стр. 121). Вдоль тройной оси чередуются: 1) пустые кубооктаэдры; 2) октаэдры $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$; 3) снова пустые кубооктаэдры; 4) октаэдры SnCl_6 . На рис. 160 пустые положения внутри кубооктаэдров отмечены как общая вершина двух пустых тетраэдров внутри кубооктаэдра.

Если в ранее рассмотренных структурах с кубооктаэдрами мы в последние выделяли $1/4$ всех положений плотнейшей упаковки, то при пустующих кубооктаэдрах такая пропорция слишком велика, и в $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ под пустые кубооктаэдры действительно выделена лишь $1/7$ всех положений плотнейшей упаковки. Тот же мотив, очевидно, будет служить и для выделения $1/7$ всех положений плотнейшей упаковки для особо крупных катионов. Таков случай

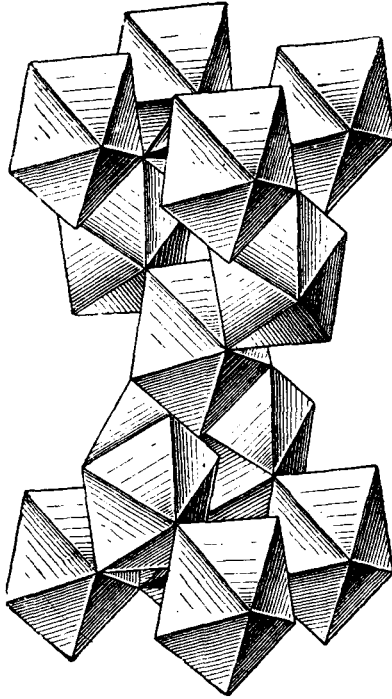


а

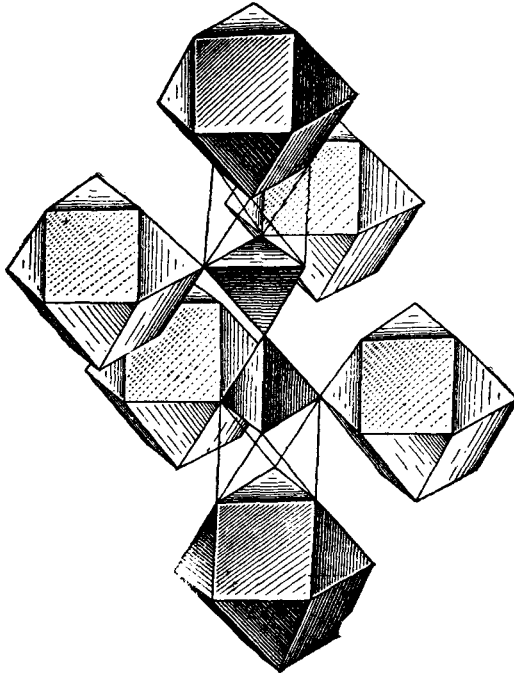


б

Рис. 158. Нормальные 8-вершинники в родственных структурах:
а — ангидрита CaSO_4 , б — гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



159



160

Рис. 159. Структура шеелита CaWO_4
Рис. 160. Структура $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

соединений BaSiF_6 , BaTiF_6 , BaGeF_6 , в которых под крупные катионы Ba^{2+} требуются положения плотнейшей упаковки как раз в пропорции $1:7$. Решается задача, очевидно, по тому же методу $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с заселением кубооктаэдров ионами Ba^{2+} и октаэдров ионами Si (I), Ti , Ge . Забегая вперед, заметим, что кроме этих полиэдров в структуре остаются незаселенными еще 6 полуоктаэдров (вторые половины от вошедших в кубооктаэдр, ср. стр. 148) и соответственное число тетраэдров. Легко видеть, что это число будет 6. Но кроме того, с мотивом происходит характерное изменение — симметризация, подобная той, которая имела место в структуре рутила. К ее рассмотрению мы переходим ниже.

Аналогично структурам SnJ_4 , Mg_3N_2 кубооктаэдрами можно воспользоваться, когда в структурном мотиве $AB \dots X_7$ требуется выделить $1:7$ (или $1:14$ в случае тетраэдров) часть полиэдров. Так, в $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеем в гексагональной упаковке непрерывные колонки из наложенных друг на друга октаэдров $\text{Li} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделенных по закону $1:7$, и точно так же изолированные тетраэдры ClO_4 размещаются в кубооктаэдрах, вырезанных по методу $1:7$ из гексагональной упаковки (рис. 161, а и 118, в).

Любопытно сопоставить три структуры: $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, LiJO_3 , $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В каждой мы имеем плотнейшую гексагональную упаковку, в которой катионы Li помещаются внутри октаэдров. Октаэдры эти вытянуты в вертикальные колонки, рядом с которыми галогены находятся: 1) в тетраэдрах, 2) в октаэдрах и 3) в наиболее крупных фигурах — в кубооктаэдрах соответственно увеличению радиуса ионов: $X^{7+} \rightarrow X^{5+} \rightarrow X^{1-}$.

Остановимся на геометрической стороне вопроса выделения кубооктаэдров по способу, который давал бы $1:7$ положений плотнейшей упаковки. Нашей задачей будет указать, помимо идущих вдоль тройной оси кубооктаэдров, еще остающиеся неиспользованными октаэдры (полуоктаэдры) и тетраэдры. Если добавить к каждому кубооктаэдру отрезанные от него полуоктаэдры (рис. 162), которые по способу $1:4$ вошли бы в другие кубооктаэдры, то мы уже приходим к решению задачи. В самом деле, добавленные шесть полуоктаэдров плюс шесть полуоктаэдров внутри самого кубооктаэдра (рис. 111, в, 2) и плюс седьмой (самостоятельный) октаэдр уже дают нужные семь октаэдров (равных общему числу положений плотнейшей упаковки). В кубооктаэдре занято 8 тетраэдров, нехватает $2 \times 7 - 8 = 6$ тетраэдров, которые двумя тройками, „смотрящими“ вверх и вниз, примыкают к шести граням „седьмых“ октаэдров. Таким образом, выделение $1:7$ кубооктаэдров сводится к укладке фигур, показанных на рис. 162, а и б, а именно кубооктаэдров с шестью наклеенными полуоктаэдрами и октаэдров, к каждому из которых приклеено 6 тетраэдров. Как показывает рис. 162, а, кубические кубооктаэдры с шестью наклеенными полуоктаэдрами являются не чем иным, как обычными октаэдрами, но с ребром, удвоенным по сравнению с ребром нормального октаэдра из плотнейшей упаковки и с объемом, большим в $2^3 = 8$ раз. В самом деле, кубооктаэдр составлен тремя октаэдрами плюс 8 тетраэдров; с добавочными шестью полуоктаэдрами всего будем иметь 6 октаэдров плюс 8 тетраэдров: $6 \times 4 +$

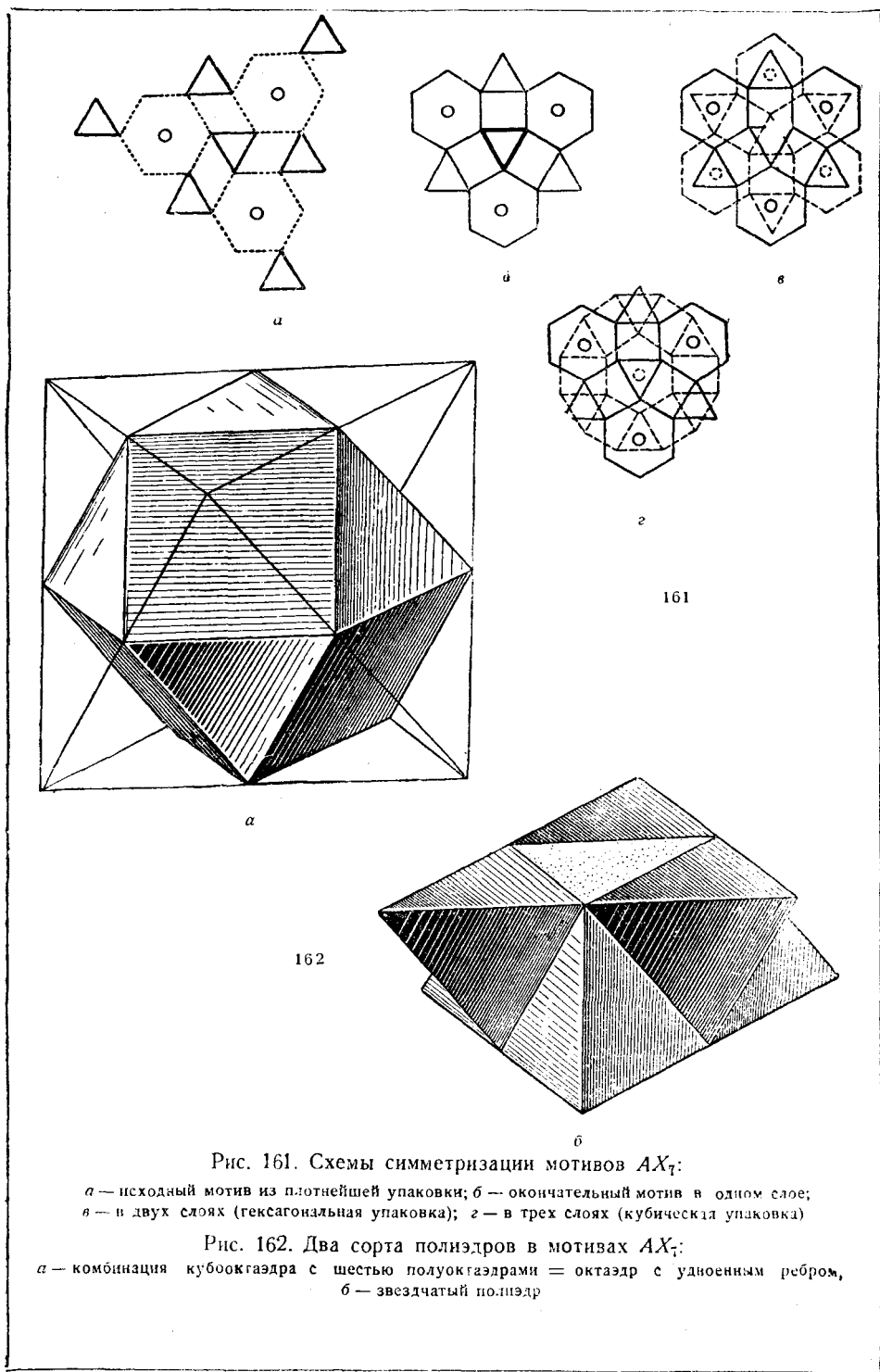
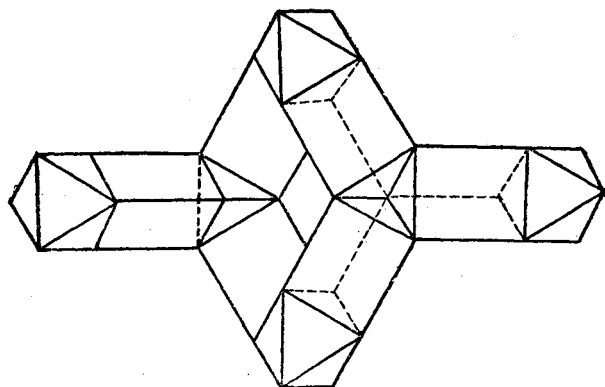


