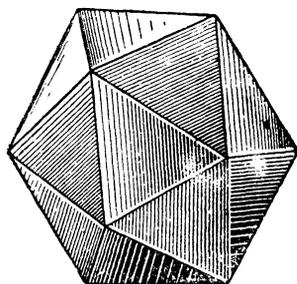


АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Н. В. БЕЛОВ



СТРУКТУРА
ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
и МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1947

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

В самом деле, физик, работающий с газами, может иметь последние в плотностях, диапазон которых от 10^{-10} г/см³ и до плотности, равной таковой твердого тела при давлениях в несколько тысяч атмосфер, тогда как наибольшее возможное изменение плотности твердого тела в тех же условиях (Бриджмен) измеряется лишь единицами процентов. Твердые тела уже находятся в состоянии возможно более плотной упаковки из (почти) несжимаемых частиц.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

* ДАН, XXXVII, № 4 (1942), 156.

СИММЕТРИЯ ПЛОТНЕЙШИХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК

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

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

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

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

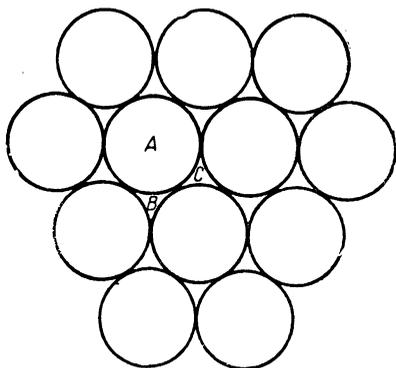


Рис. 1. Плотнейшая упаковка шаров в плоском слое

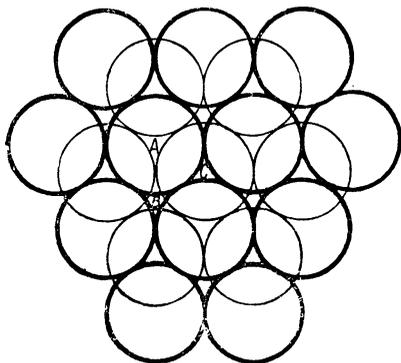


Рис. 2. Два последовательных плотно упакованных плоских слоя в пространственной плотнейшей шаровой упаковке

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

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

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

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

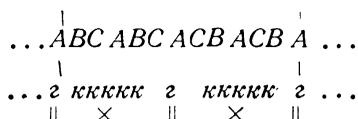
При выяснении симметрии отдельных упаковок (выраженных той или иной последовательностью букв A, B, C), а также при подсчете числа всех возможных упаковок с заданным периодом n ($=$ число слоев) идентичности по высоте очень удобен второй способ записи плотнейших упаковок (Эвальд и Герман, Р. Р. Ewald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

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

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

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

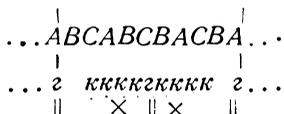
Так, для одной из двенадцатислойных упаковок мы получим:



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

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

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



Для одной из 9-слойных:



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

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

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

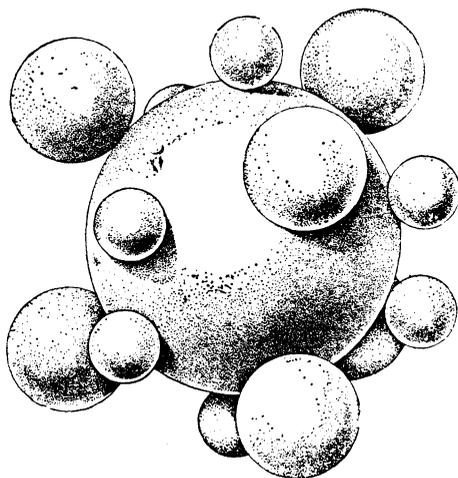
В вышецитированной работе „Систематика плотнейших и плотных упаковок“ указано еще одно „геометрическое“ различие между шарами k и g . В определенных зигзагах, выделяемых из любой упаковки, шары g могут быть только в углах — вершинах — линии зигзага, тогда как шары k в этих вершинах быть не могут (рис.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

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

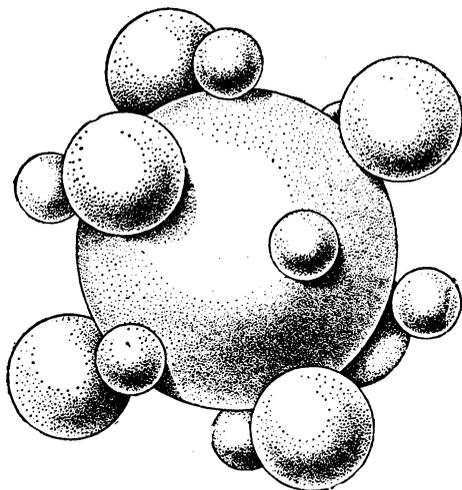
Всегда можно вернуться к формуле из A, B, C и из нее прочесть период, но для характеристики симметрии упаковки и для вывода всех возможных упаковок с данным периодом удобны следующие особенности формул из букв g и k .

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

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



3



4

Рис. 3. Шар типа г

Рис. 4. Шар типа к

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

Первый случай (нечетное число z в минимальном периоде) определяет для упаковки пространственную группу симметрии $C_{6z}^4 = C6mc$ (при отсутствии добавочных элементов симметрии) или ей кратную $D_{3h}^4 = C_m^6 mc$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

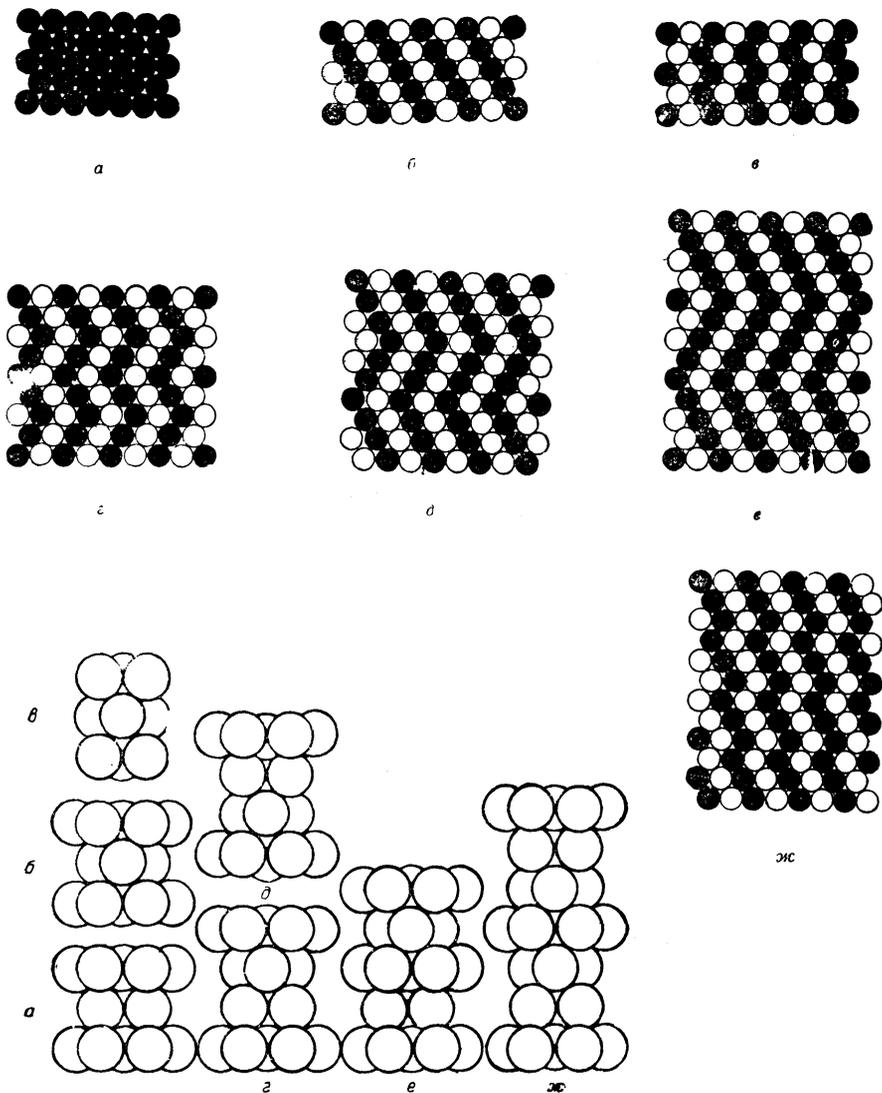


Рис. 5. Геометрические особенности расположения шаров g и k в различных плотнейших упаковках:

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

Рис. 6. Простейшие плотнейшие упаковки:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

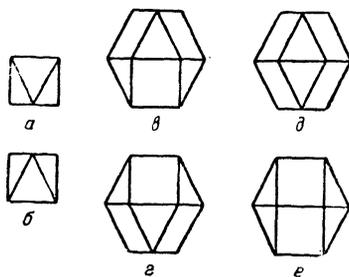
В упаковках с симметрией D_{3d}^5 каждая такая колонка обладает бесчисленным множеством центров симметрии двух сортов, по одному каждого сорта вдоль вертикального периода идентичности. В двух других колонках элементарной ячейки соответствующие пары центров симметрии находятся на иных уровнях, так что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

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

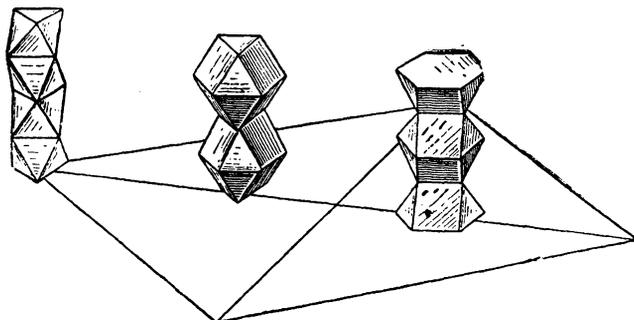
В гексагональных упаковках (C_{6v}^4 и D_{6h}^4) колонки из вершины элементарного ромба характеризуются винтовой шестерной осью 6_3 (трехходовая винтовая ось 6-го порядка), тогда как тождественные между собой колонки в центрах треугольников характеризуются лишь простой тройной осью. В упаковках с симметрией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

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

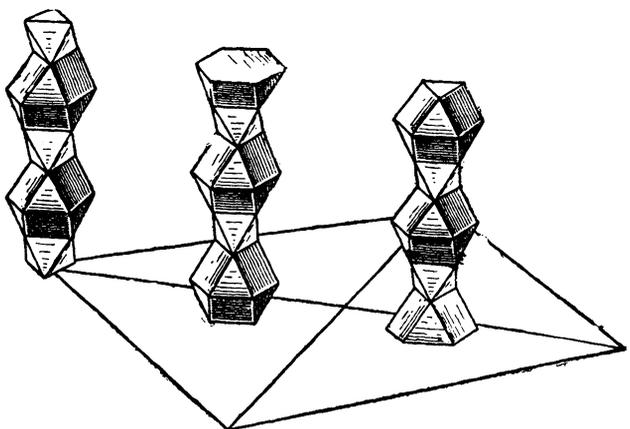
В тригональных упаковках D_{3d}^3 в колонках, отвечающих вершинам элементарного ромба, имеется (на один период идентичности) по 2 центра сим-



7



8



9

Рис. 7.

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

Рис. 8. Гексагональная (двуслойная) плотнейшая упаковка

Рис. 9. Кубическая (трехслойная) плотнейшая упаковка

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

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

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

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

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

$$n = 2 \dots |AB|AB| \dots = \dots |zg|zg| \dots = \dots \begin{array}{c} \text{z} \quad \text{z} \quad \text{z} \\ \parallel \times \parallel \times \parallel \end{array}$$

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

$$n = 3 \dots |ABC|ABC| \dots = \dots |kkk|kkk| \dots = \dots \begin{array}{c} k \quad k \quad k \\ \times \times \times \times \times \end{array} \dots$$

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

$$n = 4 \dots |ABAC|ABAC| \dots = \dots |kzkz|kzkz| \dots = \dots \begin{array}{c} \text{z} \quad k \quad \text{z} \quad k \quad \text{z} \quad \text{z} \quad \text{z} \quad \text{z} \\ \parallel \times \parallel \times \parallel \end{array} \dots \text{топа-}$$

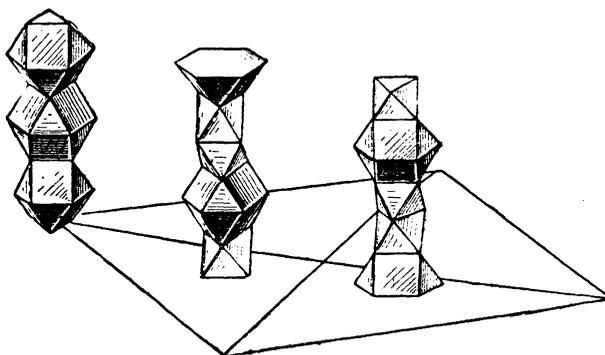
зовая упаковка (двойная гексагональная по Брэггу*); симметрия D_{6h}^4 (рис. 10).

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

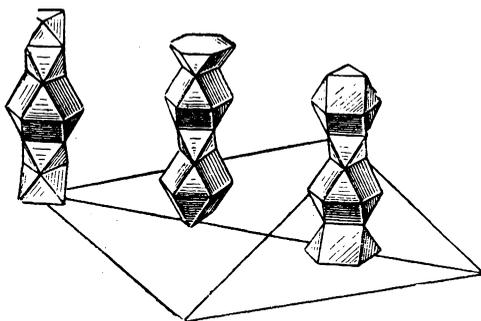
$$\times \times \times$$

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

** Этой упаковкой характеризуется структура La_2O_3 , если в ней крупные катионы La^{3+} ($R = 1,15\text{\AA}$) считать составляющими совместно с O общую плотнейшую пятислойную упаковку. Одни анионы O^{2-} составляют плотнейшую кубическую упаковку.



10



11

Рис. 10. Топазовая плотнейшая упаковка

Рис. 11. Пятислойная плотнейшая упаковка

6-слойных упаковок две:

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

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

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

** Утроенная в смысле сказанного на стр. 15.

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

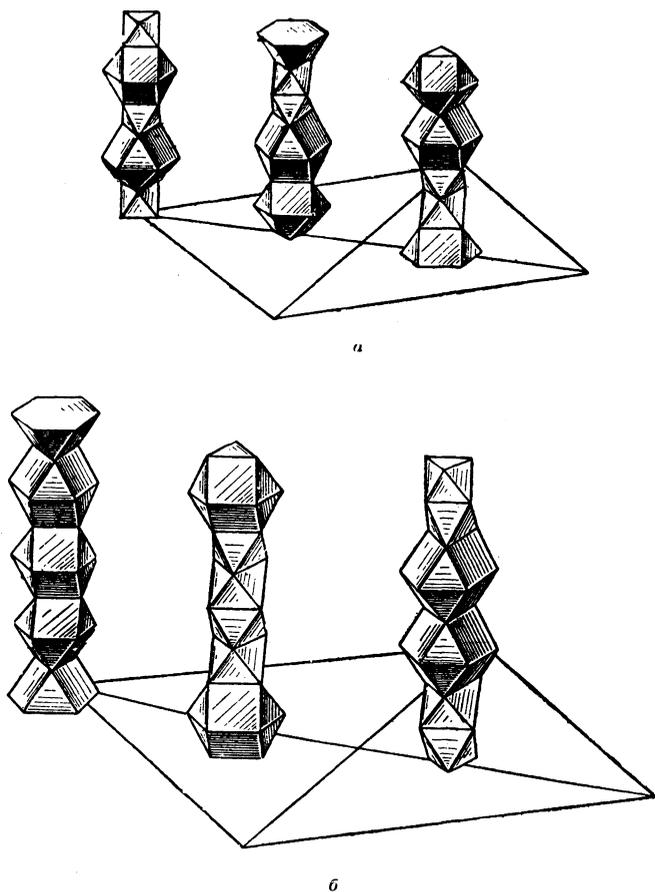


Рис. 12. Шестислойные плотнейшие упаковки:
 а — гексагональная голоэдрическая (рамзайтова), б — тригональная

2) ... | ABABAC | ... = ... | kgggkg | ... = ... $\begin{matrix} \text{fgggkf} \\ \parallel \parallel \parallel \end{matrix}$... симметрия D_{3d}^1

рис. 12,б).

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

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

2) ... | gkggkk | ... = ... $\begin{matrix} \times \times \times \\ |kkgkkg| \dots \end{matrix}$

3) ... | kkggkk | ... = ... $\begin{matrix} \times \times \times \\ |kkggkk| \dots \end{matrix}$

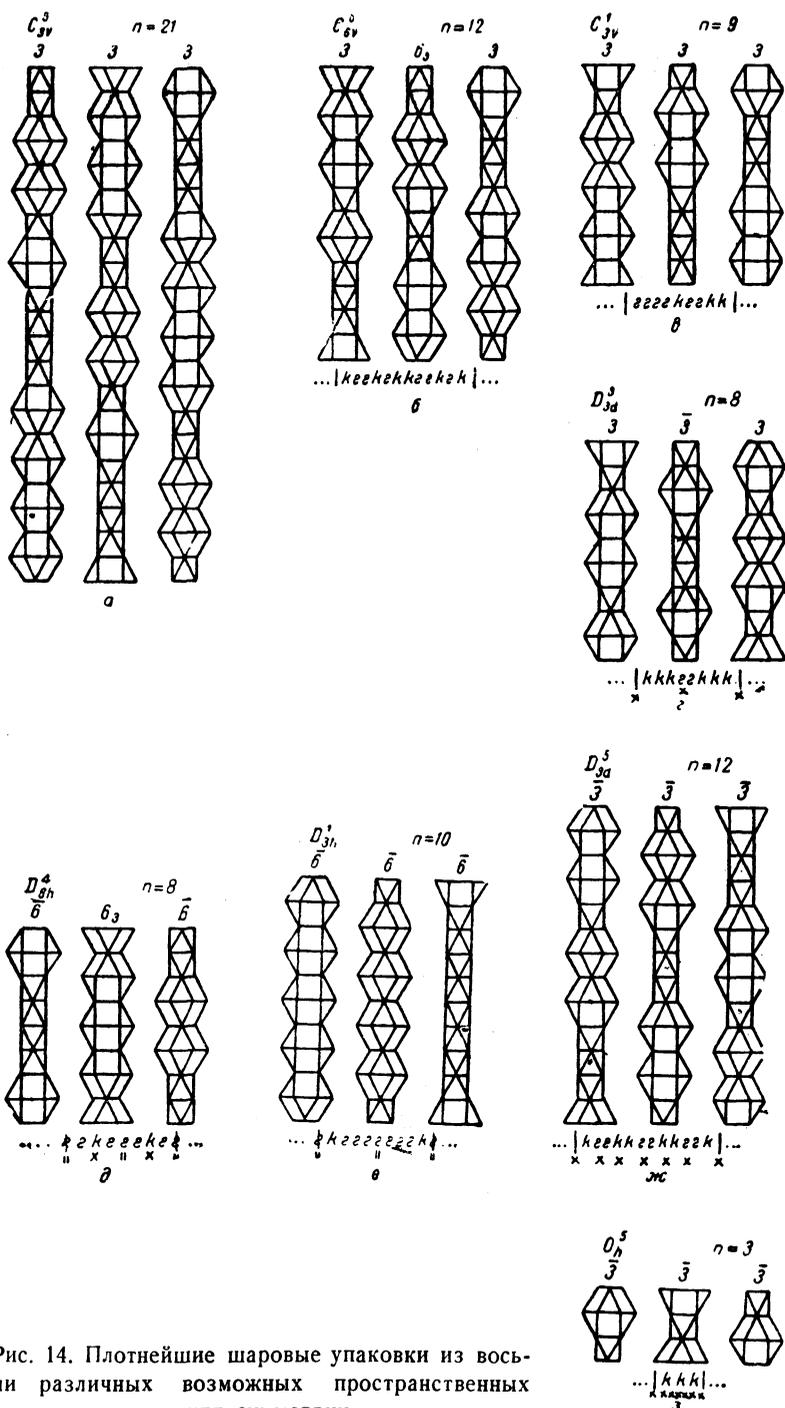


Рис. 14. Плотнейшие шаровые упаковки из восьми различных возможных пространственных групп симметрии

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

11-слойных упаковок двадцать одна. Все тригональные.

Одиннадцать с симметрией D_{3d}^3 *:

$$n = 11. \begin{array}{l} 1) \dots |gkkkkkkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |gkkkkkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 2) \dots |gkkkkkkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkkkgkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} = ** \dots |kkkg \\ 3) \dots |gkkkkgkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkkkgkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 4) \dots |gkkkkkgkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |gkkgkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 5) \dots |gkkkgkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkgkkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 6) \dots |ggkkkkggk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kkgggkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 7) \dots |gkkggkkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kggkkgkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 8) \dots |gkkgggkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |ggkkgkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 9) \dots |ggggggkkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |ggggkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 10) \dots |gggkkgkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |ggkkgkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \\ 11) \dots |kgggkkgkk| \dots = \dots \begin{array}{ccc} |kgggkkkk| \dots & & \\ \times & \times & \times \\ \dots & & \dots \end{array} \end{array}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$3) \dots | \begin{array}{c} gkkgkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 4) \dots | \begin{array}{c} gggkkkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$5) \dots | \begin{array}{c} gkkgkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 6) \dots | \begin{array}{c} gkkgkkgk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$7) \dots | \begin{array}{c} gkggkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 8) \dots | \begin{array}{c} ggkkgkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$9) \dots | \begin{array}{c} gggkggk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 10) \dots | \begin{array}{c} gkkgggk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$C_{3v}^5. 11) \dots | gkkgkkk \dots \quad 12) \dots | gkkgkkk \dots$$

$$13) \dots | gggkkgk \dots$$

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

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

$$3) \dots | \begin{array}{c} gkkgkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 4) \dots | \begin{array}{c} gkkgkkgk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$5) \dots | \begin{array}{c} gggkkkkk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 6) \dots | \begin{array}{c} ggkkgkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

$$7) \dots | \begin{array}{c} gkkgkkgk \\ \times \times \end{array} \dots \quad 8) \dots | \begin{array}{c} gggggkkk \\ \times \times \end{array} \dots$$

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

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

$$12) \dots | gkkgkkk \dots \quad 13) \dots | gkkgkkk \dots$$

$$14) \dots | gkkgkkk \dots \quad 15) \dots | gkkgkkk \dots$$

$$16) \dots | gkkgkkk \dots \quad 17) \dots | gkkgkkk \dots$$

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

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

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

ЧИСЛОВЫЕ СИМВОЛЫ ПЛОТНЕЙШИХ УПАКОВОК

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

При $n = 14$ имеем:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

О ТРЕХСЛОЙНОЙ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКЕ $\dots kkk \dots$

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

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

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

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

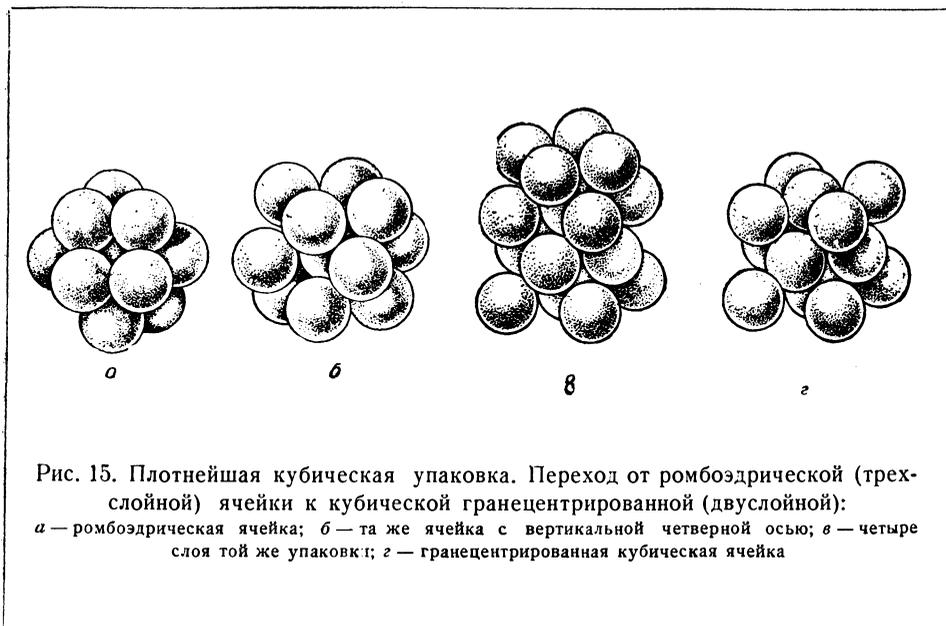


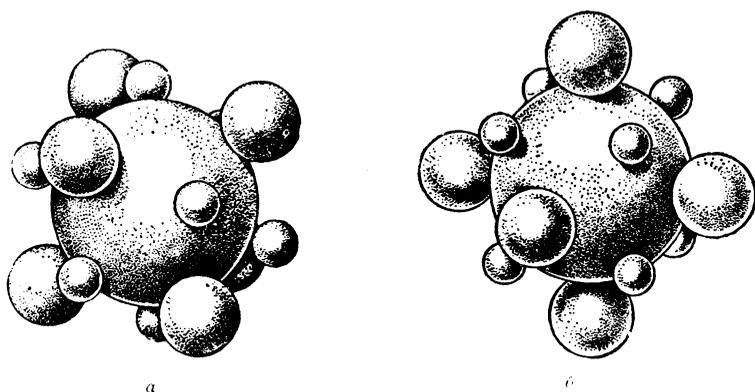
Рис. 15. Плотнейшая кубическая упаковка. Переход от ромбоэдрической (трех-слойной) ячейки к кубической гранецентрированной (двуслойной): а — ромбоэдрическая ячейка; б — та же ячейка с вертикальной четверной осью; в — четыре слоя той же упаковки; z — гранецентрированная кубическая ячейка

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

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

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

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

Рис. 16. Шар типа κ в установке:

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

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

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

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

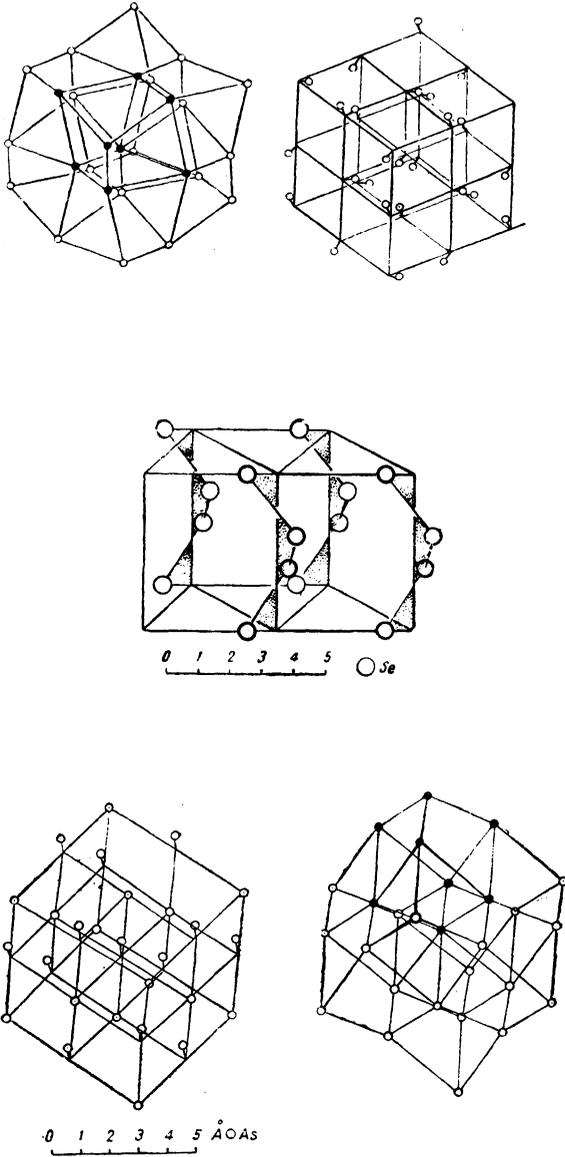
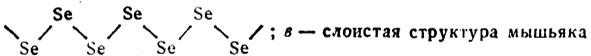


Рис. 17. Структуры со слегка искаженной простой кубической упаковкой:
 а — основной мотив структуры селена; б — та же структура с выделенными цепочками



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

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

СВЯЗЬ МЕЖДУ ГЕКСАГОНАЛЬНЫМИ И РОМБОЭДРИЧЕСКИМИ УПАКОВКАМИ

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

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

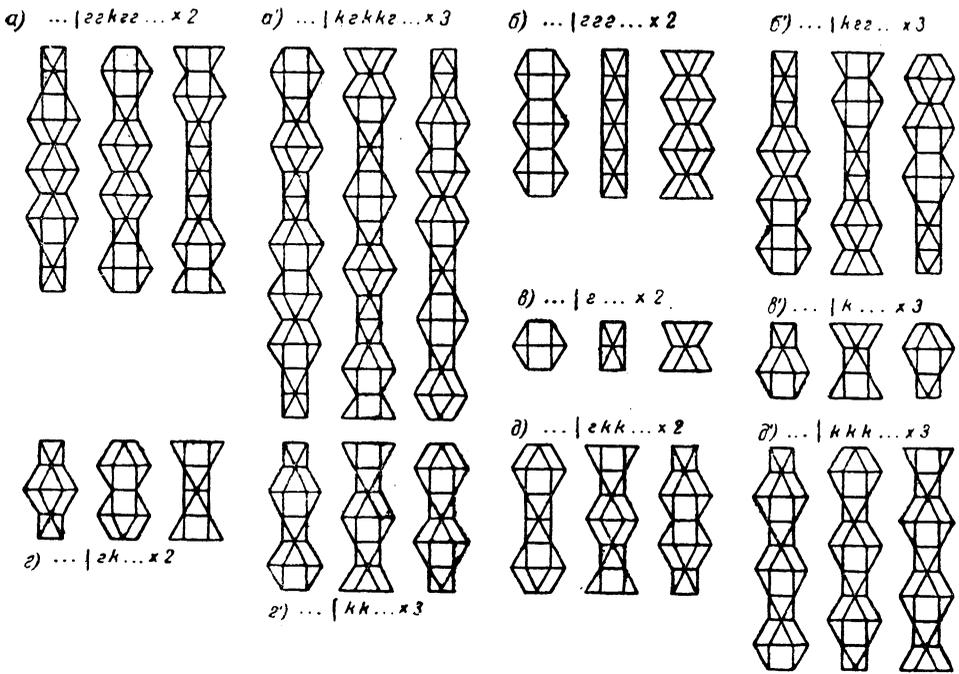


Рис. 18. Взаимные переходы между гексагональными упаковками типа $(g \Sigma_{k,2}) \times 2$ и ромбоэдрическими типа $(k \Sigma_{k,2}) \times 3$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

ГЛАВА II

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

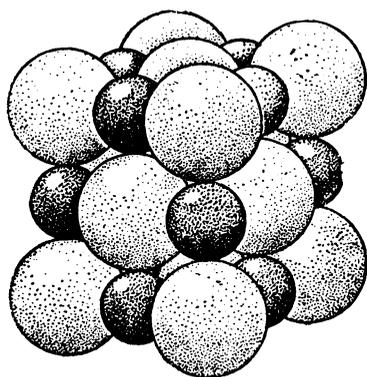
Таков результат чисто геометрического подсчета сортности, числа и расположения пустот в плотнейших упаковках. Эти последние составляют основу строения большинства представителей минерального мира; более того, значительная часть существующих в природе упаковок является либо простыми гексагональными, либо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

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

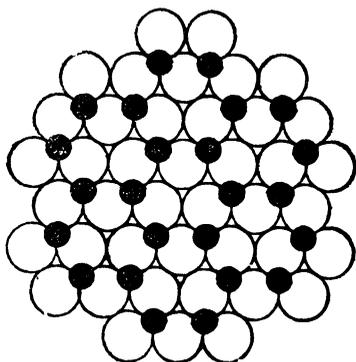
В мышьяковистом никеле $NiAs$ и в пирротине FeS анионы располагаются по закону простой гексагональной плотнейшей упаковки, катионы же выполняют и здесь все октаэдрические пустоты. В структуре иодистого гуанидония $C(NH_2)_3J$ мы имеем плотнейшую четырехслойную упаковку (топазовую), в которой снова заселены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

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

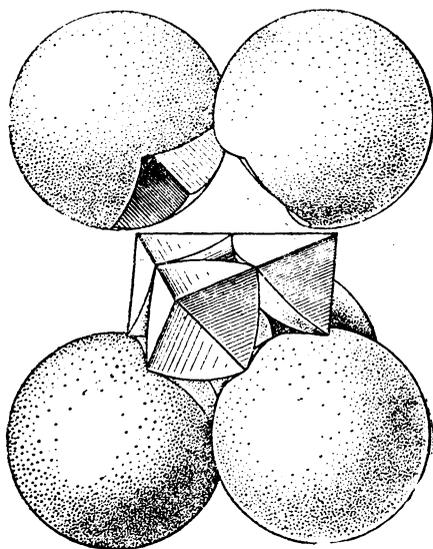
Если выполнить подобные модели в дереве из шаров соответственных диаметров, то, очевидно, общим недостатком всех таких моделей будет то, что всю картину закрывают, заслоняют занимающие $74\%_{10}$ объема крупные



19



20



21

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

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

Рис. 21. Геометрический генезис паулинговского октаэдра

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

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

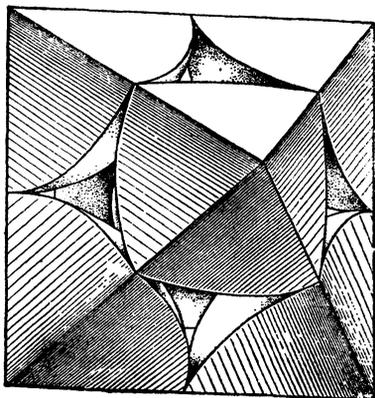
Конечно, всегда существует возможность „разреженных“ структурных моделей, т. е. таких, в которых показываются лишь центры соответствующих анионов и катионов в виде обычно одинакового диаметра небольших шариков разных цветов, которые по идее фиксируют лишь соответственные математические точки. Основным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

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

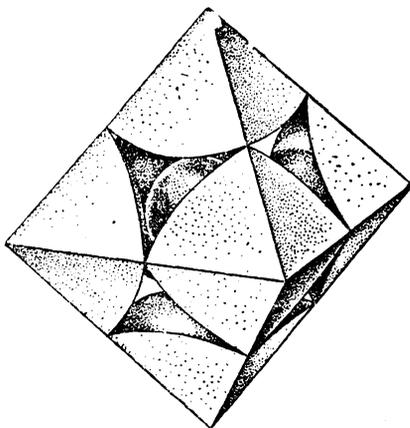
До некоторой степени аналогично обращение с анионами в аналитической химии. При анализе, например, силикатов химик все свои цифры для катионов выражает в виде окислов, хотя кислород непосредственно им не определялся никогда. Тем не менее, химик твердо уверен в том, что у него «сойтись до 100⁰» должна именно сумма его окислов (иногда с небольшой поправкой на фтор и воду).

