г. б. бокий

В В ЕДЕНИЕ В КРИСТАЛЛОХИМИЮ

Г. Б. БОКИЙ

В В Е Д Е Н И Е В КРИСТАЛЛОХИМИЮ

*

ИЗДАТЕЛЬСТВО

۹

МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1 9 5 4

. Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Московского университета

٠

Стр. Строка Напечатано Следует читать BÁBCABCACBACBÅ 137 9—13 сверху, BABCABCACBACBA правый столбец KFKKKKKFKKKKK Х H Ш × 11 × 11 Х 161 3 снизу 228 (O_h) (O_{h}^{9}) 19 снизу 285 x-Cu₆₋₈Si 167 5 снизу x-Cu₆₈Si 291 3 снизу 166 472 363 17 сверху 336 474 26318 сверху 363 476 30 снизу 343 348 .

В таблице на стр. 224 в графе «12*d*» цифру 3,78 (2-ая строка сверху) отнести к Na. В таблице на стр. 285 в графе «Примечание» три последние строки

в таолице на стр. 285 в графе «примечание» три последние строки поднять на 2 строки.

Зак.1304

_

ОПЕЧАТКИ

Во второй части книги помещен достаточно большой фактический материал, представляющий, как нам кажется, интерес не только для студентов, но и для сформировавшихся научных работников разных специальностей, соприкасающихся с кристаллографией и кристаллохимией. У нас ощущается недостаток книг, содержащих фактический материал по кристаллохимии. Обычно излагается теория, которая затем иллюстрируется одним-двумя примерами. Фактический же описательный материал остается читателю совершенно неизвестным. Учитывая сказанное, мы поместили во вторую часть весь имеющийся материал по структурам простых веществ и бинарных соединений. По этим материалам в мастерской уникальных наглядных пособий МГУ были изготовлены модели для большинства структурных типов. Поместить сведения о более сложных веществах не позволил объем книги. Мы надеемся собрать этот материал в ближайшие годы и издать отдельной книгой.

Справочный материал посвящен только структурным данным, поэтому в нем нет сведений, относящихся к физическим свойствам, даже таким важным, как плотность. При подборе фактического материала частично использованы материалы упомянутых выше курсов по кристаллохимии, а также справочных изданий, указанных в начале второй части, и журнальных статей из периодических изданий, напечатанных до 1953 г. Назначение всех помещенных в книгу таблиц отнюдь не в том, чтобы полностью заменить существующие справочники. Их назначение—помочь читателю обозреть имеющийся материал. Если читателю предстоит вести работу с какой-либо группой соединений, помещенных в нашей книге, то после знакомства с приведенным материалом ему, конечно, необходимо будет иметь более подробные сведения. Последние можно получить хотя бы в тех справочниках, о которых выше было упомянуто, а также в оригинальных статьях.

При составлении книги большую помощь автору оказали Е. М. Романова и Н. Л. Каценеленбаум. Первая взяла на себя труд составления таблиц к вводной части, а вторая—к описательной. Эти таблицы составляют существенную часть работы, и указанные лица, следовательно, могут рассматриваться как соавторы книги. Пользуюсь случаем выразить им сердечную благодарность. Я также благодарен Ю. Т. Стручкову за предоставление материала по органическим соединениям.

Автор весьма обязан официальным рецензентам рукописи академику Н. В. Белову, проф. О. М. Аншелесу и доценту В. А. Франк-Каменецкому, чьи замечания позволили значительно улучшить книгу.

Не сомневаюсь в том, что несмотря на принятые нами меры, читателями будут обнаружены пропуски, опечатки и другие упущения, в особенности в части, касающейся классификации.

Всем лицам, которые пожелают сделать замечания, улучшающие книгу, автор заранее выражает свою глубокую благодарность.

Апрель, 1952

Глава І

ПРЕДМЕТ КРИСТАЛЛОХИМИИ. ВАЖНЕЙШИЕ РАБОТЫ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИИ И ХИМИИ, ПОСЛУЖИВШИЕ ОСНОВОЙ ДЛЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

§ 1. Предмет кристаллохимии и ее задачи. Положение кристаллохимии среди других наук

Кристаллохимия изучает пространственное расположение атомов в кристаллах, находит законы этого расположения и из них выводит физико-химические свойства соответствующих химических соединений.

Кристаллохимия явилась своеобразным синтезом стереохимии и кристаллографии. Стереохимия, изучая пространственное расположение атомов в молекулах и радикалах, не имела в своем распоряжении методов, позволяющих определять абсолютные расстояния между атомами и валентные углы между линиями, связей.

Таким методом явился рентгеноструктурный анализ, успешное развитие которого стало возможным благодаря тому, что геометрическая теория структуры кристаллов была завершена гениальным русским ученым Е. С. Федоровым (1890 г.) еще задолго до открытия диффракции рентгеновских лучей (1912 г.). Одной из основных задач кристаллохимии является определение структуры (пространственного расположения атомов) в принципе у всех кристаллических химических соединений. Во многих случаях одновременно решается задача строгого определения химической формулы соединения, что является также одной из основных задач химии.

Сейчас многие структуры систематизированы и мы знаем некоторые общие закономерности в их строении.

«Знание же требует, —писал Мендслеев, —и его осцовная задача есть обладание фактами, т. е. иметь такой факт, которого не видели глаза, не имели руки и который познается, воспринимается органами чувств только благодаря закону».

Таким образом выявление законов или закономерностей во всем многообразии структур является также важной задачей кристаллохимии.

На основании найденного взапмного расположения атомов и межатомных расстояний кристаллохимия устанавливает связь между структурой и физико-химическими особенностями соединений, позволяя в церспективе создавать твердые тела с заранее заданными свойствами. Уже в настоящее время установление указанной выше связи позволяет в ряде случаев рекомендовать наиболее рациональные способы использования кристаллических веществ, а также точнее выяснить роль добавок в основное вещество кристалла. Как известно, такие легирующие добавки в металлические сплавы являются в современной технике основой получения важнейших технологических материалов.

Знание законов кристаллохимии поможет нам по свойствам предсказывать структуры или, во всяком случае, иметь какие-то суждения о структурах. Важность этой обратной задачи станет понятной, если учесть трудоемкость и сложность рентгеноструктурных исследований.

Задачей кристаллохимии является также объяснение причин кристаллизации различных химических соединений в том или ином типе структуры. «Выбор» ими структурного типа следует связывать с положением элементов, входящих в данное соединение, в периодической системе. Это положение, как известно, определяет как химические, так и физические свойства атомов химических элементов. Под физическими свойствами здесь в первую очередь подразумевается электронное строение атомов и энергетические характеристики (потенциалы ионизации, сродство к электрону и т. п.).

В настоящее время уже трудно провести резкую границу между кристаллохимией и химией, настолько слились воедино их общие научные задачи. По-новому звучит для нас давно высказанный Ф. Энгельсом тезис: «Кристаллография—часть химии» и указание Д. И. Менделеева о том, что «начала кристаллографии, составляющей особую науку, непременно должны быть знакомы тому, кто желает работать в научной химии».

Гениальный русский химик предвидел развитие кристаллографии в направлении сближения ее задач с задачами химии. Кристаллохимия является сейчас наиболее интенсивно развивающимся разделом современной кристаллографии.

§ 2. Формирование кристаллографии в самостоятельную научную дисциплину

Выделение кристаллографии в самостоятельную научную дисциплину стало возможным после открытия первого эмпирического закона геометрической кристаллографии—закона постоянства двугранных углов в кристаллах.

Открытие этого закона обычно связывается с именем-французского ученого Роме-де-Л'Иля, который в 1783 г. опубликовал монографию, содержащую обильный материал по измерению природных кристаллов.

Для кристаллов каждого вещества (минерала), изученного им, оказалось справедливым положение, что углы между соответственными гранями во всех кристаллах одного и того же вещества являются постоянными. Заслуга Роме-де-Л'Иля как раз и заключается в том, что он распространил закон постоянства углов на все вещества, кристаллы которых он мог достать и измерить. Эта работа явилась плодом всей его долгой жизни. Ее результаты он систематически докладывал ученым в Париже. Эти сообщения явились первыми лекциями по кристаллографии.

Не следует думать, что у Роме-де-Л'Иля не было предшественников. История открытия закона постоянства углов прошла огромный, почти двухвековой путь, прежде чем этот закон был отчетливо сформулирован и обобщен для всех кристаллических веществ. Так, например, И. Кеплер уже в 1615 г. указывал на сохранение углов в 60° между отдельными лучиками у снежинок. В 1669 г. Н. Стенсен открыл закон постоянства углов в кристаллах кварца и гематита. Годом позже Э. Бартолин сделал тот же вывод применительно к кристаллам кальцита, а в 1695 г. Левенгукк кристаллам гипса. Он показал, что и у микроскопически малых и у больших кристаллов гипса углы между соответственными гранями одинаковы.

В России закон постоянства углов был открыт М. В. Ломоносовым для кристаллов селитры (1749 г.), пирита, алмаза и некоторых других минералов. Одновременно Ломоносов предложил стройную гипотезу о молекулярном строении селитры, о чем подробнее будет сказано ниже. Весьма многочисленные исследования кристаллов химических соединений, полученных в лаборатории, были проведены преемником Ломоносова по кафедре химии в Российской Академии Наук Т. Е. Ловицем.

§ 3. Методы измерения кристаллов

Всю работу по измерению кристаллов Роме-де-Л'Иль провел с помощью прикладного гониометра, изобретенного его учеником Каранжо. Этот прибор представляет собой транспортир с линейкой, вращающейся вокруг оси, проходящей через центр его. Прикладывая кристалл так, чтобы одна из его граней касалась края транспортира, а вторая—подвижной линейки, можно прочесть по шкале транспортира отсчет, соответствующий двугранному углу между гранями кристалла. Ясно, что точность измерения кристаллов с помощью прикладного гониометра невелика. Она едва достигает величины в полградуса.

Достаточно высокую точность дал отражательный гониометр, изобретенный в 1809 г. Волластоном. Принцип его сводится к тому, что на вращающемся столике, снабженном лимбом, определенным образом ориентируется измеряемый кристалл. В плоскости, параллельной лимбу, располагаются две оптических трубы. Из одной на кристалл падает параллельный пучок света, который после отражения от грани кристалла попадает в другую трубу. Разность отсчетов между отражениями от двух граней дает угол между ними. Точность измерения достигает секунды. Однако преимущество отражательного гониометра перед прикладным не только в точности измерения. Для работы на отражательном гониометре требуются кристаллы значительно меньшей величины. Это обстоятельство позволило значительно расширить круг исследуемых веществ.

Недостатком отражательного гониометра Волластона является то, что он снабжен только одним лимбом и позволяет производить измерения не всего кристалла, а лишь одной его зоны (под зоной подразумевается совокупность граней, пересекающихся в параллельных ребрах). Для измерения граней, расположенных в разных зонах, приходилось каждый раз переклеивать и заново юстировать кристалл, что, конечно, снижает точность и удлиняет время полного измерения кристалла.

Последним этапом в методике измерения кристаллов было изобретение Е. С. Федоровым (1889 г.) двукружного—теодолитного—гониометра. Этот прибор не имеет указанного выше недостатка. Все кристаллографические лаборатории мира перешли постепенно на измерение кристаллов с помощью двукружного гониометра. Федоров одновременно с разработкой методики измерения на двукружном гониометре разработал систему математической обработки результатов этих измерений. Графические методы расчетов кристаллов нашли свое завершение в работах другого замечательного русского кристаллографа—Ю. В. Вульфа.

§ 4. Закон рациональности отношений параметров

После опубликования работ Роме-де-Л'Иля по измерению кристаллов младший его соотечественник Р.Ж. Гаюи в кратчайший срок (1774—1801гг.) переработал этот материал и открыл второй эмпирический закон геометрической кристаллографии—закон рациональности отношений параметров (закон целых чисел). Трудно переоценить значение этого закона в кристаллографии.

Его открытие было первым прямым доказательством прерывного строения материи, оно предшествовало открытию закона целых чисел в химии (Дальтон, 1808 г.). Установлено прямое влияние Гаюи на Дальтона.

Гаюи не остановился только на опытной стороне своего открытия. Он сделал существенную попытку проникнуть в тайну строения вещества, создав для объяснения закона рациональности отношений параметров стройную для того времени теорию строения кристаллов из многогранных молекул, имеющих различные размеры по разным направлениям. Эти материалистические выводы несравненно глубже чисто эмпирических обобщений Роме-де-Л'Иля, целиком стоявшего на идеалистических позициях и боявшегося изучать то, что «скрыто от нас самой природой»—внутреннее строение кристаллов.

Создавая свою гипотезу о строении кристаллов, Гаюи заметил, что кристаллы симметричны. Он обратил внимание также на то, что симметрия свойственна не только.внешней форме кристаллов, но может быть распространена на анизотропию их физических свойств.

Здесь уместно будет еще раз коснуться замечательной работы М. В. Ломоносова «О рождении и природе селитры» (1749 г.), в которой он не только предвосхитил некоторые из идей Гаюи о строении твердых тел, но и предложил гипотезу, по которой кристалл представлялся построенным из шаровых корпускул, гипотезу, более близкую к нашим современным представлениям, чем гипотеза Гаюи о многогранных молекулах, заполняющих без промежутков все пространство кристалла.

§ 5. Изоморфизм и полиморфизм

В 1819—1822 гг. Митчерлих открыл два весьма интересных явления, имеющих одинаково важное значение как для кристаллографии, так и для химии, —изоморфизм и полиморфизм. Оба открытия значительно углубили наши представления о природе твердых веществ. Изучение явления изоморфизма первоначально развивалось по линии измерения кристаллов веществ, состав которых отличается каким-либо одним элементом, причем эти разные элементы по своим химическим свойствам были близкими. Так, например, самим Митчерлихом были изучены следующие вещества: NH₄H₂PO₄, KH₂PO₄, KH₂AsO₄.

Далее последовало установление факта близости молекулярных объемов у изоморфных веществ (Копп, 1840 г.).

Первая диссертация Д. И. Менделеева (1856 г.) «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» была посвящена этому вопросу.

Многочисленные физико-химические исследования изоморфных веществ-твердых растворов-были проведены Вант-Гоффом (1890 г.).

Таблица 32 видов симметрии

		Виды симметрии							
Категории	Сингонни	прими- тивный	центральный	планальный	аксиальный	планаксиаль- ный	гироидо- прими- тивный	гироидо- планальный	
Пизшая	Триклипная	$\begin{array}{ c c c } 1 & & \\ & L_1 & & \end{array}$	2 C						
	Моноклинцая			3 P	L_2	5 L_2PC			
	Ромбическая			6 L ₂ 2P	7 3L ₂	8 3L ₂ 3PC			
Средияя	Тригональная	9 L_3	10 . L ₃ C	11 L ₃ 3P	12 $L_3 3 L_2$	$\begin{array}{c} 13\\ L_3 3 L_2 3 PC \end{array}$			
	Тстрагональная	14 L ₄	15 L ₄ PC	16 L ₄ 4P	17 L_44L_2	$\frac{18}{L_4 4 L_2 5 PC}$	19 L _{i4}	20 $L_{i_4}2L_22P$	
	Гексагональная	21 L ₆	22 L ₆ PC	23 L ₆ 6P	L_66L_2	25 L ₀ 6L ₂ 7PC	$\begin{vmatrix} 20 \\ L_{i_{6}} = L_{3}P \end{vmatrix}$	$\frac{27}{L_{i_6}3L_23P = L_33L_24P}$	
Высшая	Кубическая	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	29 4L ₃ 3L ₂ 3PC	$\frac{30}{4L_3 3L_2 6P}$	31 3L ₄ 4L ₂ 6L ₂	32 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ 9PC			

Примечание. Инверсионные оси третьего порядка в таблице не указаны. Они присутствуют в 10 и 13 видах симметрии. В кубической сингонии инверсионные оси вообще не указаны.

§ 6. Учение о симметрии кристаллов

Как было сказано выше, Гаюи первый высказал идею о том, что кристаллы являются симметричными многогранниками. Дальнейшим развитием учения о симметрии кристаллов явились работы Вейсса. В период 1804—1809 гг. он эмпирически установил наличие различных осей симметрии в кристаллах, а в 1815 г. предложил деление кристаллов на 6 систем (сингоний).

В 1867 г. русский академик А. В. Гадолин строго математическим путем вывсл 32 вида симметрии кристаллов (табл. 1). Интересно отметить, что эмпирически был установлен к тому времени только 20—21 вид симметрии. В настоящее время имеются примеры кристаллов всех 32 видов симметрии. После того как результаты исследования Гадолина прочно вошли в науку, была найдена работа Гесселя, сделанная на 30 лет ранее Гадолина и содержавшая аналогичный вывод.

§ 7. Теория кристаллических решеток

Уже И. Ньютон в своей «Оптике» в 1675 г. писал: «Нельзя ли предположить, что при образовании кристалла частицы не только установились



Рис. 1. Четырнадцать решеток Бравэ

в строй и ряды, застывая в правильных фигурах, но также посредством некоторой полярной способности повернули свои одинаковые стороны в одинаковом направлении?».

В последующее время в работах Гюйгенса, М. В. Ломоносова, Гаюи и Волластона мы находим идеи, которые в еще более ясной форме предвосхищают понятие кристаллической решетки. Однако лишь в 1855 г. О. Бравэ удалось математическим путем вывести все возможные случаи кристаллических решеток-14 различных типов. Они названы по имени автора решетками Бравэ (рис. 1). При этом ему пришлось, в отличие от всех предыдущих авторов, отказаться от всяких предположений о форме материальных частиц, слагающих кристалл. Он рассуждал о частицах, как о математических точках и исследовал не их форму, а их возможное взаимное пространственное расположение. Только та-

кая математическая абстракция позволила ему добиться этого важного результата.

Бравэ с помощью новой теории сумел объяснить такие свойства кристаллов, как звление спайности и внешней огранки. По Бравэ, грани кристалла являются плоскими сетками с наибольшей плотностью.

Это направление структурной кристаллографии получило дальнейшее развитие в работах Е. С. Федорова. Его учение о параллелоэдрах и его кристаллохимический анализ впервые дали метод, позволивший определять типы решеток в реальных кристаллах.

§ 8. Периодический закон химических элементов

Вторая половина XIX в. ознаменовалась рядом замечательных работ по химии. Среди них первое место занимает открытие Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов (1869 г.) (табл. 2). Углубленное развитие этого закона с помощью новых методов физики привело в начале XX в. к выяснению электронного строения атомов и типов химической связи.