Рис. 161. Схемы симметризации мотивов AX_7 :

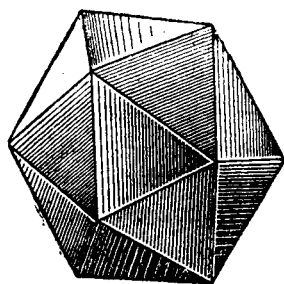
a — исходный мотив из плотнейшей упаковки; *б* — окончательный мотив в одном слое;
z — в двух слоях (гексагональная упаковка); *z* — в трех слоях (кубическая упаковка)

Рис. 162. Два сорта полиэдров в мотивах AX_7 :

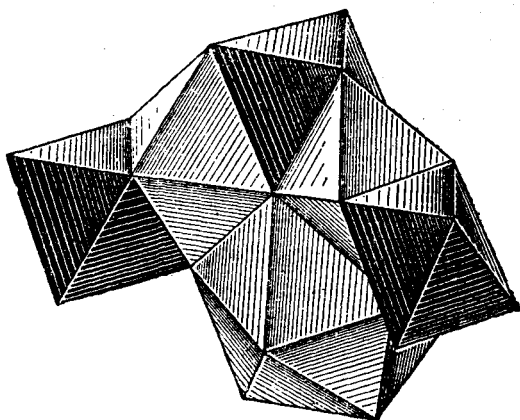
a — комбинация кубооктаэдра с шестью полуоктаэдрами = октаэдр с удвоенным ребром,
б — звездчатый полиэдр



163



a



b

164

Рис. 163. Структура $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Рис. 164. Икосаэдрические структуры AX_7 :

a — отдельный икосаэдр; *b* — икосаэдр, окруженный октаэдрами двух сортов

$\div 8 = 32$ объема тетраэдра. Объем обычного октаэдра равен 4 объемам тетраэдра. $32:4 = 8$. Гексагональные аналоги октаэдров с удвоенным ребром оказываются невыпуклыми фигурами, которые возникают из октаэдра (с удвоенным ребром), если его разрезать пополам плоскостью, параллельной грани, и половинки повернуть взаимно на 60° . Октаэдр с шестью тетраэдрами в обоих случаях один и тот же и дает звездчатую невыпуклую фигуру (со входящими углами).

Если кубооктаэдры кубические, то вдоль каждой зеркальноповоротной оси они чередуются с октаэдрами. Если кубооктаэдры гексагональные, то вдоль винтовой шестерной оси чередуются звездчатые фигуры рис. 162, б в двух ориентациях; вдоль же двух тройных осей той же ячейки чередуются на двух уровнях кубооктаэдры. Первому случаю отвечает мотив $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, второму — сейчас рассмотренный случай $\text{LiClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Симметрия структуры $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ невелика. Как видно из схемы рис. 161, соответствующий плоский мотив имеет симметрию всего лишь C_3 . В $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляются центр симметрии (кубические кубооктаэдры) и результирующая симметрия C_{3i}^2 .

В далее описываемых структурах этого типа AX_7 происходит симметризация мотива (ср. аналогичную симметризацию рутилового мотива), которая сводится к тому, что в плоской схеме рис. 161, а те ромбы, через которые проходят двойные оси гексагонального мотива, превращаются в квадраты (точнее прямоугольники — рис. 161, б). Структура приобретает вертикальные плоскости симметрии: от C_{3i}^2 мы приходим к D_{3d}^5 . При образовании структуры $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с гексагональными кубооктаэдрами добавляются плоскости симметрии, и симметрия должна бы быть D_{6h} , но тетраэдры, которые все „смотрят“ в одну сторону, мешают этому, и структура остается полярной C_{6v}^4 . Между изолированными тетраэдрами ClO_4 и октаэдрами $\text{Li} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ располагаются полуоктаэдр и тетраэдр. Аналогично тому, что сказано на стр. 134 о структуре $\text{Al}(\text{OH})_3$, этот полуоктаэдр с тетраэдром деформируются в треугольную призму, в результате чего тетраэдр ClO_4 оказывается приподнятым по сравнению с октаэдрами $\text{Li} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В проекции по тройной оси мотив структуры $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ оказался чрезвычайно близким к типу Cr_7C_3 (стр. 131). Однако в то время, как в последней структуре заселены именно треугольные призмы, в структуре $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ призмы пустуют (рис. 163).

При трехслойном (кубическом) чередовании плоскостей под одной половиной того ромба, о котором только что говорилось, был тетраэдр сверху и под другой его половиной тетраэдр снизу. Сейчас квадрат и соответственные две вершины сверху и снизу образуют октаэдр, вертикальная квазичетверная ось которого почти параллельна тройной оси структуры (!!).

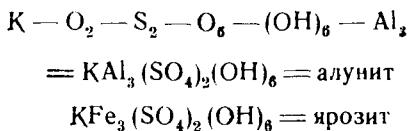
Положения вершин этого октаэдра помечены на схеме крестиками. Если ранее эти крестики отстояли от плоскости экваториальных X на $a \sqrt{\frac{2}{3}}$ = $= 0,816a$, то при вертикальных полуоктаэдрах это расстояние должно быть

равно всего лишь $1/2 a\sqrt{2} = 0.707a$. Результатом является приближение вершин, обозначенных крестиками, к квадрату как сверху, так и снизу. Легко видеть, что другим результатом этих смещений вершин октаэдра будет у прежнего кубооктаэдра смещение половины из шести экваториальных вершин кверху и другой половины книзу. Из схемы 161, а также явствует, что пинакоидальные треугольники, которые в кубооктаэдре своими вершинами „смотрели“ в середину экваториального ребра, сейчас „смотрят“ в одну из вершин. В результате кубооктаэдр переходит в икосаэдр, но не тот „минералогический икосаэдр“ с (кубической) симметрией пирита, который мы имели в случае структур типа $K_3Ir(NO_2)_6$, а в икосаэдр с гексагональной симметрией — комбинацию пинакоида (2 грани), скаленоэдра (12 граней) и ромбоэдра (6 граней). У этого икосаэдра экваториальные ребра перестают быть горизонтальными, что еще более приближает этот двенадцативершинник к правильному икосаэдру (рис. 164).

Этим основным мотивом характеризуется ряд структур. В $BaSiF_6$, $BaTiF_6$, $BaGeF_6$ икосаэдры (прежние кубооктаэдры) заселены крупными катионами Ba и октаэдры (прежние, т. е. с вертикальной тройной осью) — четырехвалентными катионами (рис. 165, а).

В карбиде бора $B_{12}C_3 = 3B_4C$ (структура, расшифрованная Г. С. Ждановым) в центре каждого второго по высоте икосаэдра — атом С. Атомы С, кроме того, в центрах двух вписанных в икосаэдры тетраэдров (ср. пустые кубооктаэдры в $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$). Все положения плотнейшей упаковки в вершинах икосаэдров заняты атомами В (рис. 165, б).