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

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

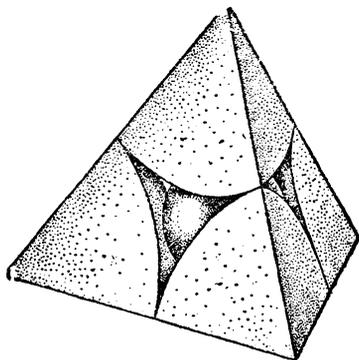


a



b

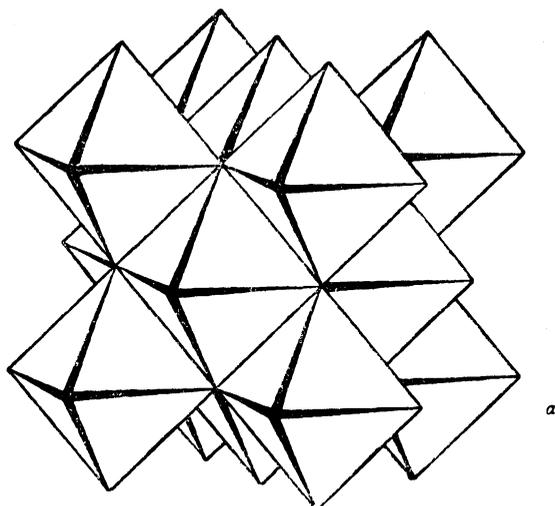
22



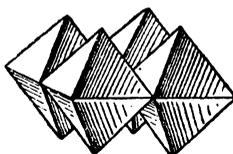
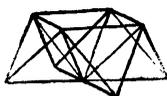
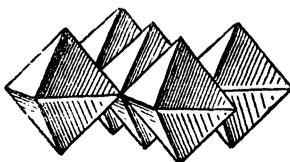
23

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

Рис. 23. Паулинговский тетраэдр



a



b

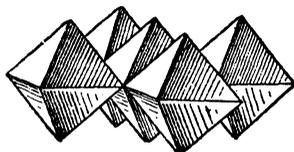


Рис. 24. Структура галита NaCl — периклаза MgO — галенита PbS :
 a — общий вид в паулинговских октаэдрах; б — та же структура с раздвинутыми слоями из октаэдров (заселенных) и тетраэдров (пустых)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

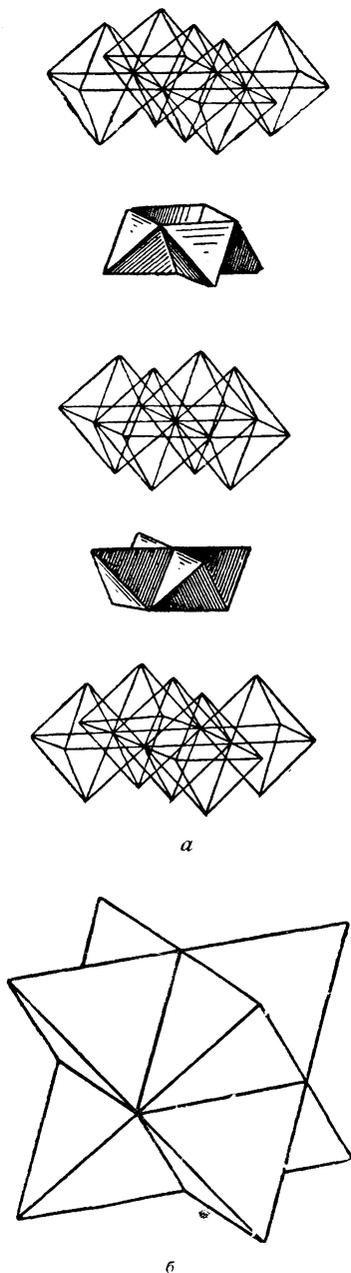


Рис. 25. Структура Li_2O :
a — послойное изображение из (раздвинутых)
 заселенных тетраэдров и пустых октаэдров;
б — общий вид

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

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

ГЛАВА III

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

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

МОТИВЫ A_1X

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

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

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

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

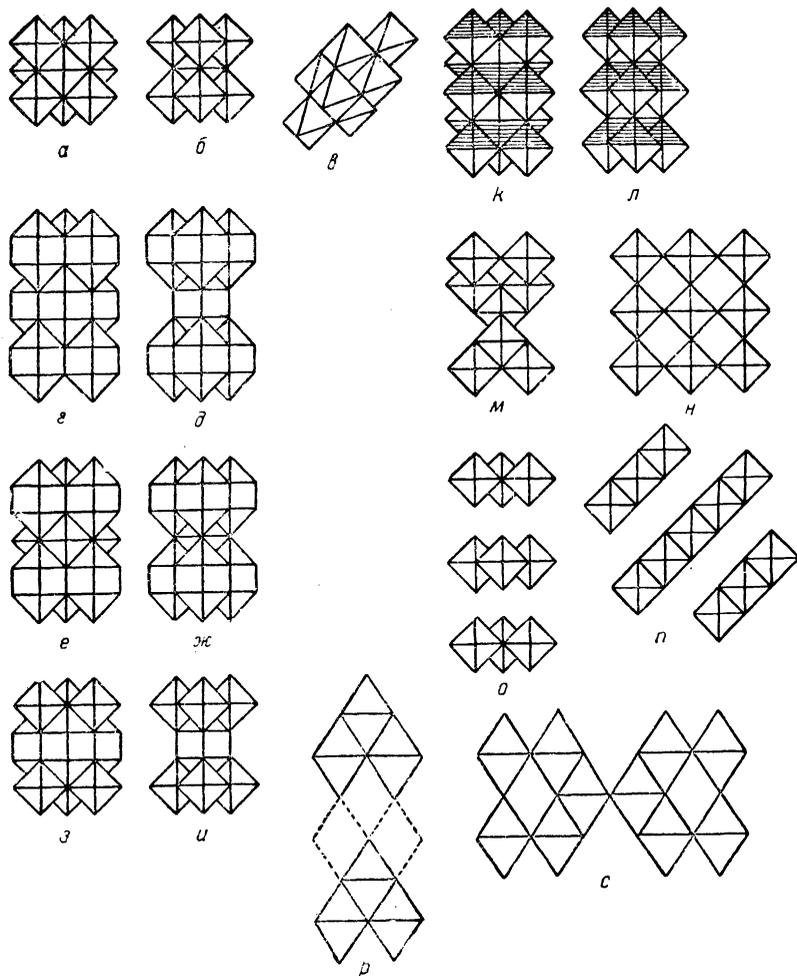


Рис. 26. Мотивы из октаэдров, вырезанные из плотнейшей кубической упаковки в установке с вертикальной четверной или двойной осью:

а — гранцентрированная ячейка NaCl; *б* — объемноцентрированная ячейка NaCl; *в* — примитивная ячейка NaCl; *г* — гранцентрированная ячейка BaO₂; *д* — объемноцентрированная ячейка BaO₂; *е*, *ж* — структура NH₂HgCl, в гранцентрированном и в объемноцентрированном аспектах; *з*, *и* — та же структура в двух аспектах при начале координат в центрах октаэдров; *к*, *л* — структура SnS в гранцентрированном и объемноцентрированном аспектах; *м* — структура анатаза TiO₂; *н* — основной мотив структуры анатаза; *о* — слоистая структура Ti(CH₃)₂Cl; *п* — основной мотив чередования октаэдров в шпинели; *р* — структура лепидокрокита FeOOH; *с* — аурипигмент As₂S₃.

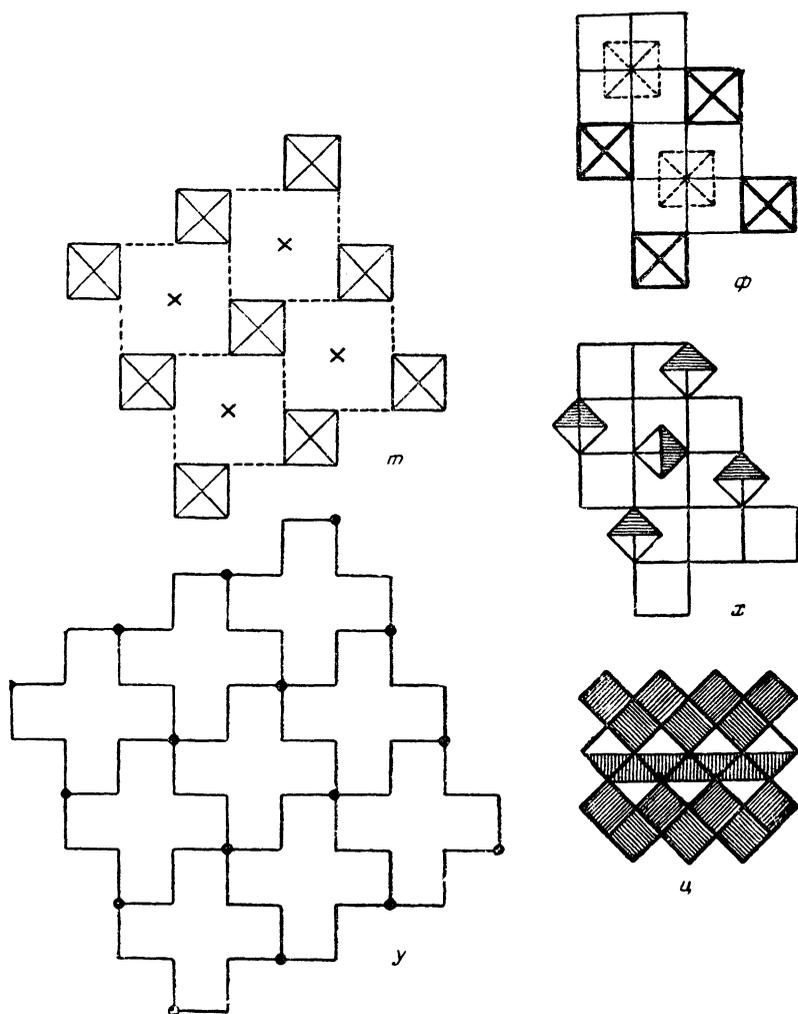


Рис. 26. Мотивы из октаэдров, вырезанные из плотнейшей кубической упаковки в установке с вертикальной четверной или двойной осью:

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

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

Из этого чертежа легко прийти к выводу, что возможна структура, совершенно тождественная по симметрии со структурой $\text{NaCl} - \text{MgO} - \text{PbS}$, но в которой будут заселены все тетраэдры и пустуют все октаэдры, т. е. мы будем иметь рис. 25, а, б. Так как тетраэдров в элементарном кубе в 2 раза больше, чем октаэдров, то такая структура будет типа A_2X . Такова структура Li_2O с мелкими катионами Li среди крупных O. Мы рассматриваем ее здесь, как единственный известный структурный тип A_2X из ионных кристаллов.

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

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

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

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

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

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

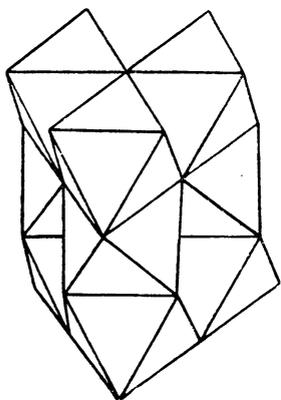


Рис. 27. Структура NiAs (FeS — пирротина)

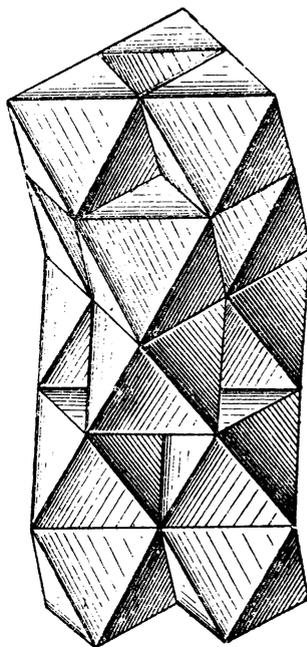


Рис. 28. Структура полного гуанидония

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

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

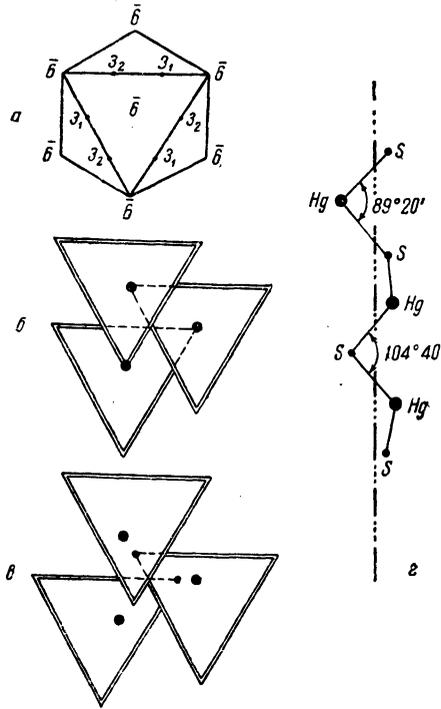
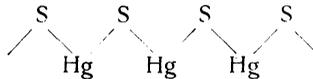


Рис. 29. Структура кинновари HgS :

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

* C. H a m p s o n a. L. P a u l i n g. J. Am. Chem. Soc. 60, 2702, 1939; L. P a u l i n g. The Nature of the Chemical Bond. 2-d Ed., 1940.

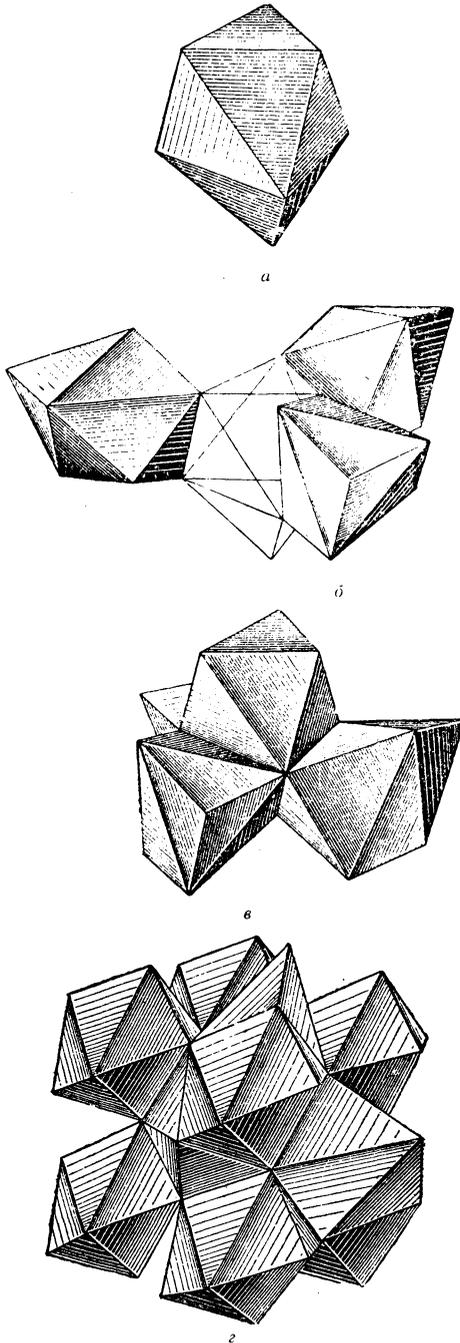
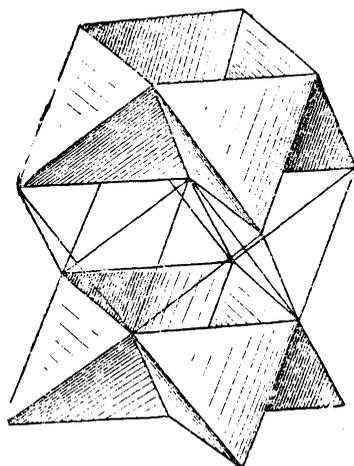


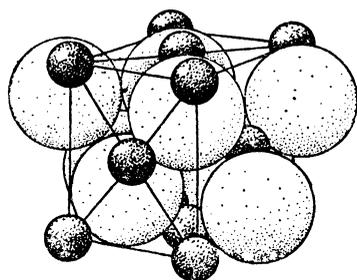
Рис. 30. Структура FeSi:
 а — основной семивершинник; б, в — взаимная укладка этих полиэдров, ориентированных четырьмя возможными способами; г — элементарная ячейка

Рис. 31. Структура LiOH

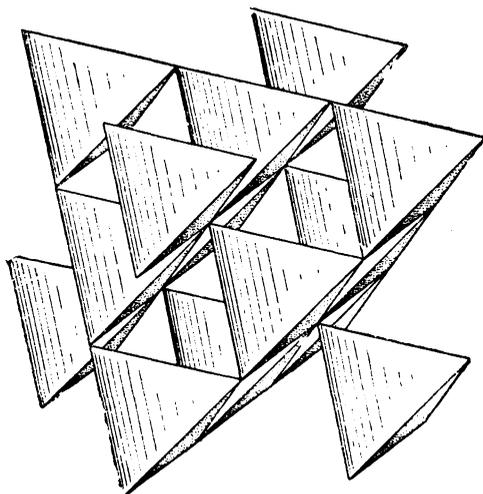
Только что (стр. 54) рассмотренный мотив A_2X — Li_2O сразу подсказывает мотив A_2X , заключающийся в чередовании слоев тетраэдров из рис. 25, *a* и *б* в порядке: заселенный слой — пустой и т. д. Приходим к мотиву рис. 31. Такова структура LiOH . Легко видеть, что эта структура будет: по симметрии квадратной,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

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

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



а



б

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

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

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

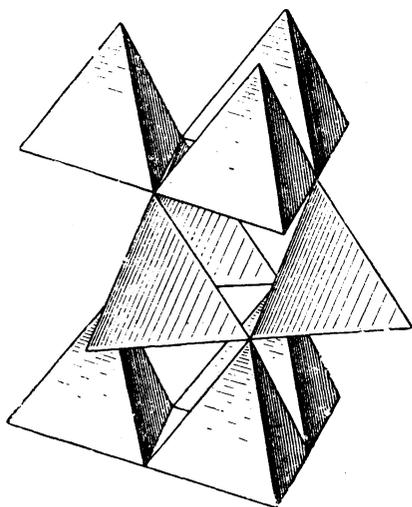
Карборунд SiC дает целых четыре модификации, структуры которых характеризуются все тем же принципом отбора половины тетраэдров, — заселены все тетраэдры, „смотрящие вверх“, пустует вторая половина, но различен тип упаковки: в SiC IV упаковка кубическая ... | kkk | ... (рис. 34), в SiC III упаковка топазовая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

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

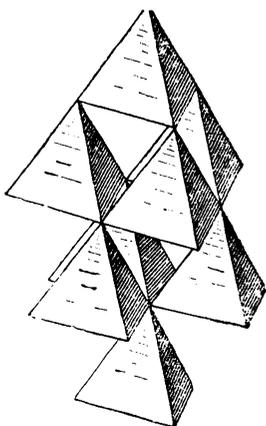
Минералы станнин, халькопирит, энаргит, германит имеют формулу A_3X , где *X* — анионы S. Если под *A* подразумевать все металлические катионы, структура будет типа сфалерита. Соответственные тетраэдры будут, однако, „разного цвета“.

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

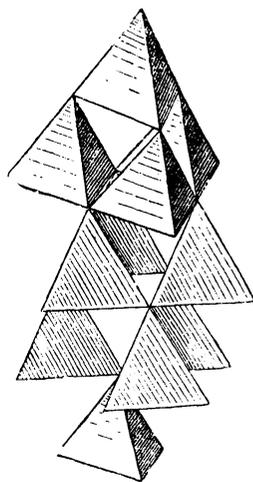
* В 1943—45 гг. было установлено еще три модификации карборунда, две из них ромбоэдрические с периодами в 21 и 33 слоя.



33



34



35

Рис. 33. Структура вюрцита.

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

Рис. 35. Карбунд III.

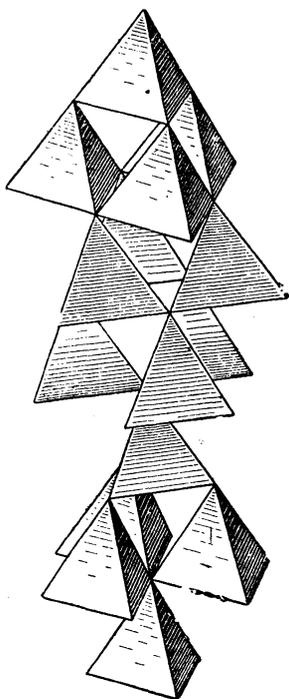


Рис. 36. Карборунд II

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

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

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

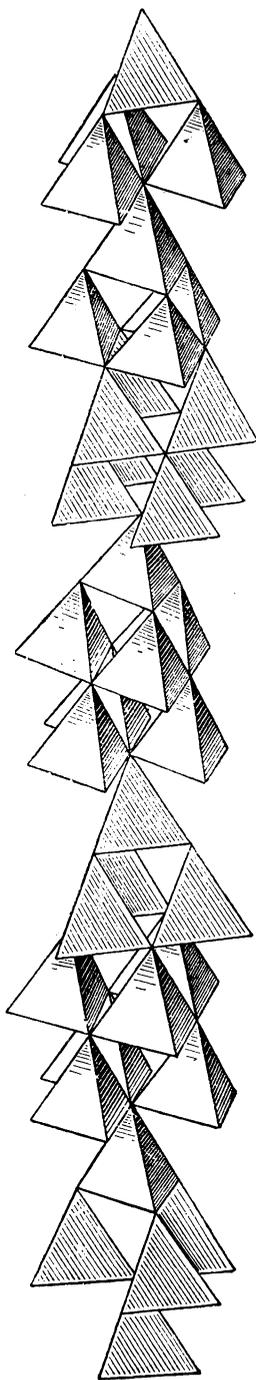
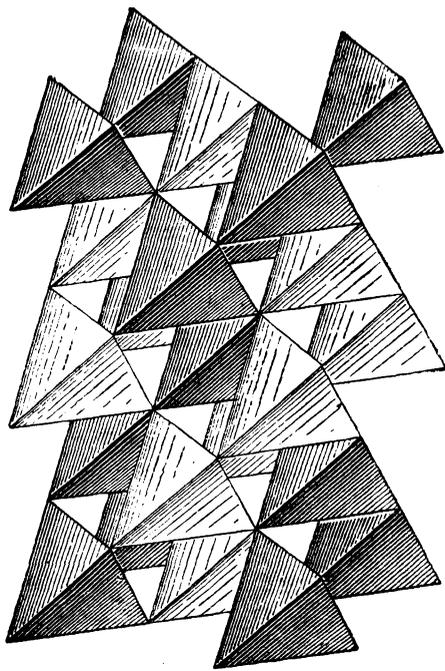


Рис. 37. Карборунд I

Рис. 38. Структура халькопирита $CuFeS_2$

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

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

СТРУКТУРЫ АЛМАЗА И ЛЬДА

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

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

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

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

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

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

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

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

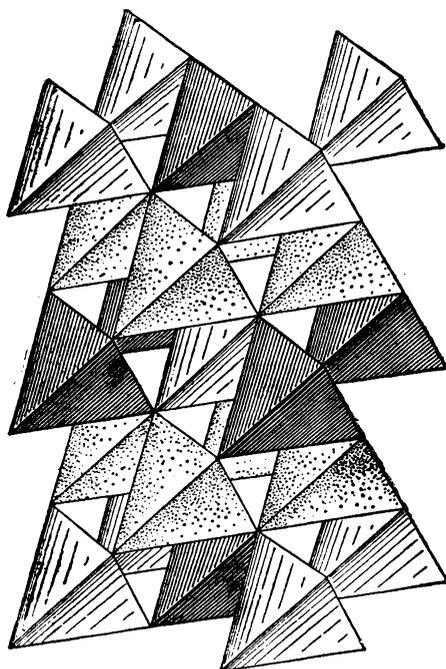
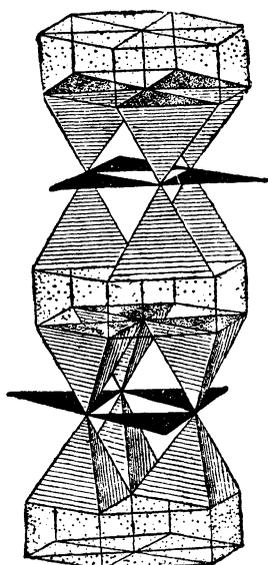
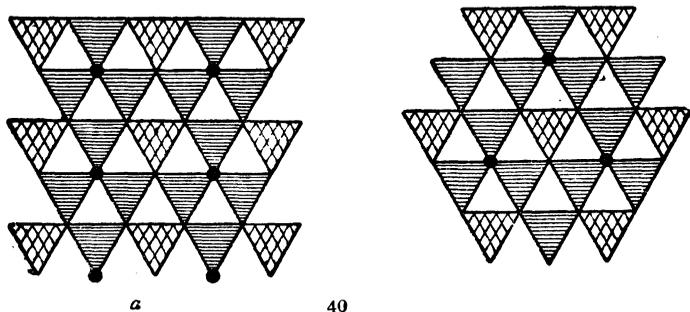


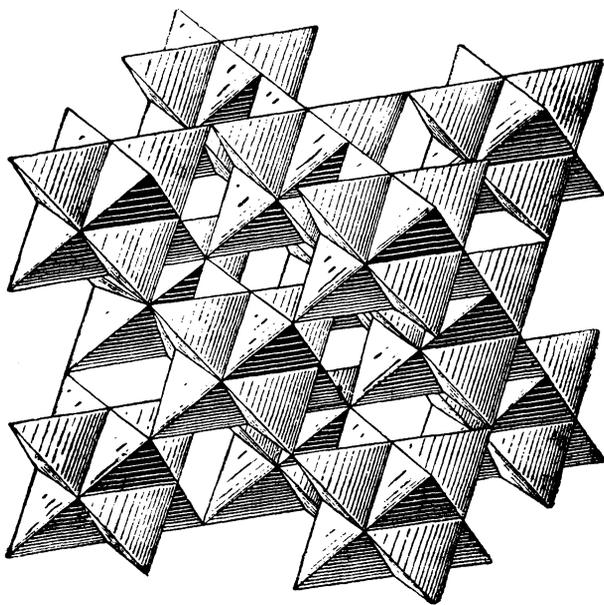
Рис. 39. Структура станнина Cu_3FeSnS_4



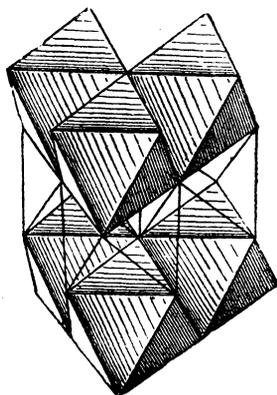
42

Рис. 40.

a — энгерит Cu_3AsS_4 ; б — германит $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$ Рис. 42. Ковеллин CuS



43



44

Рис. 43. Пентландит $(Fe, Ni)S$

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

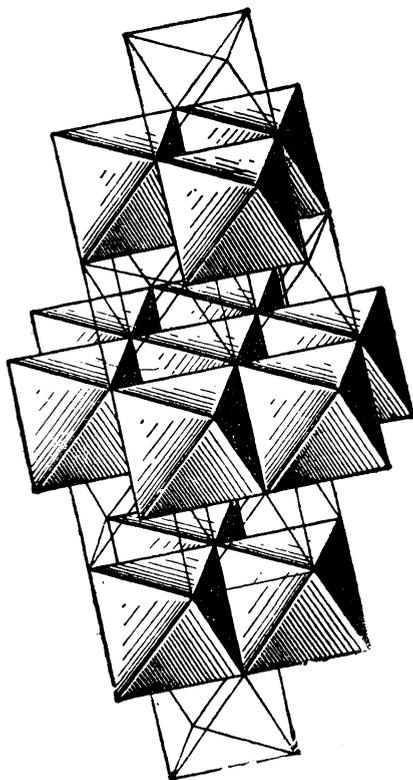


Рис. 45. Структура CdCl_2

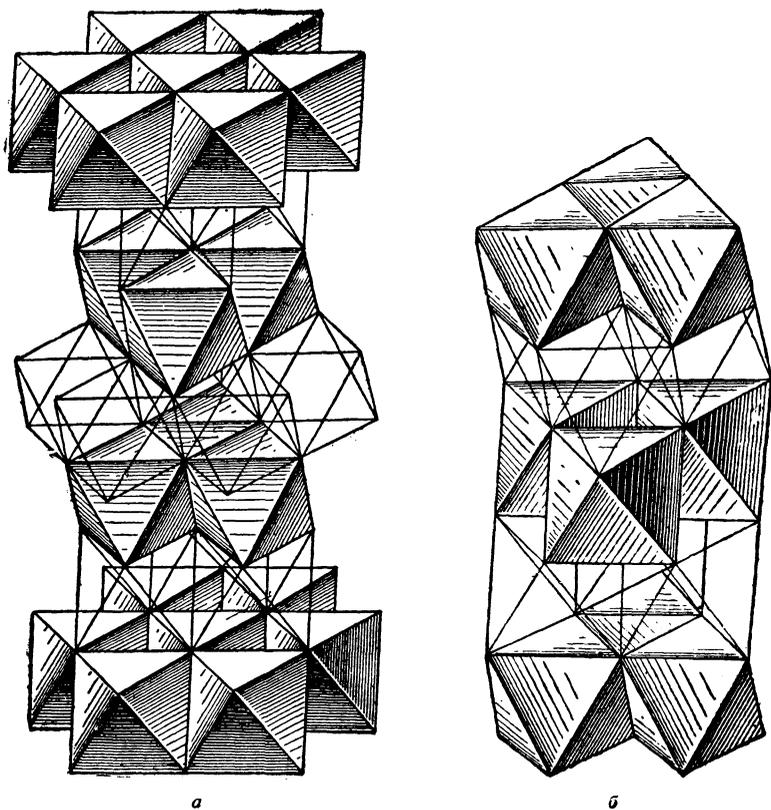
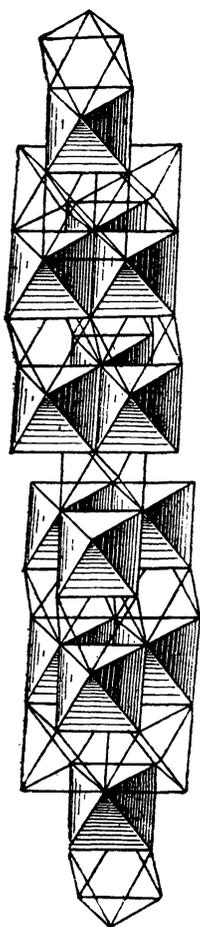


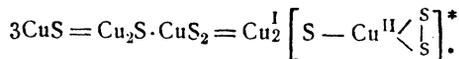
Рис. 46. Структуры двух модификаций слоистой CdJ_2 :
 а — с топазовой плотнейшей упаковкой ($HgVl_2$, а также $Cd(OH)Cl$);
 б — с шестислойной (рамзантовой) плотнейшей упаковкой

Рис. 47. Структура CaSi_2

как катион. Мотив построения снова тот же, что у ZnS , но соответствует не сфалериту (цинковой обманке), как в алмазе, а вюрциту (рис. 41), хотя замерзание при -8° и ниже может дать и „алмазную модификацию“ H_2O .

Замечательное соединение в одной структуре обоих мотивов алмаза и графита мы имеем в структуре синей медной руды, ковеллина CuS . Если формулу утроить до Cu_3S_3 , то два из атомов S оказываются связанными между собой в радикал S_2^{2-} , подобный тому, который мы имеем в пирите — марказите (и с тем же расстоянием $\text{S} - \text{S} = 2.10 \text{ \AA}$), и лишь третий атом S является нормальным одиночным анионом S^{2-} .

Тем самым формулу ковеллина в развернутом виде следует писать:



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

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

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

МОТИВЫ Ax_2

Если катионами заселены только октаэдры, то соответствующие мотивы могут быть „вырезаны“ из любой упаковки различными способами, принципиально, бесконечно большим числом способов. Простейшие способы были приведены ранее. Это отбор половины всего числа октаэдров слоями с образованием пластинчатых структур. Таких слоистых структур Ax_2 известно весьма большое число с лежащей в основе их гексагональной плотнейшей упаковкой: $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, CdJ_2 , SnS_2 , PtS_2 и т. д. Обычно этот тип называют типом CdJ_2 , но так как основная модификация CdJ_2 впоследствии оказалась имеющей топазовую упаковку **, то правильнее будет называть слоистые структуры Ax_2 с гексагональной плотнейшей упаковкой типом брусита-широхронита $(Mg(OH)_2 - Mn(OH)_2)$ (рис. 44).

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

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

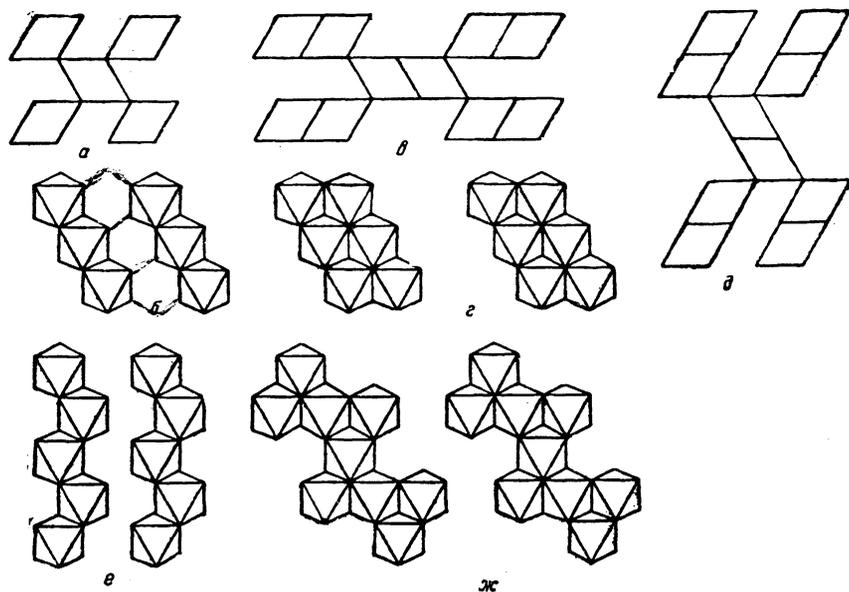


Рис. 48. Мотивы AX_2 из октаэдров в установке с вертикальной тройной осью: a, b — рутил (вертикальный разрез и план); e, z — диаспор — гетит; d — сулема; e — колумбит — анатаз; $ж$ — оливин

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

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

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

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

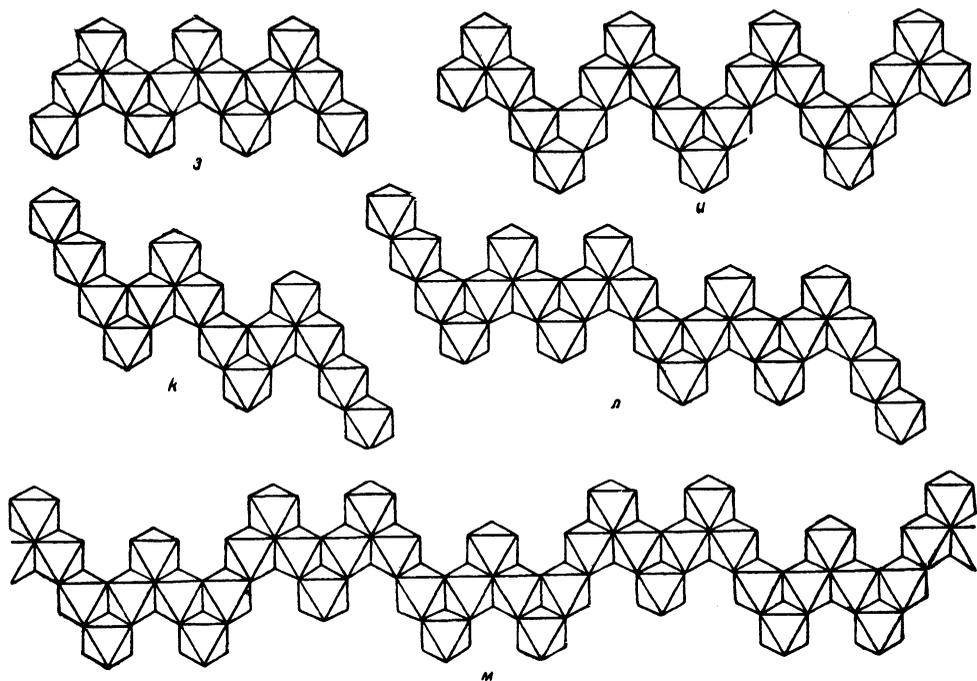


Рис. 48. Мотивы Ax_2 из октаэдров в установке с вертикальной тройной осью:
 з — оливин; u — норбергит; к — хондрит; л — клиномит; м — юмит (гумит)

в основе кубической плотнейшей упаковки и с ромбоэдрической элементарной ячейкой.