§ 9. Правило фаз и физико-химический анализ

Открытие В. Д. Гиббсом (1874 г.) правила фаз позволило по-новому осветить многие вопросы природы кристаллического состояния материи. Установление того факта, что зеркальные изомеры кристаллизуются в различных энантиоморфных формах (Пастер, 1860 г.), перекинуло мост между химией и кристаллографией. После Пастера стало возможным различать двоякую энантиоморфию: 1) связанную с асимметрическим строением молекул (например, винные кислоты) и 2) связанную только со строением кристаллов (например, правый и левый кварц).

Первый случай характеризуется тем, что правые п левые формы в физико-химических системах являются разными фазами, во втором случае—одной. В 1890 г. Н. Г. Вырубов достаточно четко сформулировал разницу между химической изомерией и полиморфизмом.

§ 10. Стереохимия

В шестидесятые годы прошлого столетия химия вступила в новую фазу своего развития, ознаменовавшуюся созданием А. М. Бутлеровым (1861 г.) теории строения органических соединений и открытием Д. И. Менделеевым периодического закона (1869 г.). Стереохимические представления Бутлерова вначале были приложены к строению алифатических соединений, а затем и ароматических. Существенным моментом в развитии стереохимических представлений в органической химии явилась гипотеза Вант-Гоффа и Лебеля (1874 г.) о тетраэдрической модели атома углерода.

В неорганическую химию эти идеи проникли несколько позже. Стереохимия комплексных неорганических соединений была развита в 1890—1905 гг. А. Вернером и Л. А. Чугаевым. Приложение же стереохимических представлений к области простейших неорганических соединений стало возможным лишь после создания, на основе рентгеновского исследования кристаллов, новой науки—кристаллохимии. Кристаллохимия внесла в химию точное знание пространственного расположения атомов и расстояний между ними, ознаменовав тем самым новый, современный этап развития химии.

Глава II

ТЕОРИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ Е. С. ФЕДОРОВА

§ 1. Краткие сведения о теории

В 1890 г. Е. С. Федоров закончил математический вывод пространственных групп симметрии. Было доказано, что различным сочетанием элементов симметрии между собой может быть выведено 230 пространственных групп. Тем самым была создана строгая теория структуры



Рис. 2. Структура тетрагонального кристалла, спроектированная вдоль главной оси

кристаллов, являющаяся незыблемой основой современной кристаллохимии. Законы симметрии, о которых мы говорили выше, распространяются не только на внешнюю форму кристаллов. Им подчинено и их внутреннее, атомное строение. Внешняя форма является только следствием внутреннего строения кристалла.

Для описания симметрии кристаллических структур недостаточно тех элементов симметрии, которые используются при описании кристаллических многогранников. Важнейшим новым элементом симметрии кристаллических структур является «трансляция», т. е. параллельный перенос. Однако изучение внутренней симметрии кристалла сложнее изучения внешней симметрии не только из-за того, что значительно увсличивается разнообразие элементов симметрии, но также и потому, что в структурах приходится считаться с бесконечным числом тождественных элементов симметрии: параллельно каждой плоскости или оси

Периодическая	система	элементов	п.	Ø
	CHICL CHILL	oncoment of	rn.	_

							Группы элем
Периоды	Ряды	a I b	a II b	a III b	a IV b	a V b	a VI b
I	1	1 (H)					
II	2	3 Li 1 6.940 2	4 Be 2 9.013 2	5 3 B 2 10.82	6 4 C 2 12.010	7 5 N 2 14.008	8 6 0 2 16.0000
111	3	11 Na 1 22.997 2	12 Mg 2 24.32 2	13 ³ Al ² 26.97	14 4 Si 2 28.06	$\begin{array}{ccc} 15 \\ 5 & \mathbf{P} \\ 2 & 30.98 \\ \end{array}$	16 8 S 2 32.066
IV	4	19 1 K 8 39.096 2	20 2 Ca 8 40.08 2	21 2 Sc 8 45.10 2	$\begin{array}{ccc} 22 & 2 \\ \mathbf{Ti} & {}^{10} \\ {}^{47.90} & {}^{2} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} 23 & 2 \\ \mathbf{V} & 11 \\ 8 \\ 50.95 & 2 \end{array}$	$\begin{array}{ccc} 24 & 1 \\ \mathbf{Cr} & 13 \\ 8 \\ 52.01 & 2 \end{array}$
	5	1 29 18 Cu 2 63.54	2 30 ¹⁸ Zn 2 65.38	3 31 18 Ga 2 69.72	4 32 ¹⁸ Ge 2 72.60	5 33 $18 As$ $2 74.91$	$ \begin{array}{cccc} 6 & 34 \\ ^{18} & Se \\ ^{2} & 78.96 \end{array} $
V	6	37 1 8 18 18 8 85.48 2	38 Sr 18 87.63 2	39 2 9 Y 18 88.92 2	$\begin{array}{c} 40 \\ \mathbf{2r} \\ 10 \\ 18 \\ 91.22 \\ 2 \end{array}$	41 12 Nb 18 92.91 2	42 1 13 Mo 18 95.95 2
v	7	47 18 18 18 8 2 107.880	2 48 18 Cd 8 2 112.41	49 3 18 18 18 18 2 114.76	50 18 18 18 2 118.70	51 51 18 18 8 2 121.76	52 18 18 18 Te 8 2 127.61
VI	8	55 1 8 Cs 18 132.91 2	56 2 8 Ba 18 137.36 2	57 2 9 La * 18 138.92 2	72 2 10 32 Hf 18 178.6 2	73 2 11 Ta 18 180.88 2	74 2 12 32 W 18 183.92 2
	9	1 79 18 32 18 Au 8 197.2	2 80 18 32 18 Hg 8 2 200.61	3 81 18 71 8 2 18 71 8 2 2 204.39	4 82 18 92 18 Pb 8 2 207.21	5 83 18 32 18 Bi 8 2 209.00	6 84 18 32 18 Po 8 2 210.
VII	10	87 1 8 Fr 32 [223] 8 2	88 2 8 Ra 18 18 226.05 8 2	89 2 9 Ac** 18 227 8 2	(Th)	(Pa)	(U)
·	* Лантаноиды 58—71						
58 Ce 140.13	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	59 2 9 Pr 18 Nd 40.92 2 144	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c cccc} 2 & 63 \\ 9 & 23 \\ 18 & Eu \\ 8 & 2 & 152.0 \end{array} $	29 24 18 82 156.9 264 21 84 21 56.9	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
					** Актин	оиды	
90 Th 232.12	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c cccc} 91 & 2 \\ 9 \\ 20 \\ 18 \\ 32 \\ 18 \\ 31 \\ 2 \\ 238 \end{array}$	92 2 9 21 32 18 .07 8 2 [237]	93 2 9 22 32 32 18 18 8 2 [239]	2 95 23 32 18 [241]	$\begin{array}{c c c} 2 & 96 \\ 29 \\ 32 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \\ 242 \end{bmatrix} $	$\begin{array}{c ccccc} 2 & 97 & 2 \\ 9 & 26 \\ 5 & \mathbf{Bk} & 26 \\ 8 & 32 \\ 2 & 18 \\ 2 & 18 \\ 2 & 243 \end{bmatrix} \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 8 \\ 2 \end{array}$

ескал система элементов Д. И. Менделеева

	Группы элементов							
	a V b	a VI b	a VII b		VIII	a		0 (VIII b)
			H 1 1.0080					2 He 4.003 2
2 0	7 5 N 2 14.008	8 6 0 2 16.0000	9 7 F 2 19.00					10 Nc 8 20.183 2
i)6	15 5 P 2 30.98	16 8 S 2 32.066	17 7 Cl 2 35.457					18 Ar 8 39.944 2
	$\begin{array}{ccc} 23 & 2 \\ \mathbf{V} & 11 \\ 50.95 & 2 \end{array}$	24 1 Cr 13 52.01 2	25 2 Mn 13 54.93 2	26 Fe ¹ 55.85	2 27 4 Co 2 58.94	2 15 8 2	28 2 Ni 16 58.69 2	
e 60	5 33 18 As 2 74.91	6 34 18 Se 2 78.96	7 35 18 Br 2 79.916					36 8 Kr 18 83.7 2
2 10 18 8 2	41 Nb 92.91 2	42 1 Mo 18 95.95 2	43 1 Tc 14 [99] 2	44 Ru 1 101.7	1 5 8 8 2 102.91	5 16 18 8 2	$\begin{array}{c} 46 \\ 0 \\ 18 \\ 18 \\ 106.7 \\ 2 \end{array}$	•
n 70	51 58 18 Sb 82 121.76	52 18 18 18 Te 8 2 127.61	53 7 18 18 18 3 18 3 1 3 3 3 3 3 3 3 3					54 8 Xe 18 131.3 2
$2 \\ 10 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2$	73 2 11 Ta 18 180.88 2	74 2 12 W 18 183.92 2	75 2 13 Re 18 186.31 2	76 Os 190.2	$\begin{array}{c c c} 2 & 77 \\ 14 & 32 \\ 32 & Ir \\ 8 & 2 & 193.1 \end{array}$	$\begin{array}{c ccccc}7 & 2 \\ 15 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{cccc} 78 & 1 \\ 17 \\ 32 \\ Pt & 18 \\ 195.23 & 2 \end{array}$	
'b . 21	5 83 18 32 18 Bi 2 209.00	6 84 18 90 18 Po 8 2 210.	7 85 18 32 18 At 8 2 [210]					86 8 18 82 Rn 18 222 2
	(Pa)	(U)					~	
	* Лантан	оиды 58—71						
63	29 24 18 82 156.9	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{ccc} 66 & 2 \\ 9 \\ \mathbf{Dy} & 18 \\ 162.46 & 2 \end{array}$	67 2 28 Ho 18 164.94 2	68 2 9 Er 18 167.2 2	69 Tu 169.4	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c ccccc} 2 & 71 & 2 \\ 9 & 1 & 32 \\ 8 & Lu & 18 \\ 8 & 2 & 174.99 & 2 \end{array}$
КТИН(оиды							порядковый помер
95 n 1]	$ \begin{array}{c c c} 2 & 96 \\ 24 \\ 32 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ $	2 97 2 9 88 226 8 88 32 2 [243] 2	98 2 9 Cf 32 18 [244] 8 2	99 An	100 Ct		16 ⁶ S ² 32.066 — тектронные сл	-хим. энак -атомный вес ои

	,	1									
Ι	1	1 (H)								
II	2	3 Li 6.940	12	4 Be 9.013	2 2	32	5 B 10.82	42	6 C 12.010	7 5 N 2 14.008	8 6 0 2 16.0000
 	3	11 Na 22.997	1 8 2	1 Mg 24.32	2 2 8 2	3 8 2	13 Al 26.97	4 8 2	14 Si 28.06	15 5 P 2 30.98	16 8 S 2 32.066
IV	4	19 K 39.096	1 8 8 2	2 Ca 40.08	0 2 8 8 2	Sc 45.1	21 2 9 10 2	T 47	22 2 i ¹⁰ .90 2	23 2 V 11 8 50.95 2	$\begin{array}{ccc} 24 & 1 \\ \mathbf{Cr} & 13 \\ 52.01 & 2 \end{array}$
	5	1 29 18 2 63	Cu	2 3 18 2	0 Zn 65.38	$\begin{smallmatrix}&&3\\&18\\&8\\&2\\-&$	31 Ga 69.72	4 18 8 2	32 Ge 72.60	5 33 18 As 2 74.91	6 34 18 Se 2 78.96
v	6	37 Rb 85.48	1 8 18 8 2	3 Sr 87.63	8 2 8 18 8 2 2	Y 88.1	39 2 9 18 92 2	2 91	40 2 2 10 2 18 .22 2	41 Nb 92.91 2	42 1 13 Mo 18 95.95 2
	7	47 1 18 18 2 107	Ag .880	2 18 18 18 2 1	8 Cd 12.41	3 18 18 18 8 2	49 In 114.76	4 18 18 8 2	50 Sn 118.70	51 5 18 18 8 2 121.76	52 18 18 18 2 127.61
WI	8	55 Cs 132.91	1 8 18 18 8 2	5 Ba 137.3		La 138	57 2 9 * 18 18 .92 2	H 17	72 2 10 32 11 18 8 8.6 2	73 ² 11 Ta ³² 18 8 180.88 ²	74 2 12 32 W 18 183.92 2
V I	9	$ \begin{array}{c} 1 & 79 \\ 18 \\ 32 \\ 18 \\ 8 \\ 2 & 1 \end{array} $	Au 97.2	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30 Hg 200.61	3 18 32 18 8 2	81 Tl 204.39	4 18 32 18 8 2	82 Pb 207.21	5 83 18 Bi 8 2 209.00	6 84 18 Po 8 2 2 210
VII	10	87 Fr [223]	1 8 18 32 18 8 2	Ra 226.0	$ \begin{array}{r} $	A 0 227	89 2 9 ** 18 32 18 8 2	(Th	i)	(Pa)	(U)
		·		·					-	* Ланта	поиды 58—71
58 Ce 140.13	2 9 19 18 8 2	$59 \begin{array}{c} 2 \\ 9 \\ 20 \\ \mathbf{Pr} \\ 18 \\ 140.92 \end{array}$	Nd 144	60 2 9 21 18 .27 2	6 Pm [147]	61 2 9 22 18 8 2	62 Sm 150.43	2 9 23 18 8 2	63 Eu 152.0	2 64 9 24 18 Gd 1 8 156.9	$\begin{array}{c ccccc} 2 & 65 & 2 \\ 9 & 25 & 26 \\ 18 & \mathbf{Tb} & 18 \\ 8 & 2 & 159.2 & 2 \end{array}$
									** Актин	оиды	
90 Th 232.12	2 10 18 32 18 8 2	$\begin{array}{ccc} 91 & 2 \\ 20 \\ Pa & 32 \\ 18 \\ 231. & 2 \end{array}$	U 238	92 2 9 21 32 18 .07 2	9 Np [237]	3 2 9 22 32 18 8 2	94 Pu [239]	2 9 23 32 18 8 2	95 Am [241]	2 9 24 32 18 8 2 24 20 Cm 24 20 24 20 24 21 24 22 24 20 24 22 24 24	$\begin{array}{c ccccc} 2 & 97 & 2 \\ 9 & 97 & 26 \\ 25 & 26 & 26 \\ 18 & 32 \\ 8 & 18 \\ 2 & [243] & 2 \end{array}$

В квадратных скобках приведены атомные веса наиболее устойчивых изотопов.

							<u> </u>	
		H 1 1.0080					2 He 4.003 2	
7 5 N 2 14.008	8 6 0 2 16.0000	9 7 F 2 19.00					10 Ne 8 20.183 2	
15 5 P 2 30.98	16 8 S 2 32.066	17 7 Cl 2 35.457					18 Ar 8 39.944 2	
$\begin{array}{ccc} 23 & 2 \\ \mathbf{V} & 11 \\ 50.95 & 2 \end{array}$	$\begin{array}{ccc} 24 & 1 \\ \mathbf{Cr} & 13 \\ 8 \\ 52.01 & 2 \end{array}$	25 2 Mn ¹³ 54.93 2	26 Fe ¹ 55.85	2 27 4 Co 2 58.94	2 15 8 2	28 2 Ni ¹⁶ 58.69 2	_	
$5 \ 33 \ 18 \ As \ 2 \ 74.91$	$egin{array}{ccc} 6 & {\bf 34} \ 18 & {\bf Se} \ 2 & 78.96 \end{array}$	7 35 18 Br 2 79.916					36 8 Kr 18 83.7 2	
41 Nb 12 18 92.91 2	42 Mo 13 95.95 2	43 Tc 14 18 8 [99] 2	44 Ru 1 101.7	1 5 8 2 102.91	5 1 16 18 8 2	46 0 Pd 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 1		
51 58 18 18 8 2 121.76	52 18 18 18 18 2 127.61	53 7 18 18 18 2 126.92					54 8 Xe 18 131.3 2	
73 2 11 Ta 18 180.88 2	74 2 12 W 18 183.92 2	75 2 13 32 Re 18 186.31 2	76 Os 190.2	$\begin{array}{c c} 2 & & & \\ 77 \\ 32 & & \\ 88 & & \\ 88 & & \\ 2 & & 193.1 \end{array}$	7 2 15 32 18 8 2	78 1 17 Pt 32 18 195.23 2		
5 83 18 8 2 209.00	6 84 18 32 18 Po 8 2 210.	7 85 18 32 18 At 8 2 [210]					86 8 18 Rn 18 222 2	
(Pa)	(U)							
* Лантан	* Лантаноиды 58—71							
$\begin{array}{c c c} 2 & 64 \\ 9 \\ 24 \\ 18 \\ 8 \\ 2 \\ 156.9 \end{array}$	$\begin{array}{c c}2 & & & & \\ \hline 2 & & & \\ 9 & & & \\ 5 & & & \\ 5 & & & \\ 5 & & & \\ 8 & & & \\ 8 & & & \\ 8 & & & \\ 2 & & & & \\ 159.2 & & & \\ \end{array}$	$\begin{array}{c c} 66 & 2 \\ & 9 \\ \mathbf{Dy} & 18 \\ 162.46 & 2 \end{array}$	67 2 9 Ho 18 164.94 2	68 2 9 Er 18 167.2 2	69 Tu 169.4	2 9 30 18 8 2 173.04	$\begin{array}{c ccccc} 2 & 71 & 2 \\ 9 & 31 \\ 18 & Lu & 18 \\ 8 & 2 & 174.99 & 2 \end{array}$	
иды		· · · · ·		`			-порядковый помер	
$\begin{array}{c c c} 2 & & & & \\ 2 & & & \\ 3 & 2 & & \\ 3 & 2 & & \\ 1 & & \\ 8 & & \\ 2 & & \\ 2 & & \\ 2 & & \\ 1 & & \\ 2 & & \\ 2 & & \\ 1 & & \\ 2 & & \\ 2 & & \\ 1 & & \\ 2 & & \\ 1 & & \\ 2 & & \\ 1 & & \\ 2 & & \\ 1 & & \\ 1 & & \\ 2 & & \\ 1 & &$	2 97 2 9 95 8k 26 8 8k 32 8 [243] 2	98 2 9 Cf 27 32 18 [244] 8 2	99 An	100 Ct		16 ⁵ S ² 32.066 – нектронные с.	—хим. знак —атомный вес лои	

симметрии кристалла в структуре имеется бесконечное количество плоскостей и осей, а соответственно, и центров симметрии.