В алуните — ярозите (рис. 165, в) все „прежние“ октаэдры (с тройной вертикальной осью) пусты, но зато заселены все „новые“ октаэдры (с вертикальной четверной осью), а именно катионами Al. Половина икосаэдров заселена катионами K. Экваторы этих икосаэдров — анионы O, а в полярных треугольниках — анионы OH. Вторая половина икосаэдров имеет в центре на близком расстоянии пару анионов O ($O-O = 2 \cdot 10 \text{ \AA}$?). Каждый такой O с тройкой O в основании икосаэдра образует тетраэдр вокруг атома S — радикал SO_4 . Итого формула:



При выделении в кубооктаэдры и $1/4$ положений и $1/7$ кубооктаэдры у нас располагались на двух уровнях в гексагональной упаковке с разностью высот в полвысоты кубооктаэдра, либо на трех уровнях кубической упаковки с той же разностью высот. Если все кубооктаэдры расположить на одном уровне так, чтобы их экваториальные шестиугольники выполнили без пропусков свою плоскость, то, введя добавочные полуоктаэдры (рис. 162, а) и произведя подсчет (1 кубооктаэдр = 8 тетраэдров + 3 октаэдра; дополни-

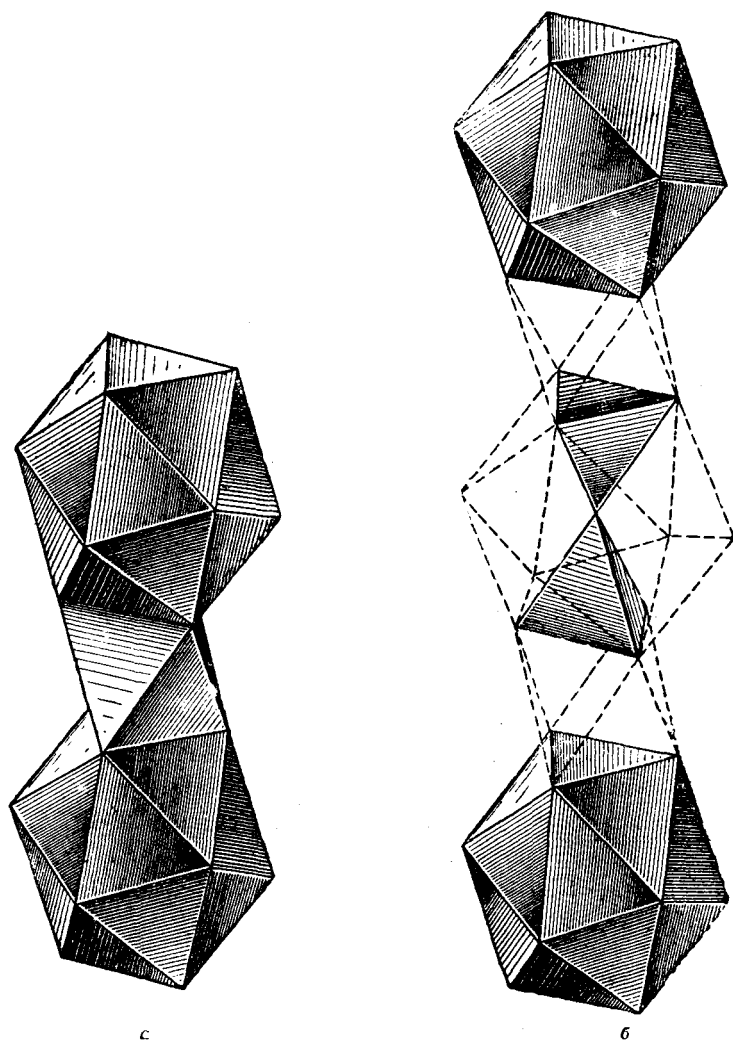


Рис. 165. Икосаэдрические структуры:
а — BaGeF_6 ; б — карбид бора;

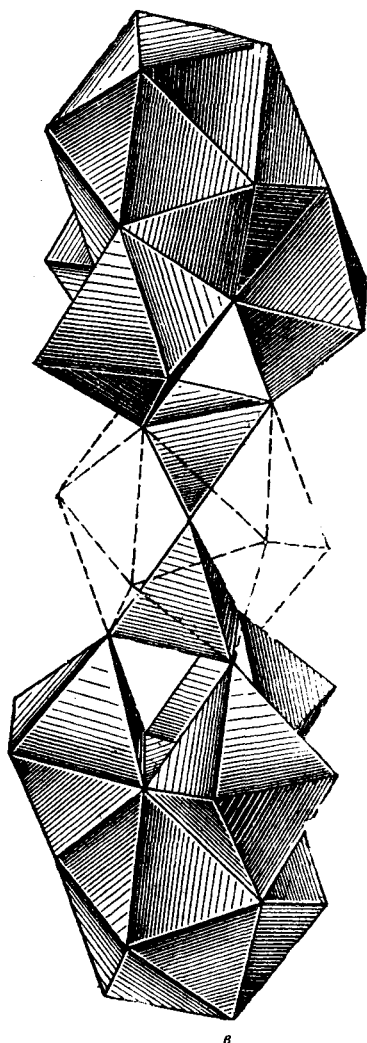
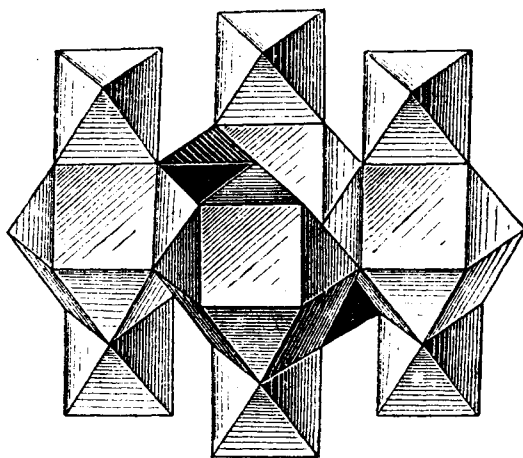
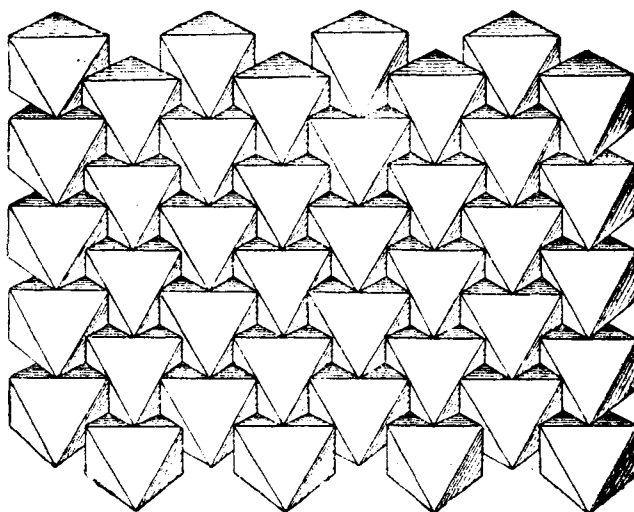


Рис. 165. Икосаэдрические структуры:
в — алуниг — ярозиг



166



167

Рис. 166. Структура безводных квасцов $KAl(SO_4)_2$

Рис. 167. Плотнейшая укладка из октаэдров без тетраэдров

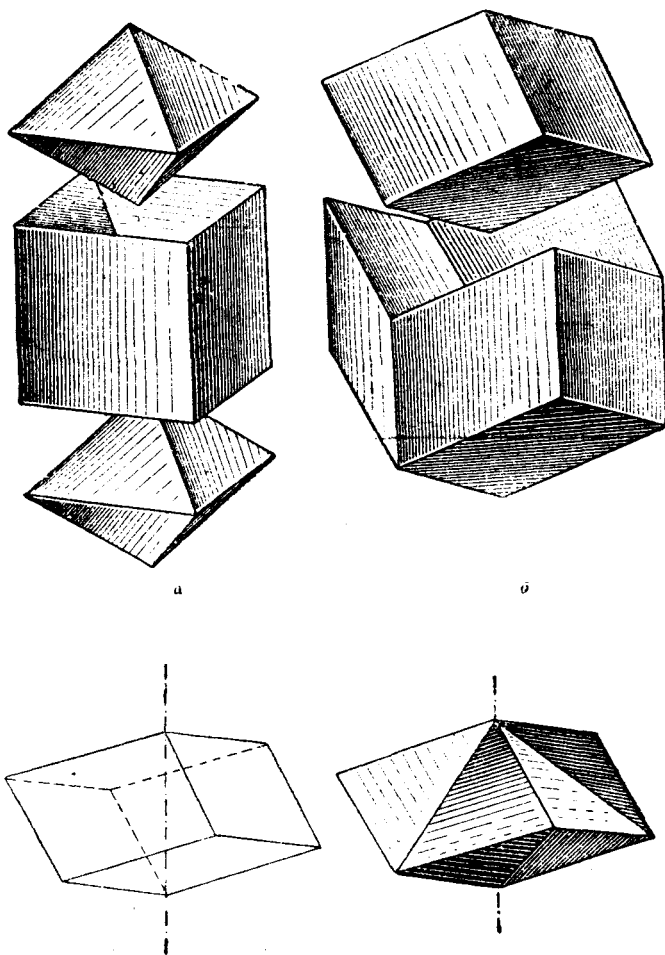


Рис. 168. Полиэдры объемноцентрированной упаковки:
 а — тетрагональный октаэдр и способ его вхождения в элементарный куб; б — тупой ромбокубооктаэдр; в — ромбокубооктаэдр = 6 тетраэдров