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

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

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

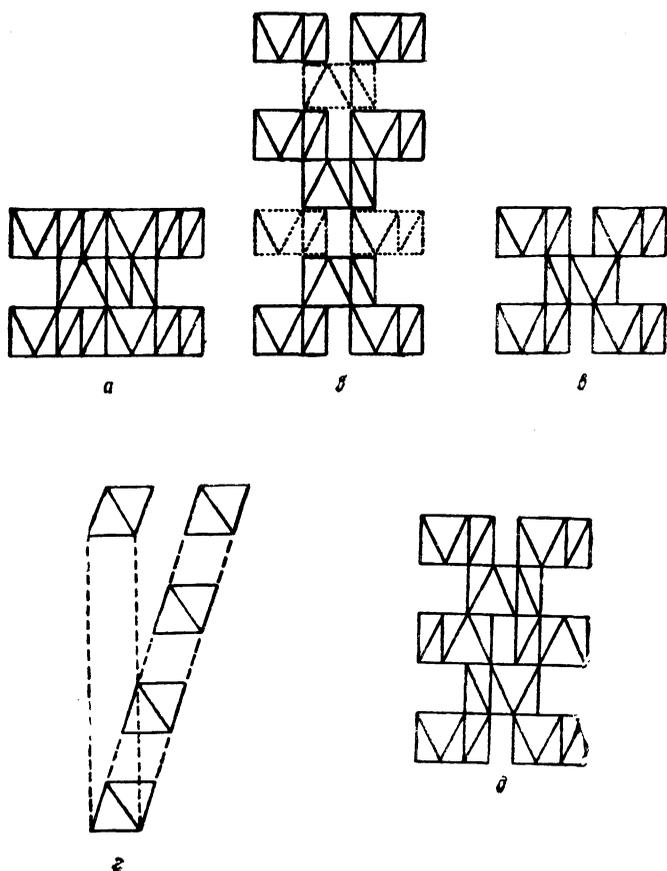
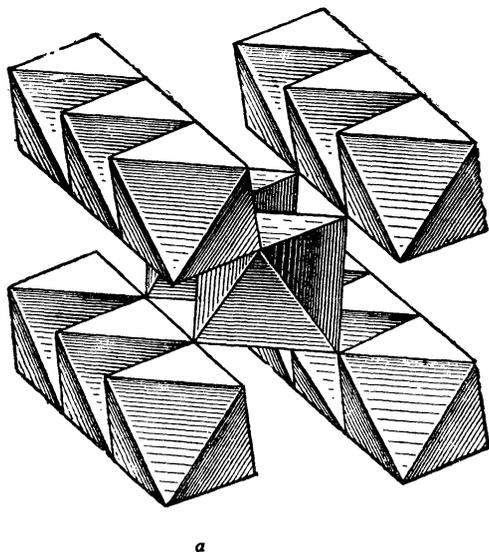


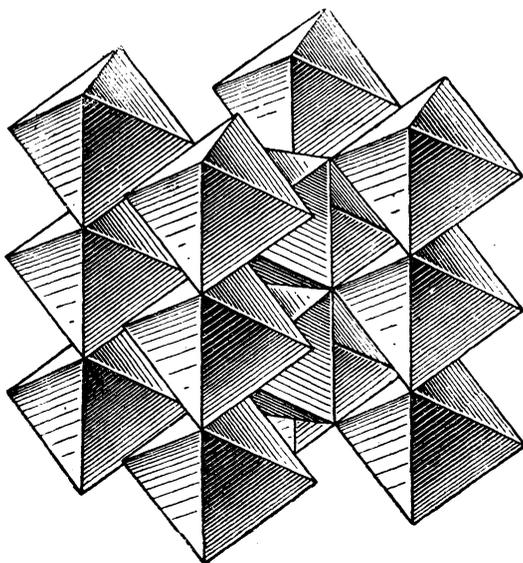
Рис. 49. Мотивы AX_2 в проекции, параллельной двойной оси октаэдров:
a — рутил; *б* — колумбит; *в, г* — анатаз; *д* — брукит

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

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

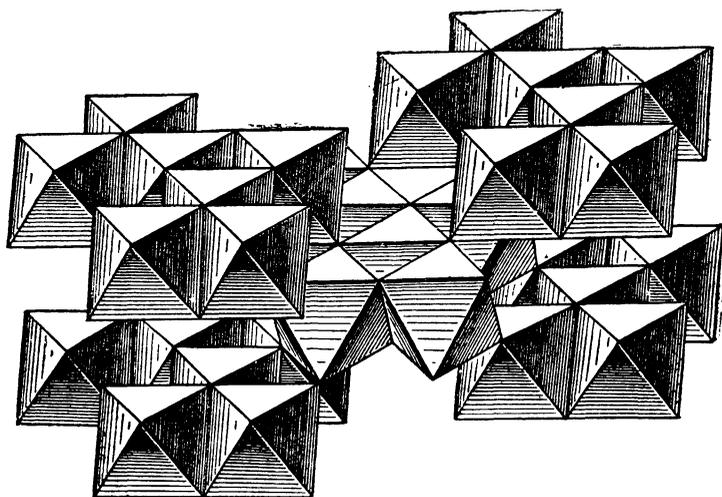


a

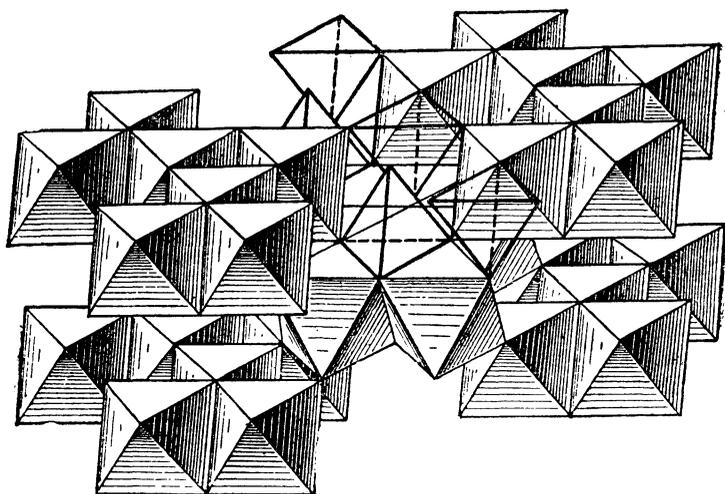


b

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

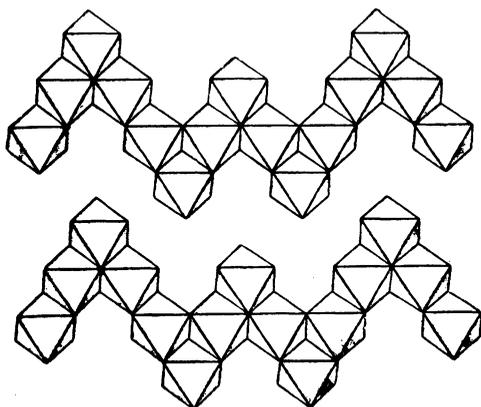


a

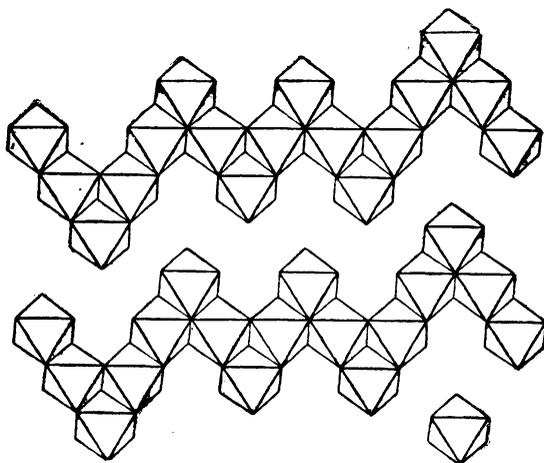


б

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



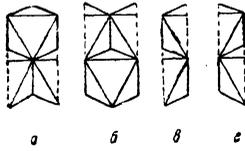
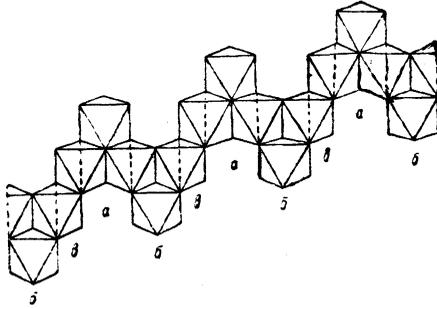
52



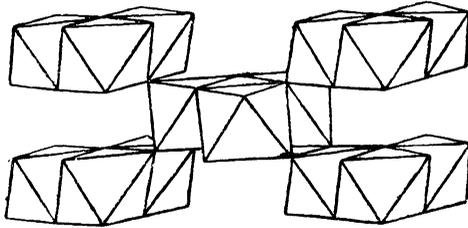
53

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

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



54



55

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

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

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

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

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

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

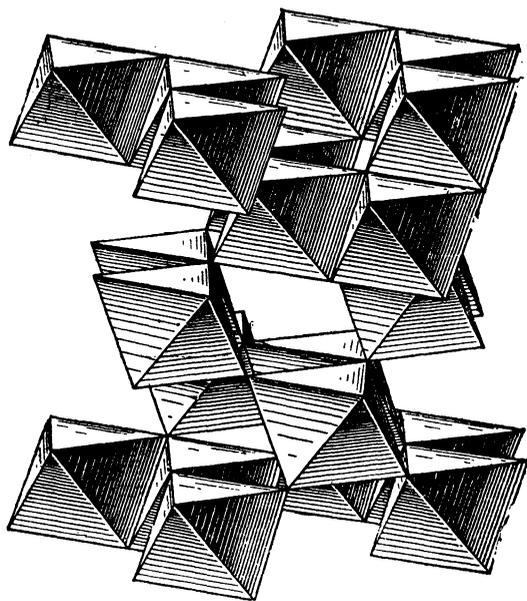
В предельном оливнивом мотиве длина каждого звена 3 октаэдра.

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

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

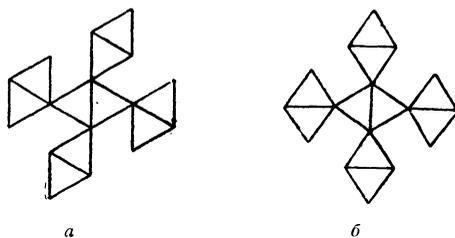
В других плотнейших упаковках мы встречаемся с мотивом AX_2 , осуществляемым в зигзагах с толщиной в 1 октаэдр при длине звена в 2 октаэдра (колумбитового типа). Таков структурный мотив двух других модификаций TiO_2 — анатаза и брукита.

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

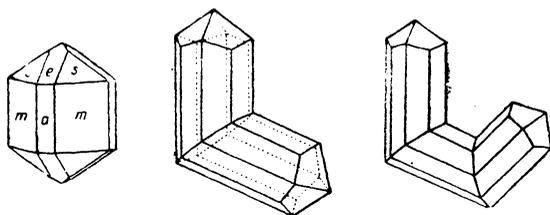
Рис. 56. Структура брукита TiO_2

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

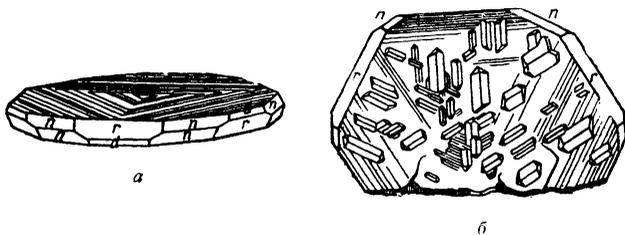
На структурах трех модификаций рутила TiO_2 приходится остановиться особенно. Это очень яркий пример полиморфизма — триморфизма в минеральном царстве. Во всех почти руководствах с элементами кристаллохимии указывается, как структурно решается вопрос о порядке устойчивости трех модификаций. Этот порядок определяется числом общих геометрических элементов у каждого заселенного октаэдра с соседними заселенными. В данном случае общими элементами являются ребра. В структуре рутила, наиболее устойчивой из трех модификаций, каждый октаэдр имеет по два ребра, которые он разделяет с соседними. В следующей по устойчивости модификации — бруките — число разделяемых ребер три, и, наконец, в наименее устойчивом —



57



58



59

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

Рис. 58. Двойники и тройники рутила

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

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

Более существенны другие особенности этих модификаций.

Лишь в марказите FeS_2 сохраняется в достаточно чистом виде мотив рис. 48, *a*, отвечающий ромбической пространственной группе V_h^{12} . В структуре рутила TiO_2 (касситерита SnO_2) происходит характерное и важное изменение. Из рис. 57 видно, что если повернуть октаэдр относительно соседнего на небольшой угол в $19^\circ 30'$ ($90^\circ - 70^\circ 30'$), то мы от ромбического мотива рис. 57, *a* придем к тетрагональному мотиву рис. 57, *b* (с двухходовой винтовой осью 4-го порядка — 4_2). Этот небольшой поворот октаэдров и имеет место в TiO_2 , SnO_2 , также MgF_2 и др., в результате чего все эти структуры, имея в основе гексагональную плотнейшую упаковку, оказываются тетрагональными. Будучи составлены из отдельных колонок из октаэдров, они в габитусе своем отражают это обстоятельство — нормально мы имеем тонкие иголки рутила с хорошей спайностью параллельно четверной оси.

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

Другой замечательной особенностью рутила TiO_2 является свойство его сростаться в боковом положении с гексагональными минералами по базису последних в трех различных направлениях со взаимными углами в 120° . Эти нарастания иголок рутила очень характерны на слюдах, но, в особенности, на гематите Fe_2O_3 , в котором слои плотнейшей гексагональной упаковки точно перпендикулярны тройной оси кристалла. Поскольку каждый слой октаэдров плотнейшей упаковки позволяет выделять полосы из октаэдров в трех направлениях под углом в 120° , то эти „сагенитовые“ шестиугольники на гематите и слюдах представляются совершенно естественными. Они всегда резко выделяются оптически, поскольку оптическая ось рутила, отвечающая четверной оси, т. е. параллельная плоскому слою октаэдров, оказывается пер-

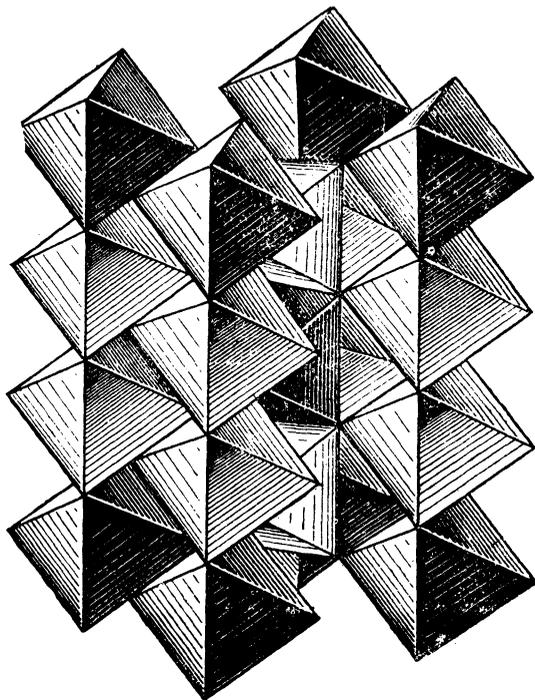


Рис. 60. Структура квадратной модификации колумбита
 $FeNb_2O_6$

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

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

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

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

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

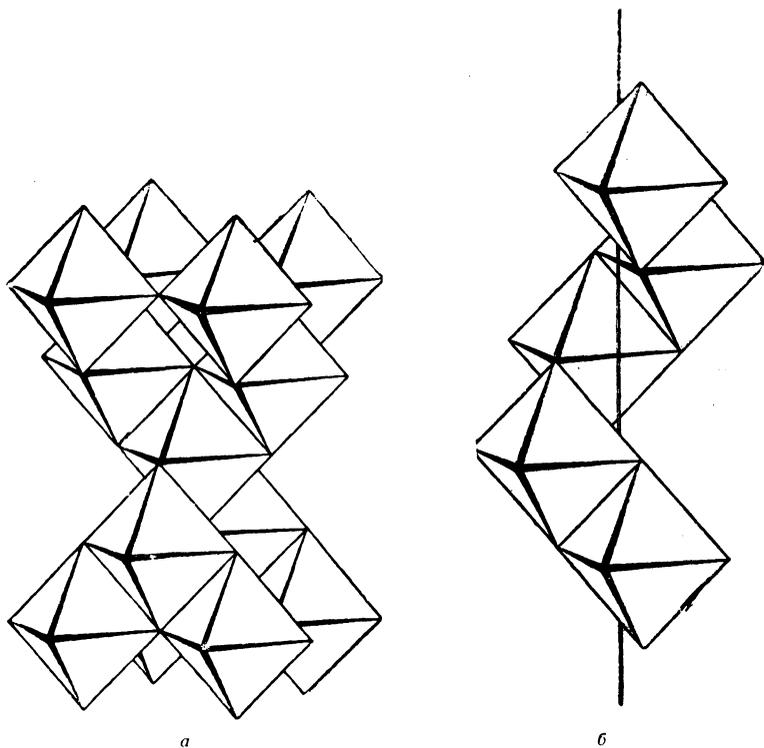
Для колумбита FeNb_2O_6 и изоморфного с ним танталита FeTa_2O_6 характерны тетрагональные полиморфные модификации, „полирутилы“ — Nb-моссит и Ta-тапиолит. В обеих структурах одиночные полоски структуры рутила составлены таким образом, что чередуются два октаэдра Nb или Ta с одним октаэдром Fe. Как видно из рис. 60, такая подстановка не изменяет симметрии рутила $D_{4h}^{14} = P \frac{4}{m}$.

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

Почему этой квадратизации не происходит в марказите FeS_2 ? За счет необходимости образования более тесно связанных между собой анионных радикалов — группы S—S, характерных для обеих модификаций FeS_2 — пирита и марказита. Это взаимное стягивание пар атомов удаляет лежащую в основе структуры плотнейшую гексагональную упаковку как раз в направлении, противоположном тому, которое отвечает квадратизации мотива, а именно еще более укорачивает короткую диагональ тех ромбов рис. 57, а, которые становятся квадратами в структурах TiO_2 — SnO_2 . Ср. аналогичный эффект образования радикала $[\text{HF}_2]^{1-}$ в плоском мотиве KHF_2 (стр. 178).

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

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

Рис. 61. Структура анатаза (октаэдрита) TiO_2 :

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

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

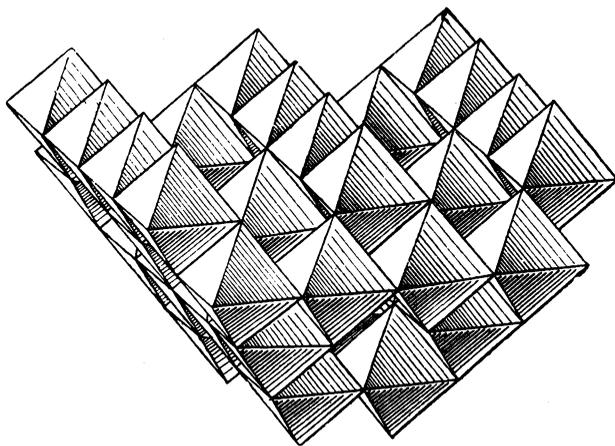
Очень любопытны морфологические и оптические особенности брукита в связи с его цепочками и лежащей в основе структуры плотнейшей топазовой упаковкой. Цепочки определяют вытянутость кристалла вдоль соответствующей оси c . Параллельно плоскостям плотнейшей упаковки брукит характеризуется уплощенностью,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

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

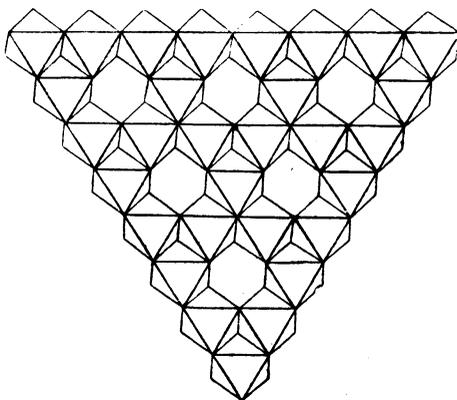
Для структур рутила, диаспора, оливина и его ряда характерны мотивы, отвечающие по высоте двум слоям гексагональной упаковки, причем в каждом слое выделяется половина заселенных октаэдров и совершенно ей аналогичная половина незаселенных. Соответственные полосы одного слоя сдвинуты одна относительно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

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

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



62



63

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

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

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

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

МОТИВЫ AX_2 ИЗ ТЕТРАЭДРОВ

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

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

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

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

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

МОТИВЫ AX_3 и A_2X_3

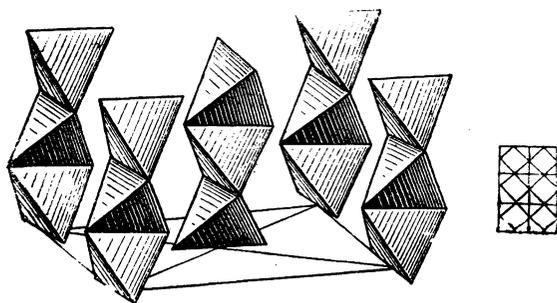
Мотивы AX_3 и A_2X_3 из октаэдров, очевидно, тесно связаны друг с другом, поскольку, если заполненные октаэдры дают мотив AX_3 , то незаселенные октаэдры той же упаковки дают мотив A_2X_3 , и наоборот. Наиболее просто мотив A_2X_3 осуществится, если в сплошной упаковке мы будем поочередно оставлять два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

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

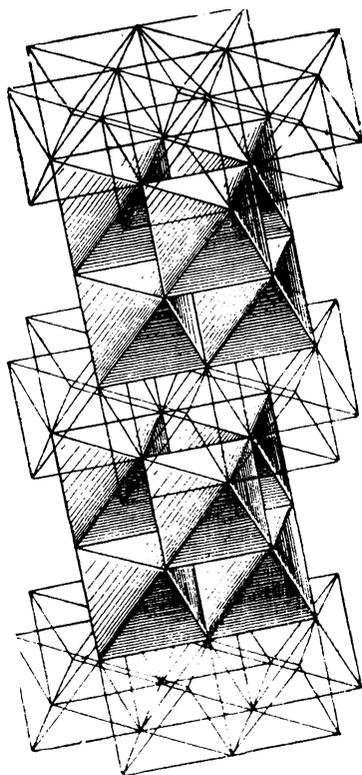
Следует заметить, что как раз для этого первого случая упаковок типа A_2X_3 незаселенные октаэдры не дают мотива AX_3 , так как они не захватывают собой слоя шаров упаковки, расположенных между обоими заселенными слоями октаэдров.

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

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

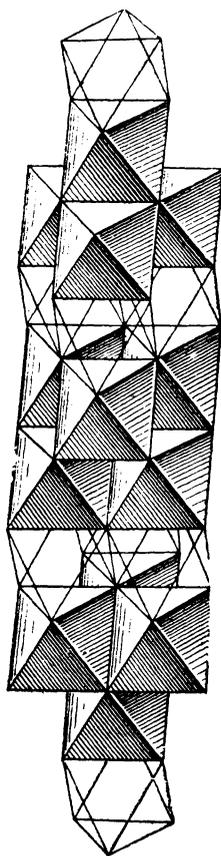


64



65

Рис. 64. Структура SiS_2 Рис. 65. Структура La_2O_3

Рис. 66. Тетрадимит $Bi_2(S,Te)_2$

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

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

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

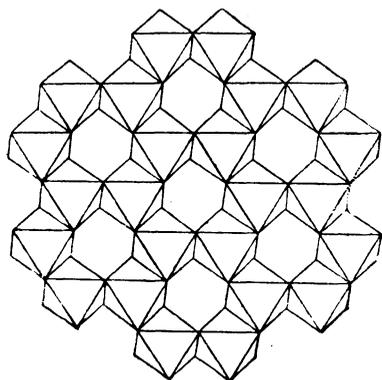


Рис. 67. Корундовый мотив из октаэдров

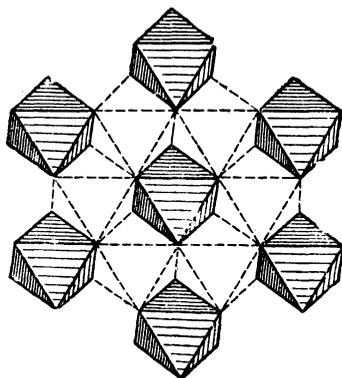


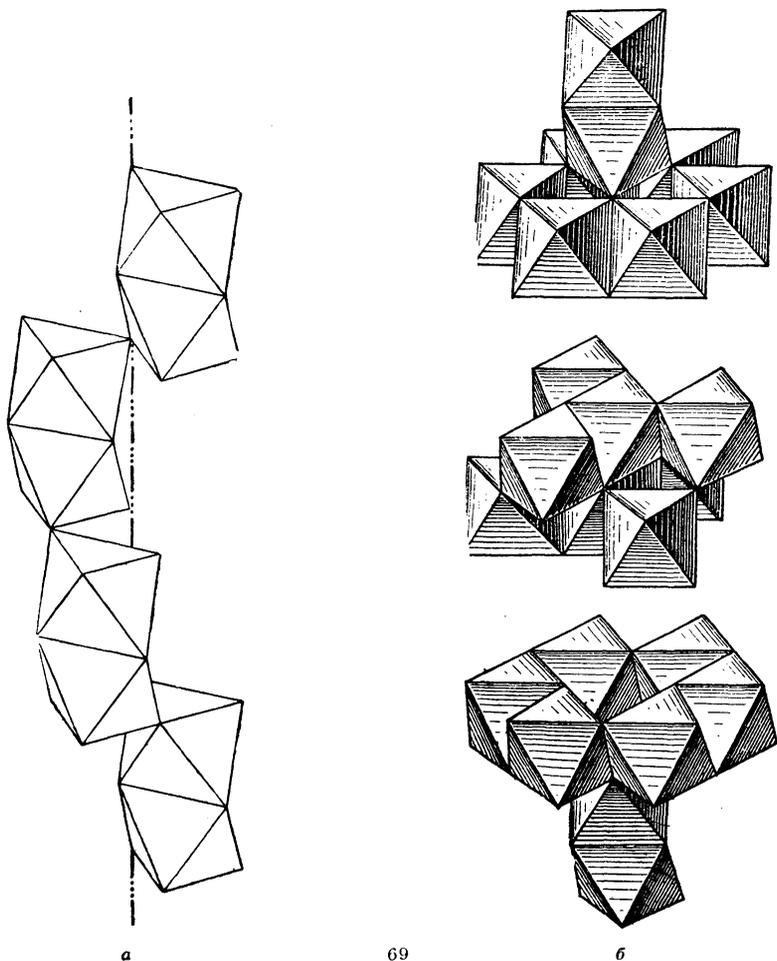
Рис. 68. Карбонатный (CaCO_3) мотив из октаэдров

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

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

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

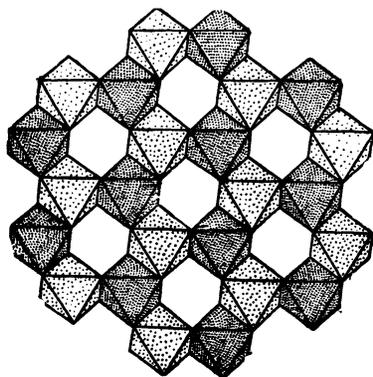
Структуры двух модификаций CaCO_3 — кальцита и арагонита (со структурой кальцита тождественна структура Na-селитры NaNO_3 , со структурой арагонита — K-селитры KNO_3) с карбонатным мотивом в каждом отдельном слое, обе основаны на гексагональной плотнейшей упаковке, но в трех колонках, составляющих элементарную призму, у кальцита в каждой колонке чередуются две пустых и один заселенный октаэдр (т. е. также антикорундовый мотив, и в тройной винтовой оси из октаэдров, о которой мы говорили выше, сейчас парами идут пустые октаэдры), тогда как в арагоните одна колонка октаэдров остается сплошь пустой, а в двух других заселенные ок-



а

69

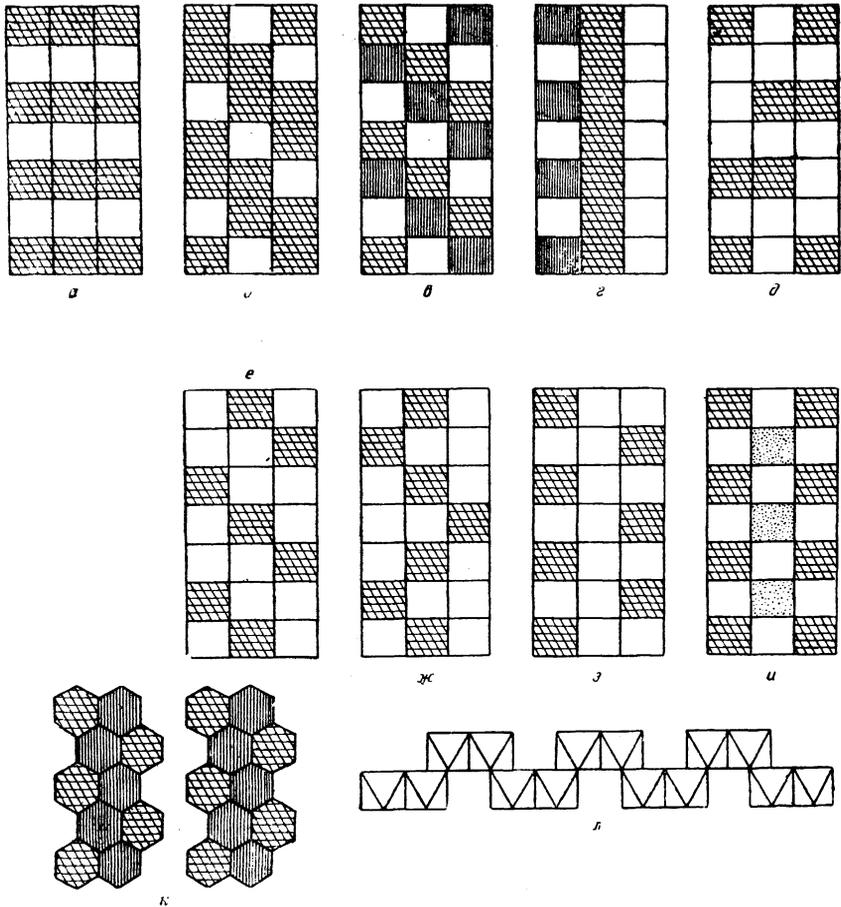
б



70

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

Рис. 70. Ильменитовый мотив

Рис. 71. Мотивы A_2X_3 и AX_3 :

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

таэдры чередуются с пустыми через один (анти- LiJO_3 -структура). В обеих структурах в общей горизонтальной грани каждой пары пустующих октаэдров располагается треугольник CO_3 . Хотя обе структуры имеют в основе плотнейшую гексагональную упаковку, все же можно сказать, что заселенные октаэдры в вертикальных колонках структуры кальцита расположены по кубическому закону, тогда как в арагоните они выделены по гексагональному закону (рис. 71, *e* и *з*, 72, *a* и *б*).

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

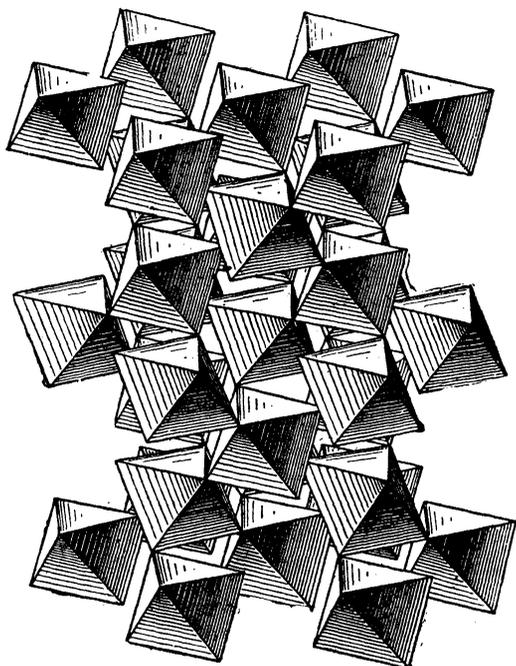
(рис. 71, *ж*). Легко видеть, что $\frac{1}{2} + 2 \times \frac{1}{4} = 1$ (общий вид, рис. 72, *в*).

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

Арагонит (а также KNO_3) несколько отступает от идеального плана. Его симметрия не гексагональная, а всего лишь ромбическая (не D_6^6 , как у LiJO_3 , а V_h^{16}). Искажение обусловлено крупными размерами K по сравнению с Na и в искаженной структуре $\text{K}(\text{Ca})$ создают себе к. ч. 9, о чем подробнее на стр. 153.

Если в одной и той же структуре иметь поочередно во всех четных слоях мотив A_2X_3 , а в нечетных AX_3 , то в среднем формула структуры будет AX_2 , отвечающая половине заселенных октаэдров. Это мы имеем в целом ряде солей типа $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Плотнейшую гексагональную упаковку здесь составляют частицы воды, и в октаэдрах этой упаковки находятся в четных слоях катионы Ca^{2+} , а в нечетных (благодаря амфотерному характеру частиц H_2O , столь ярко выраженному в теории Бернала-Фаулера, стр. 66) анионы Cl^{1-} . Согласно формуле гидрата первые располагаются по карбонатному мотиву и вторые по корундовому (рис. 74).

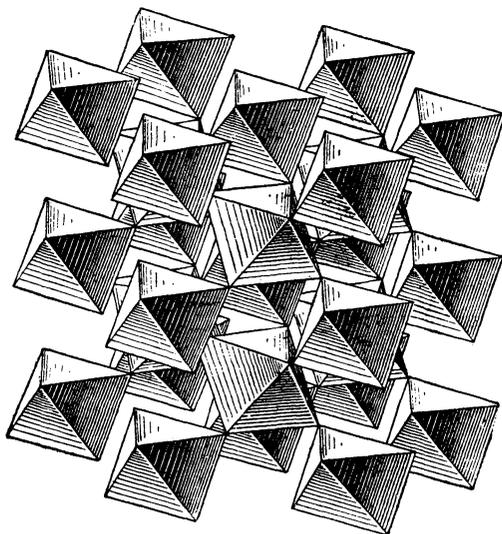
От каждого из многочисленных слоистых типов AX_2 с катионами в октаэдрах (стр. 73) можно произвести соответствующий также слоистый мотив AX_3 , если заселенный слой октаэдров делать не сплошным, а корундового типа.



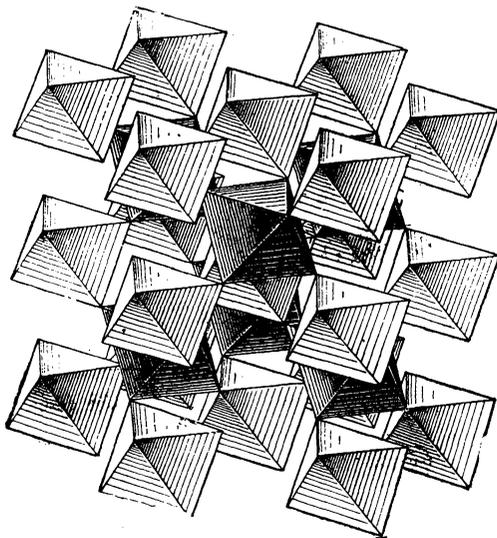
a

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

a — структура кальцита;



а



б

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

а — структура (идеализированная) арагонита; б — структура $NaSb(OH)_4F_4$

Таким образом от структуры CdCl_2 — CrCl_2 мы приходим к структуре CrCl_3 с кубической упаковкой анионов, лежащей в основе обеих структур. От типа $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с гексагональной плотнейшей упаковкой анионов мы подобным же образом приходим к структурному типу FeCl_3 , CrBr_3 , SbJ_3 , BiJ_3 . Во всех этих структурах высота элементарной ячейки утраивается по сравнению с двуслойным типом $\text{Mg}(\text{OH})_2$, так как „дырки“ — пустые октаэдры — в заселенных слоях расположены не одна над другой, но по „кубическому закону,“ как заселены октаэдры в CaCO_3 -кальците, т. е. в трех последовательных по высоте заселенных слоев мы имеем поочередно 2 заселенных и 1 пустой октаэдр (рис. 71, д).

Выше мы указывали, что в плотнейшей упаковке вдоль тройной оси нельзя оставить пустыми подряд сразу два слоя. Это, однако, вполне возможно вдоль четверной оси плотнейшей кубической упаковки, которая сохраняет свою сплошность и при оставлении пустыми двух слоев из октаэдров подряд. Такова структура всех трех галогенидов с формулой $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{X}$. Плотнейшую упаковку составляют анионы галогенов и группы CH_3 . Вдоль четверной оси слой первых чередуется с двумя слоями вторых. Каждый заселенный октаэдр составлен по экватору из четырех анионов $\text{X}(\text{Cl}^{1-})$ (общих каждый четырем катионам) и из двух (индивидуальных для каждого заселенного октаэдра) групп CH_3 сверху и снизу. Пустующие октаэдры имеют каждый вершинами по 5 групп CH_3 и по одному Cl (рис. 26, о и 75).

Особняком стоит еще один слоистый структурный тип MoO_3 — молибдит, или молибденовая охра. Это структура анатаза, из которой вдоль четверной оси кубической плотнейшей упаковки вынут (оставлен незаселенным) каждый третий слой октаэдров (рис. 76).