Последнее обстоятельство можно понять из рассмотрения простейшей атомной модели тетрагонального кристалла, спроектированной вдоль оси четвертого порядка (рис. 2, a). Назовем прямую, проходящую через серию атомов, атомным рядом. В каждом атомном слое, образованном серией атомных рядов, располагаются атомы, связанные по четыре осью симметрии четвертого порядка. Все атомы одинаковы, и, следовательно, мы можем считать, что через каждый из них перпендикулярно плоскости чертежа проходит ось четвертого порядка. Это будет верно в том случае, если мы не будем считаться с внешним ограничением кристалла и предположим,



метрии и плоскость скользящего отражения



Рис. 4. Двойная поворотная и двойная винтовая оси

что кристалл простирается до бесконечности. Таким образом, построение теории обязательно для бесконечно большого кристалла или, как говорят, для кристаллического пространства.

Многообразие элементов симметрия, с которым необходимо считаться при изучении внутренней структуры кристаллов, возрастает. Кроме тех элементов симметрии, которые характеризуют внешнюю форму кристаллов, здесь появляются новые. Важнейшим из них является т р а н сля я ц и я, т. е. параллельный перенос. Этот элемент симметрии может встречаться только у бесконечных фигур. Смысл его будет понятен из рис. 2, б. Представим себе кристаллическую структуру простирающейся до бесконечности. Тогда при переносе точки 1 в точку 2 все остальные точки также переместятся на величину T_1 и полученная фигура всеми своими точками совместится с исходной. Число трансляций в любой структуре бесконечно велико (см. T_1, T_2 и т. д.). Этот элемент симметрии возможен, конечно, только у бесконечных фигур или, как говорил Федоров, у бесконечных систем фигур, если за одну фигуру считать каждый кружок.

Для того чтобы характеризовать структуру кристалла минимальными средствами, достаточно выбрать две трансляции T_1 и T_2 на плоскости или три—в пространстве. На этих трансляциях строится «ячейка» (на рис. 2, б заштрихована).

Перенос, как составная часть, может входить в другие элементы симметрии. В структуре, кроме обычных плоскостей симметрии, имеются так называемые плоскости скользящего отражения. На рис. 2, в первые обозначены сплошными линиями, а вторые—пунктирными. Чтобы совместить атом 1 с атомом 2 (рис. 3), достаточно его отразить в плоскости (плоскость m), а для того, чтобы совместить его с атомом 3, необходимо не только отразить его в плоскости, но и перенести параллельно этой плоскости (плоскость a).

Поворотные оси симметрии в структуре могут остаться поворотными или же превратиться в винтовые, включающие в себя перенос.



Рис. 5. Возникновение трех различных пространственных групп в зависимости от направления скольжения плоскостей симметрии На рис. 4 изображена двойная поворотная ось и двойная винтовая. В верхней части рисунка оси лежат в плоскости чертежа, в нижней—перпендикулярно к ней.

Поскольку число элементов симметрии, характеризующих внутреннюю симметрию кристаллов, больше, чем в случае внешней формы, то количество сочетаний из этих элементов симметрии также зна-

чительно больше 32. Выше мы говорили, что число случаев внутренней симметрии, так называемых федоровских, или пространственных групп симметрии, будет равно 230.



Рис. 6, а. Различные правильные системы точек

Чтобы понять, каким образом они получаются, можно обратиться к одному из простейших видов симметрии, скажем, ромбо-пирамидальному. Он имеет две плоскости симметрии и одну поворотную ось, являющуюся производной от сложения этих плоскостей.

Можно думать, что в этом виде симметрии могут существовать только три производных федоровских группы:

1) с двумя зеркальными плоскостями симметрии—*mm*;

2) с одной зеркальной и второй скользящей ma (a—плоскость со скольжением вдоль оси x);

3) с двумя скользящими ab (b—плоскость со скольжением вдоль оси y).

Однако это не совсем так. Разберем только второй случай, когда одна из плос-

костей будет плоскостью скользящего отражения. Оказывается, что это лишь одна из возможных групп. Картина усложняется, если принять но внимание направление скольжения. На рис. 5 изображены три ячейки, каждая из которых ограничена плоскостью зеркального отражения и плоскостью скользящего отражения. Мы для простоты не изображаем производных элементов симметрии, в частности, осей симметрии. На первом рисунке направление скольжения, как указывалось выше, параллельно плоскости чертежа, на втором—перпендикулярно, в последнем—по диагонали прямоугольника, построенного на предыдущих направлениях скольжения. Как видно, в одном разобранном нами случае будет не одна, а три федоровских группы.



Если мы зададим какую-либо точку внутри ячейки (рис. 6, *a*), то, «размножая» ее (т. е. получая производные точки) при помощи элементов симметрии, получим правильную систему точек. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что во всех трех случаях правильные системы точек будут различными. В пространстве точки располагаются во всех трех случаях по-разному.

Эти правильные системы точек и соответствуют различным случаям закона расположения атомов в кристаллах.

В зависимости от положения исходной точки по отношению к элемен-

2

там симметрии в одной и той же федоровской группе симметрии может быть несколько вариантов расположения точек в пространстве. Так же различно может быть и число точек, приходящихся на одну ячейку.

На рис. 6, б, соответствующем группе та, пустым кружком изображена новая исходная точка 2. Расположение точек этой системы иное, чем в системе *I*, и число их в два раза меньше. Это-новая правильная система точек, характерная для той же федоровской группы. По этой системе также могут располагаться атомы в крипространсталлическом CTBC.

Представим себе химическое соединение типа АХ₂, которое кристалли-

зуется в федоровской группе, изображенной на рис. 6, б. Скорсе всего атомы элемента А будут располагаться в системе 2, а атомы элемента Х—в системе *I*. Иногда, правда, имеют место еще некоторые осложняющие вопрос обстоятельства, о которых мы здесь говорить не можем.

Подробный элементарный вывод всех федоровских групп симметрии для одного вида симметрии дан в книге Г. Б. Бокия и М. А. Порай-Кошица «Практический курс рентгеноструктурного анализа» (1951 г.). Краткий вывод всех групп сделан Н. В. Беловым в работе «Классный метод вывода пространственных групп симметрии» (Труды Института кристаллографии № 6, 1951).

На рис. 7—9 собраны условные обозначения всех элементов симметричности, необходимые для изображения 230 федоровских групп. Сами эти группы показаны на рис. 10—40. Из экономии места на каждом чертеже группы изображена не вся элементарная ячейка, а только ее минимальная пезависимая область (обычно ¹/₄ ячейки). Для работы с группами по этим таблицам читатель должен нарисовать для себя на отдельном листе бумаги интересующую его группу целиком. Назначение этих ри-



6

Рис. 7. Условные обозначения осей симметричности

сунков главным образом в том, чтобы иметь возможность обозреть всю теорию Федорова.

Современные хорошо разработанные на основе этой теории методы эксперимента позволяют проникнуть в тайны внутреннего строения твердых тел—с большой степенью точности определять координаты атомов и измерять, следовательно, расстояния между ними.

В настоящее время надежно определено около 5000 структур кристалнов. Среди этого множества структур нет ни одной, которая противоречила бы теории Федорова. Чтобы почувствовать все величие федоровского гения, уместно вспомнить, что эта работа была закончена им в 1890 г., когда не только не было никакой возможности экспериментально опредс-



Рис. 8. Услодные обозначения плоскостей симметричности



Рис. 9. Условные обозначения элементов симмстрии, расположенных косо по отношению к плоскости чертежа

лять расположение атомов в кристаллическом пространстве, но и вообще многие считали не доказанным реальное существование самих атомов.

Заканчивая краткое изложение этой замечательной работы русского гения, хочется подчеркнуть, что она имеет не только познавательное, теоретическое значение. Достаточно вспомнить, что почти все свойства твердых тел зависят от двух причин: от их химического состава и от крпсталлического строения. Мы часто не знаем еще форм этой зависимости, но у нас нет сомнений, что она существует. Если бы не было теории Федорова, то не было бы и надежды когда-либо научиться создавать твердые тела с заранее заданными, нужными для промышленности свойствами. У нас не должно быть сомнения в том, что такое время настанет. Этот синтез мы будем осуществлять с такой же уверенностью, с какой архитектор из небольшого числа различных по свойствам «кирпичей» строит здания самых разнообразных типов и самого различного назначения. Твердой основой для открытия новых законов, связывающих свойства вещества с их составом и строением, являются работы Менделеева и Федорова.

§ 2. Федоровские группы симметрии

Существует несколько способов обозначения пространственных групп симметрии: по Федорову, по Шёнфлису, современный международный символ и др.

В международном символе пространственной группы на первом месте стоит большая буква, показывающая тип решетки Бравэ: P—примитивная, F—гранецентрированная, I—объемноцентрированная, A, B, C соответствующие проекции базоцентрированной. Если в группе по всем направлениям, которые надо отразить в символе, имеются плоскости симметричности и оси второго порядка, то в символ обычно вводится значок только для плоскостей. В случае отсутствия плоскостей симметричности в символ вводится наименование оси, например, в призматическом виде симметрии федоровская группа $P2_1/m$ будет характеризоваться примитивной решеткой (P), в которой винтовые оси (2_1) располагаются перпендикулярно к плоскостям симметрии (m).

В группах ромбической сингонии на первом месте после буквы, характеризующей тип решетки, ставится буква, символизирующая плоскость, перпендикулярную оси x, на втором—оси y и на последнем—оси z.

В группах средней категории наименование главной оси всегда ставится сразу же после буквы, определяющей тип решетки. Если перпендикулярно главной оси проходит плоскость симметричности, то в символ обозначение ее вводится всегда непосредственно за наименованием главной оси. От последней она отделена только наклонной чертой, показывающей перпендикулярность плоскости к главной оси.

В тетрагональной сингонии следующая за ними буква показывает тип плоскости, параллельный стороне элементарного квадрата, а последняя буква—днагонали квадрата. Так, например, символ I4/acd показывает, что в объемноцентрированной тетрагональной ячейке перпендикулярно главной оси располагается плоскость симметричности типа a, параллельно главной оси и стороне элементарного квадрата—плоскость типа c, а по диагонали квадрата—типа d. Если нет плоскости симметричности, перпендикулярной главной оси, то в соответствующем символе остаются только две буквы, например, I4cd.

В тетрагональной сингонии кроме обычных установок P и I пользуются установками C и F соответственно. Оси ячейки в последних повернуты на 45° по отношению к осям обычной установки. В связи с этим порядок букв в символах установок C и F обратный. Например, I4/mcm = F4/mmcи $P\overline{42}_1c = C\overline{4}c2_1$. Установки C и F обычно употребляются в тех группах тетрагонально-скаленоэдрического вида симметрии, в которых паралиельно кратчайшей трансляции проходят не оси 2, а плоскости. Например, $P\overline{4}m2 = C\overline{4}2m$.

В гексагональной сингонии порядок букв остается таким же, как в тетрагональной. На первом месте ставится буква, символизирующая плоскость симметричности, перпендикулярную главной оси (если таковая плоскость в группе есть). Затем ставится буква, характеризующая плоскость, проходящую по длинной диагонали ромба, и на последнем местепо короткой диагонали ромба.

Кроме установки C в гексагональной сингонии употребляется установка H, оси в которой (ребра ячейки) располагаются под углом в 30° к осям обычной установки. В установке H на первом месте оказывается, таким образом, буква, символизирующая тип плоскости симметричности, проходящей по короткой диагонали ромба, например, C6/mmc=H6/mcm. Установка H обычно употребляется в случае отсутствия плоскости симметричности, проходящей по длинной диагонали ромба, например, C31m=H3m. Необходимо отметить, что для осей порядок написания букв обратный. Так, в группе C32 ось 2 проходит по короткой диагонали ромба.

Буквой *R* в группах гексагональной сингонии обозначается ромбоэдрическая решетка.

В кубической сингонии цифра 3 символизирует наклонные оси третьего порядка. Цифры или буквы, стоящие перед цифрой 3, определяют оси или плоскости, параллельные кратчайшей трансляции, буква, стоящая после цифры 3, указывает на плоскость симметричности, параллельную диагональной трансляции. Если последняя отсутствует, то место за цифрой 3 остается пустым. Например, P23, I43m, Fd3m и т. д.

В табл. З собраны все 230 федоровских (пространственных) групп симметрии. После порядкового номера дается символ группы по Федорову, затем по Шёнфлису, и наконец, международный символ. После наименования группы следуют указания кратностей правильных систем точек и их номера по табл. 4. В последней таблице приведены координаты точек для всех правильных систем.

				Моноэдриче	ский вид симметрии			
1	1	s	C_1	P1	1: (a) 35			
	Пинакоидальный вид симметрии							
2	2.	s	C_i^1	$P\overline{1}$	$\begin{vmatrix} 1: (a) & 1 & (b) & 4 & (c) & 3 & (d) & 2 & (e) & 7 & (f) & 8 & (g) & 9 & (h) & 16 \\ 2: (i) & 181 & & & & \\ \end{vmatrix}$			
				монокли	нная сингония			
	Диэдрический осевой вид симметрии							
3	3.		C_2^1	P2	1: (a) 22 (b) 24 (c) 25 (d) 29 2: (e) 180			
4	10	ı	C_2^2	$P2_1$	2: (a) 183			
5	49	3	C_{2}^{3}	C2	$ \begin{array}{c} 2: (a) 22 (b) 24 \\ 4: (c) 180 \end{array} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) $			
	Диэдрический безосный вид симметрии							
6	5.	8	C_s^1	Pm	1: (a) 32 (b) 33 2: (c) 179			
7	1/	h	C_s^2	Pc	2: (a) 182			
8	63	3	C_s^3	Cm	$ \begin{array}{c} 2: (a) \ 32 \\ 4: (b) \ 179 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \end{array} \right) $			
9	21	i l	$C_{\rm s}^4$	Cc	4: (a) $182 + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$			
			Пре	зматический	вид симметрии			
10	75	;	C_{2h}^1	P2/m	1: (a) 1 (b) 3 (c) 4 (d) 2 (e) 7 (f) 9 (g) 8 (h) 16 2: (i) 110 (j) 127 (k) 125 (l) 148 (m) 166 (n) 174 4: (o) 411			
11	3/	<i>ı</i>	C_{2h}^4	P2/c	2: (a) 38 (b) 67 (c) 54 (d) 48 (e) 126 (f) 150 4: (g) 432			
12	20		C_{2h}^{2}	$P2_1/m$	2: (a) 37 (b) 47 (c) 58 (d) 69 (e) 176 4: (f) 433			
13	30	ı	C_{2h}^{5}	P21/c	2: (a) 41 (b) 50 (c) 51 (d) 68 4: (e) 434			
14	85		C_{2h}^{3}	C2/m	$ \left. \begin{array}{c} 2: (a) \ 1 \ (b) \ 3 \ (c) \ 4 \ (d) \ 9 \\ 4: (e) \ 72 \ (f) \ 99 \ (g) \ 110 \\ (h) \ 125 \ (i) \ 166 \\ 8: \ (j) \ 411 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \end{array} \right) $			
15	4/	2	C^{6}_{2h}	C2/c	$ \begin{array}{c} 4: (a) 38 (b) 54 (c) 76 \\ (d) 86 (e) 126 \\ 8: (f) 432 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) $			
	РОМБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ							

триклипная сингония

РОМБИЧЕСКАЯ САПІОНИЯ

Ромбо-пирамидальный вид симметрии

16	13 <i>s</i>	C^{1}_{2v}	Pmm	1: (a) 23 (b) 26 (c) 27 (d) 28 2: (e) 165 (f) 173 (g) 167 (h) 170 4: (i) 412
17	5h	C^3_{2v}	Pcc	2: (a) 112 (b) 136 (c) 130 (d) 152 4: (e) 417

Таблица З

18	6h	C_{2v}^4	Pma	2: (a) 113 (b) 138 (c) 172 4: (d) 425
19	7h	C_{2v}^{6}	Pnc	2: (a) 115 (b) 132 4: (c) 418
20	8h	C^{10}_{2v}	Pnn	2: (a) 119 (b) 137 4: (c) 424
21	9h	C_{2v}^8	Pba	2: (a) 117 (b) 133 4: (c) 423
22	9a	C_{2v}^2	Pmc	2: (a) 168 (b) 171 4: (c) 415
23	10a	C_{2v}^7	Pmn	2: (a) 169 4: (b) 416
24	11a	C_{2n}^{5}	Pca	4: (a) 428
25	12 <i>a</i>	C_{9}^{20}	Pna	4: (a) 429
26	148	C_{2v}^{11}	Cmm	$ \begin{cases} 2: (a) 23 (b) 26 \\ 4: (c) 153 (d) 165 (e) 167 \\ 8: (f) 412 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) $
27	10 <i>h</i>	C_{2v}^{13}	Ccc	$ \begin{cases} 4: (a) 112 (b) 136 (c) 155 \\ 8: (d) 417 \end{cases} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) $
28	13a	C^{12}_{2v}	Cmc	$ \begin{cases} 4: (a) 168 \\ 8: (b) 415 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) $
29	15s	C_{2v}^{14}	Amm	$ \begin{array}{c} 2: (a) 23 (b) 27 \\ 4: (c) 165 (d) 167 (e) 170 \\ 8: (f) 412 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right) $
30	11h	C^{15}_{2v}	Abm	$ \begin{cases} 4: (a) 114 (b) 131 (c) 175 \\ 8: (d) 422 \end{cases} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \end{cases} $
31	12h	C^{16}_{2v}	Ama	$ \begin{cases} 4: (a) 113 (b) 172 \\ 8: (c) 425 \end{cases} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \end{cases} $
32	13h	C_{2v}^{17}	Aba	$ \begin{cases} 4: (a) 117 \\ 8: (b) 423 \end{cases} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $
33	17s	C ¹⁸ _{2v}	Fmm	$ \begin{vmatrix} 4: (a) & 23 \\ 8: (b) & 153 \\ 16: (e) & 412 \end{vmatrix} (c) & 167 (d) & 165 \\ 1 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2}; \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2}; & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) $
34	16h	C^{19}_{2v}	Fdd	$ \begin{cases} 8: (a) 120 \\ 16: (b) 427 \end{cases} \left. \right\} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) $
35	16 \$	C_{2v}^{20}	Imm	$ \begin{cases} 2: (a) 23 (b) 26 \\ 4: (c) 165 (d) 167 \\ 8: (e) 412 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $
36	14h	C_{2v}^{22}	Ima	$\left \begin{array}{c}4: (a) \ 113 \ (b) \ 172 \\8: \ (c) \ 425\end{array}\right\} + \left(000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$
37	15h	C_{2v}^{21}	Iba	$\left \begin{array}{c}4: (a) \ 112 \ (b) \ 136\\8: (c) \ 417\end{array}\right\} + \left(000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$