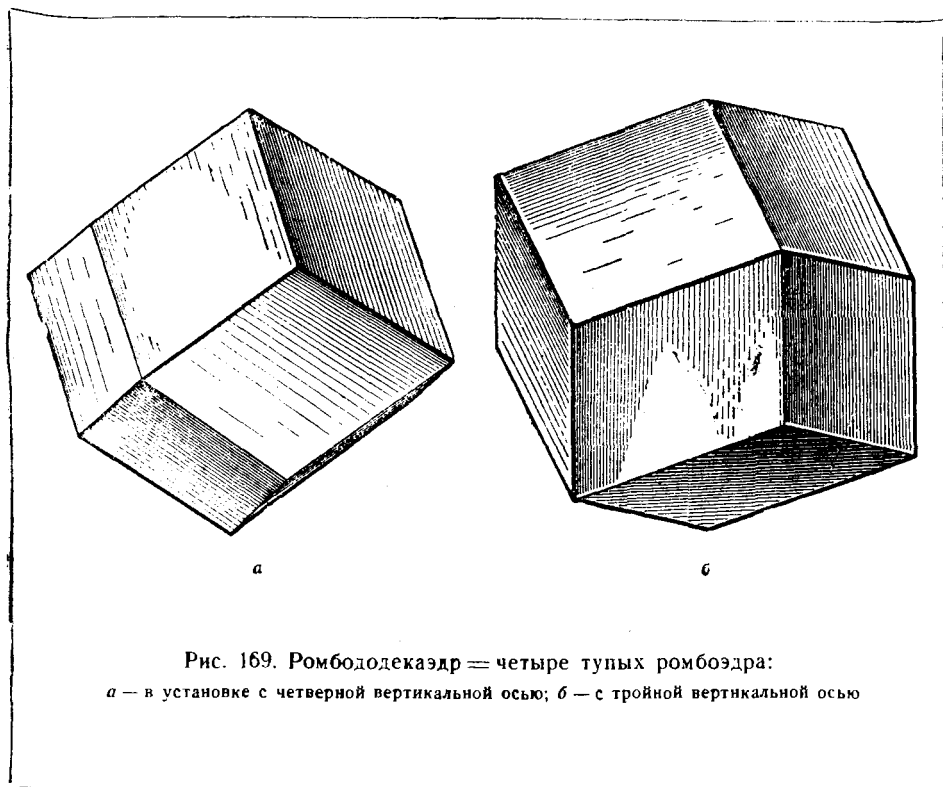


Рис. 169. Ромбододекаэдр = четыре тупых ромбоэдра:
 а — в установке с четверной вертикальной осью; б — с тройной вертикальной осью

тельно $6 \times \frac{1}{2} = 3$ октаэдра, итого 8 тетраэдров + 6 октаэдров), найдем, что в том же слое должны поместиться еще 4 тетраэдра, которые и расположатся на тройных осях в соответствующей гексагональной элементарной ячейке. По числу октаэдров видим, что в этом случае в центры кубооктаэдров выделена $\frac{1}{8}$ положений плотнейшей упаковки.

Такой слой из кубических кубооктаэдров имеется в структуре безводных квасцов $KAl(SO_4)_2$ (рис. 166). Половина из добавочных четырех тетраэдров заселена катионами S^{6+} с образованием радикалов SO_4 . Усложнением структуры является насаживание кубооктаэдров не непосредственно, но через один промежуточный слой плотнейшей упаковки из октаэдров и тетраэдров. В таком слое все тетраэдры пусты, а из октаэдров заселены катионами Al те, которые соединяют между собой два кубооктаэдра. Результатом вставки добавочного слоя будет то, что под центры кубооктаэдров согласно формуле окзывается выделенной $\frac{1}{8}$ всех положений плотнейшей упаковки.

Обратившись к укладке „укрупненных“ октаэдров в каждом соответствующем слое структуры безводных квасцов, увидим, что они упакованы, как показано на рис. 167, т. е. будучи переложены на 1 октаэдр двумя мелкими тетраэдрами сверху и, очевидно, столькими же снизу. Результатом будет

выполнение слоя без пропусков. Мотив рис. 167 можно назвать плотнейшей упаковкой из октаэдров. В самом деле, если октаэдры составляют существенный мотив всякой шаровой плотнейшей упаковки, то это еще не значит, что октаэдры шаровой упаковки сами уложены плотнейшим образом. Выше указывалось, что в шаровой плотнейшей упаковке на долю октаэдров (за счет равенства объема октаэдра четырем объемам тетраэдра) приходится $\frac{2}{3}$ общего объема. Легко видеть, что в плотнейшей упаковке из октаэдров, показанной на рис. 167, на долю октаэдров приходится $\frac{4 \times 2^3}{4 \times 2^3 + 4} = \frac{8}{9}$ общего объема слоя.

ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННЫЕ УПАКОВКИ

Объемноцентрированные упаковки можно вывести из простых кубических, помещая в центры кубов добавочные анионы. Так например, структуру BiF_3 можно описать, исходя из CaF_2 — PbF_2 и, далее, размещая в центрах пустующей половины кубов по аниону F. Этот вывод делает понятным, почему соли типа CaF_2 и типа YF_3 изоморфны; более того, имеют почти тождественные элементарные ячейки. Поскольку, однако, объемноцентрированная упаковка естественнее простой кубической (коэффициент использования пространства у первой 68.01% против 52.36% у второй и против 74.05% у плотнейшей) и, кроме того, как было выше показано (β -фазы, α -железо), она достаточно непринужденно выводится из плотнейшей кубической, то проще объемноцентрированную упаковку и ее законы рассмотреть самостоятельно.

Выше мы приходили к объемноцентрированной упаковке, исходя из кубической плотнейшей и сжимая последнюю вдоль одной из четверных осей при одновременном растяжении вдоль двух других. Замечательным результатом такой деформации является превращение „кубического“ октаэдра в „тетрагональный“ и притом в такой, у которого (тетрагональная) ось как раз равна (экваториальному) ребру. Тетраэдры (плотнейшей кубической упаковки) сжимаются параллельно сохраняющейся четверной оси и расширяются в двух других направлениях, так что в результате расстояние между двумя взаимно перпендикулярными горизонтальными ребрами становится равным половине каждого из этих ребер.

В плотнейших упаковках объем октаэдра равен учетверенному объему тетраэдра, но октаэдр не может быть получен простым складыванием четырех тетраэдров вдоль общего ребра. В объемноцентрированной упаковке как раз эта замечательная особенность и имеет место: ее октаэдр получается простым складыванием четырех тетраэдров вдоль общего (удлиненного) ребра. Как результат в полиэдрах вся объемноцентрированная упаковка может быть сложена из тетраэдров шести положений. На эти тетрагональные тетраэдры по свойству их выполнять пространство в свое время обратил внимание Е. С. Федоров и выделил их в качестве „особых сфеноэдров“ (плоские углы $54^\circ \frac{3}{4}$, $54^\circ \frac{3}{4}$, $70^\circ \frac{1}{2}$; двугранные 60, 60 и 90°).

Исходя из октаэдров, сжатых в одном направлении, и разбив их на составляющие тетраэдры и далее комбинируя их с двойным (против октаэдров) числом первоначальных тетраэдров, приходим к октаэдрам, сжатым вдоль другой четверной оси (исходной упаковки), и таким же образом к октаэдрам, сжатым вдоль третьей оси.

Если сжимать исходную кубическую плотнейшую упаковку вдоль одной из четверных осей, то мы, очевидно, от кубической элементарной ячейки приходим к тетрагональной. Чтобы получить упаковку с кубической элементарной ячейкой, нужно исходить из двухшаровой (тетрагональной — объемноцентрированной, рис. 26, б) ячейки первоначальной упаковки. Сжимая такую ячейку вдоль четверной оси и разбив октаэдры на тетраэдры, мы приходим к кубической объемноцентрированной упаковке.

Двум октаэдрам и четырем тетраэдрам (исходным) будут отвечать 12 „особых сфеноэдров“ в элементарной ячейке. Их можно собрать в 3 (тетрагональных) октаэдра, каждый с короткой осью, параллельной одной из четверных осей. Такие октаэдры (в трех положениях) также полностью выполняют пространство (рис. 168, а).

Если сфеноэдры складывать по общему короткому ребру (двугранный угол 60°), то 6 сфеноэдров укладываются в ромбоэдр (рис. 168, б). Особенностью такого тупого ромбоэдра будет равенство его диагонали (тройная ось) ребру. Этих ромбоэдров будет 2 на элементарный куб (рис. 168, в).