Очень прост мотив A_2X_3 , который вырезается из плотнейшей кубической упаковки с вертикальною четверной осью, если в горизонтальных слоях делать пустой каждую третью полосу из октаэдров, тянущуюся параллельно двойной оси октаэдра, и сопрягать между собой по высоте слои так, чтобы полоска пустых октаэдров прикрывалась сверху двумя заселенными полосами. Очевидно, что при длине (наибольший размер) элементарной ячейки в 3 октаэдра, равной трем диаметрам соответствующих шаров, ее ширину составляет 1 октаэдр при высоте в 2 слоя (заходящих друг за друга) октаэдров, т. е. в один диаметр октаэдра. Октаэдры четных (по высоте) слоев связаны с октаэдрами нечетных клиноплоскостями скольжения. Такова структура аурипигмента As_2S_3 , если пока оставить в стороне те искажения структуры, которые обусловлены асимметричностью катиона As^{3+} (в низшей степени валентности) (рис. 26, с и 77).

Особняком также стоит мотив AX_3 из октаэдров, вырезанный из столь важного минералогического объекта, как топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$. Компонент А — это катионы Al в отношении 3X , составленных на $\frac{2}{3}$ анионами O^{2-} и на $\frac{1}{3}$ анионами $(\text{OH})^{1-}$ и F^{1-} . Соответствующий мотив (рис. 78, а) — это мотив HgCl_2 (стр. 88), из которого удалена треть октаэдров с образованием „топазового“ бордюра (рис. 71, л). Расположение среди октаэдров изолированных тетраэдров SiO_4 показано на рис. 78, б.

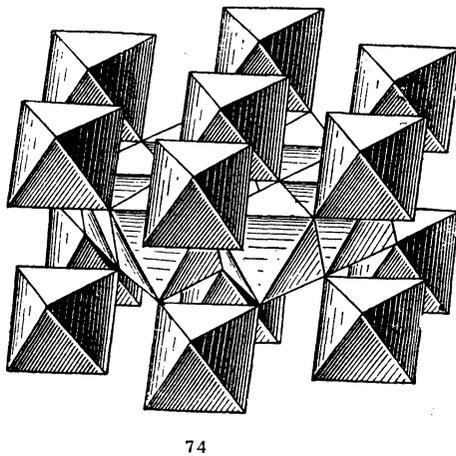
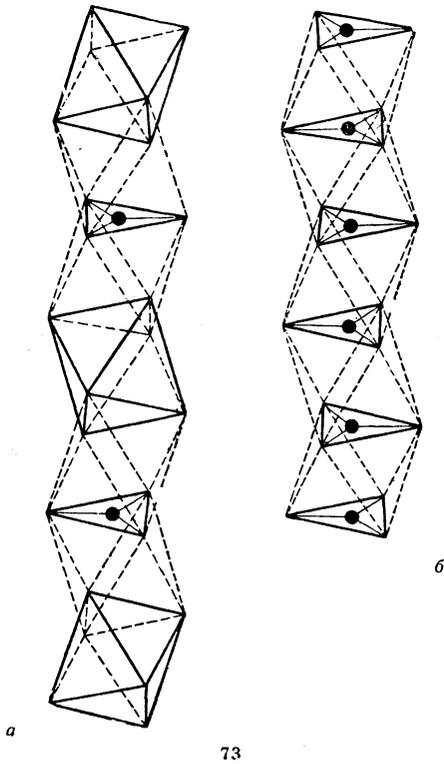
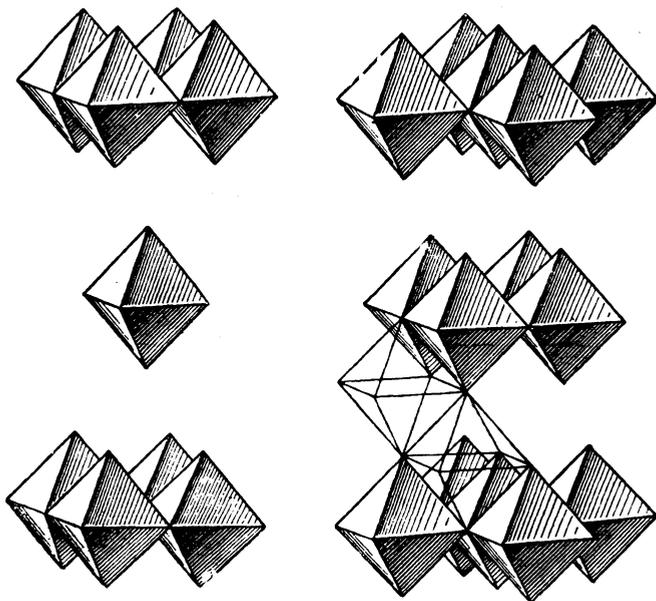
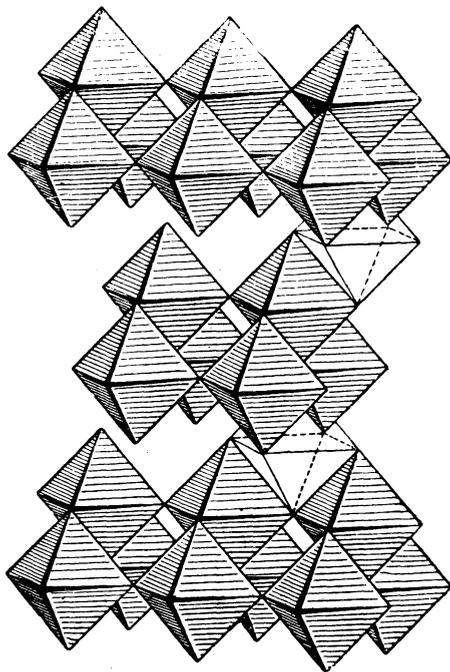


Рис. 73. Расположение групп CO_3 между пустыми октаэдрами:
 a — в кальците; b — в арагоните
Рис. 74. Структура $CaCl_2 \cdot 6H_2O$

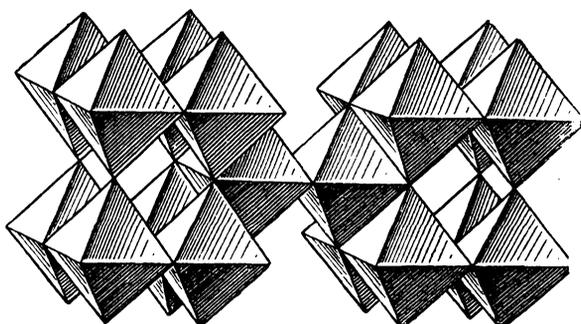


75

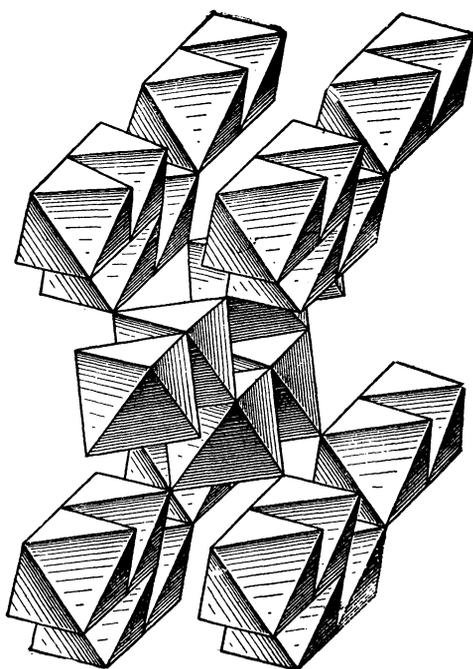


76

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



77

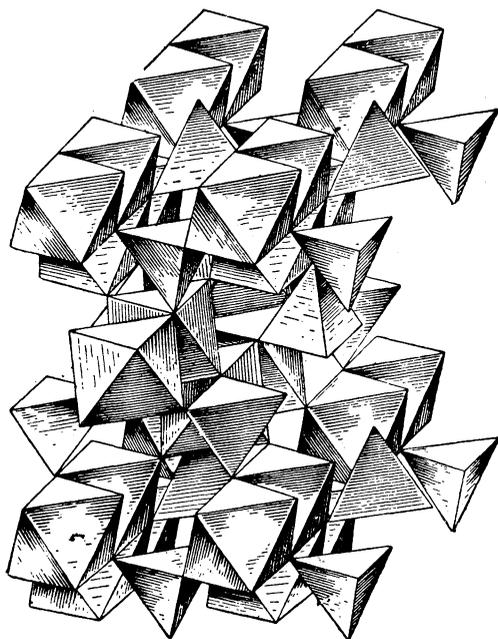


78.a

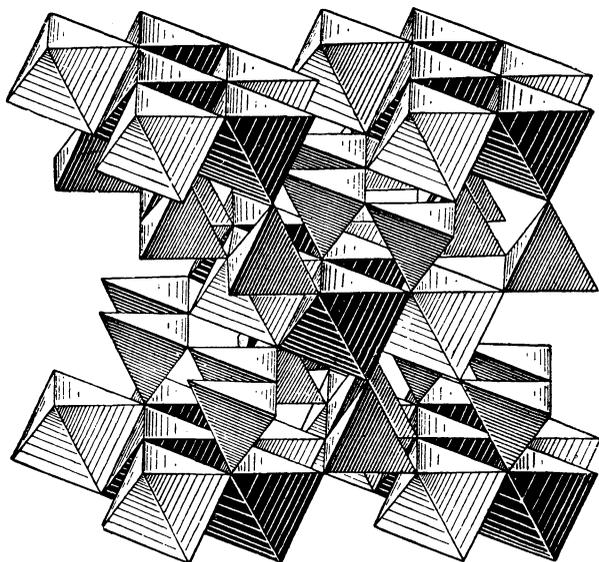
Рис. 77. Аурипигмент As_2S_3

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

a — основной мотив из октаэдров;



78, б



79

Рис. 78. Структура топаза:

б — общая укладка из октаэдров и тетраэдров

Рис. 79. Структура пироксена

МОТИВЫ A_2X_3 ИЗ ТЕТРАЭДРОВ

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

В структуре пироксена скомбинированы послыно пироксеновый A_2X_3 -мотив из октаэдров (разобранный на стр. 94) с только что описанным A_2X_3 -мотивом из тетраэдров. Если первые располагаются в нечетных этажах, то вторые выполняют четные этажи, как показано в общем виде на рис. 79 и в разрезе по отдельным слоям на рис. 80. В конкретном примере диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в тетраэдрах располагаются катионы Si^{4+} ; октаэдры, составляющие цепочки, содержат катионы Mg^{2+} и, наконец, в одиночных (белых) октаэдрах катионы Ca^{2+} . Слои укладываются по закону кубической плотнейшей упаковки с периодом в 4 слоя, с чем связан характерный моноклинный угол пироксенов $71^\circ - 72^\circ$, соответственно вычисляющийся из плотнейшей кубической упаковки (взаимный наклон граней октаэдра): $\beta = \arccos \frac{1}{3} = 70^\circ 30'$ (рис. 81).

В рамзаите $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ сочетаются поочередно два слоя с цепочечным мотивом A_2X_3 из октаэдров и третий слой с только что описанными цепочками из тетраэдров. Оба мотива совершенно тождественны с пироксеновыми, но в октаэдрах вместо магния — титан и вместо кальция — натрий при шестислойном $\dots |gkkgkk| \dots$ — рамзаитовом — типе основной плотнейшей упаковки. Период упаковки 6 слоев является кратным от 3 (2 слоя из октаэдров и 1 из тетраэдров), и потому структура не моноклинная, а ромбическая (рис. 82, 83 и 84).

Можно построить из тетраэдров мотив A_2X_3 , аналогичный корундовому. Для этого все тетраэдры должны в одном слое „смотреть“ в одну сторону (рис. 85). В то время, однако, как только что рассмотренный пироксеновый мотив A_2X_3 из тетраэдров захватывает все положения плотнейшей упаковки (все атомы O) сверху и снизу слоя тетраэдров, что приводит к формуле соответствующего радикала $[\text{SiO}_3]$, точнее (бесконечный радикал) $[\text{SiO}_3]_\infty$, — в мотиве A_2X_3 из тетраэдров, аналогичном корундовому, тетраэдрами полностью охвачены атомы O (положения плотнейшей упаковки) лишь одного слоя — либо верхнего, либо нижнего. В другом O-слое острия — вершины тетраэдров — используют лишь две трети положений плотнейшей упаковки, в результате чего формула соответствующего радикала — $\text{Si}_2\text{O}_{6-1} = [\text{Si}_2\text{O}_5]$. Поэтому подобный мотив A_2X_3 из тетраэдров обязательно должен комбинироваться, чередоваться со слоями из октаэдров, которые охватили бы, использовали остающуюся одну шестую атомов O.

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

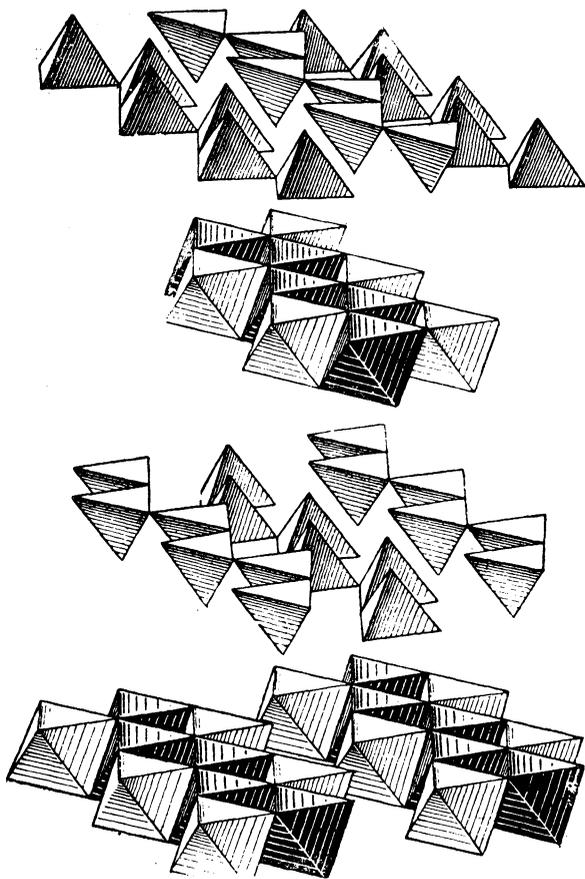


Рис. 80. Отдельные слои из структуры пироксена
(диоксида) $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

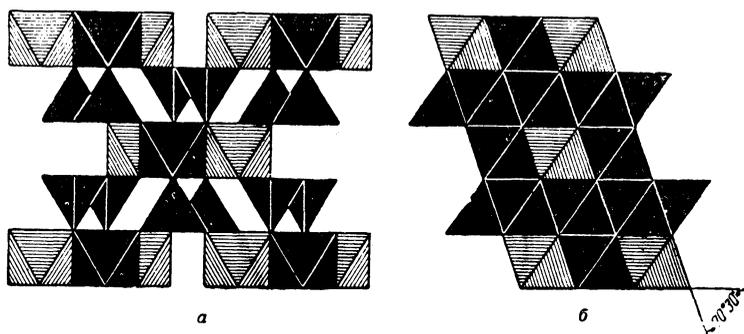
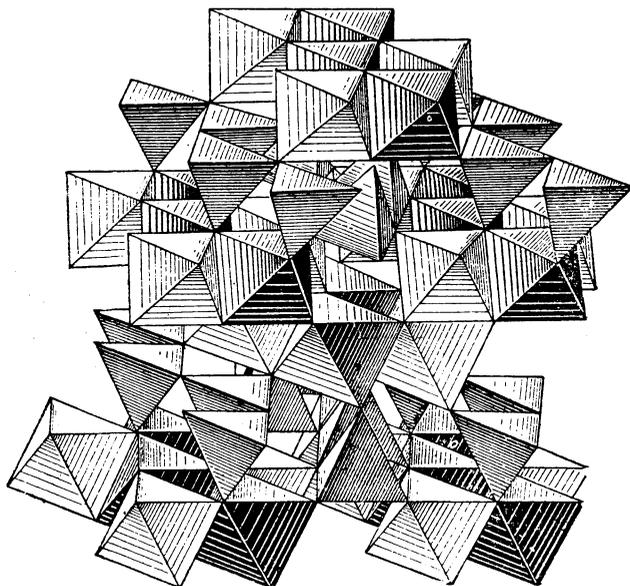
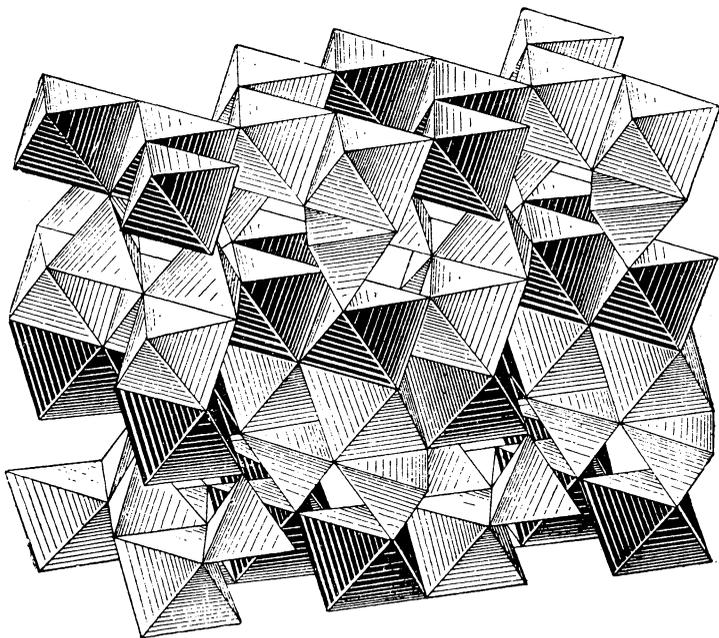


Рис. 81. Диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ — схема чередования четырех слоев плотнейшей упаковки, определяющая моноклинный угол пироксена:
 а — проекция на (001); б — проекция на (010).

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



82



83

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

Рис. 83. Структура рамзаита в гексагональном аспекте

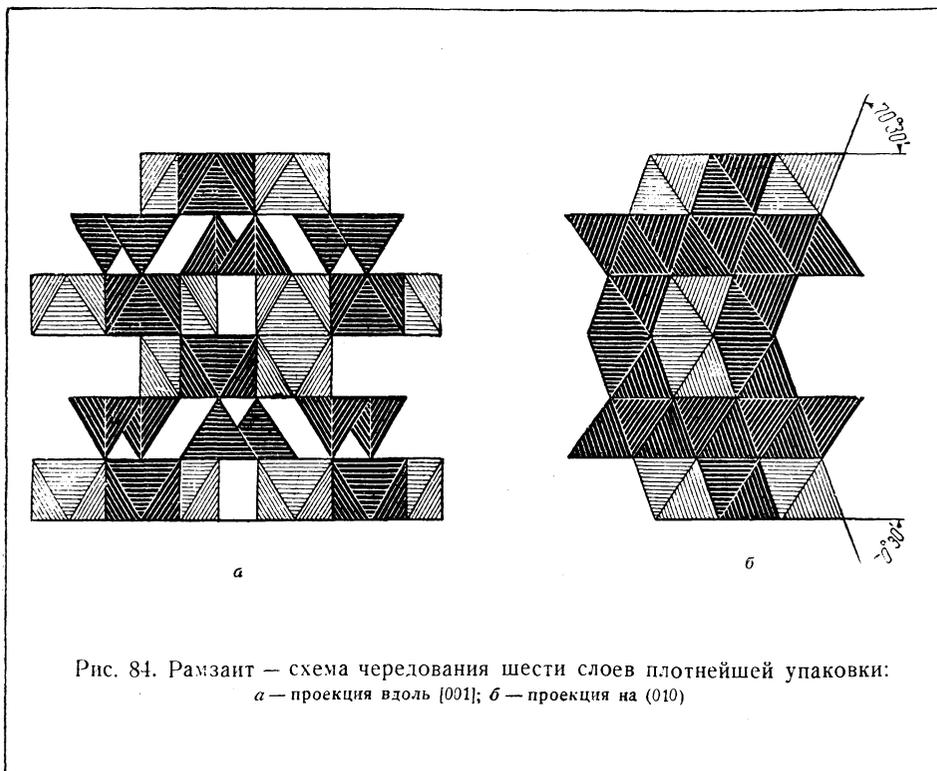


Рис. 84. Рамзаит — схема чередования шести слоев плотнейшей упаковки:
 а — проекция вдоль [001]; б — проекция на (010)

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

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

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

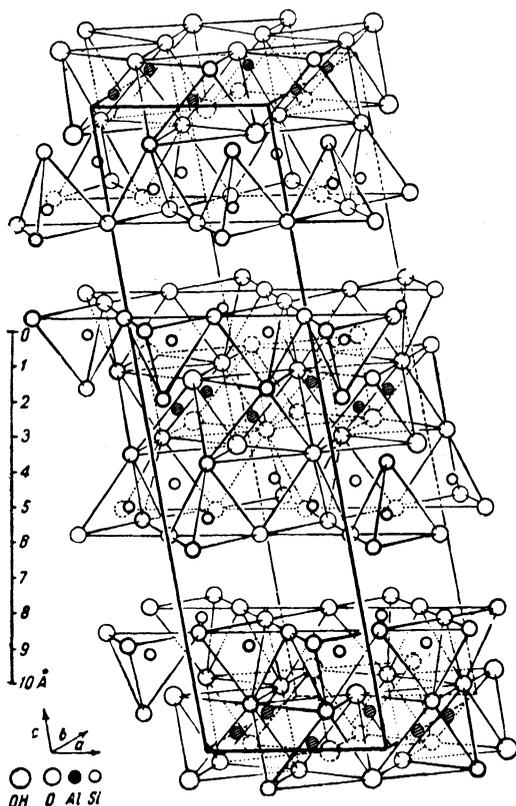


Рис. 85. Структура пирофиллита

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

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

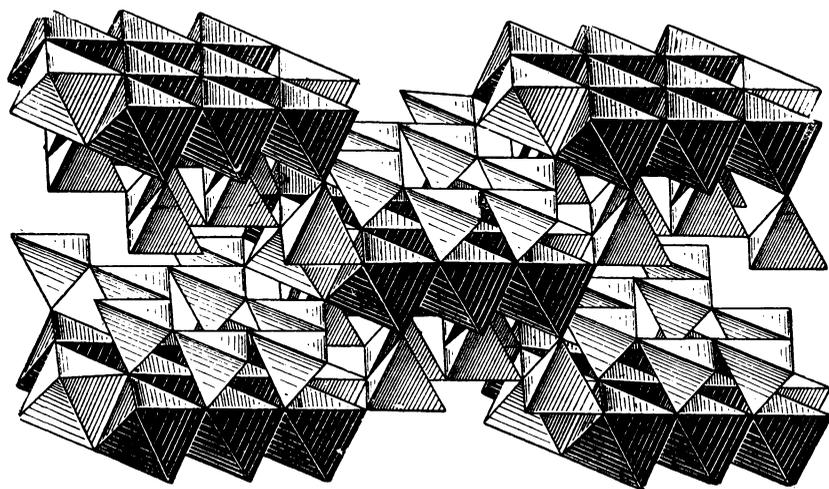


Рис. 86. Структура амфибола (тремолита)

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

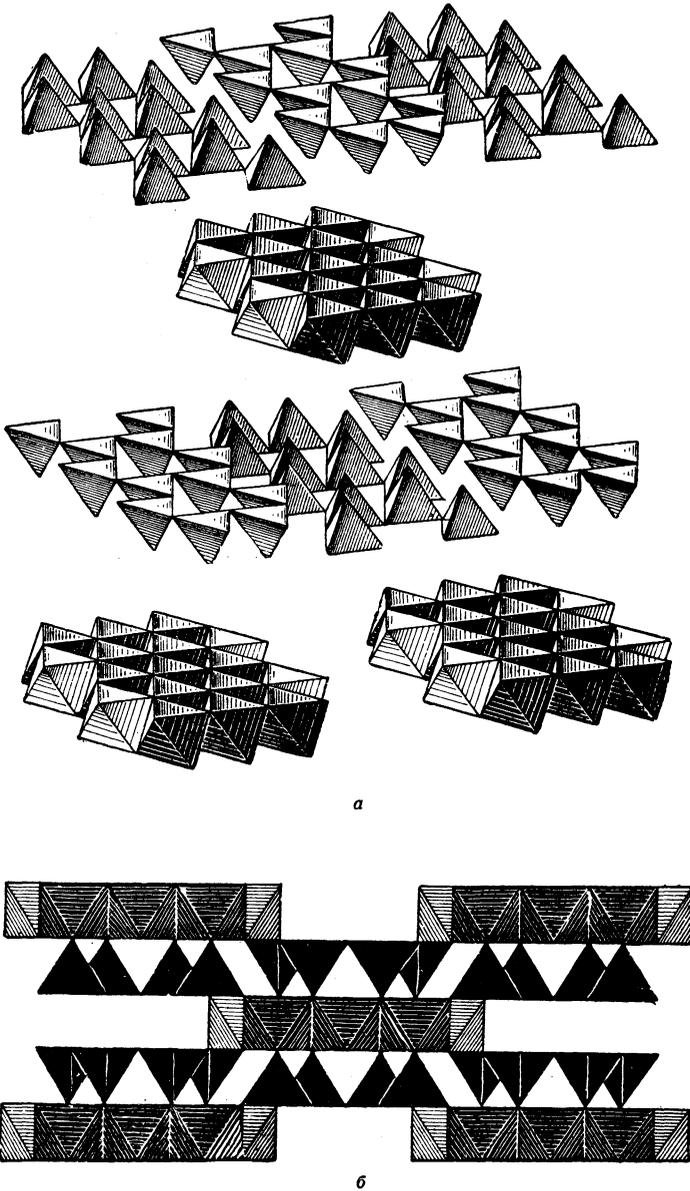


Рис. 87.

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

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

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

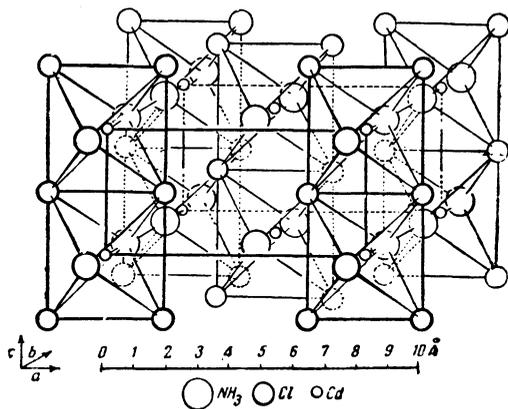
СТРУКТУРЫ A_3X

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

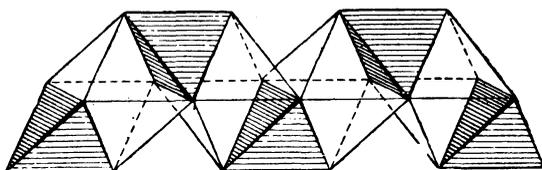
МОТИВЫ AX_4

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

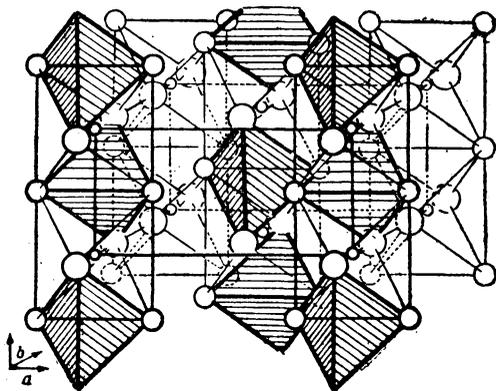
Переходя к соединению с аналогичной формулой $Zn(NH_3)_2Cl_2$, мы вновь (сфалерит, вюрцит, ZnO) сталкиваемся с характерной особенностью достаточно крупного катиона Zn создавать вокруг себя к. ч. 4, находиться в тетраэдрах. Соответственный мотив — это замена заселенных колонок из октаэдров предыдущей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



88



а



б

89

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

а — способ чередования тетраэтров; б — общий вид

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

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

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

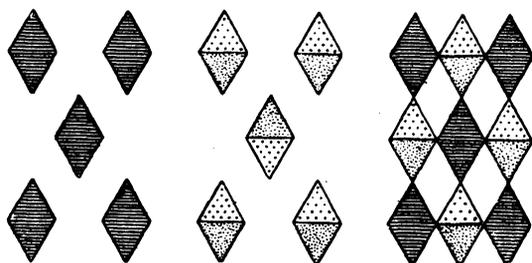
Аналогичны структуры $NiCrO_4$, $CoCrO_4$, $CuCrO_4$, $ZnCrO_4$, $CdCrO_4$, но если в ванадате $CrVO_4$ катион Cr^{3+} занимает положение в октаэдрах (а катион V^{5+} в тетраэдрах), то в этих хроматах ион Cr^{6+} располагается в тетраэдрах, тогда как в октаэдрах помещаются более крупные Ni^{2+} , Co^{2+}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

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

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

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

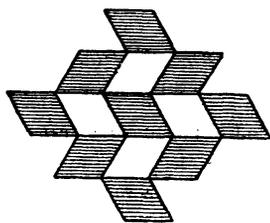
В структуре циркона $ZrSiO_4$ точно так же катионы Zr^{4+} в октаэдрах дают мотив, аналогичный $Cd(NH_3)_2Cl_2$. После присоединения объемноцентрированного мотива из тетраэдров SiO_4 (типа $Zn(NH_3)_2Cl_2$) приходим к объемноцентрированной структуре, которая лучше всего опишется как структура



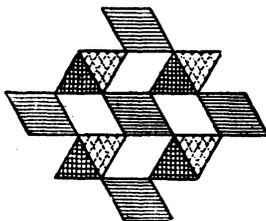
а

б

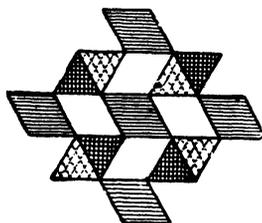
в



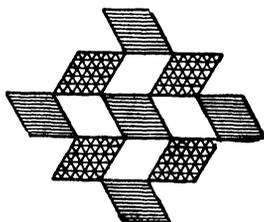
г



д

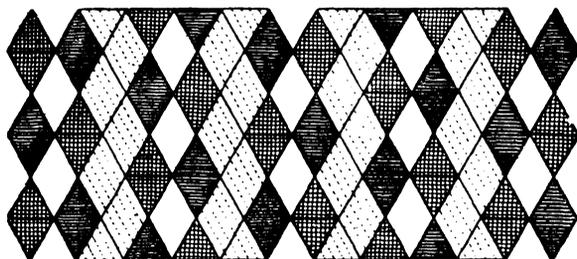


е

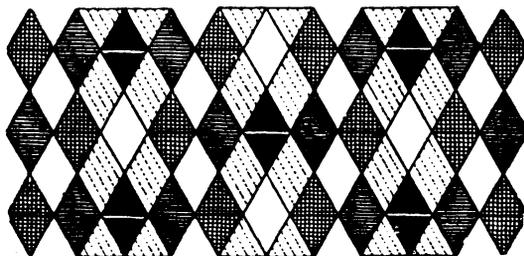


ж

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

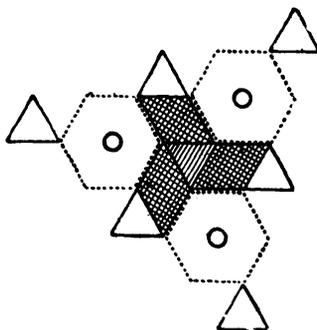


3



4

и



к

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

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

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

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

В CaSO_4 -ангидрите (рис. 90, *д*) колонки из октаэдров Ca в точности отвечают колонкам Zr в цирконе, колонки же из тетраэдров SO_4 построены не по объемноцентрированному, а по базоцентрированному мотиву, без поворота средней колонки относительно четырех ближайших. Вся структура поэтому оказывается базоцентрированной и не может быть квадратизирована, хотя является по размерам элементарной ромбической ячейки псевдоквадратной, о чем см. стр. 228. Лежащая в основе обеих структур гексагональная упаковка („гексагонолоидность“), как и в ранее упомянутых случаях, ярко проявляется в коленчатых (с углом 60°) двойниках, общих как для квадратного циркона, так и для ромбического псевдоквадратного ангидрита.

Описанные таким образом структуры ZrSiO_4 и CaSO_4 в октаэдрах и тетраэдрах являются первым приближением. Крупные катионы Zr и Ca при большом количестве анионов ($A:X = 1:4$) не удовлетворяются одним октаэдром и захватывают также пустующие соседние тетраэдры, доводя свое к. ч. до 8, при этом из октаэдра + тетраэдр создаются нового типа полиэдры, описываемые далее на стр. 206, где дано также и изображение обеих структур во втором почти окончательном приближении (паулинговское сокращение общих для двух полиэдров ребер и т. д.).

МОТИВЫ AX_5

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

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

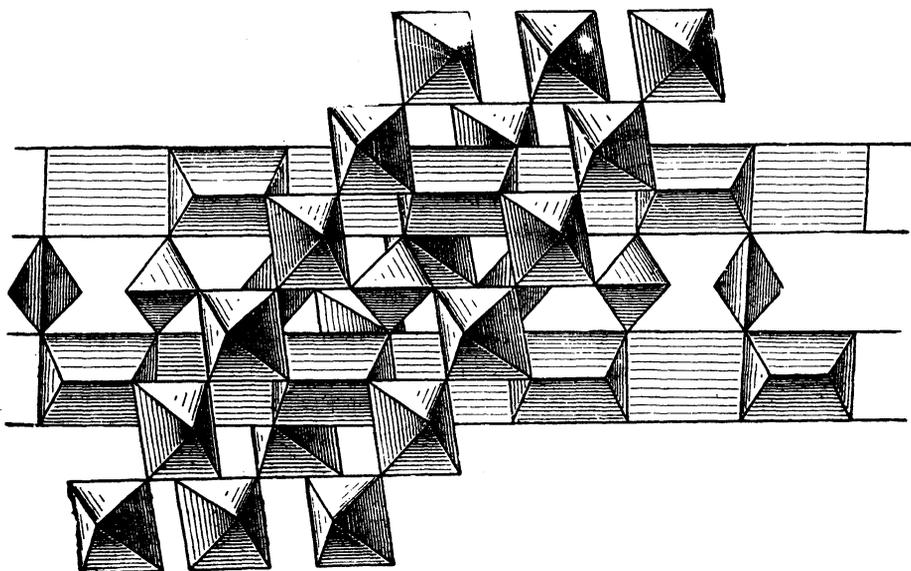
В наиболее чистом виде крещатый мотив AX_5 представлен в замечательной структуре пятихлористого фосфора PCl_5 . Уже первые определения, приведшие к размерам элементарной ячейки, показали, что о координационном числе 5 здесь не может быть и речи, поскольку небольшая ячейка с 4 молекулами PCl_5 оказалась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

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

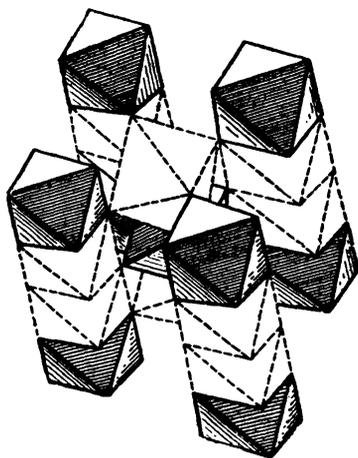
В сфере (титаните) $CaTiSiO_5$ „крещатым“ мотивом выделены цепочки из Ti-октаэдров; последние далее поочередно наклоняются своими вертикальными осями то в одну, то в другую сторону. Там, где два экваториальных O от двух расположенных один над другим октаэдров сближаются друг с другом, они соединяются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

МОТИВЫ AX_6

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



91



92

Рис. 91. Структура сфена (титанита) CaTiSiO_5 Рис. 92. Соль Жерара $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

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

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

МОТИВЫ AX_7

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

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

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

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

Если все же в одном слое последней выделить $\frac{1}{7}$ октаэдров по только что изложенному закону, то условие сохранения тригональной симметрии приводит к тому, что октаэдры второго по высоте слоя просто накладываются на октаэдры нижнего слоя, и тройки и одиночные неиспользованные шары так и сохраняются во всех слоях. Над тройкой неиспользованных шаров первого слоя будет одиночный шар второго слоя, и наоборот, и это чередование троек и одиночных шаров будет продолжаться и далее. Из неохваченных октаэдрами X образуются колонки из тетраэдров, которые могут быть замещены катионами другого сорта — более мелкими. В структуре $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 118, в) непрерывные колонки из октаэдров мотива AX_7 заселены катионами Li , каждый среди $6\text{H}_2\text{O}$; колонки из тетраэдров сплошь составлены анионами ClO_4 . Мелкие катионы Cl^{7+} заселяют лишь половину тетраэдров колонки, например, все тетраэдры, смотрящие вверх (полярная структура), образуя конкретные, изолированные радикалы $[\text{ClO}_4]^{1-}$. Таким образом, в $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в одной общей структуре соединены мотив AX_7 из октаэдров с мотивом AX_7 из тетраэдров.