Ромбо-тетраэдрический вид симметрии

38	9 <i>s</i>	D_2^1	P222	1: (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 7 (f) 8 (g) 9 (h) 16 2: (i) 108 (j) 123 (k) 121 (l) 146 (m) 110 (n) 125 (o) 127 (p) 148 (q) 111 (r) 129 (s) 135 (t) 151 4: (u) 413
----	------------	---------	------	--



Рис. 10. Федоровские группы триклиппой и моноклиппой сингоний



Рис. 11. Федоровские группы ромбо-пирамидального вида симметрии

39	4a	D_2^2	$P222_{1}$	2: (a) 109 (b) 122 (c) 126 (d) 150 4: (e) 421
40	7a	D_{2}^{3}	P21212	2: (a) 118 (b) 134 4: (c) 420
41	8a	D_2^4	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	4: (a) 435
42	10 <i>s</i>	D_2^6	C222	$ \left. \begin{array}{c} 2: (a) 1 (b) 3 (c) 8 (d) 4 \\ 4: (e) 108 (f) 123 (g) 110 \\ (h) 125 (i) 111 (f) 135 \\ (k) 154 \\ 8: (l) 413 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{array} \right) $
43	5a	D_2^5	$C222_{1}$	$\begin{cases} 4: (a) 109 (b) 126 \\ 8: (c) 421 \end{cases} \left. \div \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \right.$
44	12 <i>s</i>	D_2^7	F222	$ \begin{vmatrix} 4: (a) 1 & (b) 4 & (c) 17 & (d) 19 \\ 8: (e) 108 & (f) 110 & (g) 111 \\ (b) 156 & (i) 149 & (f) 147 \\ 16: (k) 413 \end{vmatrix} + \begin{pmatrix} 000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{pmatrix} $
45	11s	D_{2}^{8}	1222	$ \left\{ \begin{array}{c} 2: (a) 1 (b) 2 (c) 4 (d) 3 \\ 4: (e) 108 (f) 123 (g) 110 \\ (b) 127 (i) 111 (j) 135 \\ 8: (k) 413 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) $
46	6 <i>a</i>	D_{2}^{9}	<i>I</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$\left \begin{array}{c}4: (a) 124 (b) 128 (c) 141\\8: (d) 435\end{array}\right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$

Ромбо-дипирамидальный вид симметрии

47	18s	D_{2h}^1	Pmmm	$ \begin{vmatrix} 1: (a) 1 & (b) 2 & (c) 4 & (d) 8 & (e) 3 & (f) 7 & (g) 9 & (h) 16 \\ 2: (i) 108 & (j) 123 & (k) 121 & (l) 146 & (m) 110 & (n) 125 \\ (o) 127 & (p) 148 & (q) 111 & (r) 135 & (s) 129 & (l) 151 \\ 4: (u) 369 & (v) 398 & (w) 364 & (x) 392 & (y) 358 & (z) 387 \\ 8: (a) 585 \end{vmatrix} $
48	17 <i>h</i>	D_{2h}^3	Pccm	2: (a) 38 (b) 67 (c) 54 (d) 48 (e) 65 (f) 80 (g) 82 (h) 98 4: (i) 291 (j) 331 (k) 299 (l) 337 (m) 269 (n) 323 (o) 304 (p) 302 (q) 360 8: (r) 590
49	18h	D_{2h}^4	Pban	2: (a) 39 (b) 45 (c) 70 (d) 61 4: (e) 232 (f) 250 (g) 257 (h) 284 (i) 264 (j) 296 (k) 271 (l) 303 8: (m) 604
50	19 <i>h</i>	D_{2h}^2	Pnnn	2: (a) 43 (b) 49 (c) 56 (d) 53 4: (e) 241 (f) 243 (g) 259 (h) 282 (i) 266 (j) 294 (k) 272 (l) 305 8: (m) 614
51	14a •	D_{2h}^5	Pmma	2: (a) 36 (b) 52 (c) 57 (d) 71 (e) 139 (f) 157 4: (g) 263 (h) 295 (i) 367 (j) 394 (k) 399 8: (l) 589
52	15a	D ⁷ _{2h}	Pmna	2: (a) 40 (b) 46 (c) 66 (d) 55 4: (e) 258 (f) 279 (g) 321 (h) 374 8: (i) 603



Рис. 12. Федоровские группы ромбо-тетраздрического вида симметрии



Рис. 13. Примитивные федоровские группы ромбо-дипирамидального вида симметрии

•

•

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1	1	1	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	53	16a	D_{2h}^8	Pcca	4: (a) 216 (b) 229 (c) 300 (d) 310 (e) 339
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					8: (f) 621
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	54	17a	D_{2h}^6	Pnna	4: (a) 219 (b) 228 (c) 311 (d) 320 8: (e) 622
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	55	22a	D_{2h}^9	Pbam	2: (a) 39 (b) 61 (c) 45 (d) 70 4: (e) 271 (f) 303 (g) 362 (h) 388 8: (i) 607
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	56	23 a	D_{2h}^{11}	Pbcm	4: (a) 217 (b) 227 (c) 288 (d) 390 8: (e) 623
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	57	24 <i>a</i>	D_{2h}^{13}	Pmmn	2: (a) 118 (b) 134 4: (c) 232 (d) 250 (e) 373 (f) 368 8: (g) 601
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	58	25a	D_{2h}^{12}	Pnnm	2: (a) 43 (b) 56 (c) 53 (d) 49 4: (e) 272 (f) 305 (g) 363 8: (h) 615
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	59	26a	D_{2h}^{14}	Pbcn	4: (a) 218 (b) 224 (c) 301 8: (d) 634
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	60	27 a	D_{2h}^{10}	Pecn	4: (a) 221 (b) 225 (c) 328 (d) 340 8: (e) 631
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	61	28 <i>a</i>	D_{2h}^{16}	Pnma	4: (a) 220 (b) 226 (c) 397 8: (d) 635
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	62	29a	D_{2h}^{15}	Pbca	4: (a) 221 (b) 225 8: (c) 632
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	63	19 <i>s</i>	D ¹⁹ _{2h}	Cmmm	$ \begin{vmatrix} 2: & (a) & 1 & (b) & 2 & (c) & 8 & (d) & 4 \\ 4: & (e) & 72 & (f) & 99 & (g) & 108 \\ & (h) & 123 & (i) & 110 & (j) & 125 \\ & (k) & 111 & (l) & 135 \\ 8: & (m) & 324 & (n) & 369 & (o) & 364 \\ & (p) & 358 & (q) & 387 \\ 16: & (r) & 585 \end{vmatrix} + \left(000; \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0\right) $
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	64	20 <i>h</i>	D_{2h}^{20}	Cccm	$ \left. \begin{array}{c} 4: (a) 65 (b) 82 (c) 38 (d) 54 \\ (e) 75 (f) 85 \\ 8: (g) 291 (h) 299 (i) 269 \\ (f) 304 (k) 325 (l) 360 \\ 16: (m) 590 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) $
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	65	21h	D_{2h}^{21}	Cmma	$\left.\begin{array}{c}4:\ (a)\ 63\ (b)\ 83\ (c)\ 36\\ (d)\ 57\ (e)\ 73\ (f)\ 100\\ (g)\ 140\\8:\ (h)\ 255\ (i)\ 283\ (j)\ 297\\ (k)\ 338\ (l)\ 309\ (m)\ 370\\ (n)\ 396\\ 16:\ (o)\ 593\end{array}\right\}+\left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	66	22h	D_{2h}^{22}	Ccca	$ \left. \begin{array}{c} 4: (a) 41 (b) 51 \\ 8: (c) 234 (d) 235 (e) 256 \\ (f) 265 (g) 270 (h) 327 \\ 16: (i) 602 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) $
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	67	18a	D_{2h}^{17}	Cmcm	$ \left. \begin{array}{c} 4: (a) 38 (b) 54 (c) 126 \\ 8: (d) 233 (e) 254 (f) 372 \\ (g) 389 \\ 16: (h) 591 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) $
	68	19 <i>a</i>	D_{2h}^{18}	Cmca	$\begin{cases} 4: (a) 41 (b) 49 \\ 8: (c) 233 (d) 256 (e) 321 \\ (f) 374 \\ 16: (g) 605 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$

69	21s	D_{2h}^{23}	Fmmm	$ \begin{array}{c} 4: (a) 1 (b) 4 \\ 8: (c) 77 (d) 78 \\ (e) 74 (f) 95 \\ (g) 108 (h) 110 \\ (i) 111 \\ 16: (f) 324 (k) 322 \\ (l) 317 (m) 369 \\ (n) 364 (o) 358 \\ 32: (p) 585 \end{array} + \begin{pmatrix} 000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ 1 \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{pmatrix} $
70	24h	D_{2h}^{24}	Fddd	$ \begin{cases} 8: (a) \ 44 \ (b) \ 62 \\ 16: (c) \ 244 \ (d) \ 248 \\ (e) \ 260 \ (f) \ 267 \\ (g) \ 273 \\ 32: (h) \ 618 \end{cases} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) $
71	20 <i>s</i>	D_{2h}^{25}	Immm	$ \begin{vmatrix} 2: (a) 1 & (b) 9 & (c) 7 & (d) 8 \\ 4: (e) 108 & (f) 121 & (g) 110 \\ (h) 125 & (i) 111 & (j) 129 \\ 8: (k) 242 & (l) 369 & (m) 364 \\ (n) 358 \\ 16: (o) 585 \end{vmatrix} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $
72	23h	D_{2h}^{26}	Ibam	$ \left(\begin{array}{c} 4: (a) 65 (b) 80 (c) 38 \\ (d) 48 \\ 8: (e) 242 (f) 291 (g) 299 \\ (h) 269 (i) 304 (j) 360 \\ 16: (k) 590 \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array}\right) $
73	20a	D_{2h}^{28}	Imma	$ \left\{ \begin{array}{c} 4: (a) 37 (b) 58 (c) 96 \\ (d) 102 (e) 140 \\ 8: (f) 255 (g) 321 (h) 371 \\ (i) 395 \\ 16: (f) 592 \\ 8: (c) 221 (h) 244 (c) 292 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $
74	21a	D_{2h}^{27}	Ibca	$ \begin{vmatrix} 0 & (a) & 221 & (b) & 241 & (b) & 252 \\ (a) & 298 & (e) & 312 \\ 16: & (f) & 619 \\ \end{vmatrix} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) $

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ

Тетрагонально-нирамидальный вид симметрии

75	22 <i>s</i>	C_4^1	P4	1: (a) 23 (b) 28 2: (c) 133 4: (d) 414
76	3 0a	C_{4}^{2}	P4 ₁	4: (a) 430
77	31a	C_{4}^{4}	$P4_3$	4: (a) 431
78	33 a	C_{4}^{3}	$P4_2$	2: (a) 112 (b) 152 (c) 137 4: (d) 419
79	23 <i>s</i>	C_{4}^{5}	14	$ \begin{vmatrix} 2: & (a) & 23 \\ 4: & (b) & 133 \\ 8: & (c) & 414 \end{vmatrix} + \left(000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) $
80	32a	C_4^6	<i>I</i> 4 ₁	$\left \begin{array}{c}4:\ (a)\ 116\\8:\ (b)\ 426\end{array}\right\} + \left(000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\end{array}\right)$

١

81	24 <i>s</i>	C_{4v}^1	P4mm	1: (a) 23 (b) 28 2: (c) 133 4: (d) 403 (e) 365 (f) 391 8: (g) 583
82	25h	C_{4v}^5	P4cc	2: (a) 112 (b) 152 4: (c) 307 8: (d) 595
83	26h	C_{4v}^2	P4bm	2: (a) 117 (b) 133 4: (c) 409 8: (d) 606
84	27 <i>h</i>	C_{4v}^6	P4nc	2: (a) 119 4: (b) 307 8: (c) 616
85	36 <i>a</i>	C_{4v}^7	P4mc	2: (a) 112 (b) 152 (c) 137 4: (d) 366 (e) 393 8: (f) 596
86	37a	C^3_{4v}	P4cm	2: (a) 112 (b) 152 4: (c) 307 (d) 405 8: (e) 594
87	38a	C_{4v}^4	P4nm	2: (a) 119 4: (b) 307 (c) 406 8: (d) 617
88	39 a	C_{4v}^8	P4bc	4: (a) 275 (b) 307 8: (c) 630
89	25s	C_{4v}^{9}	I4mm	$ \left\{ \begin{array}{c} 2: (a) 23 \\ 4: (b) 133 \\ 8: (c) 403 \\ 16: (e) 583 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) $
90	28h	C^{10}_{4v}	I4cm	$ \begin{cases} 4: (a) 117 (b) 133 \\ 8: (c) 409 \\ 16: (d) 606 \end{cases} \\ \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $
91	34a	C_{4v}^{11}	I4md	$ \begin{cases} 4: (a) \ 116 \\ 8: (b) \ 375 \\ 16: (c) \ 608 \end{cases} \left. \right\} + \left(000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) $
92	35 a	C_{4v}^{12}	I4cd	$\left \begin{array}{c} 8: (a) 276\\ 16: (b) 620 \end{array}\right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

Дитетрагонально-пирамидальный вид симметрии

Тетрагонально-тетраэдрический вид симметрии

93	26 <i>s</i>	S ¹ ₄	PĀ	$ \begin{vmatrix} 1: (a) 1 (b) 4 (c) 7 (d) 16 \\ 2: (e) 111 (f) 151 (g) 134 \\ 4: (h) 410 \end{vmatrix} $	•
94	27 <i>s</i>	S_4^2	IĨ	$ \begin{vmatrix} 2: & (a) \ 1 & (b) \ 4 & (c) \ 10 & (d) \ 11 \\ 4: & (e) \ 111 & (f) \ 134 \\ 8: & (g) \ 410 \end{vmatrix} $	$\left.\right\} + \left(000; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

Тетрагонально-дипирамидальный вид симметрии

95	28 <i>s</i>	C_{4h}^1	P4/m	1: (a) 1 (b) 4 (c) 7 (d) 16 2: (e) 45 (f) 70 (g) 111 (h) 151 4: (i) 303 (j) 359 (k) 386 8: (l) 584
----	-------------	------------	------	---



Рис. 14. Непримитивные федоровские группы ромбо-дипирамидального вида симметрии



Рис. 15. Федоровские группы тетрагонально-инрамидального вида симметрии



Рис. 16. Федоровские группы дитетрагонально-пирамидального вида симметрии



Рис. 17. Федоровские группы тетрагонально-тетраэдрического вида симметрин



Р и с. 18. Федоровские группы тетрагонально-дипирамидального вида симметрии .

96	29h	C_{4h}^3	P4/n	2: (a) 39 (b) 61 (c) 134 4: (d) 232 (e) 250 (f) 271 8: (a) 609
97	41 <i>a</i>	C_{4h}^2	$P4_2/m$	$\begin{array}{c} (a) & (g) & (h) \\ (2) & (a) & 38 & (b) & 67 & (c) & 53 & (d) & 49 & (e) & 65 & (f) & 98 \\ (4) & (g) & 269 & (h) & 323 & (i) & 305 & (j) & 361 \\ (5) & (5) & 588 & (h) & 588 \end{array}$
98	42a	C_{4h}^{4}	$P4_2/n$	$\begin{array}{c} 2: (a) 43 (b) 56 \\ 4: (c) 241 (d) 243 (e) 308 (f) 272 \\ 8: (a) 612 \end{array}$
99	29 <i>s</i>	C_{4h}^{5}	I4/m	$ \left. \begin{array}{c} 2: (a) 1 (b) 4 \\ 4: (c) 45 (d) 84 (e) 111 \\ 8: (f) 242 (g) 303 (h) 359 \\ 16: (i) 584 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right) $
100	40a	C_{4h}^6	I4 ₁ /c	$ \left\{ \begin{array}{c} 4: (a) \ 42 \ (b) \ 60 \\ 8: (c) \ 237 \ (d) \ 238 \ (e) \ 274 \\ 16: \ (f) \ 611 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right) $
		<i>т</i>		
		Тетраго	нально-трап	сцоэдрический вид симметрии
101	30 <i>s</i>	D^1_4	P42	$ \begin{array}{c} 1: (a) 1 (b) 4 (c) 7 (d) 16 \\ 2: (e) 45 (f) 70 (g) 111 (h) 151 \\ 4: (i) 303 (j) 348 (k) 377 (l) 252 (m) 316 (n) 281 \\ (o) 277 \\ 0 (c) 590 \end{array} $
102	43 <i>a</i>	D_4^2	P42 ₁	$\begin{array}{c} 6: (p) 556 \\ 2: (a) 39 (b) 61 (c) 134 \\ 4: (d) 271 (e) 350 (f) 379 \\ 8: (g) 600 \end{array}$
103	44a	D_4^3	P412	4: (a) 261 (b) 286 (c) 382 8: (d) 624
104	45a	D_{4}^{7}	P4 ₃ 2	4: (a) 262 (b) 285 (c) 383 8: (d) 625
105	47a	D_4^5	P422	2: (a) 38 (b) 67 (c) 53 (d) 49 (e) 65 (f) 98 4: (g) 269 (h) 323 (i) 305 (j) 253 (k) 315 (l) 280 (m) 278 (n) 380 (o) 381 8: (p) 597
106	48a	D_4^4	P4121	4: (a) 355 8: (b) 626
107	49a	D_{4}^{8}	P4 ₃ 2 ₁	4: (a) 356 8: (b) 627
108	50a	D_{4}^{6}	P4221	2: (a) 43 (b) 56 4: (c) 272 (d) 308 (e) 352 (f) 378 8: (g) 613
109	31s	D_{4}^{0}	142	$ \left\{ \begin{array}{l} 2: (a) 1 (b) 4 \\ 4: (c) 45 (d) 84 (e) 111 \\ 8: (f) 303 (g) 348 (h) 252 \\ (i) 281 (f) 385 \\ 16: (k) 586 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) $
110	46a		I412	$ \begin{cases} 4: (a) 42 (b) 59 \\ 8: (c) 274 (d) 353 (e) 354 \\ (f) 334 \\ 16: (g) 610 \end{cases} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $



Рис. 20. Федоровские группы тетрагонально-скаленоэдрического вида симметрип

111	32 <i>s</i>	D_{2d}^1	P42m	$ \begin{vmatrix} 1: (a) 1 & (b) 16 & (c) 4 & (d) 7 \\ 2: (e) 45 & (f) 70 & (g) 111 & (h) 151 \\ 4: (i) 252 & (j) 316 & (k) 281 & (l) 277 & (m) 303 & (n) 404 \\ 8: (o) 587 \end{vmatrix} $
112	30h	D_{2d}^2	P42c	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
113	52 <i>a</i>	D_{2d}^3	$Par{4}2_1m$	2: (a) 39 (b) 61 (c) 134 4: (d) 271 (e) 408 8: (f) 629
114	53a	D_{2d}^4	$P\overline{4}2_1c$	2: (a) 43 (b) 56 4: (c) 272 (d) 308 8: (e) 633
115	33 <i>s</i>	D_{2d}^5	$C\overline{4}2m$	$ \begin{vmatrix} 2: (a) 1 (b) 2 (c) 9 (d) 4 \\ 4: (e) 111 (f) 135 (g) 154 \\ 8: (h) 252 (i) 281 (f) 404 \\ (k) 407 \\ 16: (l) 587 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \end{array} \right) $
116	31 <i>h</i>	D_{2d}^6	C42c	$ \begin{vmatrix} 4: (a) 65 (b) 82 (c) 38 (d) 54 \\ 8: (e) 290 (f) 293 (g) 269 \\ (h) 304 (i) 327 \\ 16: (f) 598 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \end{vmatrix} $
117	32 <i>h</i>	D_{2d}^7	C42b	$\left.\begin{array}{c} 4: (a) 36 (b) 57 (c) 72 (d) 99\\ 8: (e) 268 (f) 324 (g) 287\\ (h) 332\\ 16: (i) 599\end{array}\right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\end{array}\right)$
118	33h	D _{2d}	$C\overline{4}2n$	$ \left\{ \begin{array}{c} 4: (a) 41 (b) 51 (c) 97(d) 101 \\ 8: (e) 270 (f) 333 (g) 319 \\ (h) 329 \\ 16: (i) 628 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{array} \right) $
119	358	D_{2d}^9	$F\overline{4}2m$	$ \begin{vmatrix} 4: (a) 1 (b) 4 (c) 17 (d) 19 \\ 8: (e) 111 (f) 154 \\ 16: (g) 252 (b) 318 (i) 404 \\ 32: (f) 587 \end{vmatrix} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{array} \right\} $
120	34h	D_{2d}^{10}	F42c	$\begin{vmatrix} 8: (a) 65 (b) 38 (c) 95 (d) 74 \\ 16: (e) 290 (f) 269 (g) 326 \\ (h) 289 \\ 32: (i) 598 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right) \end{vmatrix}$
121	34 <i>s</i>	D ¹¹ _{2d}	I 42m	$ \begin{vmatrix} 2: (a) 1 & (b) 4 \\ 4: (c) 45 & (d) 84 & (e) 111 \\ 8: (f) 252 & (g) 281 & (h) 303 \\ (i) 404 \\ 16: (j) 587 \end{vmatrix} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) $
122	51a	D_{2d}^{12}	I 42d	$\begin{cases} 4: (a) 42 (b) 60 \\ 8: (c) 274 (d) 335 \\ 16: (e) 628 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$

Тетрагонально-скаленоэдрический вид симметрии
.

	Дитетрагонально-дипирамидальный вид симметрии			
123	36 <i>s</i>	D_{4h}^1	P4/mmm	1: (a) 1 (b) 4 (c) 7 (d) 16 2: (e) 70 (f) 45 (g) 111 (h) 151 4: (i) 303 (f) 348 (k) 377 (l) 252 (m) 281 (n) 277 (o) 316 8: (p) 539 (q) 562 (r) 575 (s) 547 (t) 564 16: (u) 704
124	35h	D_{4h}^2	P4/mcc	2: (a) 65 (b) 38 (c) 98 (d) 67 4: (e) 236 (f) 224 (g) 269 (h) 323 8: (i) 530 (f) 553 (k) 527 (l) 531 (m) 540 16: (n) 705
125	36 <i>h</i>	D_{4h}^3	P4/nbm	2: (a) 39 (b) 61 (c) 45 (d) 70 4: (e) 232 (f) 250 (g) 271 (h) 303 8: (i) 537 (j) 552 (k) 521 (l) 525 (m) 581 16: (n) 708
126	37h	D_{4h}^4	P4/nnc	2: (a) 43 (b) 56 4: (c) 224 (d) 236 (e) 272 8: (f) 517 (g) 530 (h) 536 (i) 522 (j) 526 16: (k) 714
127	54a	D_{4h}^5	P4/mbm	2: (a) 39 (b) 61 (c) 70 (d) 45 4: (e) 271 (f) 303 (g) 357 (h) 384 8: (i) 543 (j) 563 (k) 582 16: (l) 709
128	55 <i>a</i>	D_{4h}^7	P4/nmm	2: (a) 39 (b) 61 (c) 134 4: (d) 232 (e) 250 (f) 271 8: (g) 537 (h) 552 (i) 550 (j) 580 16: (k) 710
129	56a	D^6_{4h}	P4/mnc	2: (a) 43 (b) 56 4: (c) 224 (d) 236 (e) 272 8: (f) 530 (g) 560 (h) 544 16: (i) 713
130	57a	D^8_{4h}	P4/ncc	4. (a) 231 (b) 218 (c) 308 8. (d) 515 (e) 524 (f) 555 16: (g) 718
131	60a	D_{4h}^9	P4/mmc	2: (a) 38 (b) 67 (c) 53 (d) 49 (e) 65 (f) 98 4: (g) 269 (h) 323 (i) 305 (j) 253 (k) 315 (l) 280 (m) 278 8: (n) 553 (o) 548 (p) 565 (q) 542 16: (r) 706
132	61 a	D_{4h}^{10}	P4/mcm	2: (a) 65 (b) 38 (c) 98 (d) 67 4: (e) 236 (f) 224 (g) 269 (h) 323 (i) 349 (j) 376 8: (h) 530 (l) 527 (m) 531 (n) 541 (o) 576 16: (p) 707
133	62 a	D_{4h}^{12}	P4/nnm	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
134	63a	D_{4h}^{11}	P4/nb^	4: (a) 236 (b) 231 (c) 224 (d) 218 8: (e) 517 (f) 530 (g) 524 (h) 528 (i) 529 (j) 538 16: (k) 717



Р и с. 21. Федоровские группы дитетрагонально дипирамидального вида симметрии

3 Т. Б. Бокий

	1	1		
135	64a	D_{4h}^{14}	P4/mnm	2: (a) 43 (b) 56 4: (c) 224 (d) 236 (e) 272 (f) 352 (g) 351 8: (h) 530 (i) 545 (j) 578 16: (k) 712
136	65a	D_{4h}^{16}	P4/ncm	4: (a) 231 (b) 218 (c) 241 (d) 243 (e) 308 8: (f) 524 (g) 556 (h) 557 (i) 579 16: (j) 719
137	66a	D_{4h}^{13}	P4/mbc	4: (a) 218 (b) 231 (c) 224 (d) 236 8: (e) 524 (f) 530 (g) 560 (h) 546 16: (i) 721
138	67 <i>a</i>	D_{4h}^{15}	P4/nmc	2: (a) 43 (b) 56 4: (c) 272 (d) 308 8: (e) 517 (f) 536 (g) 551 16: (h) 716
139	37s	D_{4h}^{17}	I4/mmm	$ \begin{vmatrix} 2: (a) 1 & (b) 4 \\ 4: (c) 45 & (d) 84 & (e) 111 \\ 8: (f) 242 & (g) 303 & (h) 348 \\ (i) 252 & (j) 277 \\ 16: (k) 558 & (l) 539 & (m) 575 \\ (n) 547 \\ 32: (o) 704 \end{vmatrix} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $
140	38h	D ¹⁸ 4h	I4/mcm	$ \left. \begin{array}{c} 4: (a) \ 65 \ (b) \ 84 \ (c) \ 38 \\ (d) \ 45 \\ 8: (e) \ 242 \ (f) \ 271 \ (g) \ 303 \\ (h) \ 357 \\ 16: (i) \ 553 \ (j) \ 527 \ (k) \ 540 \\ (l) \ 582 \\ 32: \ (m) \ 705 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right) $
141	58a	D_{4h}^{20}	I4/acd	$\left \begin{array}{c}8: (a) 230 (b) 222\\16: (c) 516 (d) 523 (e) 533\\(f) 554\\32: (g) 720\end{array}\right\} + \left(\begin{array}{c}000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\end{array}\right)$
142	59a	D ¹⁹ _{4h}	I4/amd	$ \left \begin{array}{c} 4: (a) \ 42 \ (b) \ 59 \\ 8: (c) \ 237 \ (d) \ 238 \ (e) \ 274 \\ 16: (f) \ 532 \ (g) \ 535 \ (h) \ 549 \\ 32: (i) \ 711 \end{array} \right\} + \left(\ 000; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \right) $

тригональная сингония

Тригонально-пирамидальный вид симметрии

143	38 <i>s</i>	C_{3}^{1}	<i>C</i> 3	1: (a) 23 (b) 30 (c) 31 3: (d) 213
144	.68a	C_{3}^{2}	C31	3: (a) 214
145	69 a	C_3^3	C32	3: (a) 215
146	39 <i>s</i>	C_{3}^{4}	R3	1: (a) 34 3: (b) 212

Дитригонально-пирамидальный вид симметрии

147	40 <i>s</i>	C_{3v}^1	C3m	$\begin{array}{c} 1: (a) 23 (b) 30 (c) 31 \\ 3: (d) 211 \\ 6: (e) 500 \end{array}$. L
148	39h	C^3_{3v}	C3c	2: (a) 112 (b) 161 (c) 164 6: (d) 501	-



Рис. 22. Федоровские группы тригопально-пирамидального вида симметрии



Рис. 23. Федоровские группы дитригонально-пирамидального вида симметрив



Рис. 24. Федоровские группы тригонально-транецоэдрического вида симметрии

		i _				
149	41 <i>s</i>	C_{3v}^2	H3m	$ \left\{ \begin{array}{c} 3: (a) 23 \\ 6: (b) 142 \\ 9: (c) 211 \\ 18: (d) 500 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 \right) $		
150	40h	C_{3v}^4	H3c	$ \begin{cases} 6: (a) 112 (b) 143 \\ 18: (c) 501 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 \right) \end{cases} $		
151	42 <i>s</i>	C_{3v}^{5}	R3m	1: (a) 34 3: (b) 210 6: (c) 497		
152	41h	C_{3v}^{6}	R3c	2: (a) 178 6: (b) 507		
	Тригонально-транедоэдрический вид симметрии					
153	44 <i>s</i>	D_3^2	C32	$ \begin{array}{c} 1: (a) 1 (b) 4 \\ 2: (c) 111 (d) 160 \\ 3: (e) 194 (f) 196 \\ 6: (g) 502 \end{array} $		
154	70 <i>a</i>	D_{3}^{4}	$C3_12$	3: (a) 197 (b) 200 6: (c) 508		
155	71 <i>a</i>	D_{3}^{6}	$C3_{2}2$	3: (a) 198 (b) 199 6: (c) 513		
156	45 <i>s</i>	D_3^4	H32	$\left \begin{array}{c}3:(a)\ 1\ (b)\ 4\ (c)\ 5\\(d)\ 12\ (e)\ 6\ (f)\ 15\\6:(g)\ 111\ (h)\ 144\\(i)\ 145\\9:(f)\ 194\ (k)\ 196\end{array}\right +\left(000;\ \frac{4}{3}\frac{2}{3}\ 0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}\ 0\right)$		
157	72a	D_3^3	$H3_{1}2$	$ \begin{array}{c} 18: (l) 502 \\ 9: (a) 197 (b) 200 \\ 18: (c) 508 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 \right) $		
158	73a	D_3^5	H3 ₂ 2	$\begin{array}{c}9:(a)\ 198\ (b)\ 199\\18:\ (c)\ 513\end{array}\right\}+\left(\ 000;\ \frac{1}{3}\ \frac{2!}{3}0;\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}0\right)$		
159	46 <i>s</i>	D_{3}^{7}	R32 .	1: (a) 1 (b) 16 2: (c) 177 3: (d) 204 (e) 206 6: (f) 499		
			Ромбоэдрич	еский вид симметрни		
160	51 <i>s</i>	C_{3i}^{1}	C3	$\begin{vmatrix} 1: (a) 1 (b) 4 \\ 2: (c) 111 (d) 160 \\ 3: (e) 186 (f) 191 \\ 6: (e) 503 \end{vmatrix}$		
161	52 <i>s</i>	C_{3i}^2	R3	1: (a) 1 (b) 16 2: (c) 177 3: (d) 185 (e) 190 6: (f) 498		
		Дитриго	нально-скале	еноэдрический вид симметрии		
1 62	55 <i>s</i>	D^3_{3d}	C3m	1: (a) 1 (b) 4 2: (c) 111 (d) 160 3: (e) 186 (f) 191 6: (g) 449 (h) 458 (i) 493 12: (j) 687		
	. · · ;			l		



Рис. 26. Федоровские группы дитригонально-скаленоэдрического вида симметрии





Рис. 27. Федоровские группы гексагонально-нирамидального вида симметрии

_	_			
163	45h	D_{3d}^4	C3c	$\begin{array}{c} 2: (a) 65 (b) 38 \\ 4: (c) 269 (d) 344 \\ 6: (e) 437 (f) 463 \\ 12: (g) 691 \end{array}$
164	56 <i>s</i>	D_{3d}^1	H3m	$ \begin{vmatrix} 3: (a) 1 & (b) 4 \\ 6: (c) 64 & (d) 87 \\ (e) 111 \\ 9: (f) 186 & (g) 191 \\ 12: (h) 313 \\ 18: (i) 449 & (j) 458 \\ (k) 493 \\ 36: (l) 687 \end{vmatrix} + \left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0\right) $
165	46 <i>h</i>	D_{3d}^2	H3c	$ \left. \begin{array}{c} 6: (a) 65 (b) 38 \\ (c) 88 (d) 89 \\ 12: (e) 269 (f) 314 \\ 18: (g) 437 (h) 463 \\ 36: (i) 691 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 \right) $
166	57 <i>s</i>	D_{3d}^5	R3m	1: (a) 1 (b) 16 2: (c) 177 3: (d) 185 (e) 190 6: (f) 471 (g) 480 (h) 492 12: (i) 680
167	47h	D_{3d}^6	R3c	$\begin{array}{c} 2: (a) 94 (b) 43 \\ 4: (c) 401 \\ 6: (d) 434 (e) 486 \\ 12: (f) 682 \end{array}$

ТЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ

Гексагонально-пирамидальный вид симметрии

168	49 <i>s</i>	C_6^1	C6	1: (a) 23 2: (b) 160 3: (c) 201 6: (d) 504
t69	74a	C_{6}^{2}	$C6_1$	6: (a) 511
l 70	75 <i>a</i>	C_6^3	$C6_5$	6: (a) 509
171	76a	C_{6}^{4}	$C6_2$	3: (a) 195 (b) 203 6: (c) 512
172	77a	C ⁵ ₆	$C6_4$	3: (a) 195 (b) 202 6: (c) 510
173	78a	C_{6}^{6}	$C6_3$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Дигексагонально-пирамидальный вид симметрии

٠

4

174	50 <i>s</i>	C1 6v	C6mm	1: (a) 23 2: (b) 160 3: (c) 201 6: (d) 478 (e) 495 12: (f) 684
t75	44h	C_{6v}^2	C6cc	2: (a) 112 4: (b) 347 6: (c) 465 12: (d) 689
176	79a	C_{6v}^4	C6mc	2: (a) 112 (b) 162 6: (c) 496 12: (d) 690



Рис. 28. Федоровские группы дигексагонально-пирамидального вида симметрии



Рис. 29. Федоровские группы гексагонально-дипирамидального вида симметрии



163	45 <i>h</i>	D_{3d}^4	C3c	$\begin{array}{c} 2: (a) 65 (b) 38 \\ 4: (c) 269 (d) 344 \\ 6: (e) 437 (f) 463 \\ 12: (g) 691 \end{array}$
164	56 <i>s</i>	D_{3d}^1	H3m	$\left \begin{array}{c}3:(a)1(b)4\\6:(c)64(d)87\\(e)111\\9:(f)186(g)191\\12:(h)313\\18:(i)449(j)458\\(k)493\\36:(l)687\end{array}\right +\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}0\right)\\-\left(\begin{array}{c}000;\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{$
165	46 <i>h</i>	D_{3d}^2	H3c	$ \left(\begin{array}{c} 6: (a) 65 (b) 38 \\ (c) 88 (d) 89 \\ 12: (e) 269 (f) 314 \\ 18: (g) 437 (h) 463 \\ 36: (i) 691 \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0\right) $
166	57 <i>s</i>	D_{3d}^5	R3m	1: (a) 1 (b) 16 2: (c) 177 3: (d) 185 (e) 190 6: (f) 471 (g) 480 (h) 492 12: (i) 680
167	47h	D_{3d}^6	R3c	2: (a) 94 (b) 43 4: (c) 401 6: (d) 434 (e) 486 12: (f) 682

ТЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ

Гексагонально-пирамидальный вид симметрии

168	49 <i>s</i>	C_6^1	<i>C</i> 6	1: (a) 23 2: (b) 160 3: (c) 201 6: (d) 504
t69	74a	C_{6}^{2}	$C6_1$	6: (a) 511
1 70	7 5a	C_6^3	$C6_{5}$	6: (a) 509
171	76 a	C_{6}^{4}	$C6_2$	3: (a) 195 (b) 203 6: (c) 512
172	77a	C ⁵ ₆	$C6_4$	3: (a) 195 (b) 202 6: (c) 510
173	78a	C_6^6	$C6_3$	2: (a) 112 (b) 162 6: (c) 506