Еще Гаюи обнаружил, что 4 таких ромбоэдра укладываются в ромбододекаэдр (рис. 169). Последний, таким образом, состоит из 24 „особых сфеноэдров“, и элементарная ячейка объемноцентрированной упаковки содержит $\frac{1}{2}$ ромбододекаэдра = 2 ромбоэдра = 3 тетрагональных октаэдра = 12 особых сфеноэдров.

Кубический мартенсит — пример объемноцентрированной структуры, в которой заселены (статистически) все сфеноэдры.

В тетрагональном мартенсите заселена $\frac{1}{3}$ всех октаэдров (тетрагональных), а именно та $\frac{1}{3}$, короткая диагональ которых параллельна четверной оси структуры.

В Cr_3Si заселена $\frac{1}{2}$ всех тетраэдров по принципу: 2 из каждых четырех тетраэдров, составляющих 3 октаэдра элементарной ячейки.

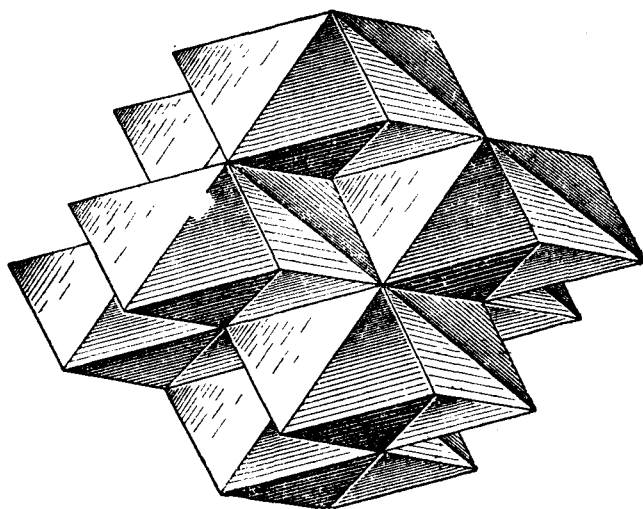
Если считать $\beta\text{-W}$ составленным из двух сортов атомов W, то такова же структура этой модификации вольфрама.

В Ni_3S_2 тетраэдры (сфеноэдры) заселены по принципу: 3 из шести тетраэдров, составляющих чередующиеся ромбоэдры (3 составляет $\frac{1}{4}$ от 12 — столько тетраэдров приходится на 2 атома S в элементарном кубе) (рис. 170).

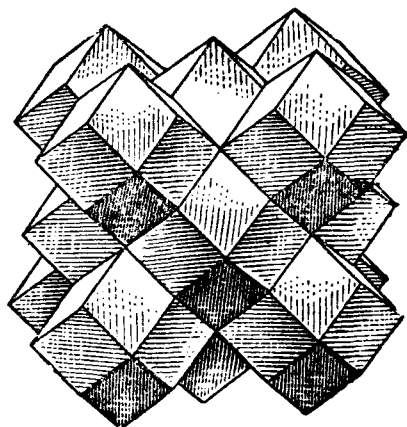
В куприте Cu_2O заселены центры половины всех возможных ромбоэдров элементарного куба, т. е. по 2 коротких ребра каждого сфеноэдра.

Во фтористом висмуте BiF_3 катионами Bi^{3+} заселены центры всех F-ромбододекаэдров, выполняющих пространство (рис. 171).

Кубооктаэдры фигурируют в плотнейших упаковках тогда, когда катион настолько крупен, что сам замещает одно из положений плотнейшей упаковки, и



170



171

Рис. 170. Структура Ni₃S₂

Рис. 171. Структура BiF₃

максимальное количество таких катионов (с условием, что каждый катион имеет собственный кубооктаэдр) составляет $\frac{1}{4}$ всего числа положений плотнейшей упаковки (K_2PtCl_6 — $K:Cl = 1:3$; $CaTiO_3$ — $Ca:O = 1:3$). То же мы имеем для катионов в ромбододекаэдрах объемноцентрированной упаковки BiF_3 — $Bi:F = 1:3$. Такой же упаковкой из ромбододекаэдров характеризуются фазы $(Cu,Ni)_3Sn$, $(Cu,Ni)_3Sb$, а также Ni_2SnMg и Ni_2SbMg . В первых двух фазах центры ромбододекаэдров заняты более крупными ионами Sn и Sb, а вершины — тройным количеством Ni и Cu. В двух последних фазах в центрах ромбододекаэдров Mg, а вершины заняты атомами Ni и Sn(Sb), но не совместно статистически, а более определенно: атомы Ni занимают положения в точках выхода тройных осей ромбододекаэдра, а Sn(Sb) в точках выхода четверных осей.

ИКОСАЭДРИЧЕСКАЯ УПАКОВКА

Кристаллографический икосаэдр не может быть правильным, поскольку у правильного икосаэдра 6 осей 5-го порядка, невозможных в кристаллографии. Но в последней хорошо известен „минеральный икосаэдр“ (нередко встречающийся в природе в кристаллах пирита). Этот двадцатигранник составлен пентагондodeкаэдром $\{210\}$ и октаэдром $\{111\}$. Грани пентагондodeкаэдра — 12 равнобедренных треугольников с основанием короче боковой стороны; грани октаэдра — 8 правильных треугольников со стороной, равной боковой (большей) стороне равнобедренного треугольника.

Эти икосаэдры и составляют упаковку в $K_3Ir(NO_2)_6$. Из рис. 155, *a* и *b* видно, что икосаэдры, имея друг с другом общие октаэдрические грани, кроме того, проложены тройным количеством тетрагональных тетраэдров с отношением $c:a = \sqrt{2}:1$. Каждый икосаэдр окружен двенадцатью тетраэдрами [по граням (210)], каждый тетраэдр является общим для четырех икосаэдров: $12:4 = 3:1$.

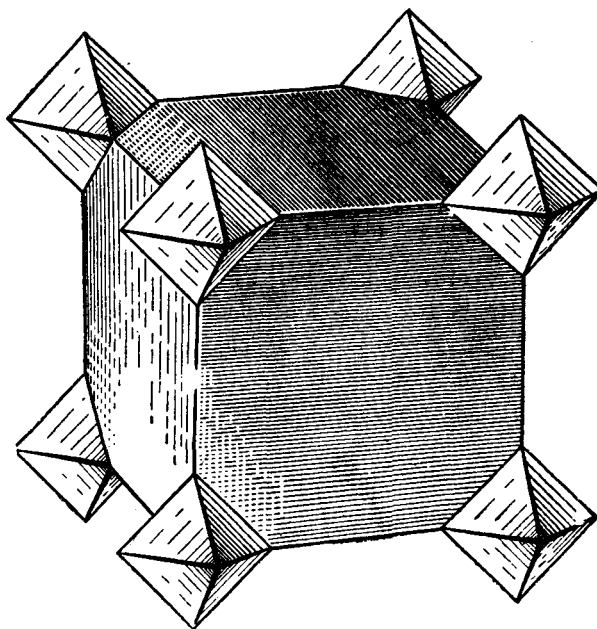
Совокупность точек в вершинах сложенных икосаэдров плюс точки в центрах икосаэдров можно назвать икосаэдрической упаковкой, которая встречается в ряде металлических фаз и обладает интересными особенностями. Если короткое ребро икосаэдра (основание равнобедренного треугольника) обозначить a , то радиус шара, описанного около икосаэдра, будет

$$R = \sqrt{a^2 + \frac{1}{4}a^2} = \frac{1}{2}a\sqrt{5} = 1.1181a.$$

Сторона правильного треугольника

$$b = 2a \sqrt{\left(\frac{1}{2} - 0\right)^2 + \left(0 - \frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right)^2} = 2a \sqrt{\frac{3}{8}} = 1.2248a.$$

Таким образом, два сорта шаров икосаэдрической упаковки будут характеризоваться следующим образом: шары I (в центрах икосаэдров) окружены двенадцатью соседями — все на равных расстояниях $1.1181a$. Шары II (на периферии икосаэдров) имеют каждый 14 соседей: двух на расстоянии a , четырех на расстоянии $1.1181a$ и восемь на расстоянии $1.2248a$.

Рис. 172. Структура CaB_6

Любопытны объемные отношения (ср. таковые у кубооктаэдров в их отношении к октаэдрам и тетраэдрам). Так как у икосаэдрического тетраэдра расстояние между двумя непересекающимися взаимно перпендикулярными ребрами равно такому ребру, то объем тетраэдра

$$V = a \times \frac{1}{2} a \times \frac{1}{3} a = \frac{1}{6} a^3.$$

В элементарной ячейке (O_h^3) 2 икосаэдра и 6 тетраэдров. Объем ячейки $8a^3$ при объеме (суммарном) шести тетраэдров a^3 . Таким образом, объем двух икосаэдров $7a^3$ и объем одного икосаэдра $3\frac{1}{2}a^3 = 21$ объему тетраэдра. Число получается до некоторой степени среднее между числами для кубооктаэдра = 20 объемов правильных тетраэдров и ромбододекаэдра = 24 объема соответствующих тетраэдров = сфеноэдры.