МОТИВЫ A_2X_3 ($= AX_{\frac{2}{3}}$) и A_3X_5 ($= AX_{\frac{5}{3}}$)

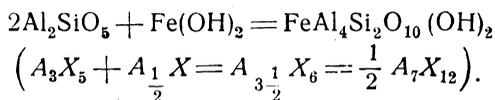
Очевидно, эти мотивы так же связаны между собой, как мотивы AX_3 и A_2X_3 в смысле взаимной дополняемости. Таков мотив одной из трех модификаций силиката глинозема Al_2SiO_5 , а именно, кианита или дистена. Разбирая структуры $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, а также рутила, ангидрита, циркона и BaSO_4 , мы пользовались такой ориентацией плотнейшей упаковки, когда вертикальными берутся оси второго порядка. Такая ориентировка плотнейших упаковок лежит в основе систематического вывода всех плотнейших и плотных упаковок в нашей работе „Систематика плотнейших и плотных упаковок“, которая упоминалась ранее. Во всех только что перечисленных структурах мотивы были AX_2 и AX_4 . Рис. 90, з показывает, каким образом из так ориентированной кубической плотнейшей упаковки вырезается мотив A_2X_3 ; на период повторяемости слева направо мы имеем чередование трех пустых ромбов и двух заштрихованных (A_3X_5 и A_2X_3). Нужно, однако, иметь в виду, что октаэдры полосы № 2 относительно октаэдров полосы № 1, как видно из чертежа, смещены на половину диагонали октаэдра в направлении диагонали и по высоте на половину ребра октаэдра.

В структуре кианита каждая двойная полоса характеризуется типом NiCrO_4 — BaSO_4 , т. е. темно заштрихованные ромбы — это колонки из октаэдров Al , более светлые ромбы — колонки (ср. стр. 115) из тетраэдров SiO_4 . Этими колонками охватываются из формулы Al_2SiO_5 все Si и половина Al . Вторая половина катионов Al размещается в колонках из октаэдров, промежуточных между полосками с мотивом BaSO_4 . Таких колонок две (на период из 5), и в каждой из них октаэдры заселены катионами Al по высоте, т. е. перпен-

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

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

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



СТРУКТУРЫ С КАТИОНАМИ В ТРЕУГОЛЬНЫХ ПРИЗМАХ

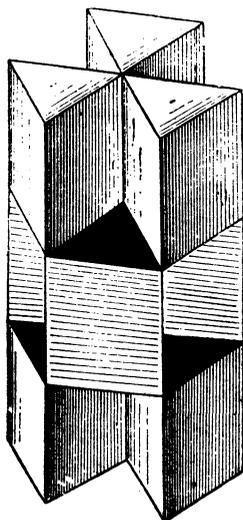
Паулинг показал, что в определенных условиях для некоторых ионов квантовомеханическая теория атома (его наружной электронной оболочки) не позволяет иону создать вокруг себя нормальный координационный полиэдр для числа 6, т. е. октаэдр, но требует (менее выгодной в смысле экономичности укладки) треугольной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

В соответствующем мотиве A_3X , например MoC , все октаэдры структуры $NaCl$ превращаются в призмы (рис. 93). От плотнейшей упаковки с формулой из букв A, B, C , для которой основной закономерностью была невозможность расположения рядом двух одинаковых букв, мы приходим к упаковке (так называемой простой гексагональной или тригональной), в которой всем слоям приходится дать одну и ту же букву ... AAA ... Период такой упаковки — один слой. Вся она в полиэдрическом изображении составлена из треугольных призм. В эти призмы превратились как прежние октаэдры, так и каждая

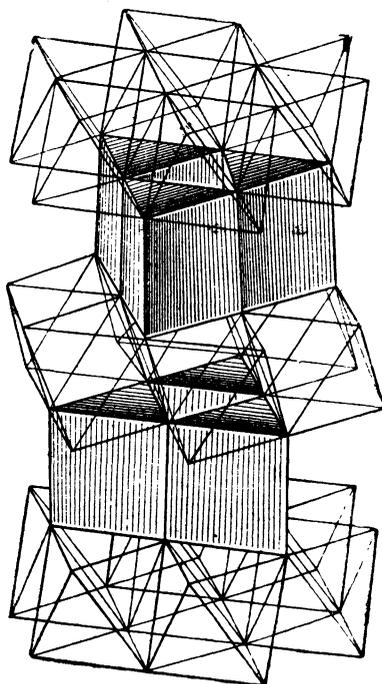
пара прежних тетраэдров, в результате чего призм оказывается в два раза большее число, чем положений упаковки, и уже в структурном типе AX — MoS приходится давать закон отбора половины призм, показанный на рис. 93. Так как призмы в каждом слое ориентированы двояко, то и отбираются призмы одной ориентации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

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

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



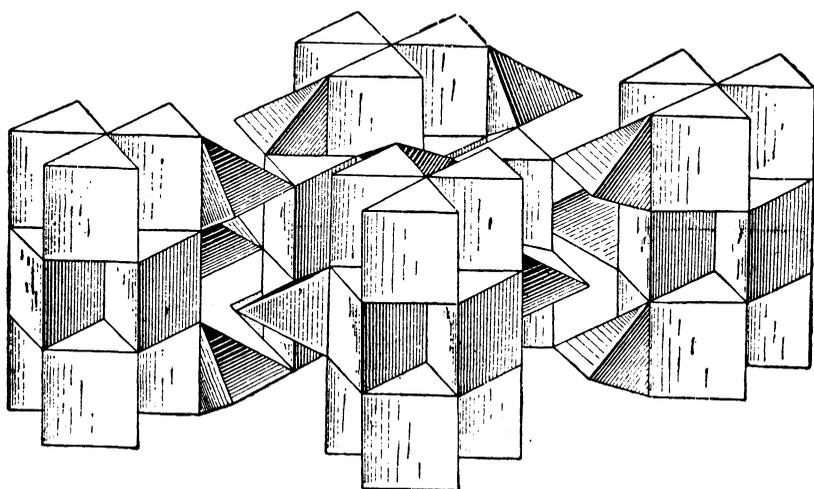
93



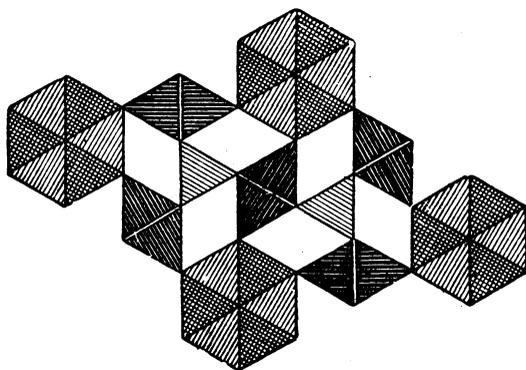
94

Рис. 93. Карбидная фаза MoC

Рис. 94. Молибденит MoS_2



а



б

Рис. 95. Структура апатита:

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

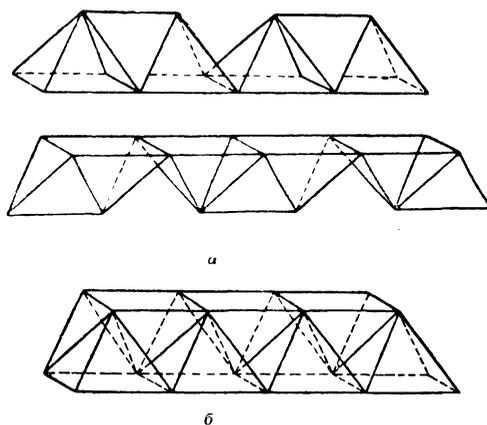


Рис. 96. Полоски из полуоктаэдров и тетраэдров с обоими полиэдрами в двух ориентациях: *a* — отдельные полуоктаэдры и тетраэдры двух ориентаций; *b* — соединение их в общую полоску

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

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

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

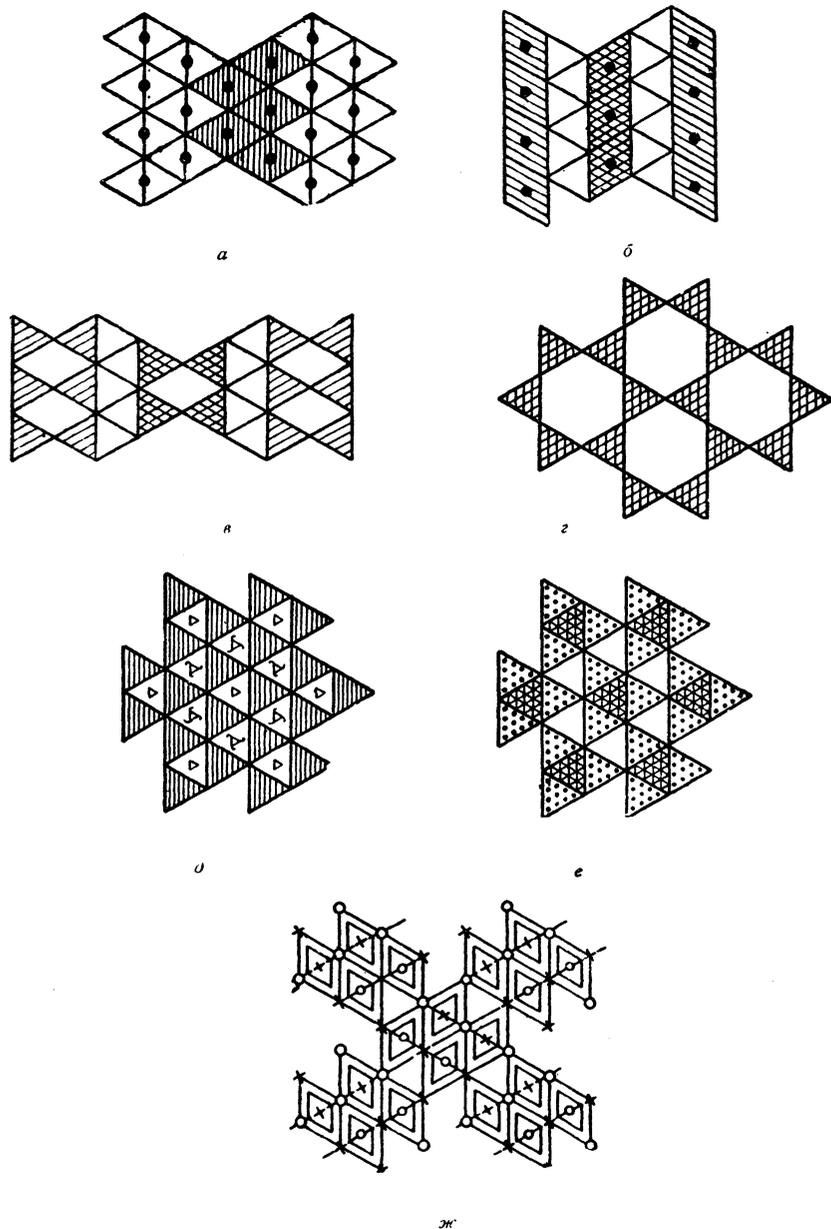


Рис. 97. Мотивы из треугольных призм с октаэдрами, полуоктаэдрами и тетраэдрами:

а — $TiCl_3$; б — $PdCl_3$; в — Sb_2O_3 ; г — $CaZn_3$; д — миллерит NiS ; е — пираргрит Ag_3SbS_3 — прустит Ag_3AsS_3 ; ж — антимонит Sb_2S_3 .

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

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

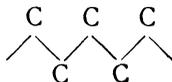
Чрезвычайно важный и достаточно обширный класс с упаковкой основного компонента по закону тригональной призмы составляют бориды и карбиды некоторых металлов, в частности железа и хрома.

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

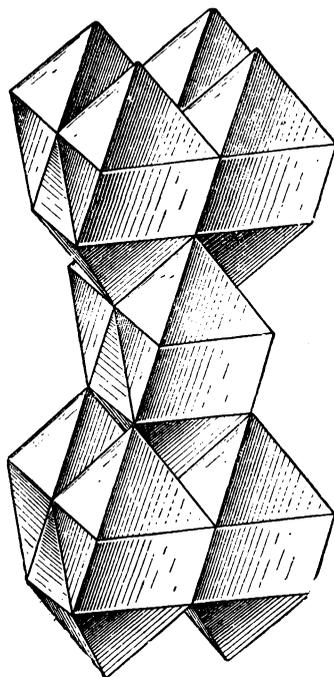


В цементите Fe_3C в колонках из призм заселена лишь каждая третья. Поэтому пустые призмы деформируются таким образом, что каждая из них превращается в половину октаэдра плюс тетраэдр. Тем самым при рассмотрении структуры вдоль прежних колонок FeB сохранившиеся призмы оказываются не на одной вертикали,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

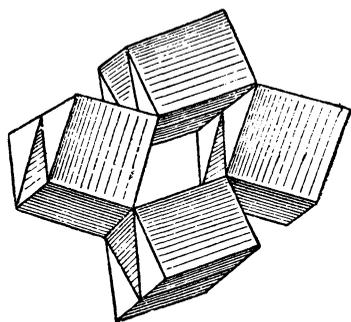
На рис. 100, а приведена структура карбидной фазы быстрорежущей стали Fe_3C_2 . Горизонтально расположенные призмы из 6 атомов Fe вокруг C тянутся вертикальными двояными лентами. Атомы металла, не составляющие одной призмы, как нетрудно усмотреть, стремятся уложиться с возможным приближением к обычной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



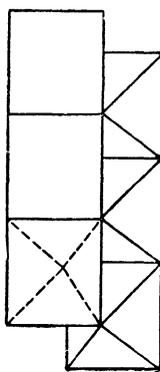
алифатических соединений. Можно предположить, что именно этими цепочками обусловлены замечательные свойства соответствующих сталей. Подобные же зигзагообразные цепочки из металлоида установлены в фазах FeB, а также в Co_3Si .



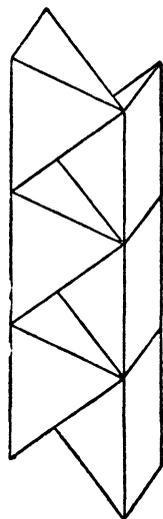
98



a



b



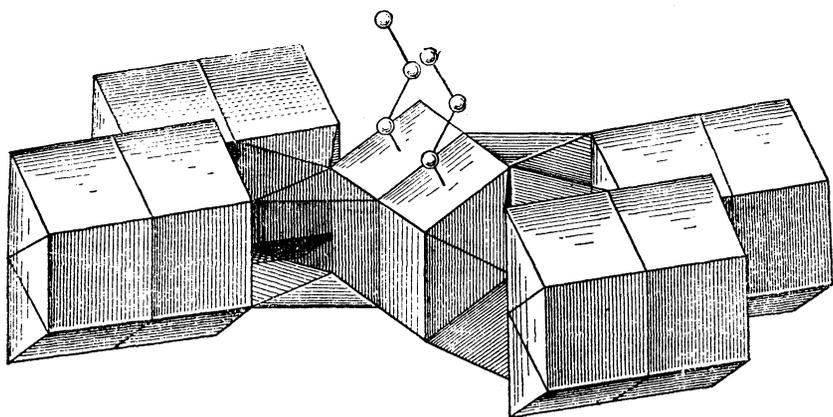
в

99

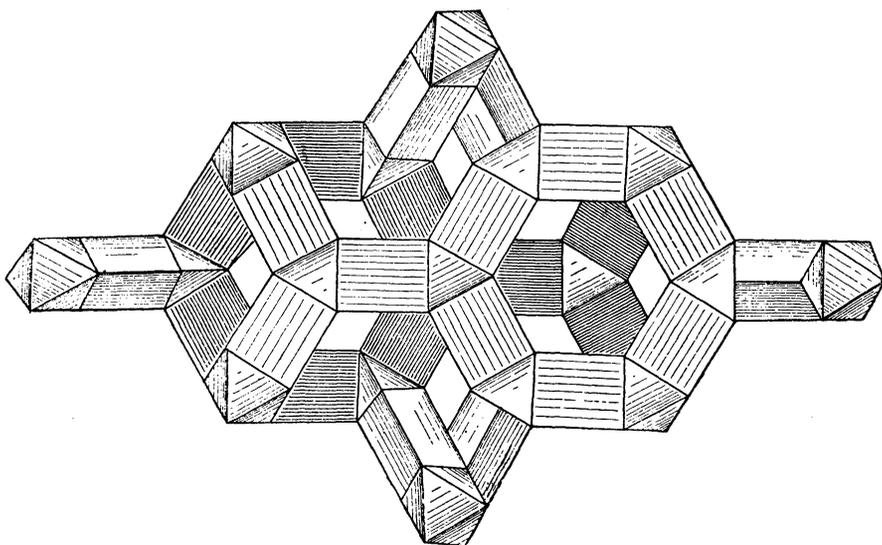
Рис. 98. Структура желтой модификации TiJ

Рис. 99. Структура FeB:

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



a



b

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

В карбидной фазе Cr_7C_3 очень сложный (80 атомов в элементарной ячейке) и красивый гексагональный мотив из заселенных призм и пустых октаэдров и тетраэдров. Аналогичный Mn_7C_3 является основной карбидной фазой богатого ферромарганца.

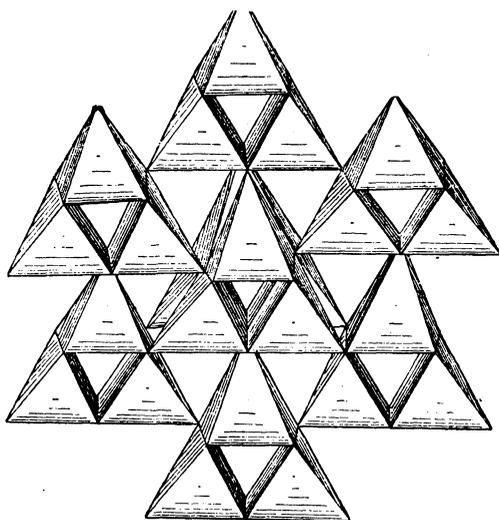
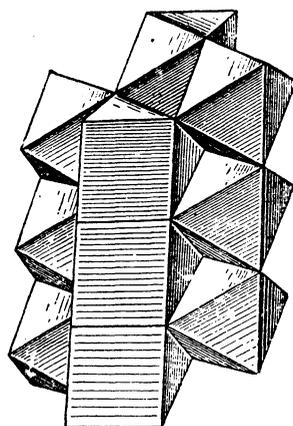
На соответствующей модели (рис. 100, б) легко проследить, что, кроме показанных призм, октаэдров и тетраэдров, и все прочие пустоты выполнены полуоктаэдрами и тетраэдрами без пропусков. Мотив Cr_7C_3 оказался неожиданно близким со структурой гидрата $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (стр. 211).

Выше мы указывали, и это очевидно из рис. 93 (структура MoC), что простая тригональная упаковка $\dots|A|A|A|\dots$ характеризуется числом тригональных призм, в два раза большим числа положений упаковки. Если заселены все призмы, то перед нами еще один структурный тип A_2X . Такова фаза AlB_2 . В этом бориде атомы В выполняют все призмы простой тригональной упаковки из атомов Аl.

Если бы структура была вся составлена одними пустыми призмами, то мы имели бы простую тригональную упаковку. Такие структуры неизвестны. Наибольшим приближением являются CaZn_5 . В сплошной укладке из Zn-призм выделяется $\frac{1}{4}$ в виде вертикальных колонок по закону, иллюстрируемому рис. 97, з. В каждой призме такой колонки по атому Zn в шестерной координации. Остальные призмы соединены шестерками с общим центральным ребром, вдоль которого атомы Са спускаются с уровня атомов Zn в вершинах призм на половину длины ребра. Тем самым каждый Са оказывается внутри шестиугольной призмы с к. ч. 12. Такова укладка из двух сортов полиэдров: шестиугольных и треугольных призм. Если учесть также те шесть Zn, которые находятся внутри призм из шести Zn, а также по одному Са сверху и снизу, то к. ч. Са будет равно 20. $\text{CaZn}_5 = \text{CaZn}_3^I \text{Zn}_2^{II}$.

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

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

Рис. 101. Миллерит NiS Рис. 102. Отдельные цепочки из структуры антимонита Sb_2S_3

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

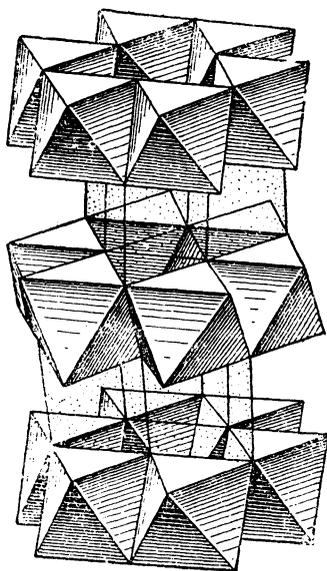
В соединении NiS мы имеем замечательный случай триморфизма: синтетический NiS имеет структуру $NiAs$ -пирротина, в которой к. ч. обоих компонентов равно 6. В форме пентландита (NiS с добавкой кобальта) NiS характеризуется той структурой, которая описана на стр. 73 для CoS и которая для составляющих элементов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

Антиструктурой к миллериту является пираргирит Ag_3SbS_3 — прустит Ag_3AsS_3 . Бесконечные призмы из тетраэдров вокруг тройной винтовой оси и здесь пустуют, но прежние пустые призмы вокруг тройных поворотных осей заняты катионами Sb^{3+} и соответственно As^{3+} . В колонках из полуоктаэдров и тетраэдров здесь пустуют полуоктаэдры и заняты катионами Ag тетраэдры (рис. 97, е). Специфические особенности катионов приводят к принципиальным изменениям. Катионы Sb^{3+} и As^{3+} в низшей степени окисления размещаются не в центрах своих призм, а смещаются к одному из треугольных оснований, создавая себе пирамидальное к. ч. 3 (подобное же смещение происходит со Sb^{3+} в призмах валентинита), и точно так же ион Ag^{1+} в своем тетраэдре несколько смещается к одному из ребер и тем самым создает себе „уголковое“ к. ч. 2, столь характерное для иона Ag^{1+} и в других соединениях.

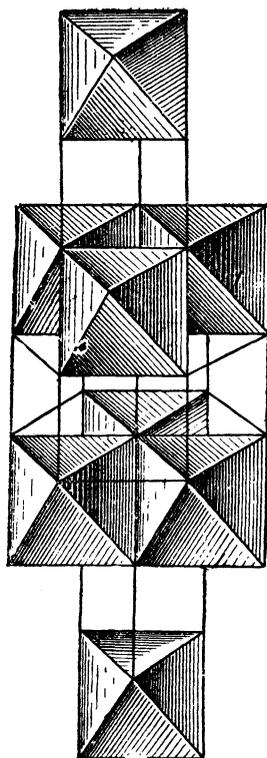
В структуре антимонита Sb_2S_3 комбинируются колонки из октаэдров с колонками из полиэдров с к. ч. 7 (комбинация из призмы + полуоктаэдр). 2 колонки из октаэдров и 2 колонки из полиэдров с к. ч. 7 соединяются в цепочки, параллельные оси *c* антимонита, и обуславливают его габитус (рис. 102). Между собой эти четверные цепочки соединены отдельными вершинами. Из рис. 97, ж легко видеть, что действительно в каждой горизонтальной полоске на две пары заселенных треугольников приходится одна пара незаселенных в соответствии с формулой A_2X_3 . На вторичных смещениях Sb^{3+} к одной из граней своего полиэдра для создания пирамидального к. ч. 3 мы здесь подробно не останавливаемся.

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

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



103

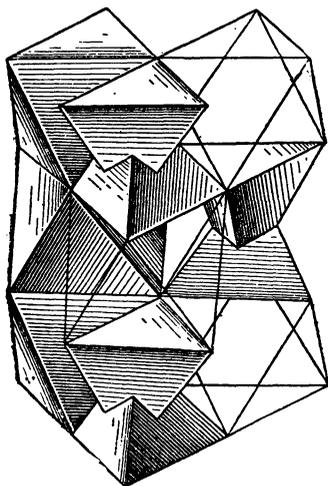


104

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

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

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

Рис. 105. Ва-шпинель $BaAl_2O_4$

кислотных радикалов Льюиса. В буквах A , B , C формула упаковки $NaNF_2$ напишется $|AABVCC|AABVCC|...$

Совершенно такова же структура азида NaN_3 , в которой роль протона внутри линейчатого радикала N_3^{1-} играет блинообразный атом N , гомеоплярно зажатый между двумя другими N (ср. рис. 137, структура KN_3).

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

МОТИВЫ С РАДИКАЛАМИ A_2X_7

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

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

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

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

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

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

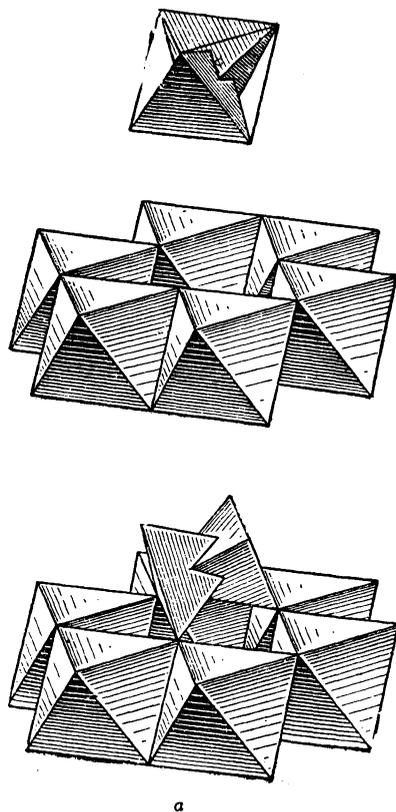
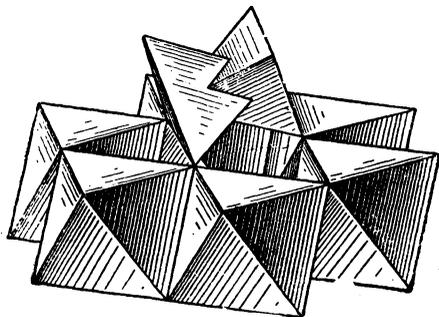
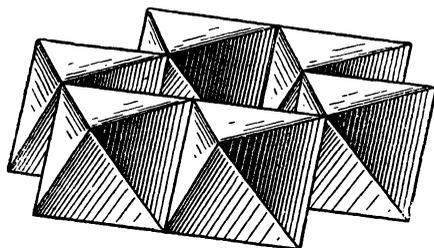
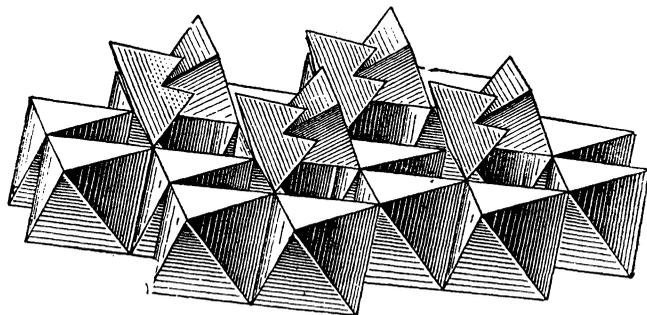
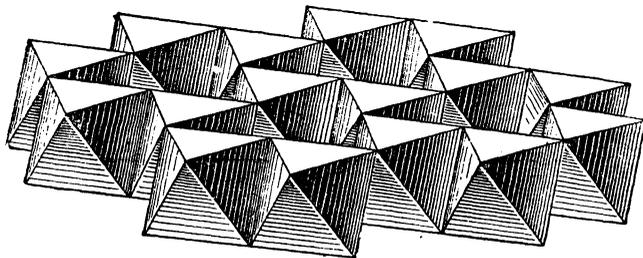


Рис. 106. Торвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$:
а — схема включения двойных тетраэдров вместо октаэдров;



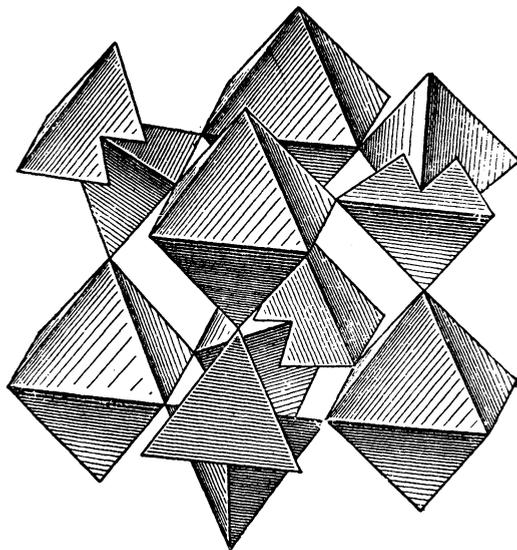
б



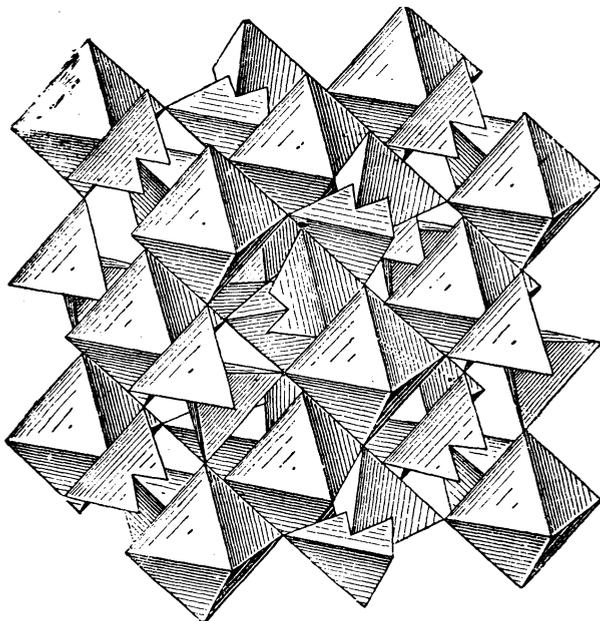
в

Рис. 106. Торвейтит $Sc_2Si_2O_7$:

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

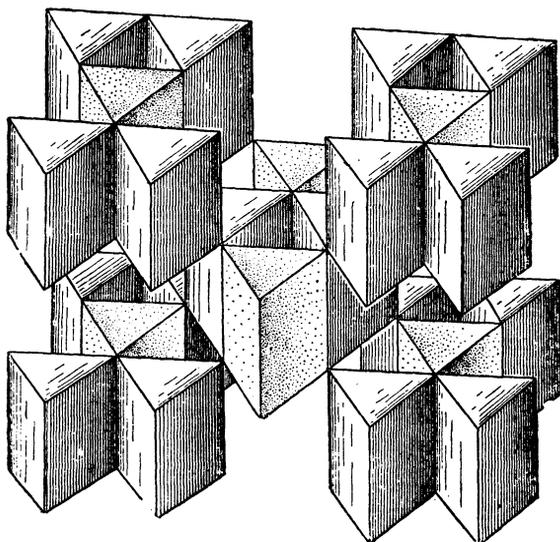


а

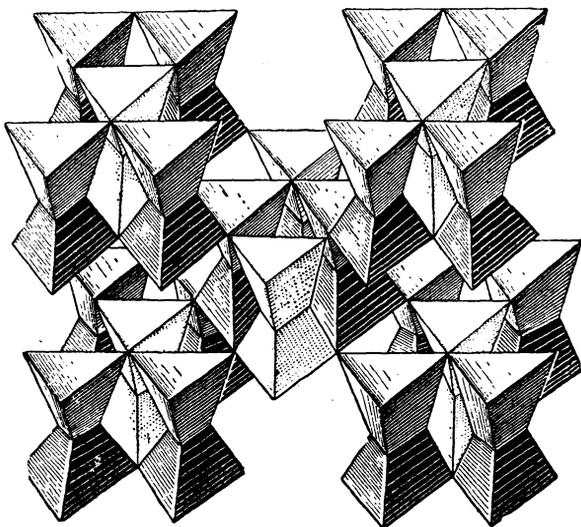


б

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



a



b

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

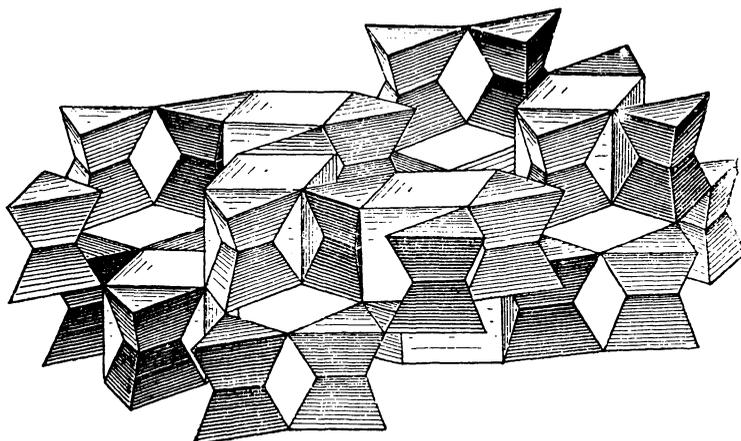
Целый ряд пирофосфатов (диортофосфатов) от четырехвалентных катионов (Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+}) при высоких температурах дает кубические модификации, которые при снижении температуры переходят в менее симметричные структуры. Радикал P_2O_7 в кубических структурах оказался того же типа, что и в $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, т. е. представляет собой два тетраэдра, связанных общей вершиной centrosymmetric. Этот радикал P_2O_7 комбинирует с октаэдрами четырехвалентных катионов, как если бы соответствующие два тетраэдра были вписаны в октаэдр. Закон укладки двух сортов октаэдров в данном случае кубический по типу ReO_3 , т. е. перовскита CaTiO_3 (см. далее стр. 148), но с пустыми кубооктаэдрами, что и обуславливает устойчивость структуры лишь при высоких температурах. Элементарную ячейку структуры составляют 8 элементарных кубов $\text{ReO}_3 - \text{CaTiO}_3$, поскольку тройные оси групп P_2O_7 расположены в структуре по типу пирита, т. е. по четырем непересекающимся тройным осям элементарной ячейки пространственной группы T_h^6 (рис. 107, а, б).

Для низшего члена этого ряда пирофосфатов SiP_2O_7 следует отметить вхождение Si^{4+} непосредственно в октаэдры из 6 О. Для природных соединений нахождение Si^{4+} всегда внутри тетраэдра из 4 О есть одно из наиболее незыблемых положений кристаллохимии. В синтетических соединениях при высоких температурах, как видим, приходится считаться с возможностью для Si^{4+} также и к. ч. б.

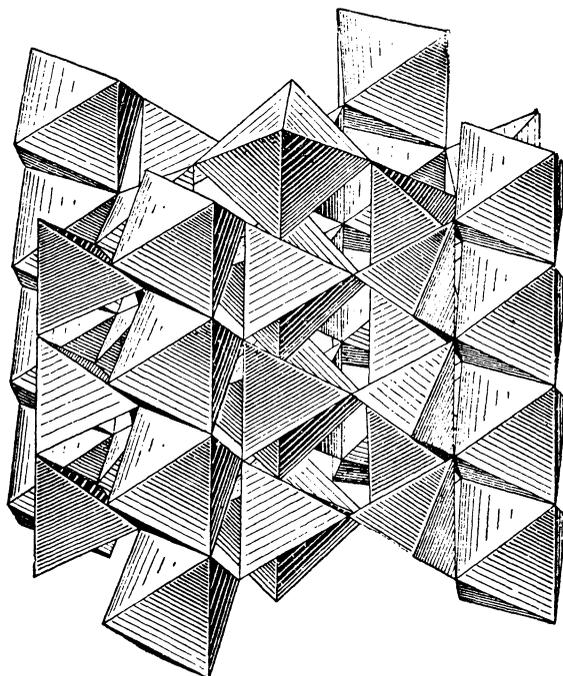
Если два тетраэдра группы Si_2O_7 связать между собой не центром симметрии в общем О, а проходящей через этот общий О плоскостью симметрии, то такую группу Si_2O_7 можно заключить, вписать в тригональную призму, т. е. считать, что основным элементом, заселяющим эту призму, является анион O^{2-} , совершенно подобно тому, как в только что разобранных структурах анионы O^{2-} размещались внутри октаэдров из таких же анионов O^{2-} . В таком аспекте радикал $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ удобно рассматривать в целом ряде структур.