Дигексагонально-пирамидальный вид симметрии

174	50 <i>s</i>	C1 6v	C6mm	1: (a) 23 2: (b) 160 3: (c) 201 6: (d) 478 (e) 495 12: (f) 684
175	44h	C_{6v}^2	C6cc	2: (a) 112 4: (b) 347 6: (c) 465 12: (d) 689
176		C_{6v}^4	C6mc	2: (a) 112 (b) 162 6: (c) 496 12: (d) 690



Рис. 28. Федоровские группы дигексагонально-пирамидального вида симметрии



Рис. 29. Федоровские группы гексагонально-дипирамидального вида симметрии



177	80 <i>a</i>	C ³ _{6v}	. C6cm	2: (a) 112 4: (b) 342 6: (c) 479 12: (d) 694
		Гексаго	нально-дипиј	рамидальный вид симметрии
178	53 <i>s</i>	C ¹ _{6h}	C6/m	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
179	81a	C_{6h}^2	$C6_3/m$	$\begin{array}{c} 12: \ (i) \ 685 \\ 2: \ (a) \ 65 \ (b) \ 38 \ (c) \ 105 \ (d) \ 107 \\ 4: \ (e) \ 269 \ (f) \ 345 \\ 6: \ (g) \ 437 \ (h) \ 490 \\ 12: \ (i) \ 693 \end{array}$
		Гексаго:	пально-трапе:	цоэдрический вид симметрии
180	548	D_6^1	C62	1: $(a) 1 (b) 4$ 2: $(c) 90 (d) 104 (e) 111$ 3: $(f) 186 (g) 191$ 4: $(h) 341$ 6: $(i) 464 (j) 449 (k) 458 (l) 472 (m) 481$ 12: $(n) 686$
181	82 a	D_6^2	$C6_{1}^{2}$	6: (a) 453 (b) 485 12: (c) 695
182	83a	D_{6}^{3}	$C6_{5}^{2}$	6: (a) 455 (b) 487 12: (c) 697
183	84a	D_6^4	$C6\frac{2}{2}$	3: (a) 184 (b) 189 (c) 188 (d) 192 6: (e) 456 (f) 467 (g) 452 (h) 460 (i) 475 (j) 482 12: (k) 698
184	85 <i>a</i>	D_6^5	C642	3: (a) 184 (b) 189 (c) 187 (d) 193 6: (e) 456 (f) 466 (g) 454 (h) 461 (i) 474 (j) 483 12: (k) 696
185	86a	D_6^6	C6 ₃ 2	2: (a) 38 (b) 65 (c) 105 (d) 107 4: (e) 269 (f) 345 6: (g) 451 (h) 484 12: (i) 688
i		I Дигексат	онально-дип	! ирамидальный вид симмстрии
186	58 <i>s</i>	D_{6h}^1	C6/mmm	1: $(a) 1 (b) 4$
				2: (c) 90 (d) 104 (e) 111 3: (f) 186 (g) 191 4: (h) 341 6: (i) 464 (j) 449 (k) 458 (l) 472 (m) 481 12: (n) 660 (o) 678 (p) 658 (q) 665 24: (r) 755
187	48 <i>h</i>	D_{6h}^2	C6/mcc	2: (a) 65 (b) 38 4: (c) 251 (d) 239 (e) 269 6: (f) 441 (g) 437 8: (h) 534 12: (i) 653 (j) 649 (k) 664 (l) 659 24: (m) 756









C6/mcc

С6/тст 188

Рис. 31. Федоровские группы дигексагонально-ди-пирамидального вида симметрии



Рис. 32. Федоровские группы тригональ-но-пирамидального вида симметрии







191 Сбт2 192 Сбс2 193 Нбт2 194 Нбс? Рис. 33. Федоровские группы дитригонально-дипирамидального вида симметрии

188	87 <i>a</i>	D_{6h}^3	C6/mcm	2: (a) 65 (b) 38 4: (c) 251 (d) 239 (e) 269 6: (f) 437 (g) 463 8: (h) 534 12: (i) 657 (j) 667 (k) 661 24: (l) 757
189	88a	D_{6h}^4	C6/mmc	2: (a) 38 (b) 65 (c) 105 (d) 107 4: (e) 269 (f) 345 6: (g) 437 (h) 484 12: (i) 642 (j) 668 (k) 679 24: (l) 758
		Триго	нально-дипир	амидальный вид симметрии
190	43s	C_{3h}^1	Cē	1: (a) 1 (b) 4 (c) 13 (d) 20 (e) 14 (f) 21 2: (g) 111 (h) 160 (i) 163 3: (j) 208 (k) 209 6: (l) 505
		Дитри	гонально-пиј	амидальный вид симметрии
191	48s	D_{3h}^1	C6m2	1: (a) 1 (b) 4 (c) 13 (d) 20 (e) 14 (f) 21 2: (g) 111 (h) 160 (i) 163 3: (j) 205 (k) 207 6: (l) 476 (m) 489 (n) 494 12: (o) 683
192	43h	D_{3h}^2	C6c2	2: (a) 38 (b) 65 (c) 91 (d) 106 (e) 92 (f) 107 4: (g) 269 (h) 343 (i) 346 6: (j) 473 (k) 491 12: (l) 692
193	47 <i>s</i>	D^3_{3h}	H ⁻⁶ m2	$\left\{\begin{array}{c}3:(a)\ 1\ (b)\ 4\\6:(c)\ 64\ (d)\ 87\\(e)\ 111\\9:(f)\ 205\ (g)\ 207\\12:(h)\ 313\\18:(i)\ 494\ (j)\ 476\\(k)\ 489\\36:(l)\ 683\end{array}\right\}+\left(\begin{array}{c}000;\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0;\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0\right)$
194	42h	D_{3h}^4	H6c2	$ \begin{vmatrix} 6: & (a) & 38 & (b) & 65 \\ & (c) & 88 & (d) & 89 \\ 12: & (e) & 269 & (f) & 314 \\ 18: & (g) & 473 & (h) & 491 \\ 36: & (i) & 692 \end{vmatrix} + \left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0\right) $
			кубиче	ская сингония
		Пента	агон-тритетра	эдрический вид симметрии
195	598	T ¹	P23	$ \begin{array}{c} 1: (a) 1 (b) 16 \\ 3: (c) 190 (d) 185 \\ 4: (e) 400 \\ 6: (f) 450 (g) 459 (h) 457 (i) 468 \\ 12: (j) 681 \end{array} $
196	89 <i>a</i>	T ⁴	P213	4: (a) 402 12: (b) 699



			1	1
197	61 <i>s</i>	T^2	F 23	$\left(\begin{array}{c}4: (a) 1 (b) 16 (c) 17 (d) 18\\16: (e) 400\\24: (f) 450 (g) 470\\48: (h) 681\end{array}\right) + \left(\begin{array}{c}000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2};\\\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\end{array}\right)$
198	60 <i>s</i>	T^3	123	$ \left. \begin{array}{c} 2: (a) 1 \\ 6: (b) 190 \\ 8: (c) 400 \\ 12: (d) 450 (e) 457 \\ 24: (f) 681 \end{array} \right\} + \left(000: \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) $
199	90 a	T^5	I2 ₁ 3	$\begin{cases} 3: (a) 402 \\ 12: (b) 462 \\ 24: (c) 699 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
		į	Цидодекаэдри	ческий вид симметрии
200	62 <i>s</i>	T_h^1	Pm3	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
201	49 <i>h</i>	T_h^2	Pn3	2: (a) 43 4: (b) 241 (c) 243 6: (d) 434 8: (e) 570 12: (f) 643 (g) 648 24: (h) 751
202	91a	T_h^6	Pa3	4: (a) 221 (b) 225 8: (c) 574 24: (d) 748
203	64 <i>s</i>	T_h^3	Fm3	$\begin{vmatrix} 4: (a) 1 (b) 16 \\ 8: (c) 94 \\ 24: (d) 440 (e) 450 \\ 32: (f) 566 \\ 48: (g) 655 (h) 662 \\ 96: (i) 742 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) $
204	50 <i>h</i>	T_h^4	Fd3	$ \begin{cases} 8: (a) 44 (b) 93 \\ 16: (c) 244 (d) 248 \\ 32: (e) 568 \\ 48: (f) 644 \\ 96: (g) 753 \end{cases} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \ 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \ 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \ 0 \end{array} \right) $
205	63 <i>s</i>	T_h^5	Im3	$\left \begin{array}{c} 2: (a) 1\\ 6: (b) 190\\ 8: (c) 240\\ 12: (d) 450 (e) 459\\ 16: (f) 566\\ 24: (g) 662\\ 48: (h) 742 \end{array}\right + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array}\right)$
206	92 <i>a</i>		Ia3	$\begin{cases} 8: (a) 221 (b) 241 \\ 16: (c) 574 \\ 24: (d) 650 \\ 48: (e) 744 \end{cases} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

	Гексатетраэдрический вид симметрии								
207	65 <i>s</i>	T^1_d	₽43m	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$					
208	51 <i>h</i>	T_d^4	P43n	$\begin{array}{c} 2: (a) 43 \\ 6: (b) 434 (c) 442 (d) 444 \\ 8: (e) 569 \\ 12: (f) 643 (g) 647 (h) 645 \\ 24: (i) 750 \end{array}$					
209	67 <i>s</i>	T_d^2	F43m	$ \begin{vmatrix} 4: (a) \ 1 \ (b) \ 16 \ (c) \ 17 \ (d) \ 18 \\ 16: (e) \ 400 \\ 24: \ (f) \ 450 \ (g) \ 469 \\ 48: \ (h) \ 677 \\ 96: \ (i) \ 741 \end{vmatrix} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}0 \\ \end{array} \right) $					
210	52h	T^{5}_{d}	F43c	$ \begin{vmatrix} 8: (a) 43 (b) 94 \\ 24: (c) 439 (d) 438 \\ 32: (e) 567 \\ 48: (f) 640 (g) 654 \\ 96: (h) 745 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \ 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \ 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \frac{1}{2}; \end{vmatrix} $					
211	66 <i>s</i>	$T^3_{\ d}$	I43m	$\left \begin{array}{c} 2: (a) 1\\ 6: (b) 190\\ 8: (c) 400\\ 12: (d) 443 (e) 450\\ 24: (f) 646 (g) 677\\ 48: (h) 741 \end{array}\right + \left(\begin{array}{c} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array}\right)$					
212	93 <i>a</i>	T^6_{d}	143d	$ \left \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					

Пентагон-триоктаэдрический вид симметрии

213	68 <i>s</i>	<i>O</i> 1	P43	$\begin{array}{c} 1: (a) 1 (b) 16 \\ 3: (c) 190 (d) 185 \\ 6: (e) 450 (f) 468 \\ 8: (g) 566 \\ 12: (h) 646 (i) 656 (j) 663 \\ 24: (k) 743 \end{array}$
214	94a	O ⁶	P 4 ₃ 3	4: (a) 245 (b) 247 8: (c) 572 12: (d) 674 24: (e) 746
215	95 a	O ⁷	P413	4: (a) 246 (b) 249 8: (c) 573 12: (d) 676 24: (e) 747
216	98a	O ²	P423	2: (a) 43 4: (b) 241 (c) 243 6: (d) 434 (e) 444 (f) 442 8: (g) 570 12: (h) 643 (i) 645 (j) 647 (k) 670 (l) 669 24: (m) 752



Рис. 36. Федоровские группы гексатетраэдрического вида симметрии Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соответствующей федоровской группы: * P23 *** I 23 ** F23 **** I 2₁3



				Проболжение таблицы 3
217	70 <i>s</i>	<i>O</i> ³	F43	$ \left \begin{array}{c} 4: (a) 1 (b) 16 \\ 8: (c) 94 \\ 24: (d) 440 (e) 450 \\ 32: (f) 566 \\ 48: (g) 656 (h) 663 (i) 654 \\ 96: (f) 743 \end{array} \right + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{array} \right) $
218	97a	O ⁴	F413	$ \left\{ \begin{array}{c} 8: (a) 44 (b) 93 \\ 16: (c) 244 (d) 248 \\ 32: (e) 568 \\ 48: (f) 644 (g) 675 \\ 96: (h) 754 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{array} \right) $
219	69 <i>s</i>	0 ⁵	I43	$ \left(\begin{array}{c} 2: (a) 1 \\ 6: (b) 190 \\ 8: (c) 241 \\ 12: (d) 443 (e) 450 \\ 16: (f) 566 \\ 24: (g) 646 (h) 656 (i) 671 \\ 48: (j) 743 \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} 000; \underbrace{7 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}}{2} \\ \left(\begin{array}{c} 000; \underbrace{7 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}}{2} \\ \end{array}\right) $
220	96 <i>a</i>	0 ³	I4 ₁ 3	$ \left\{ \begin{array}{c} 8: (a) 245 (b) 249 \\ 12: (c) 445 (d) 447 \\ 16: (e) 572 \\ 24: (f) 652 (g) 672 (h) 673 \\ 48: (i) 746 \end{array} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) $

Гексоктаэдрический вид симметрии

221	71s	O_h^1	Pm3m	$ \begin{array}{c} 1: (a) 1 (b) 16 \\ 3: (c) 190 (d) 185 \\ 6: (e) 450 (f) 468 \\ 8: (g) 566 \\ 12: (h) 646 (i) 656 (j) 663 \\ 24: (k) 726 (l) 737 (m) 738 \\ 48: (n) 759 \end{array} $
222	53h	O_h^2	Pn3n	$ \begin{array}{c} 2: (a) 43 \\ 6: (b) 434 \\ 8: (c) 517 \\ 12: (d) 637 (e) 643 \\ 16: (f) 701 \\ 24: (g) 723 (h) 725 \\ 48: (i) 764 \end{array} $
223	10 2a	. O _h	Pm3n	2: (a) 43 6: (b) 434 (c) 444 (d) 442 8: (e) 517 12: (f) 643 (g) 645 (h) 647 16: (i) 701 24: (f) 730 (k) 728 48: (l) 763
224	103 <i>a</i>	O_h^4	Pn3m	$\begin{array}{c} 2: (a) 43 \\ 4: (b) 241 (c) 243 \\ 6: (d) 436 \\ 8: (e) 570 \\ 12: (f) 637 (g) 643 \\ 24: (h) 723 (i) 732 (j) 733 (k) 739 \\ 48: (l) 765 \end{array}$





Рис. 38. Непримитивные федоровские группы пентагонтриоктаэдрического вида симметрии

Кроме обозначенных на рисупке элементов симметрии, см. также дополнительно для со-ответствующей федоровской группы тройные иннтовые оси: • F23 • * I23



Pn3m

224







Ісро ме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. так-же дополнительно для соответствующей федоровской группы: *P43 ** P 423

73s	O_h^5	Fm3m	$ \left\{ \begin{array}{c} 4: (a) 1 (b) 16 \\ 8: (c) 94 \\ 24: (d) 439 (e) 450 \\ 32: (f) 566 \\ 48: (g) 654 \ (h) 656 \ (i) 663 \\ 96: (j) 726 \ (k) 738 \\ 192: \ (l) 759 \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{array} \right) $
54h	O_h^6	Fm3c	$ \begin{vmatrix} 8: (a) 94 & (b) 43 \\ 24: (c) 438 & (d) 440 \\ 48: (e) 641 & (f) 654 \\ 64: (g) 700 \\ 96: (h) 729 & (i) 727 \\ 192: (f) 760 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \cdot 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 0\right) $
100 <i>a</i>	O_h^7	Fd3m	$ \begin{vmatrix} 8: (a) 44 (b) 93 \\ 16: (c) 244 (d) 248 \\ 32: (e) 568 \\ 48: (f) 644 \\ 96: (g) 740 (h) 735 \\ 192: (i) 766 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) $
101 <i>a</i>	0 ⁸ _h	Fd3c	$ \begin{vmatrix} 16: (a) 223 \\ 32: (b) 518 (c) 520 \\ 48: (d) 636 \\ 64: (c) 702 \\ 96: (f) 722 (g) 734 \\ 192: (h) 761 \end{vmatrix} + \left(\begin{array}{c} 000; \ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) $
72s	0 ⁹ _h	Im3m	$\left \begin{array}{c}2:(a)\ 1\\6:(b)\ 190\\8:(c)\ 241\\12:(d)\ 444\ (e)\ 450\\16:\ (f)\ 566\\24:\ (g)\ 646\ (h)\ 656\\48:\ (i)\ 731\ (f)\ 726\ (k)\ 738\\96:\ (l)\ 759\end{array}\right\}+\left(\begin{array}{c}000;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\end{array}\right)$
99 h		I a 3 d	$ \begin{array}{c} 16: (a) 514 (b) 519 \\ 24: (c) 638 (d) 639 \\ 32: (e) 703 \\ 48: (f) 724 (g) 736 \\ 96: (h) 762 \end{array} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) $
	73s 54h 100a 101a 72s 99h	$73s$ O_h^5 $54h$ O_h^6 $100a$ O_h^7 $101a$ O_h^8 $72s$ O_h^9 $99h$ O_h^{10}	$73s$ O_h^5 $Fm3m$ $54h$ O_h^6 $Fm3c$ $100a$ O_h^7 $Fd3m$ $101a$ O_h^8 $Fd3c$ $72s$ O_h^9 $Im3m$ $99h$ O_h^{10} $Ia3d$

_



 $\frac{1}{4}$

W

11

ž

4 c

×

1

Рис. 40. Непримитивные федоровские группы гексаоктаэдрического вида симметрии

потрин Кроме обозначенных на рисунке элементов симметрии, см. также дополнительно для соот-ветствующей федоровской группы: * F43; для ф. гр. Fm3c пачало координат в группе F43 следует поместить в (1/1 1/4 1/4) ** F413 *** I43 **** I43

§ 3. Правильные системы точек

В табл. 4 собраны все координаты правильных систем точек, распределенные в порядке возрастающей кратности