Симметрия каждого икосаэдра — симметрия пирикта T_h . В ячейке, однако, 2 таких икосаэдра ($8 \times \frac{1}{8} = 1$ в вершинах и 1 в центре), и, будучи взаимно повернуты на 90° , они тем самым порождают общую голоэдрическую симметрию O_h (разъединенный в пространстве „железный крест“), а именно $O_h^3 = Pt3i$ с зеркальными главными плоскостями симметрии и клиносколь-

зьящими диагональными. Взаимный поворот икосаэдров оставляет ячейку примитивной, но квазицентрированной.

Такова структура Cr_3Si с атомами Si в центрах икосаэдров и атомами Cr по их вершинам. Такова же структура β -вольфрама, фазы, выделяющейся при электролитическом осаждении металлического W. Близки по мотиву и по координации структуры так называемых β' (бета штрих)-фаз, в число которых входит и β -марганец.

О ПОЛИЭДРАХ С К. Ч., ПРЕВЫШАЮЩИМ 12

Как показывает рис. 111, архимедов кубооктаэдр получается из куба, если у последнего срезать от каждой вершины по одному октанту от октаэдра, причем ребро исходного куба равно диаметру октаэдра. Если ребро куба возьмем равным двум диаметрам октаэдра, то (рис. 172) придем к кубооктаэдру „высшего порядка“. Эти кубооктаэдры, подобно архимедовым, также выполняют пространство совместно с равным числом октаэдров (стр. 148), но координационное число катиона внутри нового кубооктаэдра равно 24. С такими полиэдрами (при пустых октаэдрах) для Ca мы имеем дело в структуре CaB_6 . Если объем лавесовского полиэдра равен 23 объемам тетраэдра ($= 4$ октаэдра $+ 7$ тетраэдров), а объем второго кубического параллелеэдра — (Федоровского или кельвиновского) кубооктаэдра равен 96 объемам тетраэдра (16 октаэдров $+ 32$ тетраэдра), то новый CaB_6 -полиэдр составлен 31 октаэдром $+ 64$ тетраэдра. Как нетрудно подсчитать, его центральный катион замещает 26 положений плотнейшей шаровой упаковки, чему соответствует примерное отношение радиусов $R_A:R_X = = \sqrt[3]{26}:1 \approx 3$. С точки зрения обычной геометрической кристаллографии (изоэдров) оба кубооктаэдра являются одинаково комбинацией куба и октаэдра. С точки зрения (полярной) кристаллографии изогонов (Федоров, *n*-вершинников по Зонке-Ниггли) оба кубооктаэдра оказываются различными простыми формами: архимедов (12) кубооктаэдр отвечает (как изогон) ромбододекаэдру, (24) кубооктаэдр — простая форма (изогон), отвечающая ширамидальному октаэдру.

ГЛАВА I

ПСЕВДОСИММЕТРИЯ И ДВОЙНИКОВАНИЕ

Кристаллографов и минералогов давно поража́л факт, что класс с наивысшей симметрией в любой системе — голоэдрический класс — по своей распространенности оказывается подавляющим по сравнению с прочими классами той же кристаллической системы. Нередко это обозначается антропоморфическим термином как стремление к высшей симметрии. И действительно, подробное исследование кристаллических веществ показывает, что подобное „стремление к высшей симметрии“ не ограничивается просто предпочтением голоэдрического класса прочим, но что весьма обычны случаи, когда вещество, фактически кристаллизующееся в более низкой сингонии, все же в своей кристаллической форме весьма приближается к тем числовым соотношениям, которые свойственны высшей сингонии. Классическим примером являются полевые шпаты. Na-полевой шпат триклинен, и его ребро $[010]$ не перпендикулярно грани (010) , как то должно быть в моноклинной сингонии, но отклонение этого угла от прямого всего $2—3^\circ$, и мы всегда называем Na-полевой шпат псевдомоноклинным. Многочисленные другие примеры подбиаются очень легко.

Математическим отличием более низкой сингонии от высшей является возникновение „степеней свободы“ в углах между координатными осями и в длинах их, и можно было бы ожидать, что каждая возникающая (параллельно с уменьшением симметрии) степень свободы будет использована различными веществами широко и примерно так, что соответствующая область углов или значений параметров будет („по теории вероятностей“) заполнена числами более или менее равномерно. Собранный огромный кристаллографический материал показывает, однако, нечто противоположное. Выражаясь математически, всякая возможная область допускаемых симметрий величин заселена не равномерно, но имеет хорошо выраженные точки сгущения, ближайшие окрестности которых и предпочитают, используются в различных кристаллах.

Одной из таких точек сгущения является комплекс чисел, характеризующий гексагональную сингонию. Известно, что характеристикой последней яв-

ляется не гексагональная призма, но вырезанная из нее $1\frac{1}{3}$, т. е. призма ромбического сечения с углами 120 и 60°.

Обратившись к ромбическим и даже моноклинным кристаллам, мы найдем среди них весьма большое число таких, микроструктура которых без труда позволяет вырезать для них призмы с углами, близкими к только что названному. Таковы, в частности, все ромбические карбонаты и нитраты (группа арагонита — К-селитры), далее ромбическая же группа оливина — хризоберилла. Из моноклинных кристаллов это относится ко всей группе слюд и также к группе роговых обманок. За всеми этими минералами давно утвердилось название псевдогексагональных.

Другой такой точкой сгущения значений для числовых параметров является отношение осей 1:1 в квадратной системе. В соответствующих псевдотетрагональных кристаллах легко выделяются призмы (110) с углом, близким к 90°. Классическим примером являются авгиты.

Наконец, третьей обычной точкой сгущения является комплекс отношений, характеризующий кубическую сингонию. Классическим примером является халькопирит (медный колчедан), но те же отношения характерны также и для $BaSO_4$, $CaSO_4$ и для многих других, в частности, для многочисленных природных и синтетических соединений с формулой перовскита AX_3 .

Легко видеть, что все эти антропоморфические стремления находят исключительно простое объяснение в законах плотнейшей упаковки с ее октаэдрами и тетраэдрами. Последние с необходимыми малыми искажениями являются элементами, строящими кристалл, и они-то и обуславливают приближение числовых параметров кристалла к величинам, характеризующим гексагональную сингонию (октаэдры, поставленные на грань, т. е. с тройной вертикальной осью) либо кубическую (квадратную) (октаэдры, поставленные на вершину, т. е. с четверной вертикальной осью).

Столь же непринужденно, с точки зрения плотнейшей упаковки более крупных компонентов, в частности, анионов, объясняется и иное выражение того же „стремления кристаллов к высшей симметрии“ — это большая наклонность многих кристаллических веществ к двойникованию и через последнее к миметированию (подражанию) более высоких степеней симметрии.

Для двух основных способов двойникования: 1) с плоскостью двойникования и 2) с осью двойникования, — законы плотнейшей упаковки позволяют выделить материальных носителей соответственного двойникового элемента в виде кислородных (анионных) слоев для плоскостей и колонок из октаэдров для осей.

Мы будем иметь двойниковую плоскость, если в кубической упаковке от 1-го слоя пойдем вверх по закону: 1, 2, 3, 1, 2, 3, ..., а вниз не по закону 1, 3, 2, 1, 3, 2, 1, ..., но также по закону 1, 2, 3, 1, 2, 3 ... Очевидно, что исходный слой шаров 1 явится, действительно, в этом случае материальным носителем двойниковой плоскости симметрии (шпинелевый закон двойникования, рис. 173, а).