Это прежде всего структура гемиморфита или каламина $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$. В ней группы A_2X_7 , вписанные в тригональные призмы, образуют как катионы Si^{4+} , так и катионы Zn^{2+} (всегдашняя тенденция достаточно крупного катиона Zn^{2+} к четверной координации в отношении S^{2-} и O^{2-} отмечалась уже выше). Низшая валентность Zn в сравнении с Si приводит к понятной замене центральной частицы O^{2-} в Si_2O_7 -призме на $(\text{OH})^{1-}$ в соответственной Zn-призме. Наружные О в призмах с двумя Zn общие и для призм с двумя Si, но число Zn-призм двойное по сравнению с числом Si-призм, что и приводит к вышенаписанной формуле с добавочной (гидратной) частицей H_2O , размещающейся между основными призмами. Все призмы как с $\text{Zn}_2(\text{OH})_2$, так и с Si_2O смотрят своими треугольными основаниями в одну сторону, что и создает столь яркую гемиморфность (полярность) минерала, обусловившую и его название (рис. 108, а, б).

В структуре данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ точно так же в тригональные призмы вписаны радикалы A_2X_7 двух сортов: Si_2O_7 и B_2O_7 . Эти призмы укладываются



109



110

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

Рис. 110. Силлиманит Al_2SiO_5

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

Наконец, при помощи тех же тригональных призм, в которые вписаны спаренные зеркальной плоскостью тетраэдры Si, хорошо описывается структура второй модификации SiO_2 —тридимита. Это упаковка MoC, в двух этажах которой заселена $\frac{1}{6}$ всех призм, и заселенные заключают в себе спаренные группы Si_2O . Очевидно, что $\text{Si}_2\text{O} \cdot \text{O}_3 = 2 \text{SiO}_2$.

Очень просто с этой же точки зрения представляется структура второй модификации Al_2SiO_5 —силлиманита. Если допустить внутри октаэдра вместо Si_2O_7 также группу AlSiO_7 , то силлиманит опишется как структура рутила, в которой половина колонок составлена октаэдрами вокруг Al, тогда как вторая половина составлена прозрачными октаэдрами, в которые вписаны (центросимметрические по геометрической форме) группы AlSiO_7 . В вертикальном направлении (квазитетрагональная ось) прозрачные октаэдры чередуются таким образом, чтобы над тетраэдром Si располагался тетраэдр Al, и наоборот (рис. 110 и 90, ж).

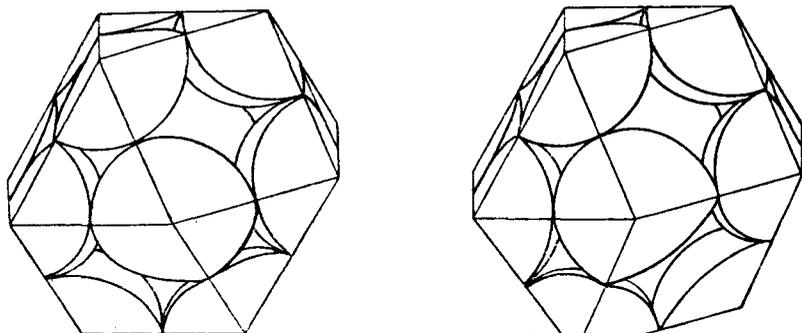
ГЛАВА IV

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.

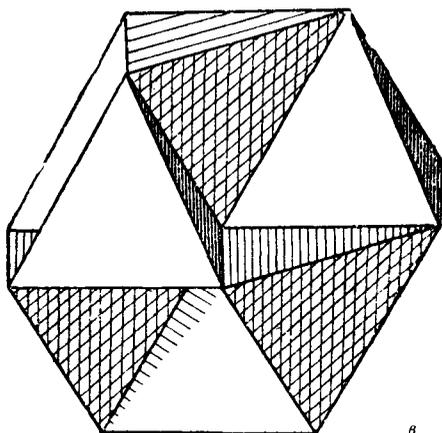
Если первый переход соблюдается в различных морфотропических рядах для катионов различного радиуса весьма точно (помимо многочисленных примеров, приводимых во всех курсах кристаллохимии, а также в кристаллохимических разделах других курсов, очень характерным является также переход значительного числа 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

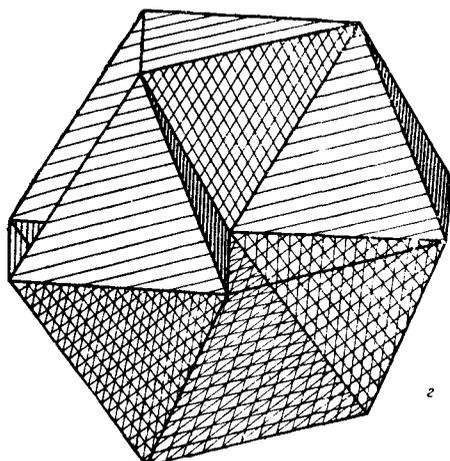


а

б

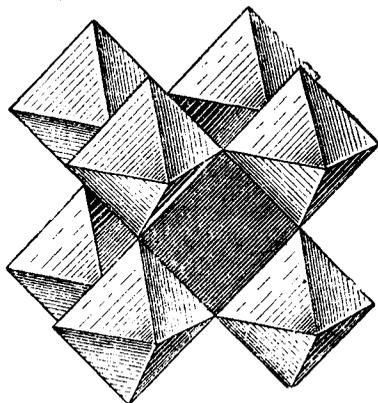


в



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*

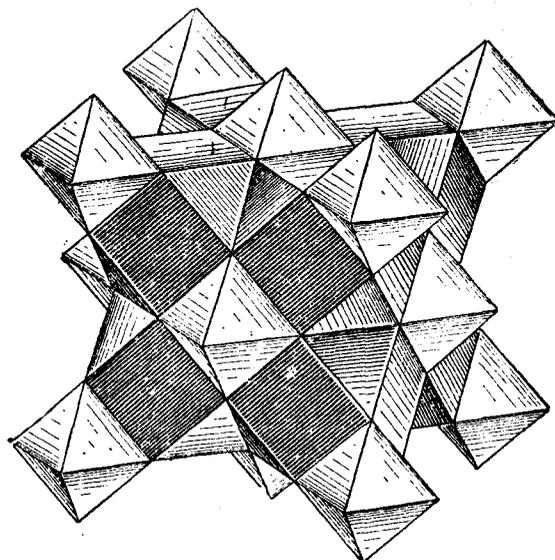
максимальное количество анионов, которое может быть замещено катионами в общей плотнейшей упаковке, составляет $\frac{1}{4}$ всего числа шаров в упаковке, т. е. отношение числа крупных катионов к числу анионов в соответствующей химической формуле должно быть 1:3. Обычный метод рассуждения: при построении 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.

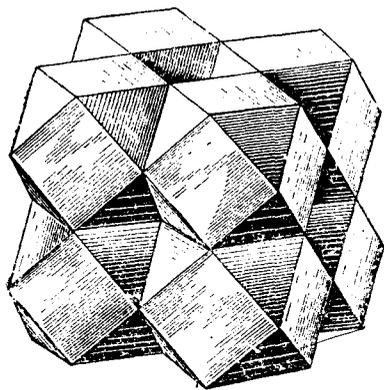
И действительно, наряду с не так уже большим числом простых галогенидов крупных щелочных катионов, в частности, К, а также окислов щелочно-земельных металлов (и близких к ним, например, FeO, MgO, MnO), в которых соответствующие катионы фигурируют с к. ч. 6, существует исключительно большое число двойных 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

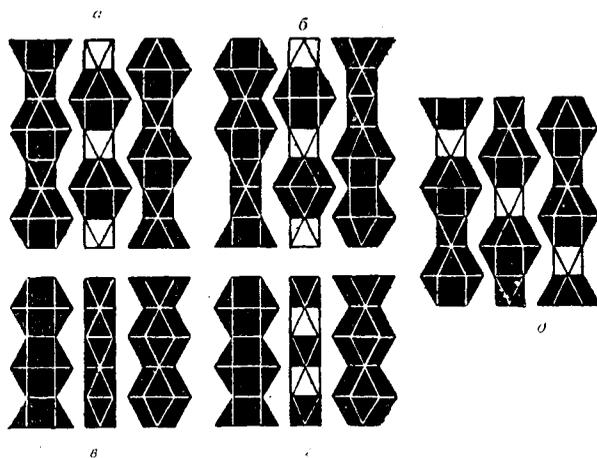


a

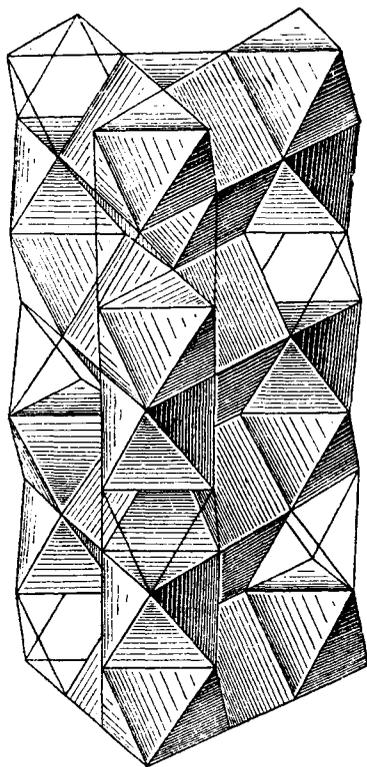


b

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

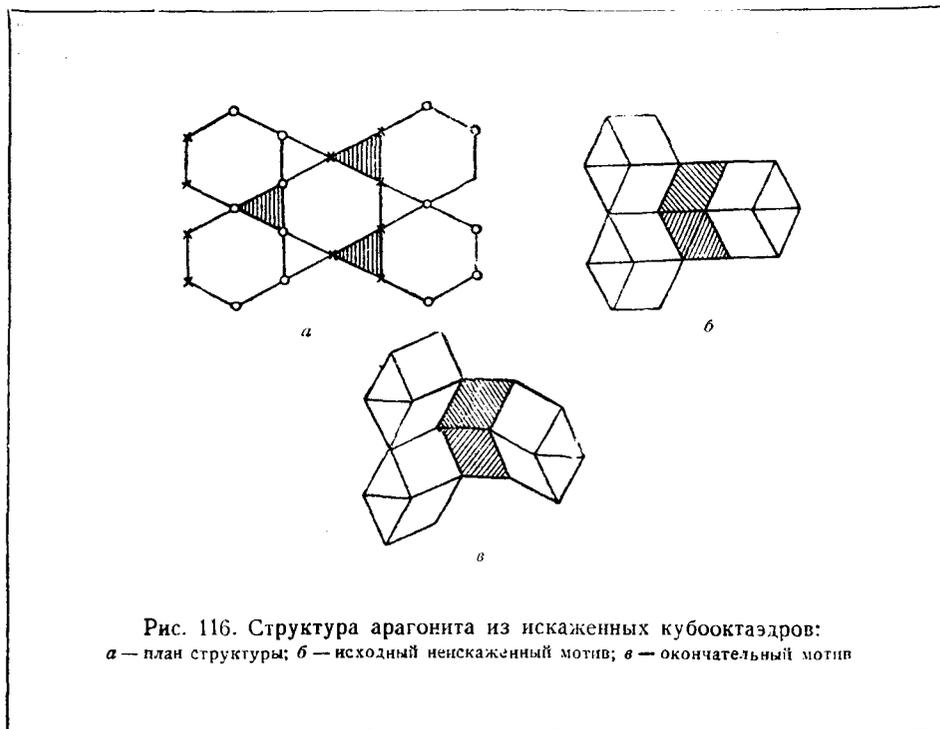


Рис. 116. Структура арагонита из искаженных кубооктаэдров: *a* — план структуры; *b* — исходный неискаженный мотив; *c* — окончательный мотив

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 V^{3+} . Последние по закону Магнуса-Гольдшмидта смещены каждый в основание-днище своего октаэдра с образованием треугольного радикала CO_3 , соответственно NO_3 и VO_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 $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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^+ , умещающихся 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).

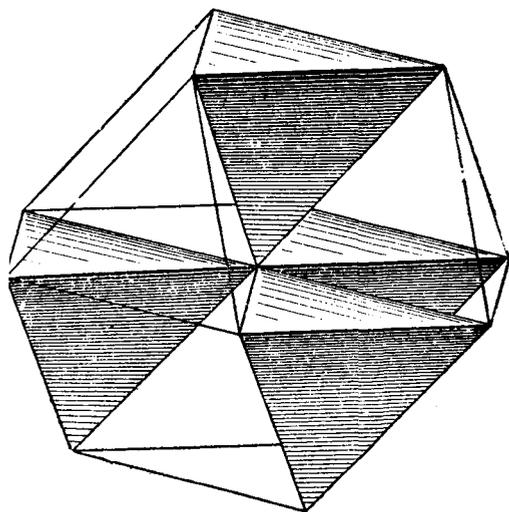
Удобно этот способ рассмотрения структур (соединение в одном кубооктаэдре нескольких мелких полиэдров-тетраэдров, из которых каждый также заселен) распространить и на ранее рассмотренные соединения типа сфалерита-вюрцита ZnS и карборунда SiC , а именно в соответствующей упаковке (до некоторой степени) 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.

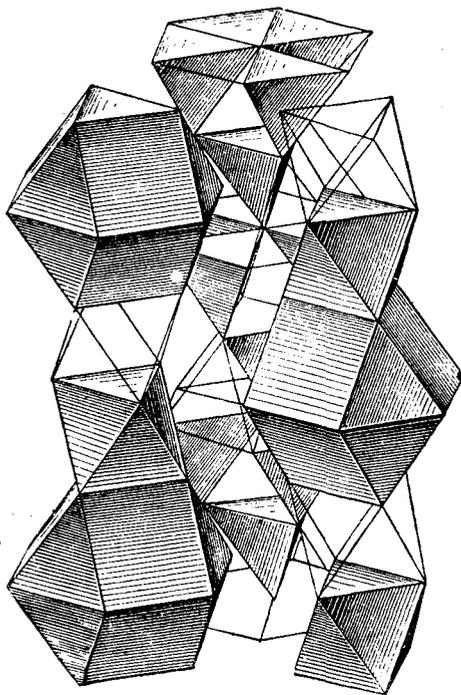
SiC II — (тисонитовая, или рамзаитовая, упаковка) рис. 118, б.

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.



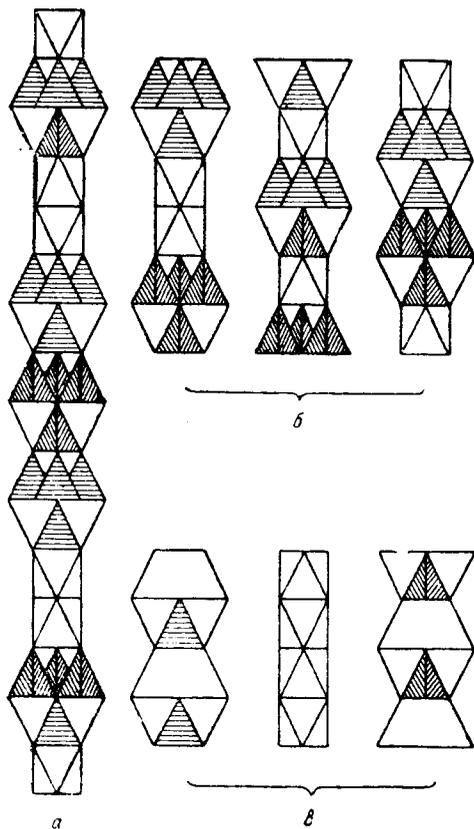
а



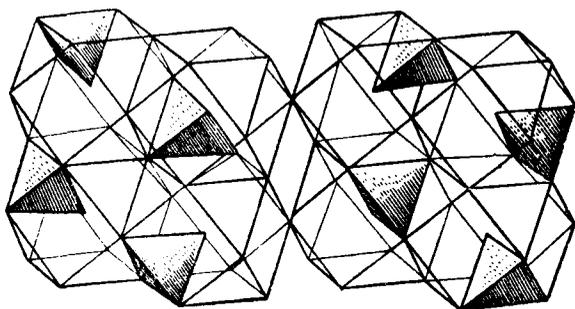
б

Рис. 117. Сведенборгит:

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



118

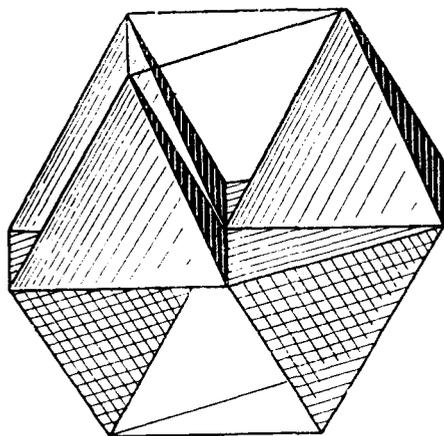


119

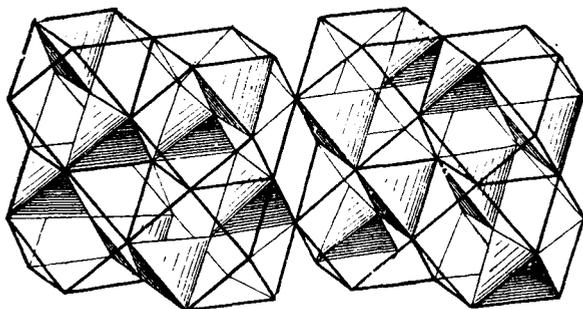
Рис. 118. Структуры из кубооктаэдров со вписанными тетраэдрами:

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.

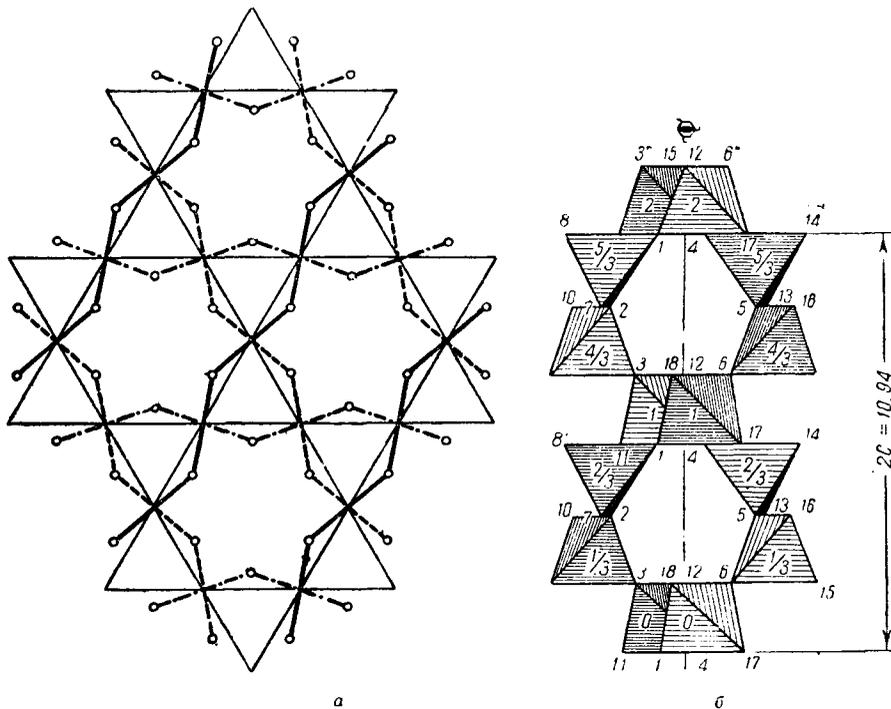
В руководствах по металлофизике можно встретить схемы перехода γ -железа в α -железо с указанием путей, проходимых атомами Fe в этом превращении. Можно думать, что существенным для превращения является усиливающееся при падающей температуре разделение атомов Fe на две фракции, причем каждый ион задерживается 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.

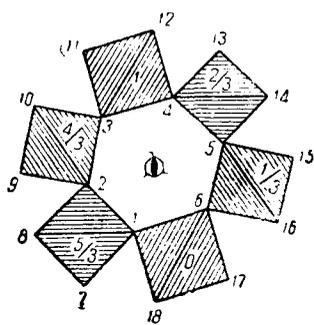
Итак, при отношении числа крупных катионов к числу анионов 1:3 ожидаем и почти всегда имеем структуры, в которых координационное число катиона равно 12. При отношении 1:1 ожидаем, но очень нечасто получаем структуры типа CsCl. Совершенно обычны структуры этого типа среди металлических фаз (β -фазы), 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.

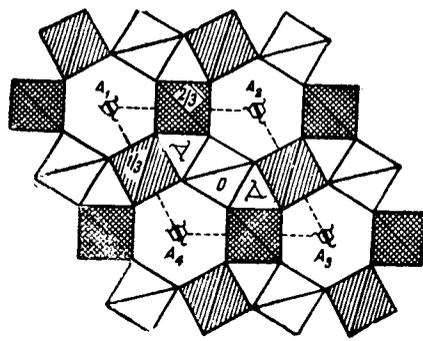


a

б



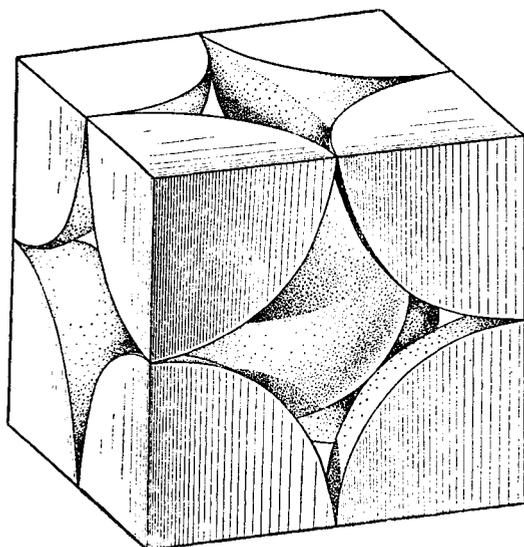
v



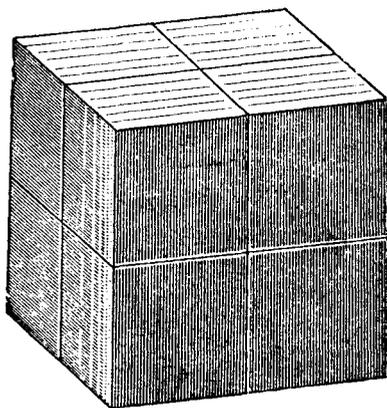
z

Рис. 122. Структура кварца:

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



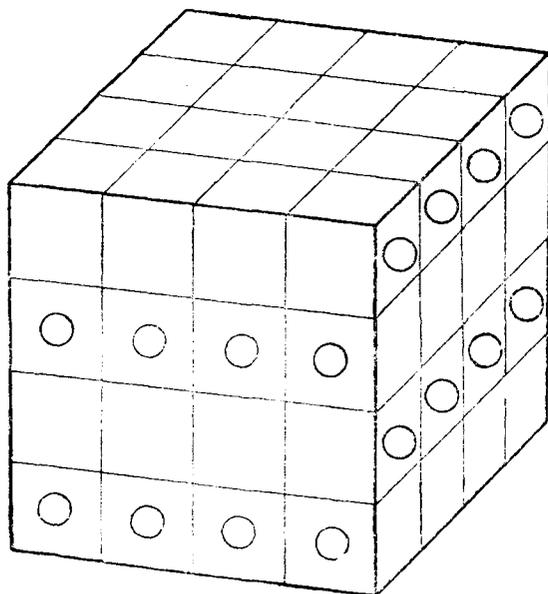
123



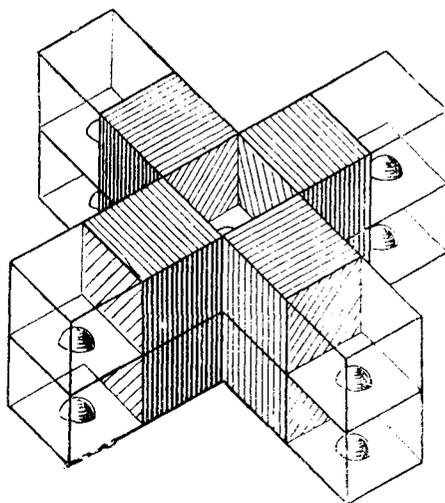
124

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

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



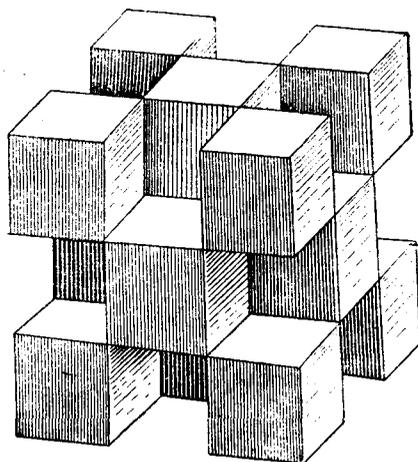
125



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 двухвалентной Pt. Элементарные представления о механизме ионизации заставляют ожидать, что двухвалентная 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.

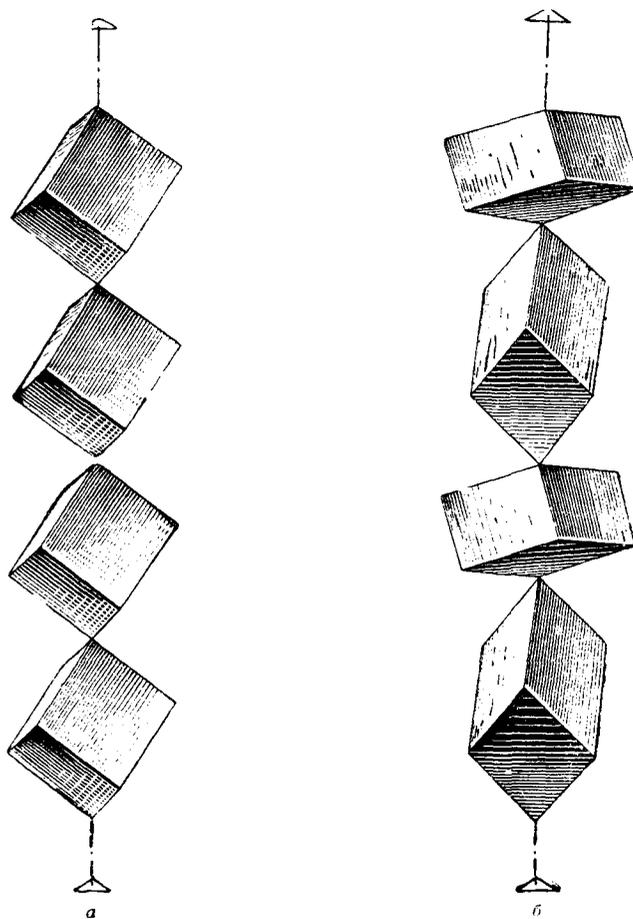


Рис. 128. Двойная деформация кубов при переходе от структурного типа $\text{CsCl} - \text{CaF}_2$ к $\text{FeS}_2 - \text{CO}_2$:
 а — диагональная цепочка из кубов в $\text{CsCl} - \text{CaF}_2$; б — трансформация этой цепочки в укладке $\text{FeS}_2 - \text{CO}_2$

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) пентагондодокаэдра. Развитие пирротиновых колонок обуславливает характерный пентагондодокаэдр $\{210\}$, 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 каждым 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

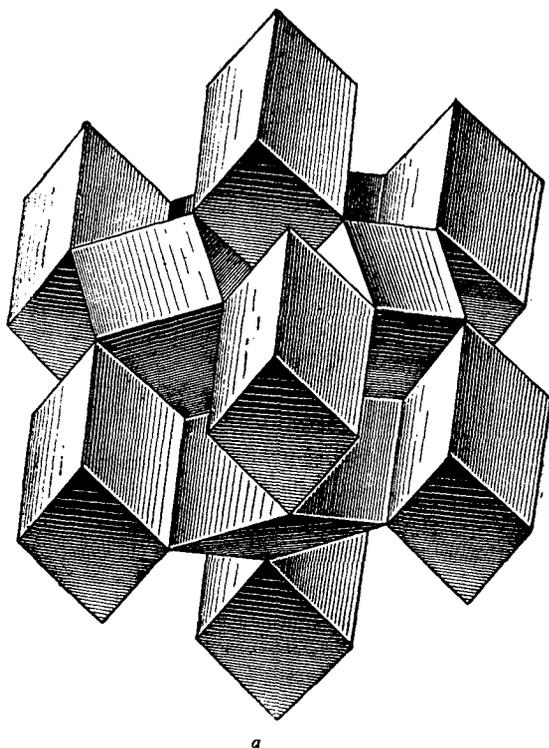
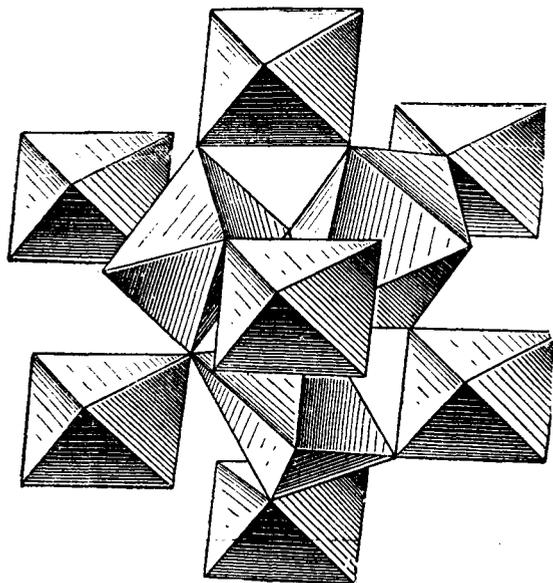
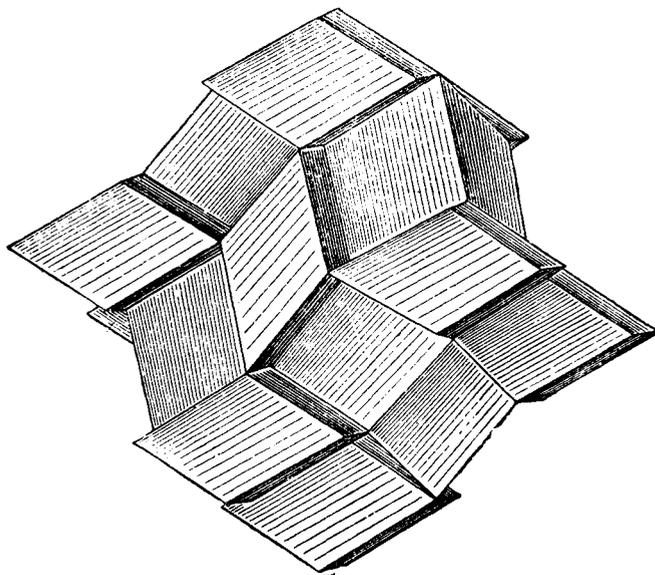


Рис. 129. Взаимно дополняющие по основному мотиву структуры пирита и двуокиси углерода:
a — структура пирита из острых ромбоэдров;



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.

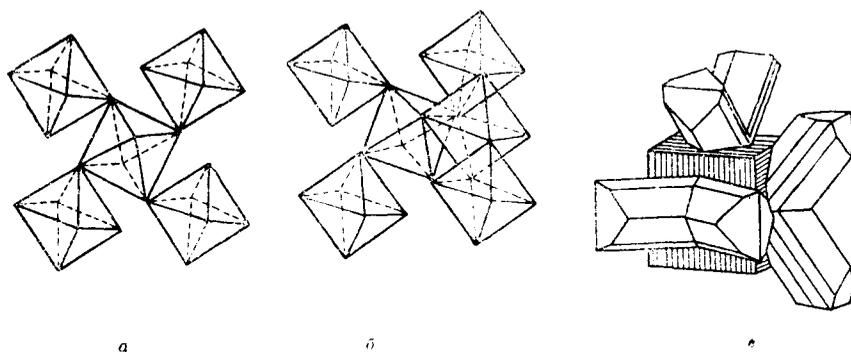
СТРУКТУРЫ С КООРДИНАЦИОННЫМ МНОГОГРАННИКОМ В ФОРМЕ ТОМСОНОВСКОГО КУБА

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_4 — газообразное соединение, электронография которого позволяет предположить подобную конфигурацию.

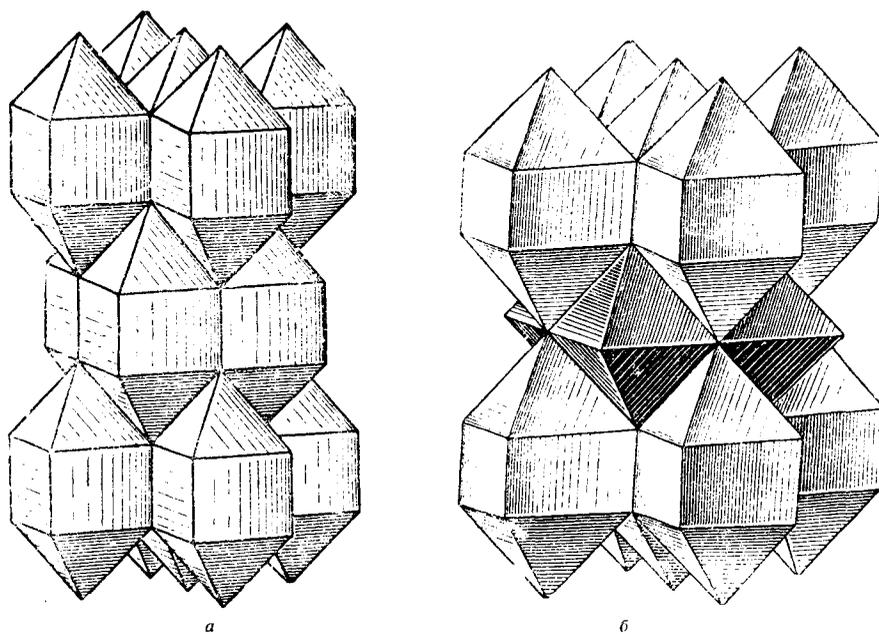
Сейчас известен и ряд кристаллических структур с этой конфигурацией. Заметим сразу, что наиболее идеальный скрученный куб с углом поворота 45° кристаллографически является nonsense как фигура, обладающая зеркальноповоротной осью 8-го порядка. Уже поэтому одними такими полиэдрами заполнить пространство 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 срастаний пирита с марказитом:

a — проекция структуры пирита на грань куба; *б* — схема срастания пирита с шпорогином, определяющая направление штриховки пирита по грани куба; *в* — срастания пирита с марказитом.

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

a — BaO ; *б* — NH_2HgCl_2

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.

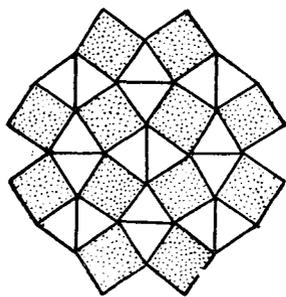
Исключительно из двух (энантиоморфных) сортов этих томсоновских кубов построена структура CuAl_2 (рис. 133). Она тетрагональна, так как сохранена четверная ось, перпендикулярная основаниям скрученного куба. Левые и правые фигуры чередуются в каждом слое: каждый левый куб окружен четырьмя правыми, и наоборот, 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).

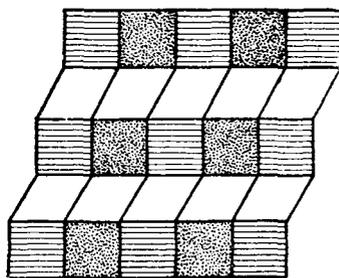
Симметрия обеих структур CuAl_2 и TlSe , понятно, совершенно одинакова: обе они тетрагональны с одной и той же пространственной группой D_{4h}^{18} , голоэдричной, так как правые и левые скрученные кубы взаимно дополняют друг друга до голоэдрики. Это одна из гемисимморфных пространственных групп, всегда 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.