Таблица 4

	Кратность 1:										
1.	000 1	8.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$		15. 0	$\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	22. 23.	$\begin{array}{c} 0 \ y \ 0 \\ 0 \ 0 \ z \end{array}$	29.	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2}$	
2. 3.	$\overline{2}^{00}$	9.	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		16. $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	24.	$0 y \frac{1}{2}$	30.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ =	
4.	$0.0\frac{1}{2}$	10.	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$		17. $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	25.	$\frac{1}{2}y0$	31.	$\frac{21}{33}$	
5.	$0\frac{1}{3}0$	11.	$0\frac{13}{24}$		$18. \frac{3}{4}$	33 44 13	26.	$0\frac{1}{2}z$	33.	$x \frac{1}{2}z$	
6.	$0\frac{2}{3}0$	12.	$\begin{array}{c} 0 \frac{-}{3} \frac{-}{2} \\ 1 2 \\ 0 \end{array}$		19. $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ 21	27.	$\frac{1}{2}$ 0 z 1 1	34. 35.	xxx xyz	
7.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	13.	$\frac{\overline{3}}{\overline{3}}\frac{\overline{3}}{\overline{3}}0$ $\frac{2}{\overline{3}}\frac{1}{\overline{3}}0$		20. $\overline{3}$ 21. $\frac{2}{3}$	$\overline{3}\overline{2}$ $\underline{1}\underline{1}$ $\overline{3}\overline{2}$	28.	$\overline{2}\overline{2}^{z}$			
				к	ратност	гь 2:					
36.	000;	$\frac{1}{2}00$		51.	$0\frac{1}{2}0;$	$0.0\frac{1}{2}$		66.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$	$0rac{1}{2}rac{1}{2}$	
37.	000;	$0\frac{1}{2}0$		52.	$0\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$		67.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	
38.	000;	$0.0\frac{1}{2}$		53.	$0\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$		68.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	
39.	000;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}^{0}$ 1 0 1		54.	$0\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 1 1 1		69.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	
40.	000;	$\overline{2}^{0}\overline{2}$ $0\frac{1}{2}$		55.	$0\frac{1}{2}0;$	$\overline{\overline{2}}\overline{\overline{2}}\overline{\overline{2}}$ 11		70.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 111	
41.	000;	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		57	$00\frac{1}{2};$	$\overline{2}\overline{2}^{0}$		71.	$0_{\overline{2}\overline{2}};$ 110.	$\overline{2}\overline{2}\overline{2}$ 130	
43.	000;	$\frac{111}{5555}$		58.	$0 0 \frac{1}{2}$	$2^{\circ} \frac{1}{2}$ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		73.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, 0;	$\frac{4}{4}\frac{4}{4}$	
4 4.	000;	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$		59.	2° 00 $\frac{1}{2}$;	$22 \\ 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$		74.	$\frac{44}{\frac{1}{4}}$	44 111 775	
45.	$\frac{1}{2}00;$	$0\frac{1}{2}0$		60.	$0 0 \frac{1}{2};$	$0\frac{1}{4}\frac{3}{4}$		75.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$	
46.	$\frac{1}{2}00;$	$00\frac{1}{2}$		61.	$0\ 0\ \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		76.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$	
47.	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$		62.	$0\ 0\ \frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$		77.	$0\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	
48.	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$		63.	$\frac{1}{4}00;$	$\frac{3}{4}00$		78.	$\frac{1}{4}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	
49.	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		64.	$0\frac{1}{3}0;$	$0\frac{2}{3}0$		79.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4};$	$0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$	
50.	$\frac{1}{2}00:$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		65.	$00\frac{1}{4};$	00 3		80.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4};$	<u>2020</u>	

81.	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$	107.	123 334;	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}$	134.	$0\frac{1}{2}z$:	$\frac{1}{2}0\overline{z}$
82.	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$	108.	x00;	$\overline{x} 0 0$	135.	$0\frac{1}{2}z;$	$0\frac{1}{2}\overline{z}$
83.	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2};$	$\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$	109.	x 0 0;	$\overline{x} 0 \frac{1}{2}$	136.	$0\frac{1}{2}z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + =$
84.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	-110. 111	0 y 0;	$0 \overline{y} 0$	137.	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + z$
8 5	$\frac{13}{10}$	111	111.	002,	0.01	138	$0^{\frac{2}{1}}$	2 2 11
00.	44'' 31	442 111	112.	00 z;	$0, 0, \frac{1}{2} + 2$	100.	0 <u>2</u> 2, 1.	$\bar{2}\bar{2}^{*}$
86.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$	113.	00z;	$\frac{1}{2}$ 0 z	139.	$\frac{1}{4}0$ s;	$\frac{3}{4}$ 0 z
87.	$0\frac{1}{3}\frac{1}{2};$	$0\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	114.	00z;	$0\frac{1}{2}z$	140.	$0\frac{1}{4}z;$	$0\frac{3}{4}\bar{z}$
88.	$0\frac{1}{3}\frac{1}{4};$	$0\frac{2}{3}\frac{3}{4}$	115.	00z;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$	141.	$0\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{z}$
89 <i>.</i>	0 $\frac{1}{3} \frac{3}{4};$	$0\frac{2}{3}\frac{1}{4}$	116.	00 z;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + z$	142.	$\frac{1}{3}0 z;$	$\frac{2}{3}0z$
9 0.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;$	$\frac{2}{\overline{3}}\frac{1}{\overline{3}}0$	117.	0 0 z;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z^z$	143.	$\frac{1}{3}0$ =;	$\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{2} + z$
91.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	118.	00z;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{5}$	144.	$0\frac{1}{3}z;$	$0\frac{1}{3}\overline{z}$
92.	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}0;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$	119.	00z;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$	145.	$0\frac{2}{3}z;$	$0\frac{2}{3}\overline{z}$
9 3.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	120.	00z;	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + z$	146.	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
94.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$;	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	121.	$x\frac{1}{2}0;$	$\overline{x}\frac{1}{2}0$	147.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$
95.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	122.	$x\frac{1}{2}0;$	$\overline{x}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	148.	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{y}\frac{1}{2}$
96.	111 444;	$\frac{3114}{\overline{4}4}$	123.	$x = 0 \frac{1}{2};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{2}$	149.	$\frac{1}{4}y\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}$
97.	111 <u>4</u> 4;	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	124.	$x 0 \frac{1}{4};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	150.	$\frac{1}{2}y\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\frac{-3}{y}\frac{3}{4}$
98.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$	125.	$0 y \frac{1}{2};$	$0 \bar{y} \frac{1}{2}$	151.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{z}$
99.	111 14;	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$	126.	$0 y \frac{1}{4};$	$0 \ \overline{y} \ \frac{3}{4}$	152.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$
100.	111 <u>4</u> 4 <u>;</u>	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$	127.	$\frac{1}{2}y$ 0;	$\frac{1}{2}\overline{y}0$	153.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{z}{4}$
101.	113 444;	131 444	128.	$\frac{1}{4}y0;$	$\frac{1}{4}\overline{y}\frac{1}{2}$	154.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{-}{z}$
102.	113 444;	313 $\overline{44}$	129.	$\frac{1}{2}0z;$	$\frac{1}{2}0\overline{z}$	155.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z$
103.	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}$	$\begin{array}{c}2&1&3\\\overline{3}&\overline{3}&\overline{4}\end{array}$	130.	$\frac{1}{2}0z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + z$	156.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ = z
104.	121 332'	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$	131.	$\frac{1}{2}0 z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}^{2}$	157.	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}z;$	$\frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{z}$
105.	121 334;	213 $\overline{3}\overline{3}\overline{4}$	132.	$\frac{1}{2}0z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$	158.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}^{2}$
106.	121 334	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}$	133.	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}0z$	159.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{-}{z}$

160.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{z}$	172.	$\frac{1}{4}yz;$	$\frac{3}{4}\overline{y}z$
161.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + z$	173.	$x\frac{1}{2}z;$	$\overline{x}\frac{1}{2}z$
162.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$	174.	$x\frac{1}{2}z;$	$\bar{x}\frac{1}{2}\bar{z}$
163.	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{z}$	175.	$r\frac{1}{4}z;$	$\bar{x}\frac{3}{4}z$
164.	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}z;$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$	176.	$x\frac{1}{4}z;$	$\bar{x}\frac{3}{4}\bar{z}$
165.	x 0 z;	$\vec{x} 0 z$	177.	x x x;	$\vec{x} \vec{x} \vec{x}$
166.	x 0 z;		178.	<i>x x x</i> ;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$
167.	0 y z;	0 y z			-
168.	0 y z;	$0, \frac{1}{y}, \frac{1}{y} + z$	179.	x y z;	xyz
	-		180.	x y z;	$\overline{x} y \overline{z}$
169.	0 y z;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{y}, \frac{1}{2} + 3$	181.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z}$
170.	$\frac{1}{2}yz;$	$\frac{1}{2}\overline{y}z;$	182.	x y z;	x, \bar{y} , $\frac{1}{2} + z$
171.	$\frac{1}{2}yz;$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	183.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x}, \bar{\frac{1}{2}} + y, \bar{z}$

Кратность З:

184.	000;	$00\frac{1}{3};$	$0.0\frac{2}{3}$	198.	$x 0 \frac{2}{3};$	$0 x \frac{1}{3};$	$\overline{x}\overline{x}0$
185.	$\frac{1}{2}$ 00;	$0\frac{1}{2}0;$	$00\frac{1}{2}$	199.	x0 ¹ / ₆ ;	$0 x \frac{5}{6};$	$\bar{x}\bar{x}\frac{1}{2}$
186.	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$0\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	200.	$x = 0 \frac{5}{6};$	$0 x \frac{1}{6};$	$\overline{x}\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2}$
187.	$\frac{1}{2}00;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{3};$	$\frac{4}{2}\frac{1}{2}\frac{2}{3}$	201.	$\frac{1}{2}0z;$	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$
188.	$\frac{1}{2}00;$	$0\frac{1}{2}\frac{2}{3};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{3}$	202.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z^{z};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{3}$ + z;	0, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ + 2
189.	$0 0 \frac{1}{2};$	$00\frac{1}{6};$	$0.0\frac{5}{6}$	203.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{2}{3} + z$;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3} + z$
190.	$\frac{1}{5}0\frac{1}{5};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	204.	$0 x \overline{x};$	$\overline{x} 0 x;$	$x\overline{x}0$
	2 2	22 . 1 1	22	205.	$x\bar{x}0;$	x, 2x, 0;	$2\bar{x}, \bar{x}, 0$
191.	$\frac{1}{2}^{0}\frac{1}{2};$	$0 = \frac{1}{2} = \frac{1}{2};$	$\overline{2}\overline{2}\overline{2}\overline{2}$	206.	$\frac{1}{2}x\bar{x};$	$\frac{1}{x}\frac{1}{2}x;$	$x \overline{x} \frac{1}{2}$
192.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{6};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{5}{6}$	207.	$\frac{z}{x \overline{x} \overline{x}} = \frac{1}{\overline{z}}$	$x, 2x, \frac{1}{3};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$
193.	$\frac{1}{5}0\frac{1}{5}$;	$0\frac{1}{5}\frac{5}{7};$	111		2'	- 2'	
	2 2'	26	226	208.	x y 0;	y, x-y, 0;	y - x, x, 0
194.	x 0 0;	0 x 0;	<i>x x</i> 0	209.	$xy\frac{1}{\overline{a}};$	$\overline{y}, x-y, \frac{1}{2}$	$y-x, \bar{x}, \frac{1}{5}$
195.	00z;	0, 0, $\frac{1}{3} + z$;	0, 0, $\frac{2}{3} + z$		° 2'	51 21	• • • 2
	<u> </u>	. 1	1	210.	<i>x x z</i> ;	x z x;	z x x
196.	$x_{0}\overline{2};$	$0x_{\bar{2}};$	$x^{x}\overline{2}$	211.	x x z;	x, 2x, z;	2x, x, z
107	an 1.	$0 \pi^{\frac{2}{3}}$	\bar{x}	212.	x y z;	z x y;	y z x _
131.	² ⁰ 3'	3		213.	x y z;	y, x-y, z;	y-x, x, z

214.
$$x y z; \quad \overline{y}, x-y, \frac{1}{3}+z; \quad y-x, \overline{x}, \frac{2}{3}+z$$

215. $x y z; \quad \overline{y}, x-y, \frac{2}{3}+z; \quad y-x, \overline{x}, \frac{1}{3}+z$

Кратность 4:

216.	000;	0 0 1 /2;	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$
217.	000;	0 0 <mark>1</mark> ;	$0\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
218.	0 0 0;,	0 0 1 2;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
219.	000;	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
220.	000;	$-\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
221.	000;	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$
222.	000;	$00\frac{1}{2};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$
223.	000;	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{333}{477}$
224.	$\frac{1}{2}$ 00;	$0\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$
225.	$\frac{1}{2}$,00;	$00\frac{1}{2};$	$0\frac{1}{2}0;$	111 355
226.	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$00\frac{1}{2};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
227.	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
2 28 .	$0\frac{1}{5}0;$	22 00 $\frac{1}{2}$;	$\frac{2}{1}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
229.	$0\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{2}{1}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0;	$\frac{2}{1}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{3}$
230.	$0.0\frac{1}{7};$	$00\frac{3}{4};$	$2\frac{2}{0}\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
231 .	$0.0\frac{1}{7};$	$00\frac{3}{7};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{7}$;	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{4}$
232.	$\frac{1}{7}\frac{1}{7}0;$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}0;$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$
233.	$\frac{44}{1}\frac{1}{7}0;$	$\frac{4}{7}\frac{3}{7}0;$	$\frac{44}{775}$	$\frac{44}{773}$
234.	$\frac{44}{101};$	$\frac{44}{3}0\frac{1}{7};$	$\frac{4}{7}$ $\frac{4}{7}$ $\frac{2}{7}$;	$\frac{442}{70\frac{3}{7}}$
235.	$\dot{0}\frac{4}{1}\frac{4}{1};$	4^{4} 4 $0\frac{3}{4}\frac{1}{7};$	4^{4} 4 $0\frac{1}{7}\frac{3}{7}$;	4^{4}_{0}
236.	44 $0\frac{1}{2}\frac{1}{7};$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4};$	$0\frac{1}{3}\frac{3}{7}$	$\frac{44}{100}$
237	$0^{\frac{1}{2}}$	2^{-4}	$\frac{24'}{10}$	$\frac{2}{3} \frac{4}{0} \frac{7}{2}$
238.	48'	$^{\circ} 48'$	$\frac{4}{7} \frac{8}{3}$	4^{-8} $\frac{3}{70}$
2961	48	48'	4 ~ 8'	4 8

239.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}0;$		$\frac{2}{3}\frac{1}{3}$,0;	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$
240.	1 1 1 4 4 4;		$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$ \frac{313}{444} $	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$
241.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$;		$\frac{133}{444}$;	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$\begin{array}{c} 3 \ 3 \ 1 \\ \overline{4} \ \overline{4} \ \overline{4} \end{array}$
242.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$		$\frac{331}{4444}$;	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$;	$\frac{311}{444}$
243.	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$		$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$;	$\begin{array}{c} 1 \ 1 \ 3 \\ \overline{4} \ \overline{4} \ \overline{4} \end{array}$
244.	$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$;		$\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}$	331 888
245.	$\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8};$		537 $\overline{888}$	$\frac{753}{\overline{8}\overline{8}\overline{8}}$	375 838
246.	333. 888;		$\begin{array}{c} 7\ 1\ 5\\ \overline{8}\ \overline{8}\ \overline{8}'\end{array}$	571. 888'	157 888
247.	555 888		$\frac{173}{888}$	3 1 7 8 8 8'	$731 \\ \overline{888}$
248.	555. 888'		577 888;	757	775
249.	777 888;	I	135 888'	513. 888'	351 888
250.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2};$	ŀ	$\frac{331}{442}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$	$311 \overline{442}$
251.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$		$\frac{211}{3\overline{3}\overline{4}}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}$;	$\frac{213}{3\overline{3}4}$
252.	x 00;	i	<i>x</i> 0 0;.	0 x 0;	0 x 0
253.	<i>x</i> 0 0;		$\overline{x} 0 0;$	$0 x \frac{1}{2};$	$0\vec{x}\frac{1}{2}$
254.	x 0 0;		$\overline{x} 0 0;$	$x = 0 \frac{1}{2};$	\overline{x} 0 $\frac{1}{2}$
255.	x 00;	ŀ	\overline{x} 0 0;	$x\frac{1}{2}0;$	$\overline{x}\frac{1}{2}0$
256.	x 0 0;		$\overline{x} 0 0;$	$x \frac{1}{2} \frac{1}{2};$	$\vec{x} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$
257.	x 0 0;	ł	\overline{x} 0 0;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, 0$
258.	x 0 0;	1	$\frac{1}{x}$ 0 0;	$\frac{1}{2} + x, 0, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, 0, \frac{1}{2}$
259.	x 0 0;		\overline{x} 0 0;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
260.	<i>x</i> 00;		\overline{x} 0 0;	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
261.	0 x 0;	,	$0\bar{x}\frac{1}{2};$	$x = 0 \frac{3}{4};$	$\bar{x}0\frac{1}{4}$
262.	0 x 0;		$0\bar{x}\frac{1}{2};$	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\frac{\overline{x}}{\overline{x}}$ 0 $\frac{3}{\overline{4}}$
263	0 y 0;		$0\overline{y}0;$	$\frac{1}{2}y0;$	$\frac{1}{2}\bar{y}0$
264.	0 y 0;	() ()	0 y 0;	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + y$, 0;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 0$
265.	0 <i>y</i> 0;		0 y 0;	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\overline{y}\frac{1}{2}$