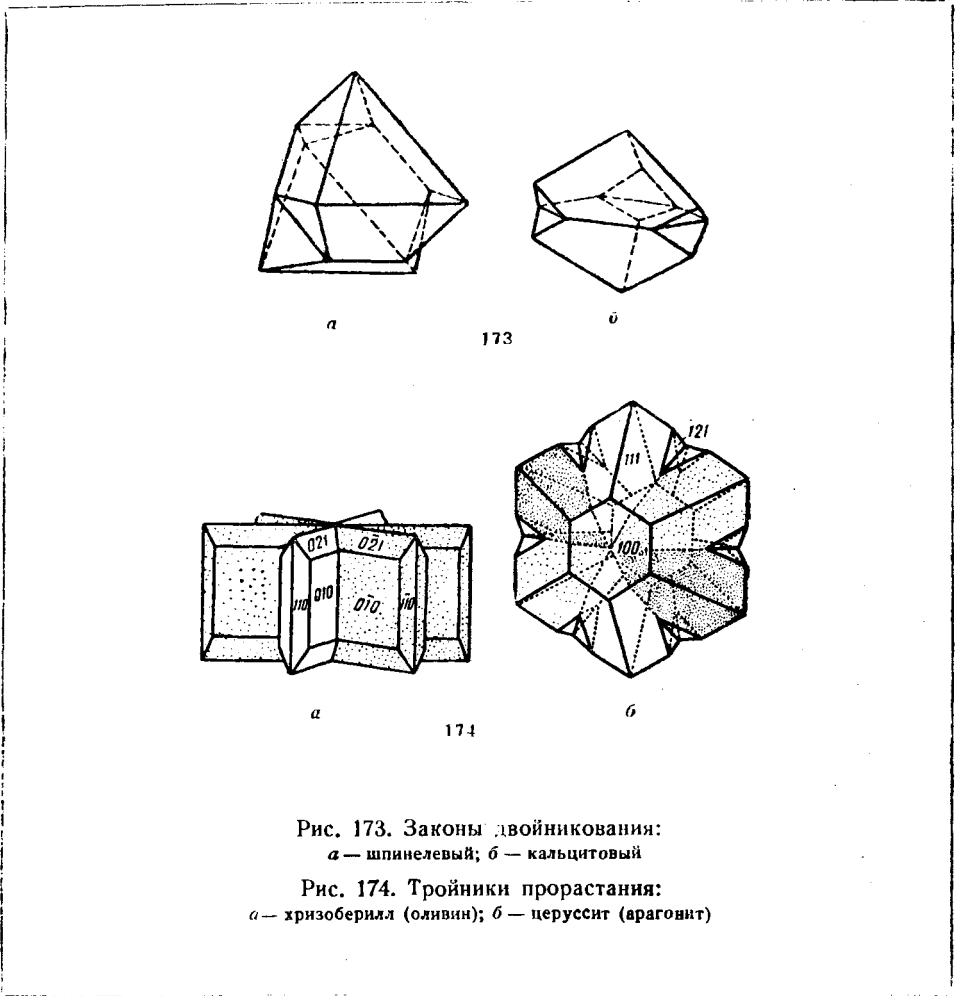


Рис. 173. Законы двойникования:
 а — шпинелевый; б — кальцитовый

Рис. 174. Тройники прорастания:
 а — хризоберилл (оливин); б — церуссит (аргонит)

Mutandis mutatis все только что сказанное может быть перенесено на „кубический закон“ чередования заселенных октаэдров (рис. 72, а) в (гексагональной) упаковке кальцита, и тем самым кальцитовый закон двойникования по (0001) оказывается весьма близким к шпинелевому (рис. 173, а, б).

Аналогично значение двойниковой плоскости в топазовой упаковке в отношении буквы *κ*, но не *г*.

В гексагональной плотнейшей упаковке каждый слой шаров уже представляет собой плоскость симметрии, и поэтому там двойниковая плоскость не может проявиться в таком виде. Тем более распространенным там должен быть второй способ двойникования, а именно с осью двойникования.

В самом деле, характерной особенностью гексагональной упаковки являются колонки из накладывающихся друг на друга общими гранями октаэдров. Пусть начальный октаэдр является одним из членов, например, оливиновой цепочки.

В недвойниковом кристалле ту же цепочку в аналогичном направлении повторит аналогичный октаэдр слоя № 3, далее октаэдр слоя № 5 и т. д. Так как октаэдр слоя № 3 есть прежде всего представитель целого слоя октаэдров, то для него всегда сохраняется некоторая вероятность дать соответствующую цепочку не в основном, но в одном из еще двух направлений, соответствующих тройной оси самого октаэдра. Если новое направление утвердится и далее в верхних слоях, то вся верхняя часть образует кристаллический индивидуум, свернутый относительно нижнего на 120° (коленчатый двойник).

Обычно мы имеем и третье направление. Соответственные структуры прорастают друг друга, и мы приходим к нередким для кристаллов, основанных на гексагональной плотнейшей упаковке, тройникам прорастания (хризоберилл, арагонит, рис. 174).

В шпинелевом законе обычно предполагается двойниковая плоскость. Если взять, однако, соответствующие двойники цинковой обманки, то фигуры травления показывают, что в обоих индивидуумах тройные оси полярны и полярность одной является продолжением другой, т. е. налицо, действительно, не плоскость двойникования, но двойниковая ось. Легко понять, в чем дело, если ввести в рассмотрение заселенные полиэдры по обе стороны квазидвойниковой плоскости. В случае ZnS — это тетраэдры, „смотрящие“ в каждом индивидууме в одну сторону. Если они будут смотреть в одну сторону в обоих индивидуумах, то, очевидно, и двойник останется полярным, но тетраэдры одного индивидуума окажутся повернутыми относительно другого на 60° (180°). В каждом индивидууме все тетраэдры дают структуру сфалерита, но в одном она будет типа ... $|ABC|ABC|ABC|...$, а в другом типа ... $|ACB|ACB|ACB|...$. Отсюда следует, что верхний слой нижнего индивидуума и нижний верхнего дают „пакет“ = два переходных слоя вюрцитового типа.

ГЛАВА VI

НОВЫЕ СТРУКТУРЫ, РЕШЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ИЗЛОЖЕННЫХ ПРИНЦИПОВ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ

В течение 1940—1943 гг. под руководством или при участии автора был выполнен ряд структурных анализов с полной расшифровкой довольно сложных соединений, причем в этой расшифровке важную роль сыграли методы плотнейших упаковок, изложенные на предыдущих страницах. Соответствующие структуры были уже разобраны в надлежащих местах, здесь же мы коснемся их лишь с точки зрения принципов применения разбираемых методов.

Совместно с Г. Б. Бокием и Г. Л. Трусевичем была разрешена структура соли Жерара — комплексного платинового соединения $PtCl_4 \cdot 2NH_3$. Тетрагональная элементарная ячейка с симметрией D_{4h}^{14} тотчас заставила сопоставить с нею структуру рутила TiO_2 , после чего обнаружилось, что c/a у соли Жерара примерно в 3 раза больше c/a у рутила. Это обстоятельство в связи с несомненным утверждением химиков, что окружение Pt является октаэдрическим, требовало перехода от рутилового мотива AX_2 к полирутиловому AX_8 . Наиболее естественное априорное решение в октаэдрах все той же гексагональной упаковки, очевидно, то, которое приведено на стр. 121. Это решение (после получения предварительных рентгенометрических данных) было найдено чрезвычайно быстро. Дальнейшая (очень продолжительная) работа заключалась в наилучшем согласовании экспериментального материала (интенсивность рентгеновских рефлексов) с найденным решением в смысле уточнения длины каждого из 12 ребер октаэдра и т. д. — детали, конечно, чрезвычайно важные для физикохимика, который основывает на взаимных расстояниях между атомами свои представления о силах химического сродства, связывающих различные атомы, и т. д.

В 1940 г. Г. С. Ждановым были опубликованы предварительные данные — размеры элементарной ячейки и пространственная группа — для структуры соли Вильма, также комплексного соединения платиновой группы $(NH_4)_2IrCl_6 \cdot NH_4NO_3$ *. Удлиненный ромбоэдрический габарит позволил автору сразу счи-

* Г. С. Жданов и Н. Г. Севастьянов. Бюллетень Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. № 1—2, стр. 15, 1940.

тать основой решения девятислойную ромбоэдрическую („тетрадимитовую“) упаковку с тремя кубооктаэдрами и тремя октаэдрами в элементарной ячейке. Возможности сразу были очень ограничены; в частности, создавалась с самого начала необходимость и в структуре фиксировать разницу между тремя NH_4 в 1-й части формулы и одним NH_4 во 2-й части. 3 первых NH_4 попадают в кубооктаэдры, последний — в октаэдр (ср. стр. 231) к сугубому удовлетворению химиков, подчеркивавших это различие между двумя „сортами“ катионов NH_4 . Теоретические результаты автора совершенно совпали с решением Г. С. Жданова, основывавшимся на тщательном анализе интенсивностей, и позволили считать приведенное решение окончательным.

Очень эффектно решение структуры рамзаита, произведенное автором совместно с Л. М. Беляевым.

Рамзаит — сложный хибинский силикат $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$. При четырех таких молекулах в элементарной ячейке его пространственная группа V_h^{14} позволяет, выражаясь языком кристаллографа, поместить в частных положениях, а именно на двойных поворотных осях, лишь 4 атома О. Для других отсутствуют какие бы то ни было облегчающие геометрические особенности, и определению подлежало 22 (!) параметра.

4 молекулы указанной формулы приводят к 36 атомам кислорода в элементарной ячейке. Разложение 36 на множители $6 \times 3 \times 2$ очень хорошо соответствует трем размерам элементарного параллэпипеда, если в основу структуры положить плотнейшую упаковку с тройной осью, параллельной наибольшему размеру ячейки.

На основании изложенного в главе I видно, что период из шести слоев возможен лишь для: 1) удвоенной кубической упаковки; 2) утроенной гексагональной и 3) единственной самостоятельной шестислойной, которую автор ранее называл тисонитовой, но которую сейчас, забегая вперед, предпочитает обозначать как рамзаитовую.

Кубическая упаковка сразу исключалась, так как в группе V_h^{14} , как и во всякой ромбической классов $V_h = D_{2h}$ и C_{2v} , всегда есть взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, невозможные в кубической упаковке с вертикальной тройной осью. И для гексагональной и для шестислойной упаковок удавалось в рамках симметрии V_h^{14} (очень жестких) построить два близких решения, из которых при помощи исключительно сильного синтеза Паттерсона на основании экспериментальных данных единственно возможным оказалось решение с шестислойной упаковкой.

Поиски решения внутри двух упаковок сейчас также представляются весьма простыми (хотя в процессе они потребовали значительно большей затраты времени, чем понадобилось для двух предыдущих структур).

Разбив формулу на три части, мы можем исходить из $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_3$. Не сомневаясь, что Si находится в тетраэдрах, а Ti в октаэдрах, и имея значительные шансы на то, что и Na в октаэдрах, мы должны согласовать два мотива A_2X_3 из октаэдров и один из Si-тетраэдров. Для последних несомне-

„ен был мотив пироксенового типа. В этом утверждало сходство соответствующих размеров в ячейках рамзанта и пироксена.