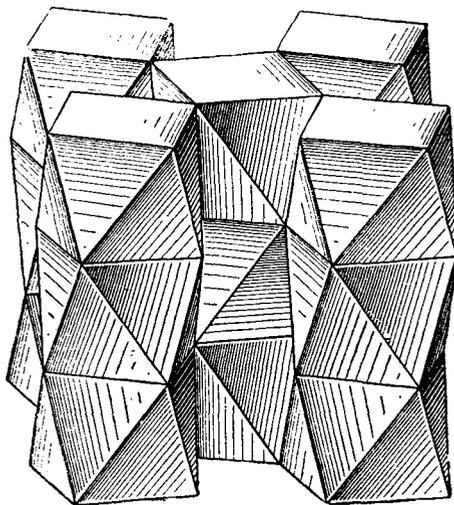


а



б

132

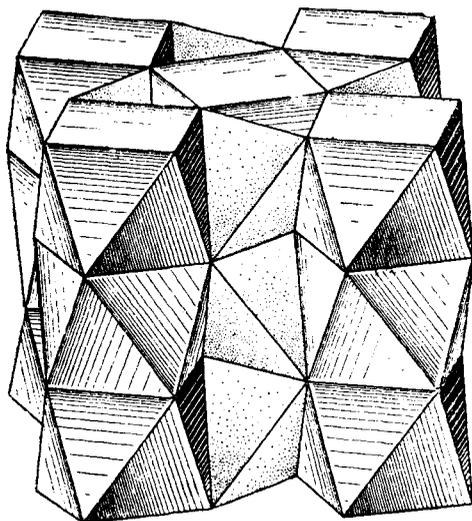


133

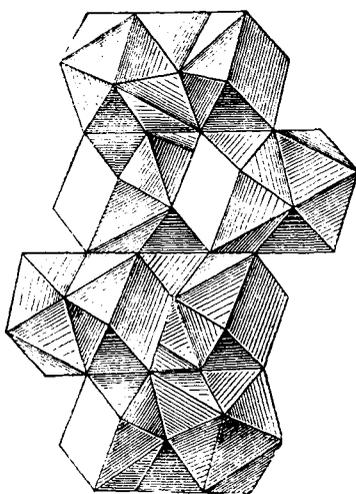
Рис. 132. Два способа образования томсоновских кубов (антипризм) из обычных кубов:

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

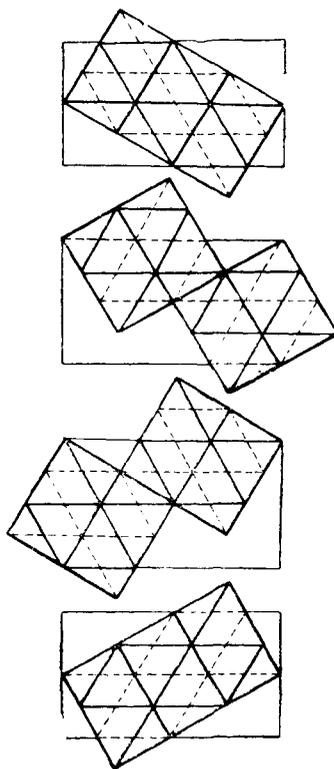
Рис. 133. Структура CuAl_2



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

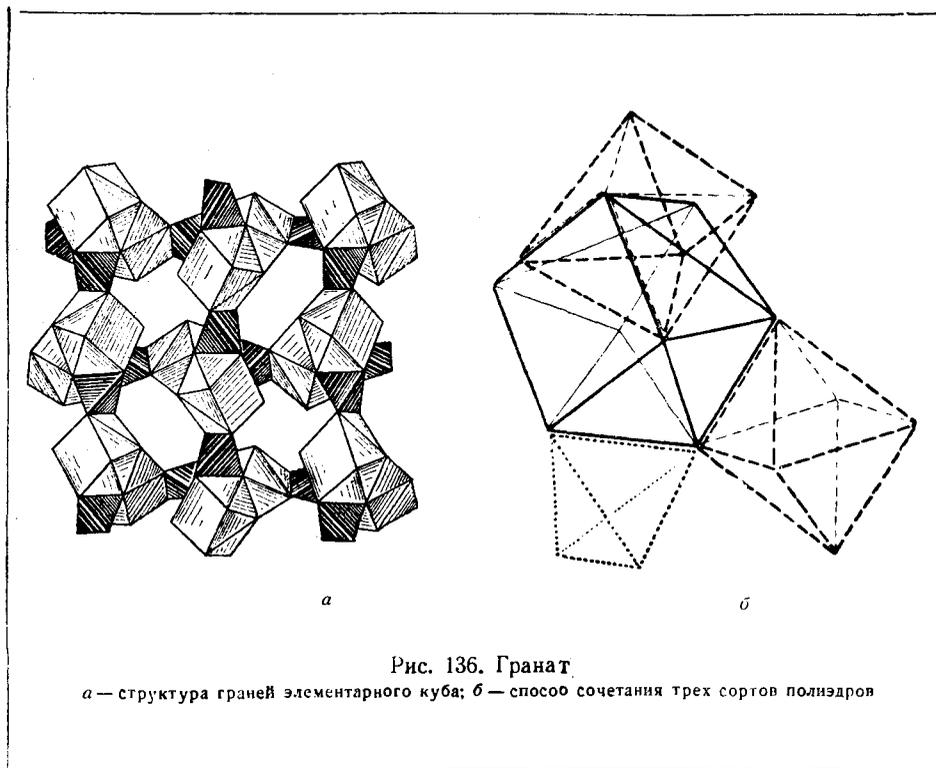
при пустующих скрученных кубах. Далее мы разбираем структуру гидрата $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в которой также пустуют скрученные кубы, и эту особенность структуры связываем с присутствием большого числа молекул воды, которые уклоняются от соблюдения правил плотнейшей упаковки. К сожалению, 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-

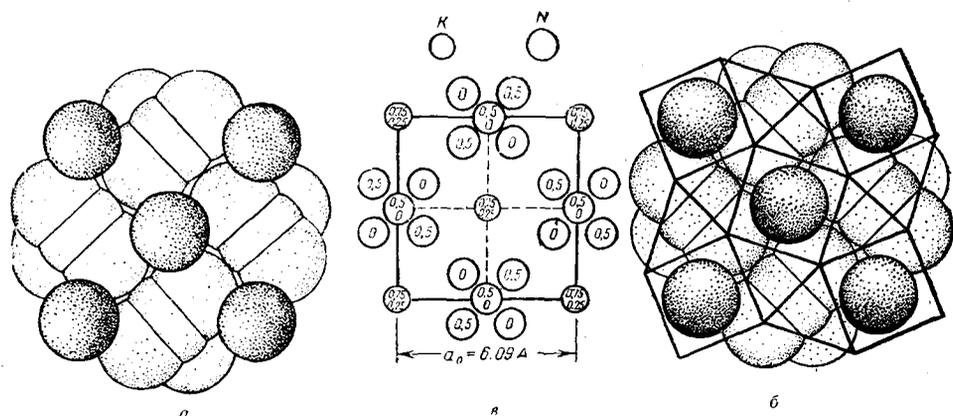
* G. E k w a l l, A. W e s t g r e n. Ark. Kem., Min., Geol. XIV, № 07, 1940.



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. Гассель. Кристаллохимия, стр. 175.

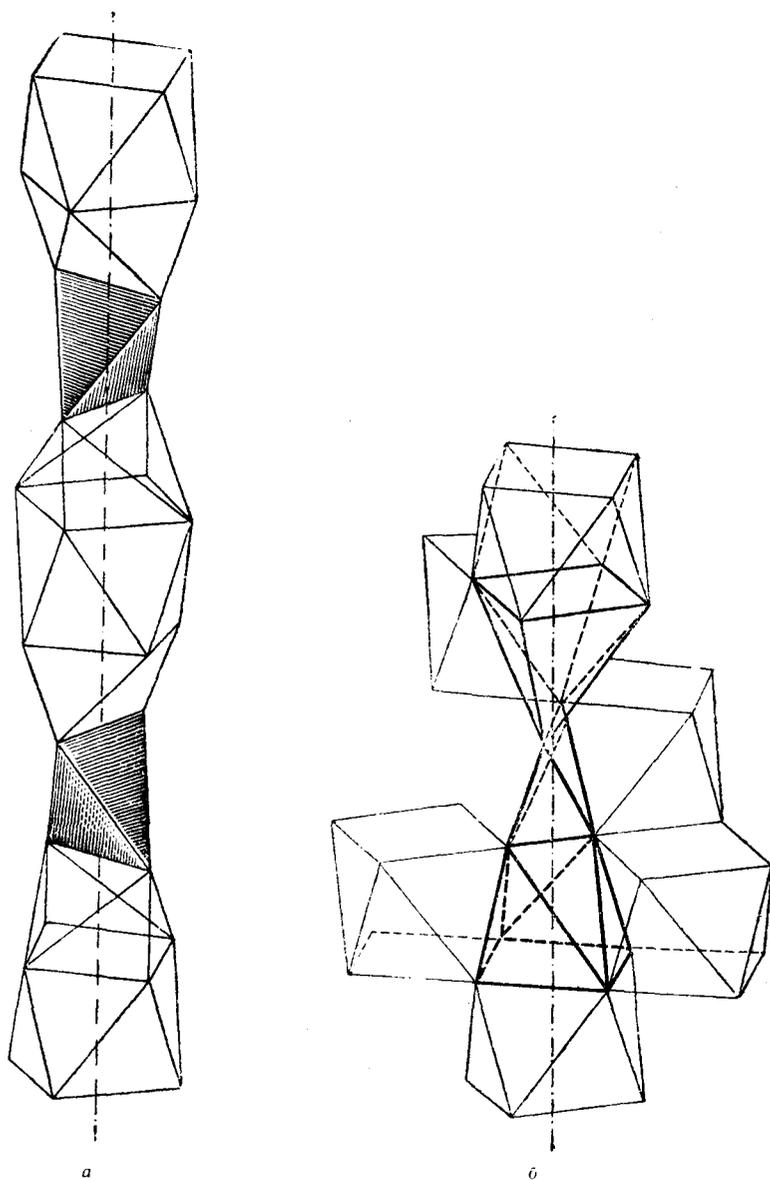


Рис. 138. Структуры с пустыми томсоновскими кубами:
a — $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *b* — Na_2SO_4

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.

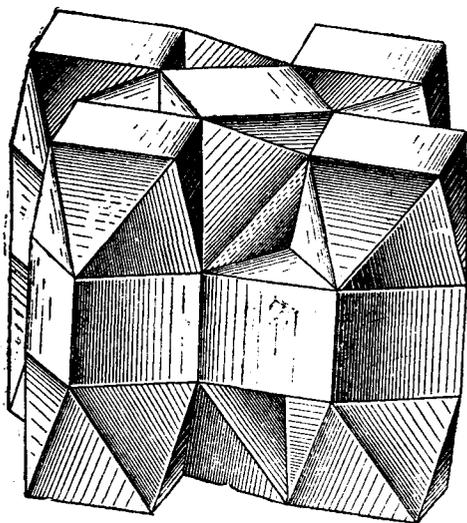
На рис. 138, б дано чередование пустых томсоновских кубов в структуре Na_2SO_4 вокруг псевдотетрагональной оси (алмазной группы V_h^{24}), причем между двумя „кубами“ (нулевой и четвертый этаж) показаны две „скрученные“ призмы Na (1-й и 3-й этажи) и один тетраэдр SO_4 во 2-м этаже. То же чередование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

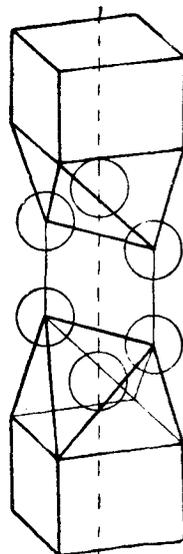
Логическим завершением изложенного ряда структур будет тип, в котором отсутствуют томсоновские кубы при том же узоре (квадраты + треугольники) плоских слоев упаковки. Такой можно себе представить структуру бензола. В твердом виде бензол по симметрии весьма близок к тетрагональности и, кроме того, чрезвычайно 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-

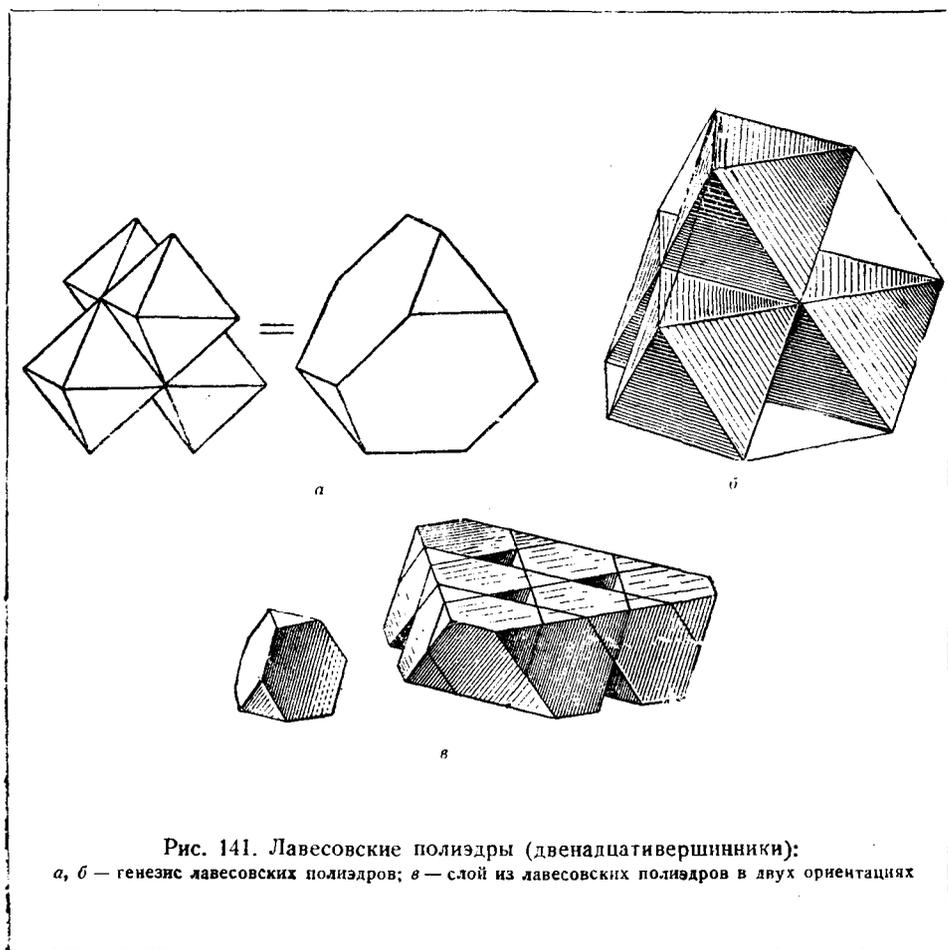


139



140

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



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)].

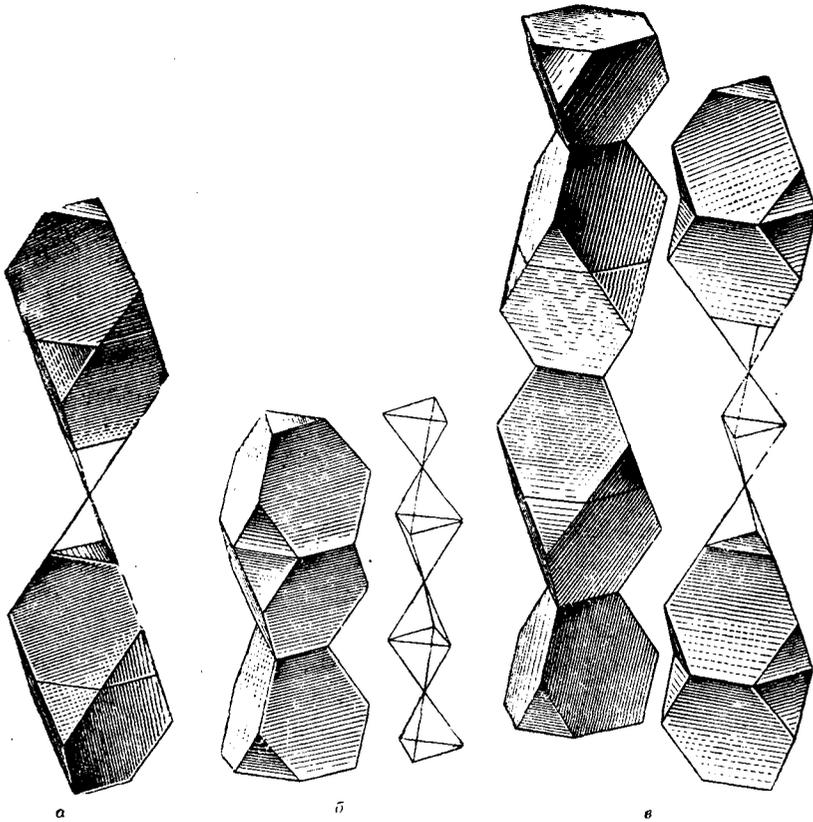
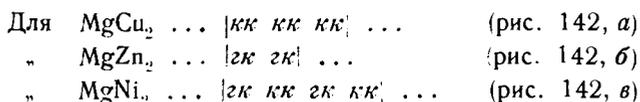


Рис. 142. Структуры из лавесовских полиэдров:

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:

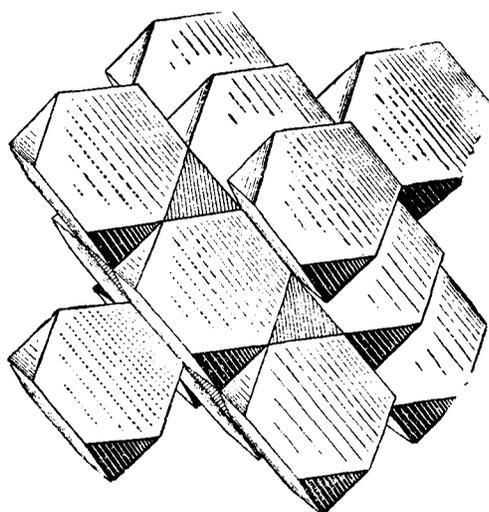


Таким образом, квазикубическая фаза Лавеса оказывается (по правилам, изложенным в главе I) в отношении лежащей в ее основе плотнейшей шаровой упаковки действительно кубической (но с удвоенной высотой вдоль тройной оси упаковки — пары в формуле из z и k выделяют соответственные лавесовские слои, и, таким 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).

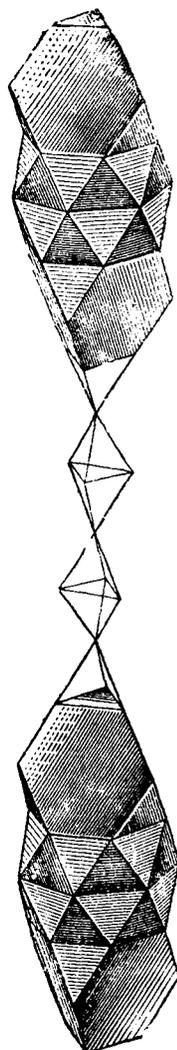
Структура $MgCu_2$, имея в основе кубическую плотнейшую упаковку и не одну, а четыре тройных оси и, следовательно, три четверных и т. д., может быть представлена и в кубическом аспекте с восемью полиэдрами (и столькими же пустыми тетраэдрами в элементарной ячейке), располагающимися в двух ориентациях 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 $MgSi_2$ в установке с вертикальной четверной осью

Рис. 144. Структура Fe_7W_6

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.

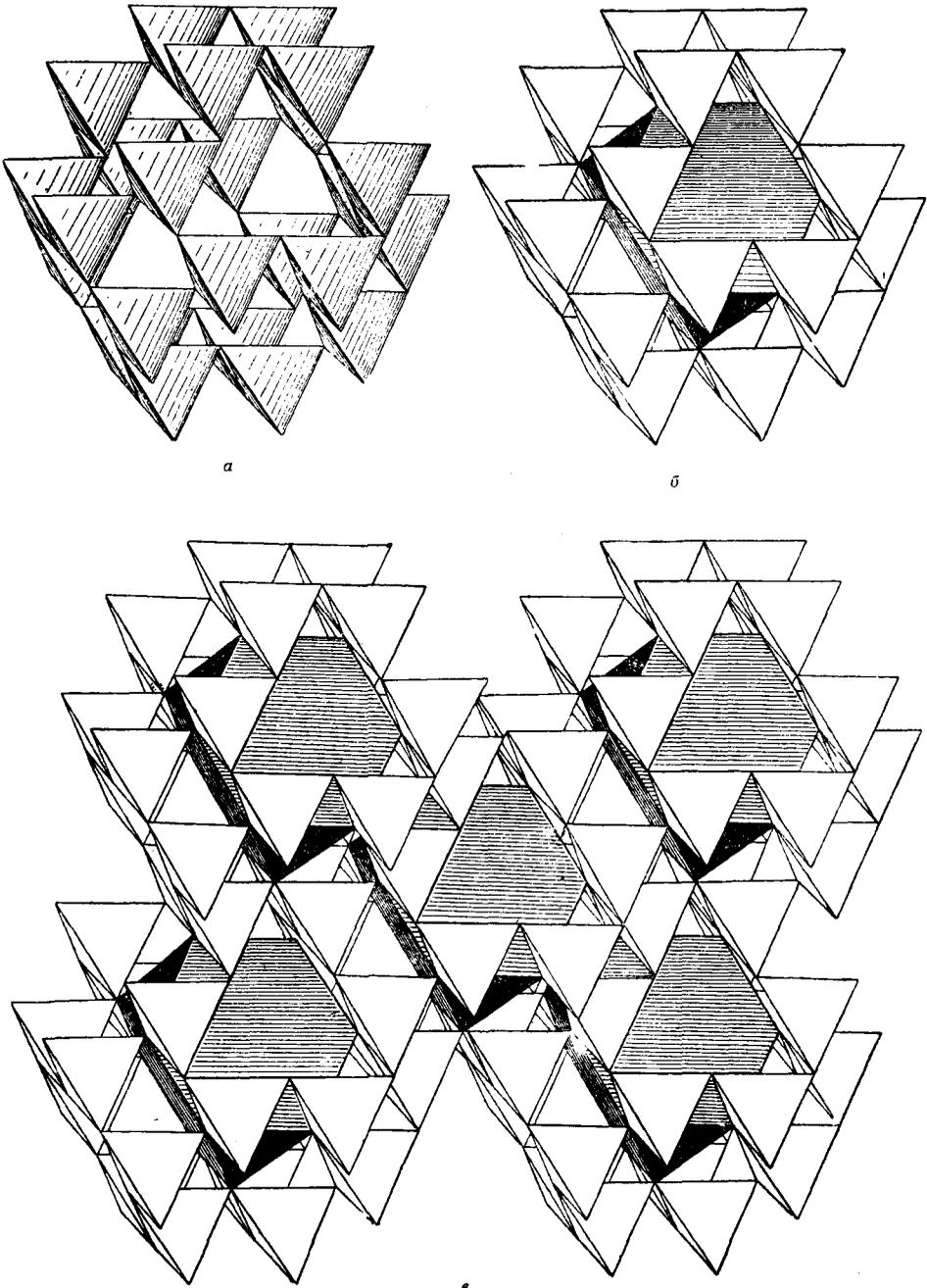


Рис. 145. Структурный тип содалита — тетраэдрита:

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

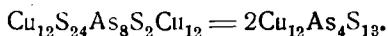
Можно, таким образом, описать структуру как плотнейшую (кубическую) упаковку из анионов O^{2-} , в которой также заменена $1/4$ всех положений катионами Na, но, во-первых, четверки Na находятся рядом друг с другом и, во-вторых, эти Na настолько мелки, что позволяют внутри четверки поместиться „лишнему“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

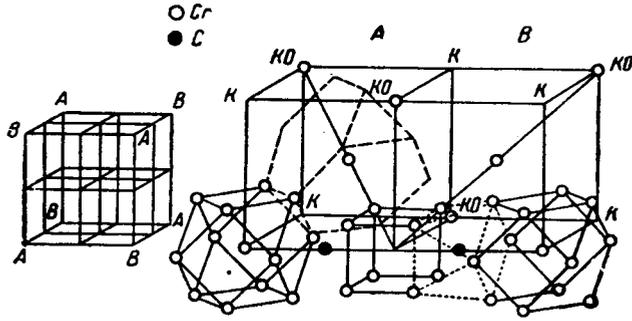
Понятно также, что приводимая в таблицах Шибольда (для силикатных структур, см. Основные идеи геохимии, т. III) величина V_O — объем, приходящийся на один атом O, — для группы содалита оказывается в $\frac{4}{3}$ раза больше, чем V_O для нефелина — 22 и соотв. $29 = 22 \times \frac{4}{3}$ (замена $\frac{1}{4}$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

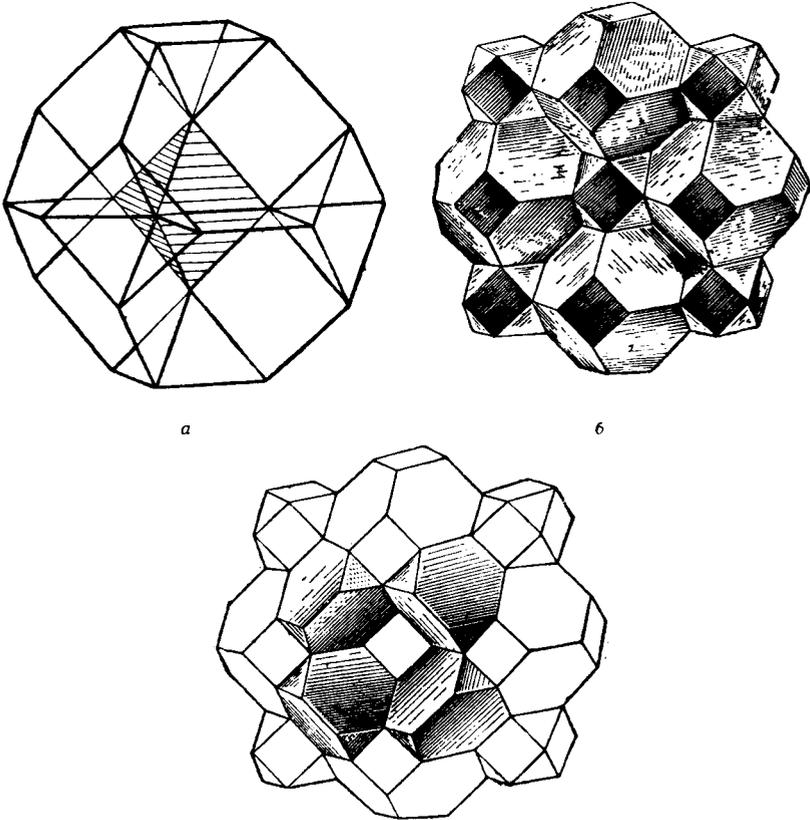


Рис. 146. Карбидная фаза нержавеющей стали $Cr_{23}C_6$

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. Общій 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.

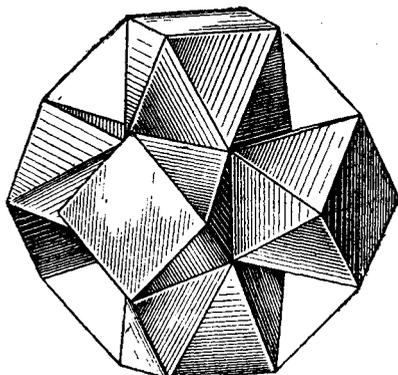
Таков целый ряд структур: $TiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$. Заселены в них лишь одни кубооктаэдры, и, понятно, соблюдено отношение $A:X=1:3$. Атомы Ti и Al , рассматриваемые совместно, образуют, конечно, обычную плотнейшую упаковку, такую же, какую мы имеем у чистого Al ($=AlAl_3$), и структура $TiAl_3$ 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 $D_{4h}^{17}=I 4/m mm$, 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 .

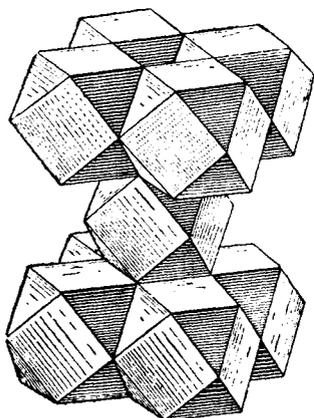
Если половинки октаэдров приклеить к соответствующим квадратным дну и крышке кубооктаэдров, то получаются многогранники: в случае $TiAl_3$ о 14 вершинах и в случае $ZrAl_3$ о 13 вершинах. Понятно, что расстояния центрального атома до 13-й и 14-й вершин превышают расстояния до 12 вершин основного кубооктаэдра. 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

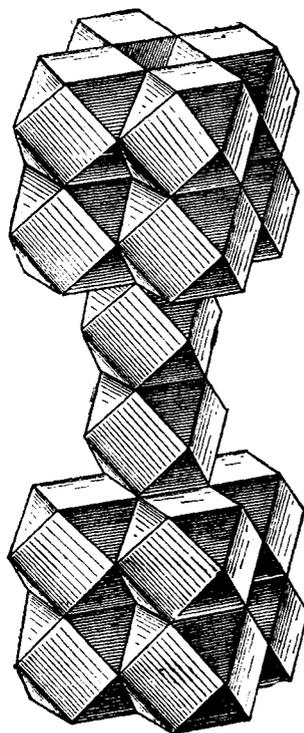
* Но такие структуры известны для гексагональных кубооктаэдров. Это тип Ni_3Sn , к которому принадлежат также Mg_3Cd и Cd_3Mg , с очевидным расположением атомов Sn , Cd и соответственно Mg в гексагональных кубооктаэдрах на двух уровнях при пустующих октаэдрах. Все четыре атома, входящие в формулу, составляют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



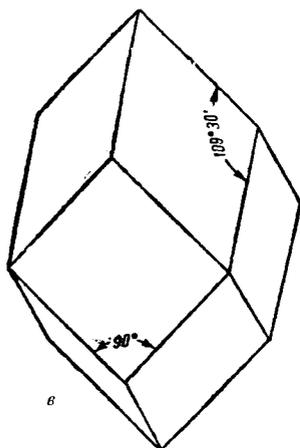
148



а



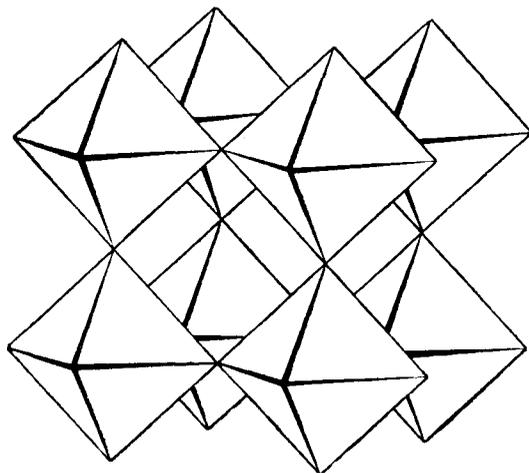
б



в

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

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

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 $1/16$.

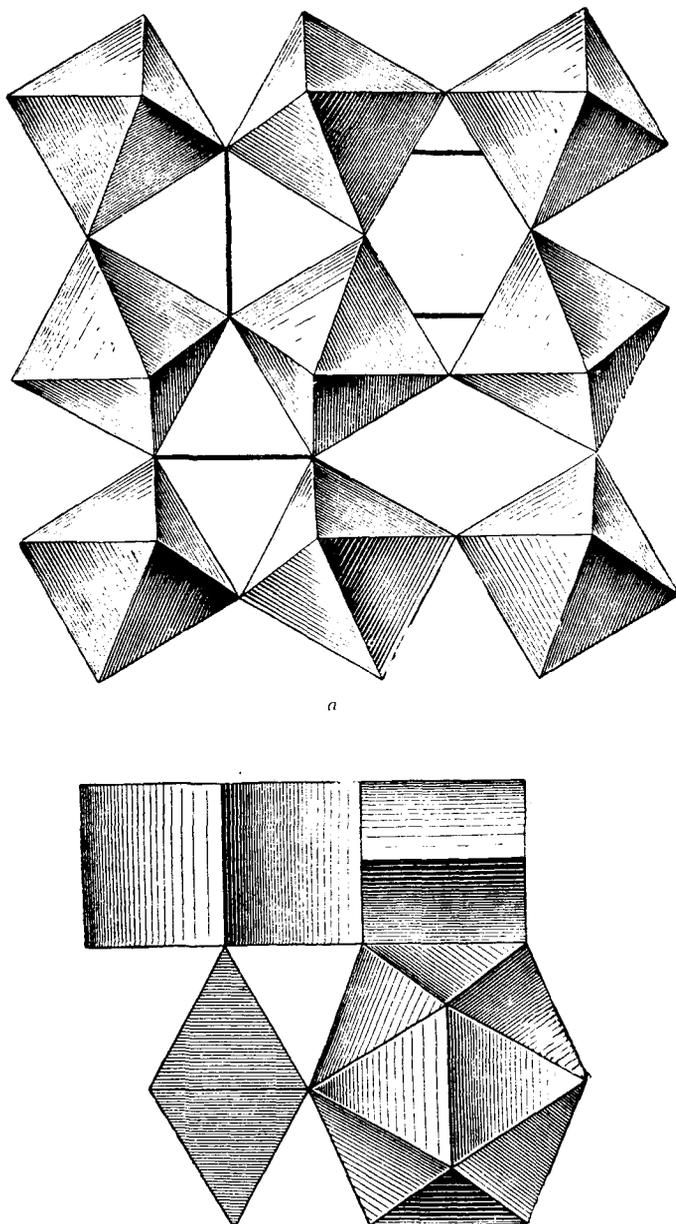
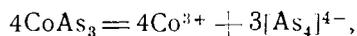


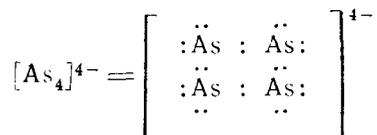
Рис. 151. Структура скуттерудита CoAs_3 со слегка искаженным мотивом $\text{AX}_3 = \text{ReO}_3$

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



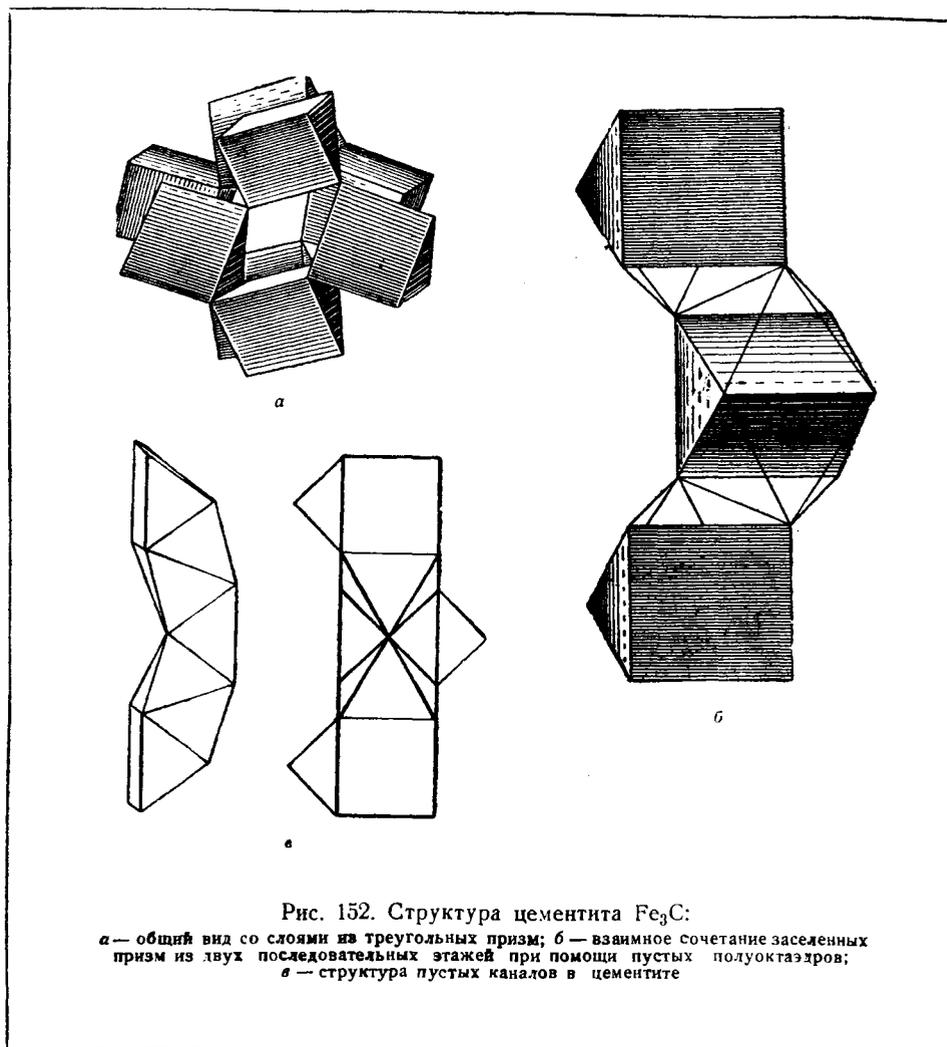
Как известно, законы гомеоплярной связи требуют для радикала $[\text{As}_4]^{4-}$, в котором все атомы связаны ковалентно p -парами электронов, обязательного расположения этих связей под углом 90° друг к другу (О. Гассель, Кристаллохимия, стр. 120). Четыре таких связи в радикале $[\text{As}_4]$ должны 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).