Далее было констатировано, что теми же размерами характеризуется и ромбическая ячейка брукита TiO_2 . Это позволяет октаэдры Ti соединить в соответствующие зигзагообразные цепочки рис. 48, е. Оставался вопрос об октаэдрах Na . В одном решении мы соединяли их в цепочки, аналогичные Ti -цепочкам, и приходили к решению с гексагональной упаковкой. В другом решении цепочки из Ti -октаэдров „перекладываются“ отдельными Na -октаэдрами, как имеет место (с катионами Ca в отношении Mg) в соответствующих октаэдрических слоях тех же пироксенов. Это решение приводило к „рамзанитовому“ = шестислойному типу плотнейшей упаковки и было подтверждено синтезом Паттерсона.

Отсюда видно, что нахождение структуры сильно было облегчено ее сходством с пироксеном. Нужно отметить, однако, что сходство это заключается в плане отдельных этажей, но в то время как в пироксене Si -этажи разделены друг от друга лишь одним октаэдрическим слоем (кубической упаковки в моноклинной ячейке), в рамзаните Si -этажи разделены между собой двумя октаэдрическими слоями (рамзанитовой = шестислойной упаковки в ромбической ячейке).

Последнее обстоятельство приводит к тому, что в пироксеновые Si -цепочки рамзанта входят не все O -атомы структуры. В самом деле, эти цепочки не могут охватить ту треть O -атомов, которые заключаются между двумя слоями октаэдров. Оказалось, что метасиликатный радикал пироксенового типа $[SiO_3]_{\infty}$ с $Si:O = 1:3$ был нами найден внутри минерала с валовой формулой немтасиликатного типа $(Si:O = 1:4\frac{1}{2})$ (!). Минералогически и химически это чрезвычайно любопытный факт.

На поставленной Г. Аминовым проблеме пироаурита $Fe(OH)_3 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ мы один раз уже останавливались. Вопрос свелся к нахождению гексагональных структур, которые составлены из таких пакетов, что взаимным их поворотом один относительно другого без нарушения внутреннего строения пакета достигается переход структуры в ромбоэдрическую с той же формулой, но с высотой ячейки, в $1\frac{1}{2}$ раза превышающей исходную гексагональную (и с соответственным полуторным увеличением материального содержания ячейки).

На стр. 35 было указано, что подобная трансформация естественна для всякой плотнейшей упаковки с гексагональной (D_{6h}^4 или C_{6v}^4) симметрией. Зная (из габарита элементарной ячейки) число слоев упаковки, можно на основании стр. 37 найти сразу все возможные решения.

В случае пироаурита габариты гексагональной и ромбоэдрической ячейки приводят к шести и девяти слоям упаковки (т. е. к двум и к трем „пакетам“). Согласно стр. 37 возможные упаковки будут:

Гексагональная структура
(6 слоев)

1. Утроенная гексагональная
2. Рамзанитовая



Ромбоэдрическая структура
(9 слоев)

- тетрадимитовая
- утроенная кубическая

В первом варианте имеем слева и справа по 2×3 октаэдра для катионов Mg и Fe и по 2×3 кубооктаэдра для 2×2 частиц H_2O и 2 частиц Mg (Fe). И в гексагональной и в ромбоэдрической модификациях для этого случая характерны колонки из не менее трех октаэдров Mg (Fe) с общими гранями между октаэдрами, что для крупных катионов Mg представляется маловероятным. Случай второй характеризуется для ромбоэдрической упаковки изолированными октаэдрами, для гексагональной — парами октаэдров с возможностью для катионов в обеих модификациях частично использовать объем соседнего кубооктаэдра, заселенного сравнительно небольшим катионом Mg (Fe) или рыхлой частицей H_2O .

Второе решение и явилось окончательным решением.

М. И. Биргером были определены габарит ячейки и пространственная группа для аурипигмента As_2S_3 . Моноклинный угол в этой ячейке лишь несколькими минутами отличается от 90° , т. е. структура As_2S_3 очень близка к ромбической. Ось c необычайно коротка. В ячейке 8 атомов As. Так как ион As^{3+} , как показывают, например, блеклые руды, хорошо укладывается в октаэдры (с уклонением к одной из треугольных граней), то можно было предположить октаэдры и здесь с мотивом A_2X_3 . Размеры ячейки требуют по высоте (ось c) одного слоя октаэдров, а пространственная группа C_{2h}^5 требует клиноплоскостей симметрии. Очень быстро эти требования были удовлетворены в мотиве A_2X_3 , продемонстрированном на рис. 77. Этот мотив дает для ячейки 1×2 слоев по четверной оси кубической упаковки, три слоя по двойной оси и 1 слой по второй двойной. В связи с обязательным уклонением катиона As^{3+} внутри октаэдра к одной из стенок (для создания пирамидального к. ч. 3) ячейка вдоль второй двойной оси удваивается, и мы приходим к требующейся элементарной ячейке из 12 октаэдров: 8 заселенных и 4 пустых — рис. 77.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На предыдущих страницах изложена теория („метод разлинованного пространства“) второй стадии всякого структурного исследования — способ построения структурной модели на основе нормальных исходных данных рентгенометрического анализа, имеющего целью окончательную расшифровку структуры кристаллического объекта достаточной сложности (измеряемой числом параметров; например, их 22 в приводимой в тексте структуре рамзаита).

Уже габарит элементарной ячейки (с учетом минералогических, вообще говоря, морфологических особенностей объекта) позволяет подобрать небольшое число возможных плотнейших упаковок, число, которое далее сокращается жесткими требованиями пространственной группы симметрии.

Соответственная упаковка охватывает нормально все анионы объекта и при достаточно малых катионах (либо крупных, но достаточно симметричных Mg, Na, Ca) претерпевает лишь незначительные искажения.

Вообще же говоря, сразу после отбора возможных упаковок ставится вопрос о возможности их вырождения, который решается (1-е правило Паулинга) рассмотрением сортности и взаимной пропорции крупных катионов, входящих в структуру. При малом количестве последних (отношение числа крупных катионов к числу анионов не свыше 1:3) можно ожидать не вырождения упаковки, а простой подстановки крупных катионов в положения плотнейшей упаковки. При отношении числа крупных катионов к числу анионов, превышающем 1:3, следует ожидать вырождения упаковки, которое приводило бы к к. ч. 8.

Некоторые специальные катионы (а также анионы, в состав которых входят протонные частицы: $(\text{OH})^{1-}$, $(\text{HF}_2)^{1-}$, H_2O , рассматриваемая как амфотерная частица) в связи с особенностями строения их электронной оболочки могут потребовать такого вырождения упаковки, которое в предыдущем изложении обозначено как создание координационного числа в форме треугольной призмы.

Как только одна или несколько возможных упаковок подобраны, заменяем их эквивалентной системой паулинговских полиэдров — разлиновываем наше „минералогическое пространство“ * на систему полиэдрических ячеек обычно


* Автор, работающий в стенах Минералогического института, не может не видеть основной своей задачей расшифровку главным образом минералов, наиболее прекрасных объектов неорганической природы.

2—3-х сортов, в которых и размещаем требуемое химической формулой и числом молекул в элементарной ячейке количество катионов, чередуя „за-селенные“ полиэдры с „пустыми“ в согласии с „типами“ и „мотивами“, достаточно полно изложенными в основной части этого труда.

Конечно, уже пространственная решетка (одна из 14 Браве) разносит пространство (на параллелепеды), но между этим разносыванием и тем, о котором идет речь сейчас, большая разница. Пространственная решетка — это сетка, которая накладывается на структуру с исходной точкой — началом в любой точке структуры. Разносывание пространства полиэдрами плотнейшей (неизменной или вырожденной) упаковки помещает вершины и центры этих полиэдров лишь в строго определенные точки. Различные варианты размещения очень жестко сокращаются за счет 2-го (а также менее общего 5-го) правила Паулинга, но главное, за счет жесткости рамок соответственной пространственной группы симметрии. Между уцелевшими вариантами отбор производится сравнением с наиболее далеким прямым результатом рентгенометрического анализа — синтезом (векторной диаграммой межуатомных расстояний) Паттерсона.

При окончательной отшлифовке структуры (небольшие изменения параметров для наилучшего совпадения между вычисленными интенсивностями и экспериментальными — синтез Фурье) вступают в силу 3-е и 4-е правила Паулинга.

В тексте приведены разработанные до конца этим методом структуры соли Жерара, соли Вильма, рамзаита, пироаурита и аурипигмента.



О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
Глава I. Симметрия плотнейших шаровых упаковок	8
Глава II. О пустотах между шарами плотнейшей упаковки. Сортность и число этих пустот	39
Глава III. Структурные мотивы AX_1 , AX_2 , AX_3 и т. д.	51
Глава IV. Структуры с координационными числами 8 и 12	145
Глава V. Псевдосимметрия и двойникование	227
Глава VI. Новые структуры, решенные на основе изложенных принципов плотнейшей упаковки	231
Заключение	235