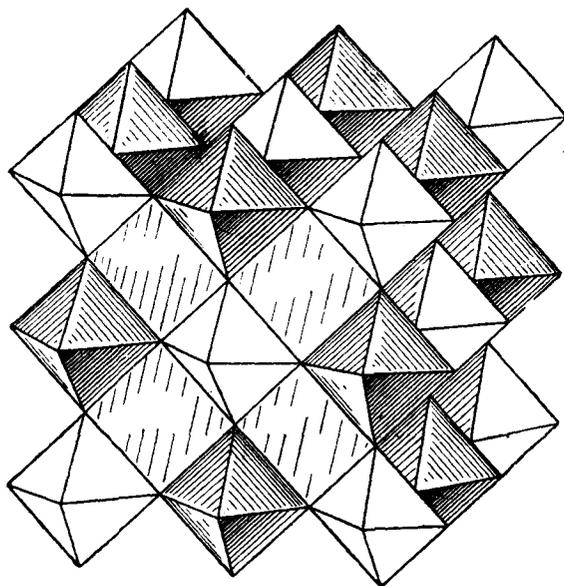
В цементите Fe_3C каждый кубооктаэдр сжимается до всего лишь одной тригональной призмы, вокруг которой располагаются половины октаэдров и соответствующее количество тетраэдров. В призмах размещаются среди 6 атомов Fe атомы C. Все октаэдры и полуоктаэдры с тетраэдрами пусты. Призмы, содержащие C, будут 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 $Te(OH)_6$ с изолированными октаэдрами и пустующими кубооктаэдрами.

Структурный тип $(NH_4)_3FeF_6 — (NH_4)_3AlF_6$ является до некоторой степени промежуточным между $K_2PtCl_6 — (NH_4)_2PtCl_6$ 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 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$

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: $\dots|\text{gkkzgkzk}\dots$, 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.

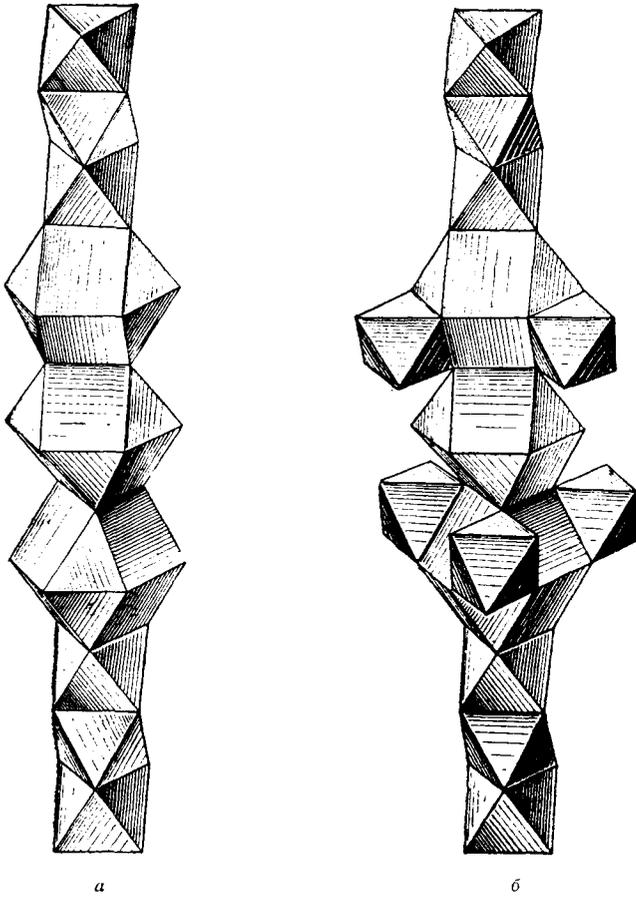


Рис. 154. Соль Вильма:

a — чередование кубических и гексагональных кубооктаэдров и октаэдров в общей тетрадимитовой укладке; *b* — элементарная ячейка

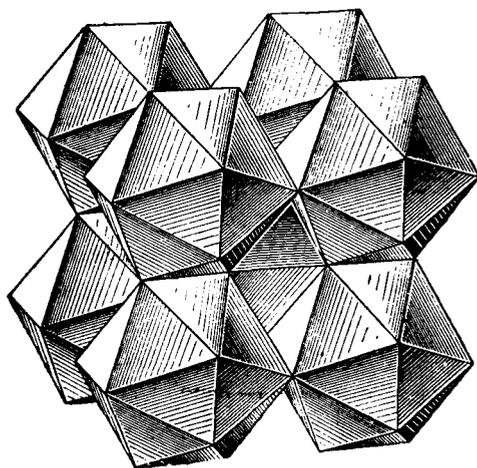
треугольной грани между двумя кубооктаэдрами: гексагональным и кубическим, что еще более снижает симметрию структуры.

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).

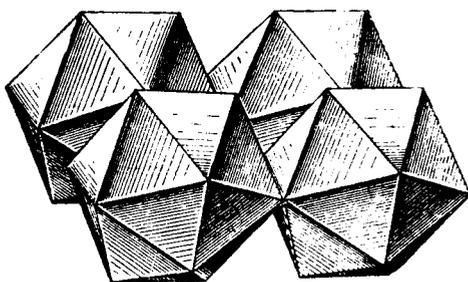
Ту же некоторую неполноправность расположения Na в кубооктаэдре, т. е. с к. ч. 12, можно усмотреть в структуре Na_2SO_3 . Рентгенометрический анализ приводит к формуле $\text{Na}_I\text{Na}_{II}\text{SO}_3$. В соответствии с отношением $\text{Na}_I:\text{O}$, равным 1:3, атомы Na_I занимают все „кубооктаэдры“ 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 гемидрическая 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.

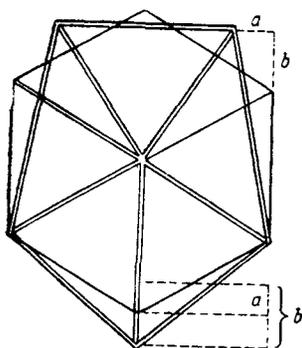
Легко видеть, и это не требует сложного математического доказательства, что при заданном числе вершин выпуклая координационная фигура вокруг катрона, составленная возможно более правильными треугольниками, даст максимальную экономию пространства, поскольку соответствующая поверхность будет наиболее близка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

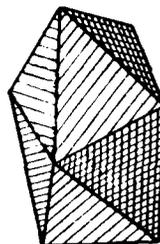
Из подобных полиэдров, „нормальных для к. ч. 8“, построены циркон ZrSiO_4 , ангидрит CaSO_4 , шеелит CaWO_4 .

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 .

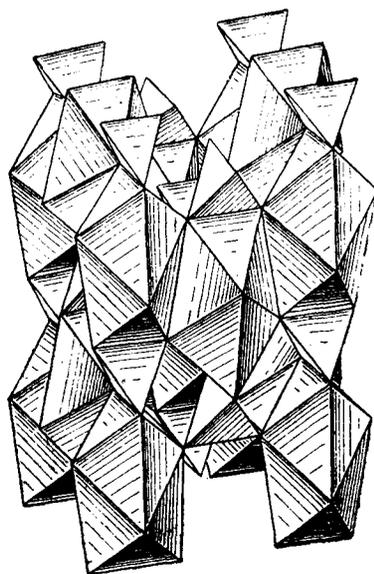


a

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.

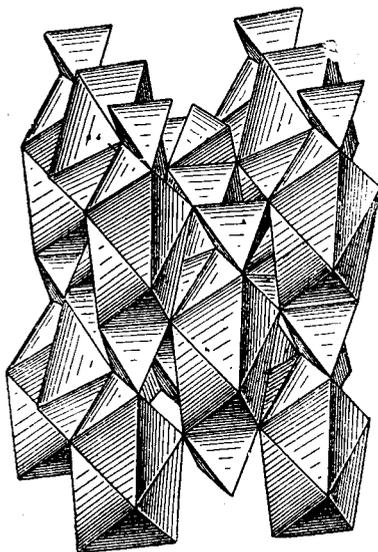
Такие скаленоэдрические восьмивершинники устойчивы и сохраняются при переходе от одного химического соединения к другому, например, от ангидрита CaSO_4 к гипсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рис. 158, б приведен один лист спайности — половина „ласточкиного хвоста“ пластинчатой структуры гипса с теми же восьмивершинниками Ca, но ориентированными несколько иначе, а именно двойной 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 $D_{4h}^{20} = I \frac{4}{a} cd$.

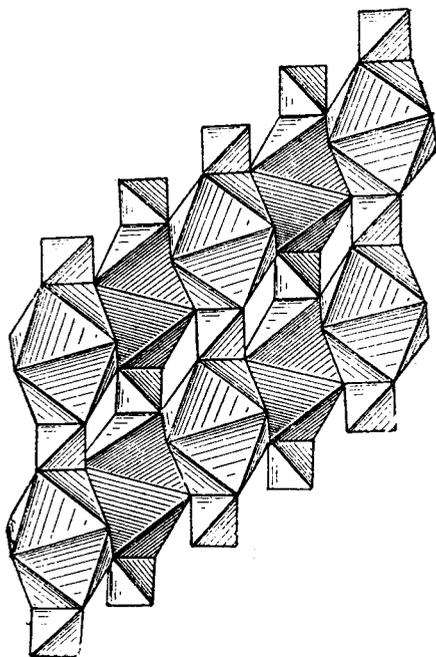
Совершенно подобна шеелиту структура калиевого осмиата KOsO_3N , в котором специфические восьмивершинники заселены ионами K, а упаковка составлена ионами O^{2-} и ионами же N^{3-} , которые совместно в статистическом смешении образуют общую анионную упаковку. Из других соединений со структурным мотивом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

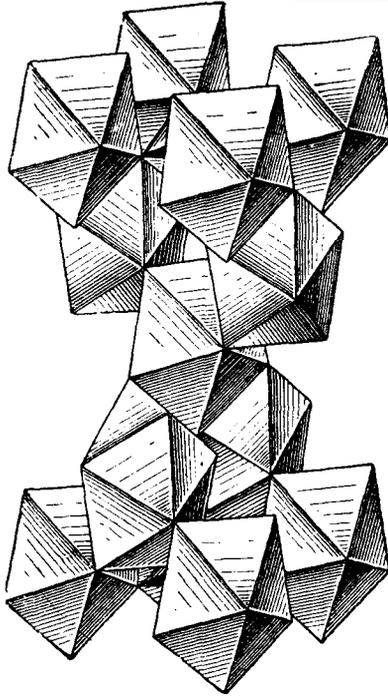


а

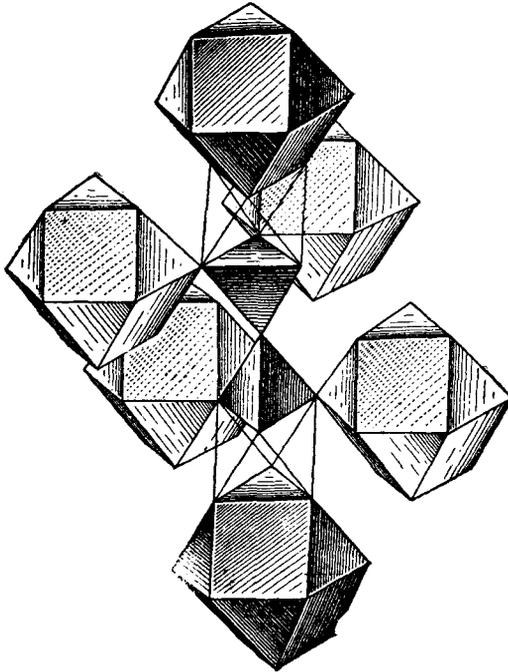


б

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: $6 \times 4 +$

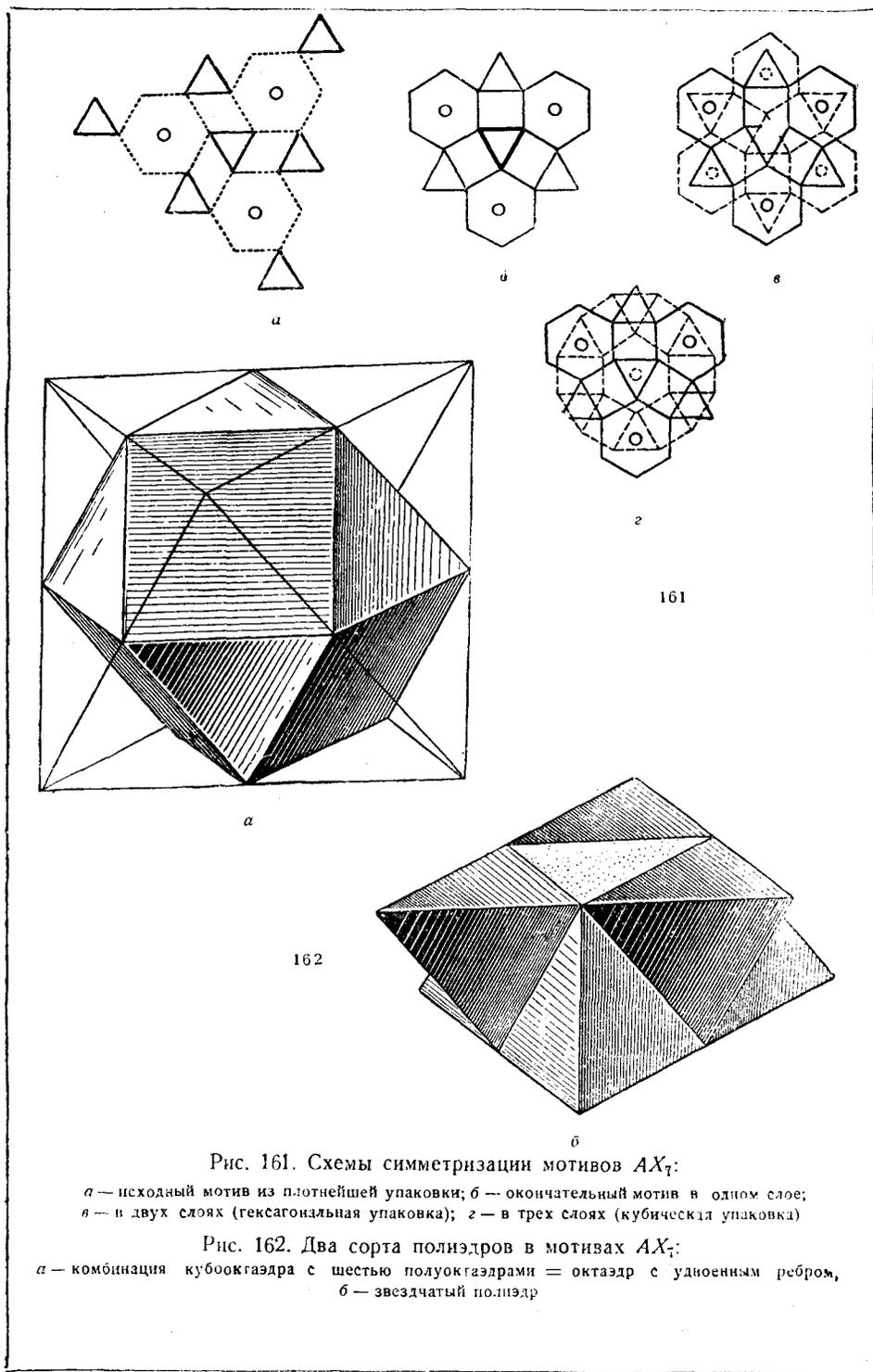
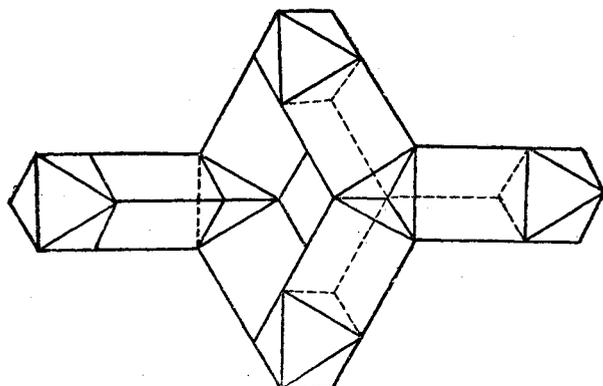


Рис. 161. Схемы симметризации мотивов AX_7 :

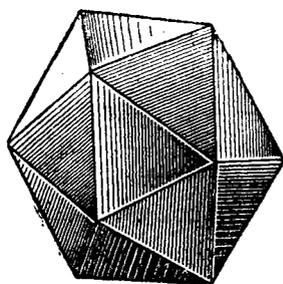
a — исходный мотив из плотнейшей упаковки; b — окончательный мотив в одном слое;
 a — в двух слоях (гексагональная упаковка); z — в трех слоях (кубическая упаковка)

Рис. 162. Два сорта полиэдров в мотивах AX_7 :

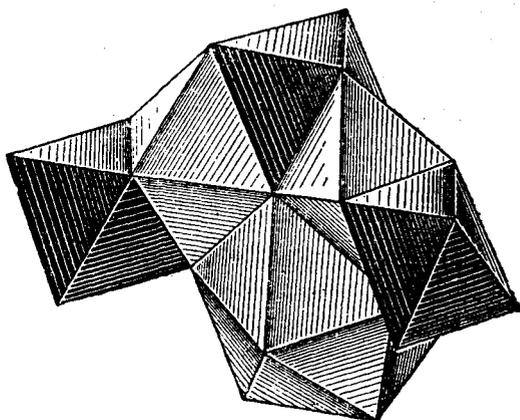
a — комбинация кубооктаэдра с шестью полуоктаэдрами = октаэдр с удвоенным ребром,
 b — звездчатый полиэдр



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 пусты (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 (!!).

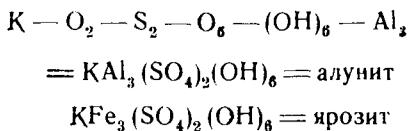
Положения вершин этого октаэдра помечены на схеме крестиками. Если ранее эти крестики отстояли от плоскости экваториальных X на $a \sqrt{\frac{2}{3}}$ = $= 0,816a$, то при вертикальных полуоктаэдрах это расстояние должно быть

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-

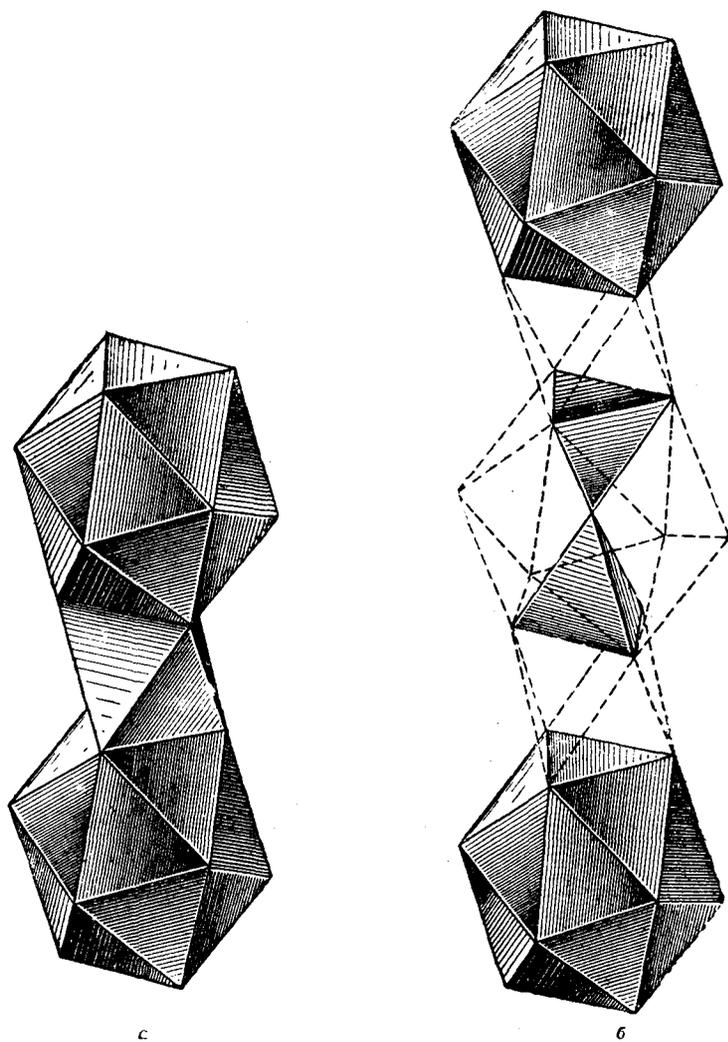


Рис. 165. Икосаэдрические структуры:
а — BaGeF_6 ; б — карбид бора;

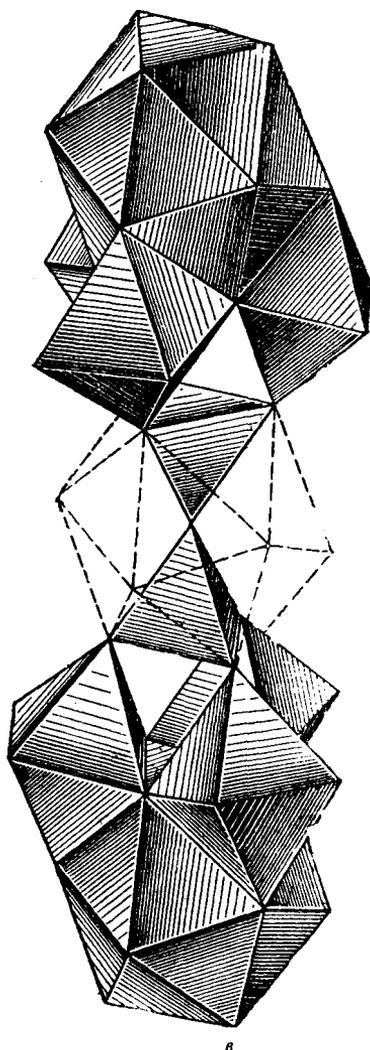
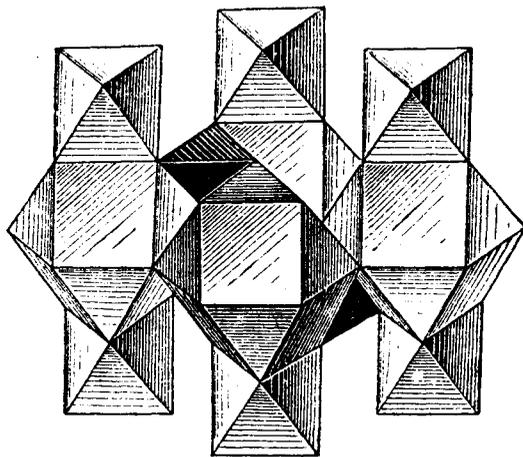
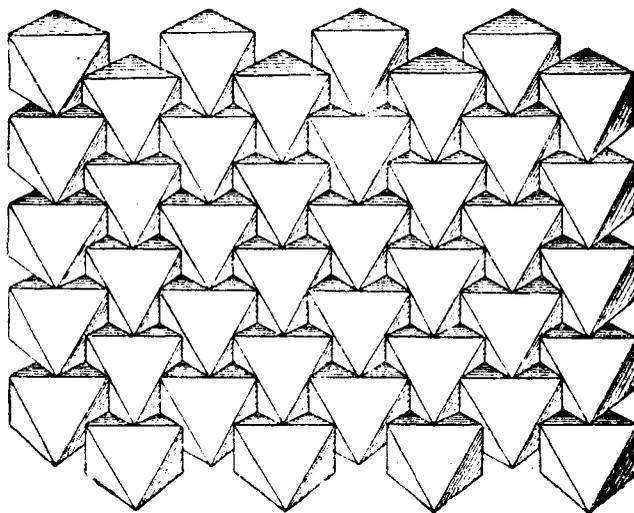


Рис. 165. Икосаэдрические структуры:
в — алуниг — ярозиг



166



167

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

Рис. 167. Плотнейшая укладка из октаэдров без тетраэдров

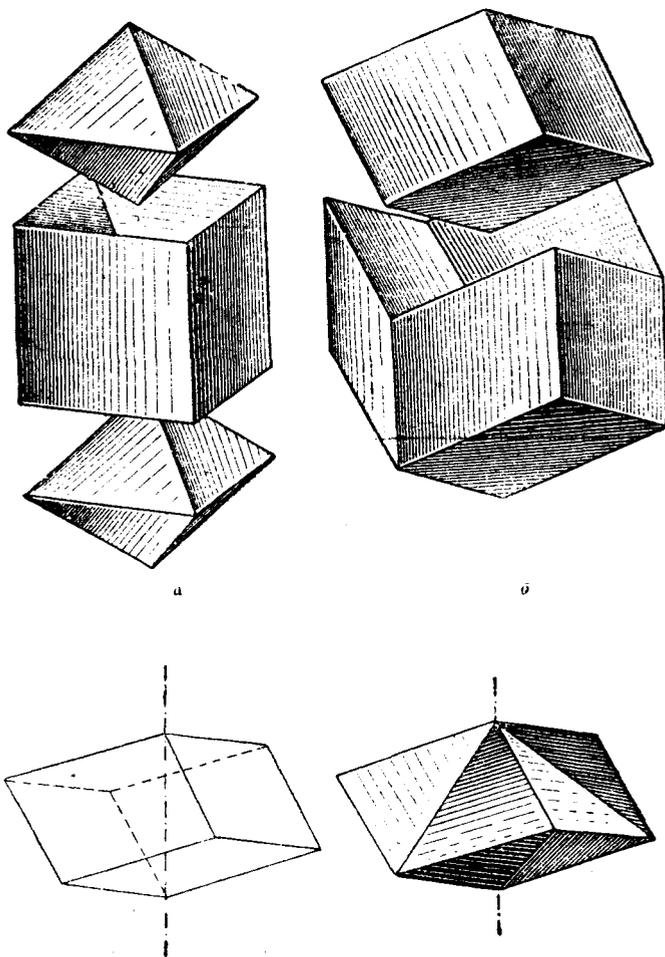


Рис. 168. Полиэдры объемноцентрированной упаковки:
 а — тетрагональный октаэдр и способ его вхождения в элементарный куб; б — тупой ромбоэдр; в — ромбоэдр = 6 тетраэдров

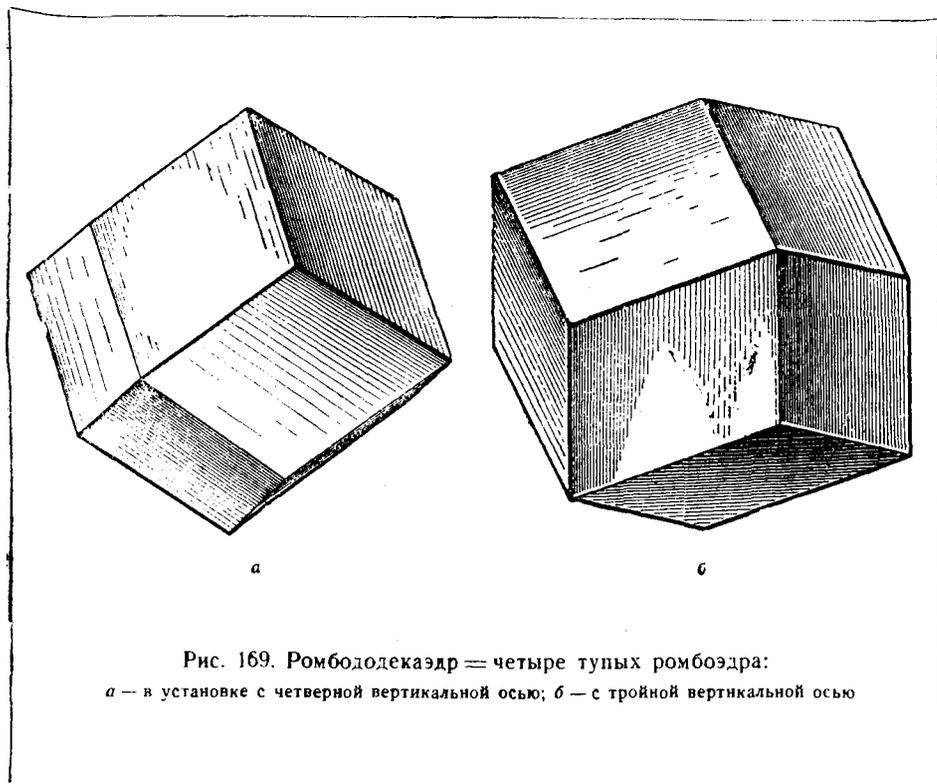


Рис. 169. Ромбододекаэдр = четыре тупых ромбоэдра:
 а — в установке с четверной вертикальной осью; б — с тройной вертикальной осью

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 наслаивание 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.

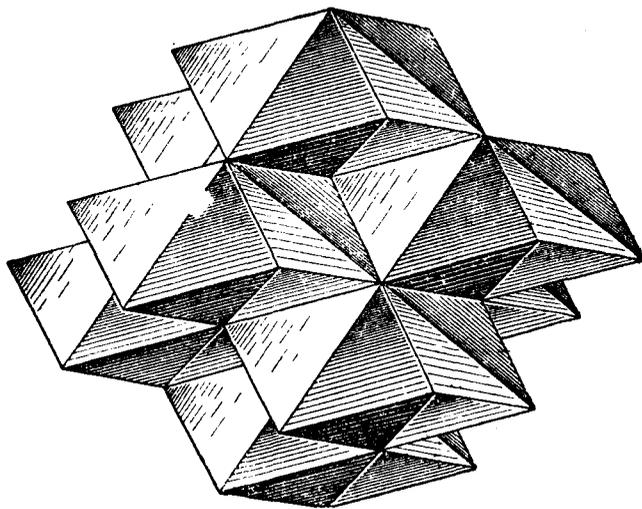
Если считать $\beta\text{-W}$ составленным из двух сортов атомов W, то такова же структура этой модификации вольфрама.

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).

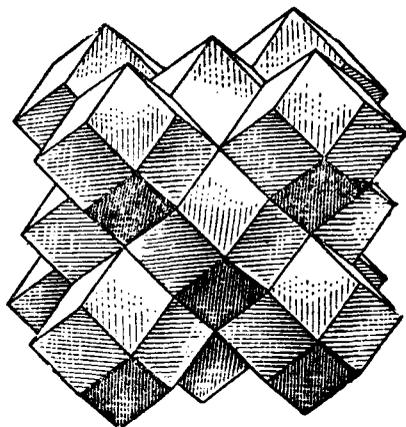
В куприте Cu_2O заселены центры половины всех возможных ромбоэдров элементарного куба, т. е. по 2 коротких ребра каждого сфеноэдра.

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 Ni_3S_2

Рис. 171. Структура BiF_3

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: $12:4 = 3:1$.

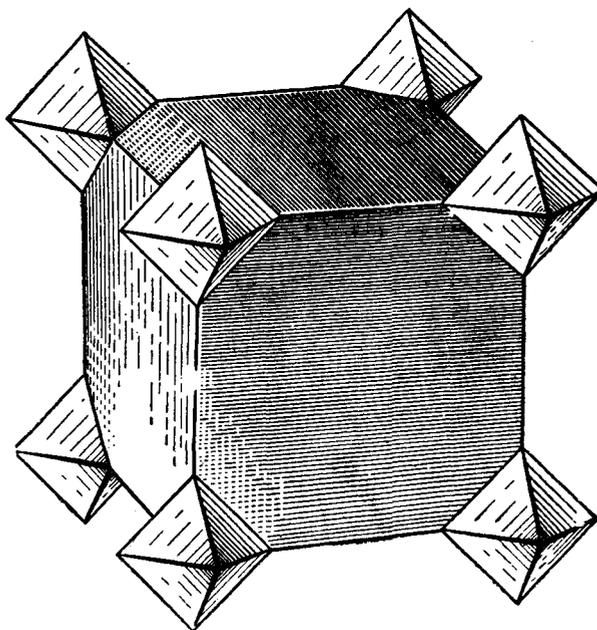
Совокупность точек в вершинах сложенных икосаэдров плюс точки в центрах икосаэдров можно назвать икосаэдрической упаковкой, которая встречается в ряде металлических фаз и обладает интересными особенностями. Если короткое ребро икосаэдра (основание равнобедренного треугольника) обозначить a , то радиус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

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, *л*-вершинников по Зонке-Ниггли) оба кубооктаэдра оказываются различными простыми формами: архимедов (12) кубооктаэдр отвечает (как изогон) ромбододекаэдру, (24) кубооктаэдр — простая форма (изогон), отвечающая шпирмидалльному 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 склонность 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).

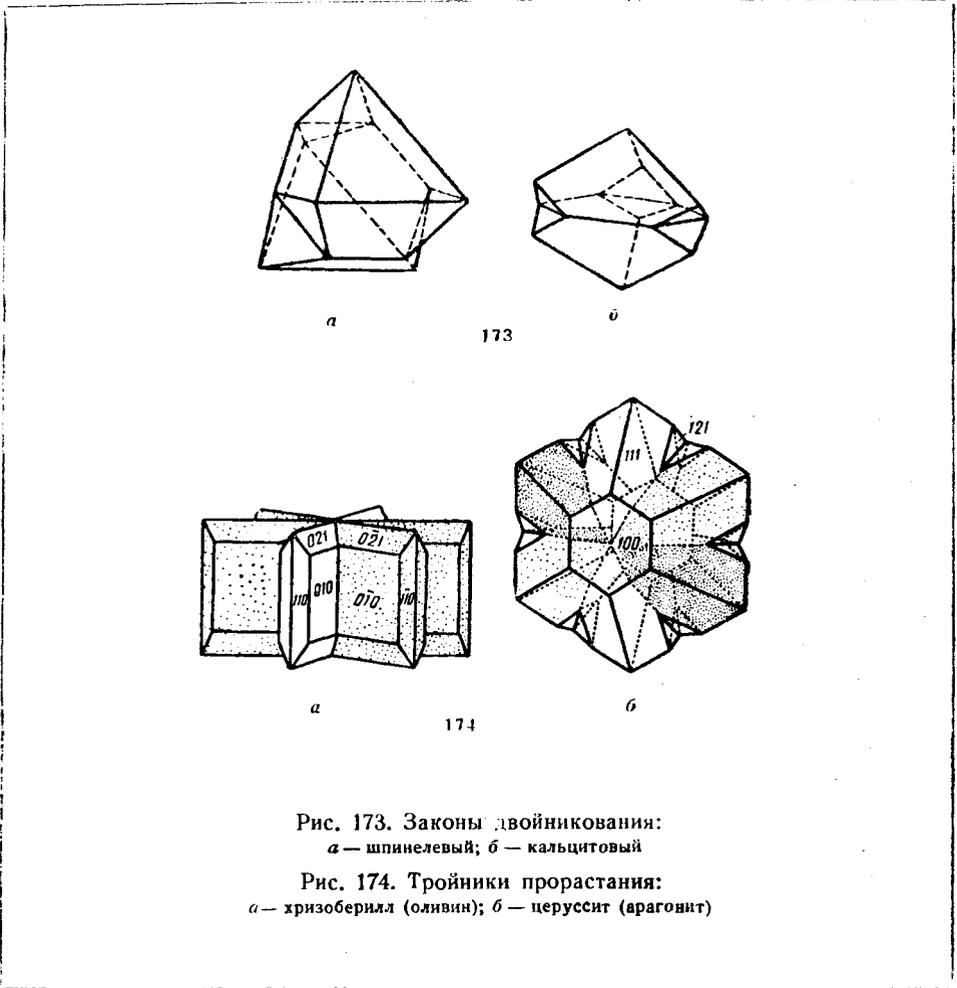


Рис. 173. Законы двойникования:
 а — шпинелевый; б — кальцитовый

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 двойниковаия, 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 „заполненные“ 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. Разносивание 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 $AХ_1$, $AХ_2$, $AХ_3$ 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