Продолжение табл. 4

266.	0 <i>y</i> 0;	$0 \overline{y} 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$
267.	0 <i>y</i> 0;	$0\bar{y}0;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4}$
268.	00z;	$0 \ 0 \ \overline{z};$	$\frac{1}{2}0z;$	$\frac{1}{2}0\overline{z}$
269.	0 0 z;	$00\bar{z};$	0, 0, $\frac{1}{2} + z;$	0, 0, $\frac{1}{2} - z$
270.	0 0 z;	$00\overline{z};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
271.	00z;	$0 0 \bar{z};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{z}$
272.	00z;	$0 0 \overline{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
273.	0 0 z;	$0 \overline{z};$	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ + z;	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - z$
2 7 4.	00 <i>z</i> ;	$0 \overline{z};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}+z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}-z$
275.	00 <i>z</i> ;	0, 0, $\frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$
276.	00z;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}+z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4} + z$
277.	$x\frac{1}{2}0;$	$\overline{x}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2} x 0;$	$\frac{1}{2}\bar{x}0$
278.	$x\frac{1}{2}0;$	$\overline{x}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}x\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\overline{x}\frac{1}{2}$
279.	$x\frac{1}{2}0;$	$\bar{x}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$
280.	$x = 0 \frac{1}{2};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{2};$	0 x 0;	$0\bar{x}0$
281.	$x = 0 \frac{1}{2};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{2};$	$0 \ x \frac{1}{2};$	$0\overline{x}\frac{1}{2}$
282.	$x 0 \frac{1}{2};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$, 0;	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$, 0
283.	$x 0 \frac{1}{2};$	$\vec{x} 0 \frac{1}{2};$	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
284.	$x = 0 \frac{1}{2};$	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$
285.	$\frac{1}{2} x 0;$	$\frac{1}{2}\overline{x}\frac{1}{2};$	$x \frac{1}{2} \frac{1}{4};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$
286.	$\frac{1}{2}x0;$	$\frac{1}{2}\bar{\boldsymbol{x}}\frac{1}{2};$	$x \frac{1}{2} \frac{3}{4};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$
287.	$x\frac{1}{4}0;$	$\frac{3}{4} x 0;$	$\overline{x}\frac{3}{4}0;$	$\frac{1}{4}\bar{x}0$
288.	$x\frac{1}{4}0;$	$ar{x}rac{3}{4}$ 0;	$x\frac{1}{4}\frac{1}{2};$	$\frac{-31}{x\overline{4}\overline{2}}$
289.	$x\frac{1}{4}0;$	$\bar{x}\frac{1}{4}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}x\frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}\bar{x}0$
290.	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{4};$	$0 x \frac{3}{4};$	$0\bar{\mathbf{x}}\frac{3}{4}$
291.	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{4};$	x 0 $\frac{3}{4}$;	x 0 ³ 4

2 92.	$x 0 \frac{1}{4};$	$\bar{x}0\frac{3}{4};$	$x\frac{1}{2}\frac{3}{4};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$
293.	$0x\frac{1}{4};$	$0\overline{x}\frac{1}{4};$	$x \ 0 \ \frac{3}{4};$	\overline{x} 0 $\frac{3}{4}$
294.	$\frac{1}{2}y0;$	$\frac{1}{2}\bar{y}_{0};$	0, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2}$;	$0, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$
295.	$0 y \frac{1}{2};$	$0\bar{y}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} \frac{1}{y} \frac{1}{2}$
296.	$0y\frac{1}{2};$	$0\bar{y}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ + y, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$
297.	$\frac{1}{4}y0;$	$\frac{1}{4}\bar{y}$ 0;	$\frac{3}{4}y0;$	$\frac{3}{4}\overline{y}0$
298.	$\frac{1}{4}y_0;$	$\frac{3}{4}\bar{y}$ 0;	$\frac{3}{4}y\frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}\overline{y}\frac{1}{2}$
299.	$0 y \frac{1}{4};$	$9 \bar{y} \frac{1}{4};$	$0 y \frac{3}{4};$	$0\overline{y}\frac{3}{4}$
300.	$0 y \frac{1}{4};$	$0\bar{y}\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}y\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}\overline{y}\frac{1}{4}$
301.	$0 y \frac{1}{4};$	$0 \overline{y} \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y - \frac{3}{4}$
302.	$\frac{1}{2}0z;$	$\frac{1}{2}0\overline{z};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ – z
303.	$0\frac{1}{2}z;$	$0\frac{1}{2}\overline{z};$	$\frac{1}{2}0z;$	$\frac{1}{2}0\overline{z}$
304.	$0\frac{1}{2}z;$	$0\frac{1}{2}\overline{z};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
305.	$0\frac{1}{2}z;$	$0\frac{1}{2}\overline{z};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ - z
306.	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}0\overline{z};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + z$;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
307.	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}0z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + z$
30 8.	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}0\bar{z};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ - z
309.	$\frac{1}{4}0z;$	$\frac{1}{4}$ 0 \overline{z} ;	$\frac{3}{4}0z;$	$\frac{3}{4}0\overline{z}$
310.	$\frac{1}{4}0z;$	$\frac{3}{4}0\bar{z};$	$\frac{1}{4}$, 0, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{3}{4}$, 0, $\frac{1}{2}$ - z
311.	$\frac{1}{4}0 z;$	$\frac{3}{4}0\overline{z};$	$\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ + z;	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
312.	$0\frac{1}{4}z;$	$0\frac{3}{4}\bar{z};$	$\frac{1}{2}\frac{3}{4}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{z}$
313.	$0\frac{1}{3}z;$	$0\frac{1}{3}\bar{z};$	$0\frac{2}{3}z;$	$0\frac{2}{3}\overline{z}$
314.	$0\frac{1}{3}z;$	$0, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}-z;$	$0\frac{2}{3}\overline{z};$	$0, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+z$
315.	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\overline{x}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2} x 0;$	$\frac{1}{2}\bar{x}0$
316.	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}x\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\overline{x}\frac{1}{2}$
317.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\overline{x}\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$x\frac{1}{4}\frac{3}{4};$	$\frac{1}{x}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$

318.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\overline{x}\frac{3}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}x\frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}\overline{x}\frac{1}{4}$
319.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{-3}{x}\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}x\frac{3}{4};$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{x}$ $\frac{3}{4}$
320.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\bar{x}\frac{3}{4}\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$
321.	$\frac{1}{4}y\frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}\frac{1}{y}\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}y\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{-3}{y}\frac{3}{4}$
32 2.	$\frac{1}{4}y\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{y}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}y\frac{3}{4};$	$\frac{1-3}{4}$
323.	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{z}z;$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ + <i>z</i> ;	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ - z
324.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{-}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}z;$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{-}{z}$
325.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{z};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-z$
326.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{z};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z$
327.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{-}{z};$	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ + z;	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - z$
328.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{z}{z};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - z$
329.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{-}{z}$
330.	$x\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\overline{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}x\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}\frac{-3}{x}\frac{3}{4}$
331.	$x\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\overline{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$x\frac{1}{2}\frac{3}{4};$	$-\frac{1}{x}\frac{3}{2}\frac{3}{4}$
332.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{2};$	$\frac{3}{4}\boldsymbol{x}\frac{1}{2};$	$\frac{\overline{x}}{\overline{4}}\frac{3}{\overline{2}}\frac{1}{\overline{2}};$	$\frac{1}{4}x\frac{1}{2}$
333.	$x\frac{1}{4}\frac{3}{4};$	$\frac{1}{x}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\overline{x}\frac{1}{4}$
334.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{1}{x}\frac{3}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{1}{4}x\frac{7}{8};$	$\frac{3}{4}\frac{-7}{\overline{8}}$
335.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{-3}{x}\frac{1}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{3}{4}x\frac{7}{8};$	$\frac{1}{4}\frac{-7}{8}$
33 6 .	$\frac{1}{2}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\bar{x}\frac{1}{4};$	$x\frac{1}{2}\frac{3}{4};$	$-\frac{1}{x}\frac{3}{2}\frac{3}{4}$
337.	$\frac{1}{2}y\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{y}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}y\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}\bar{y}\frac{3}{4}$
338.	$\frac{1}{4}y\frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}\overline{y}\frac{1}{2};$	$\frac{3}{4}y\frac{1}{2};$	$\frac{3}{4}\overline{y}\frac{1}{2}$
339.	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}z;$	$\frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{-}{z};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
340.	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}z;$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{-}{z};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-z$
341.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}z;$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{-}{z};$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{-}{z}$
342.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}z;$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z$
343.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{-}{z};$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - \frac{z}{2}$

344.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{z};$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}-z$
345.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{-}{z};$	$\frac{2}{3}, \frac{4}{3}, \frac{4}{2}+z;$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z$
346.	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{z};$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}-z$
347.	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}z;$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{3};$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, -z;$	$\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ + z
348.	<i>x x</i> 0;	$\vec{x}\vec{x}0;$	$\overline{x} x 0;$	$\mathbf{x}\mathbf{\bar{x}}0$
349.	x x 0;	$\overline{x}\overline{x}0;$	$\overline{x} x \frac{1}{2};$	$x\overline{x}\frac{1}{2}$
350.	<i>x x</i> 0;	$\overline{x}\overline{x}0;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, 0;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, 0$
351.	$\overline{x x} 0;$	$\overline{x} x_0;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$
352.	x x 0;	$\overline{x}\overline{x}$ 0;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$
353.	<i>x x</i> 0;	$\overline{x}\overline{x}0;$	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}$
354.	$\overline{x} x 0;$	$x \overline{x} 0;$	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}$
355.	<i>x x</i> 0;	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}$
356.	<i>x x</i> 0;	$\bar{x}\bar{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}$
357.	$x, \frac{1}{2} + x, 0;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0;$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0;$	$\frac{1}{2}$ - x, x, 0
358				
JJO.	x y 0;	x y 0;	x y 0;	x y 0
359.	x y 0; x y 0;	x y 0; $\overline{x} \overline{y} 0;$	x y 0; $\overline{y} x 0;$	x y 0 $y \overline{x} 0$
359. 360.	x y 0; x y 0; x y 0;	$\begin{array}{c} x \ y \ 0; \\ \overline{x} \ \overline{y} \ 0; \\ \overline{x} \ \overline{y} \ 0; \\ \overline{x} \ \overline{y} \ 0; \end{array}$	$\begin{array}{l} x \ y \ 0; \\ \overline{y} \ x \ 0; \\ \overline{x} \ y \ \frac{1}{2}; \end{array}$	x y 0 $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$
359. 360. 361.	x y 0; x y 0; x y 0; x y 0;	$\begin{array}{c} x \ y \ 0; \\ \overline{x} \ \overline{y} \ 0; \end{array}$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$	$x y 0$ $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$
359. 360. 361. 362.	x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0;	$\begin{array}{c} x \ y \ 0; \\ \overline{x} \ \overline{y} \ 0; \end{array}$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$	$x y 0$ $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$
 359. 360. 361. 362. 363. 	x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0;	$\begin{array}{c} x \ y \ 0; \\ \overline{x} \ \overline{y} \ 0; \end{array}$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$	x y 0 $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$
 359. 360. 361. 362. 363. 364. 	x y 0; x 0 z;	$x y 0;$ $\overline{x} \overline{y} 0;$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\overline{x} 0 z;$	$x y 0$ $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ $x 0 \overline{z}$
 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 	x y 0; x 0 z; x 0 z;	$x y 0;$ $\overline{x} \overline{y} 0;$ $\overline{x} 0 \overline{z};$ $\overline{x} 0 z;$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\overline{x} 0 z;$ 0 x z;	$x y 0$ $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ $x 0 \overline{z}$ $0 \overline{x} z$
 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 	x y 0; x 0 z; x 0 z; x 0 z;	$x y 0;$ $\overline{x} \overline{y} 0;$ $\overline{x} 0 \overline{z};$ $\overline{x} 0 z;$ $\overline{x} 0 z;$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\overline{x} 0 z;$ $0, x, \frac{1}{2} + z;$	$x y 0$ $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ $x 0 \overline{z}$ $0, \overline{x}, \frac{1}{2} + z$
 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 	x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x 0 ; x 0 z; x 0 z; x 0 z;	$x y 0;$ $\overline{x} \overline{y} 0;$ $\overline{x} 0 \overline{z};$ $\overline{x} 0 z;$ $\overline{x} 0 \overline{z};$ $\overline{x} 0 \overline{z};$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\overline{x} 0 z;$ $0, x, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + x, 0, \overline{z};$	x y 0 $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ $x 0 \overline{z}$ $0, \overline{x}, \frac{1}{2} + z$ $\frac{1}{2} - x, 0, z$
 359. 359. 360. 361. 362. 363. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 	x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x 0 z; x 0 z; x 0 z; x 0 z;	$x y 0;$ $\overline{x} \overline{y} 0;$ $\overline{x} 0 \overline{z};$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\overline{x} 0 z;$ $0, x, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + x, 0, \overline{z};$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \overline{z};$	x y 0 $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ $x 0 \overline{z}$ $0, \overline{x}, \frac{1}{2} + z$ $\frac{1}{2} - x, 0, z$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \overline{z}$
 359. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 	x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x y 0; x 0 z; x 0 z; x 0 z; x 0 z; x 0 z; y 0 z;	$x y 0;$ $\overline{x} \overline{y} 0;$ $\overline{x} 0 \overline{z};$ $\overline{y} 0;$ $\overline{y} \overline{z};$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\overline{x} 0 z;$ 0 x z; $0, x, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + x, 0, \overline{z};$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \overline{z};$ $0 \overline{y} z;$	x y 0 $y \bar{x} 0$ $x \bar{y} \frac{1}{2}$ $y \bar{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ $x 0 \bar{z}$ $0, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$ $\frac{1}{2} - x, 0, z$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $0, \bar{y} \bar{z}$
 359. 359. 360. 361. 362. 363. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 	x y 0; x 0 z; x 0 z; x 0 z; x 0 z; x 0 z; y 0; y 0;	$x y 0;$ $\overline{x} \overline{y} 0;$ $\overline{x} 0 \overline{z};$ $\overline{y} 0 \overline{z};$	x y 0; $\overline{y} x 0;$ $\overline{x} y \frac{1}{2};$ $\overline{y} x \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\overline{x} 0 z;$ 0 x z; $0, x, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + x, 0, \overline{z};$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \overline{z};$ $0 \overline{y} z;$ $\frac{1}{2} y \overline{z};$	$x y 0$ $y \overline{x} 0$ $x \overline{y} \frac{1}{2}$ $y \overline{x} \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ $x 0 \overline{z}$ $0, \overline{x}, \frac{1}{2} + z$ $\frac{1}{2} - x, 0, z$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \overline{z}$ $0 y \overline{z}$ $\frac{1}{2} \overline{y} z$

372.	0 y z;	$0 \overline{y} \overline{z};$	0, y, $\frac{1}{2}$ - z;	0, y, $\frac{1}{2} + z$
373.	0 y z;	$0 \overline{y} z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$
• 374.	0 <i>y z</i> ;	$0 \overline{y} \overline{z};$	$\frac{1}{2}$, y, $\frac{1}{2}$ - z;	$\frac{1}{2}$, \overline{y} , $\frac{1}{2} + z$
375.	0 <i>y z</i> ;	$0 \overline{y} z;$	$y, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}+z;$	\bar{y} , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} + z$
376.	$x x \frac{1}{2};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\overline{x} x 0;$	$\boldsymbol{x}\overline{\boldsymbol{x}}0$
377.	$x x \frac{1}{2};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\overline{x} x \frac{1}{2}$;	$x\overline{x}\frac{1}{2}$
378.	$x x \frac{1}{2};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, 0;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, 0$
379.	$x x \frac{1}{2};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$
380.	$x x \frac{1}{4};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{4};$	$\bar{x}x\frac{3}{4};$	$x\overline{x}\frac{3}{4}$
381.	$x x \frac{3}{4};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{3}{4};$	$\overline{x} x \frac{1}{4};$	$x\overline{x}\frac{1}{4}$
382.	$x x \frac{3}{8};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{7}{8};$	$x\bar{x}\frac{1}{8};$	$\overline{x} x \overline{8}$
383.	$x x \frac{5}{8};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{8};$	$x\overline{x}\frac{7}{8};$	$\overline{x}x\frac{3}{8}$
384.	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$ - x, x, $\frac{1}{2}$
385.	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}$
386.	$x y \frac{1}{2};$	$\bar{x}\bar{y}rac{1}{2};$	$\overline{y}x\frac{1}{2};$	$y\frac{1}{2}$
387.	$x y \frac{1}{2};$	$\overline{x}\overline{y}\frac{1}{2};$	$\overline{x} y \frac{1}{2};$	$x \overline{y} \frac{1}{2}$
388.	$x y \frac{1}{2};$	$\bar{x}\bar{y}rac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$
389.	$xy\frac{1}{4};$	$\overline{x} y \frac{1}{4};$	$x\overline{y}\frac{3}{4};$	$\overline{x}\overline{y}\frac{3}{4}$
390.	$x y \frac{1}{4};$	$\overline{x}\overline{y}\frac{3}{4}$,	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4};$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$
391.	$x\frac{1}{2}z;$	$\overline{x}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}x z;$	$\frac{1}{2}\overline{x}z$
392.	$x\frac{1}{2}z;$	$\overline{x}\frac{1}{2}\overline{z};$	$x\frac{1}{2}\overline{z};$	$\overline{x}\frac{1}{2}z$
393.	$x\frac{1}{2}z;$	$\overline{x}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}$, x, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$
394.	$x\frac{1}{2}z;$	$-\frac{1}{x}\frac{1}{2}\overline{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \overline{z};$	$\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2},z$
395.	$x\frac{1}{4}z;$	$\frac{\overline{x}}{\overline{4}}\frac{3}{\overline{z}};$	$\bar{x}\frac{1}{4}z;$	$x\frac{3}{4}\overline{z}$
396.	$x\frac{1}{4}z;$	$\overline{x}\frac{1}{4}\overline{z};$	$x\frac{3}{4}\bar{z};$	$\overline{x}\frac{3}{4}z$
397.	$x\frac{1}{4}z;$	$\overline{x}\frac{3}{4}\overline{z};$	$\frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-z$

398.	$\frac{1}{2}yz;$	$\frac{1}{2}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{1}{2}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2}y\overline{z}$
399.	$\frac{1}{4}yz;$	$\frac{1}{4}\overline{y}z;$	$\frac{3}{4}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{3}{4}y\overline{z}$
400.	<i>x x x</i> ;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\overline{x} x \overline{x};$	$\overline{x} \overline{x} x$
401.	<i>x x x</i> ;	$\overline{x} \overline{x} \overline{x};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x$
402.	<i>x x x</i> ;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x};$	$\frac{1}{2} - x$, \bar{x} , $\frac{1}{2} + x$;	\overline{x} $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x$
403.	x x z;	$\overline{x} \overline{x} z;$	$\overline{x} x z;$	$x \overline{x} z$
404.	x x z;	$\overline{x} \overline{x} z;$	$x \overline{x} \overline{z};$	$\overline{x} x \overline{z}$
405.	x x z;	$\overline{x} \overline{x} \overline{z};$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	\overline{x} , x, $\frac{1}{2} + z$
406.	x x z;	$\overline{x} \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$
407.	$x, \frac{1}{2} + x, z;$	$\overline{x}, \frac{1}{2}-x, z;$	$x, \frac{1}{2}-x, \overline{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}+x, \bar{z}$
408.	$x, \frac{1}{2} + x, z;$	$\overline{x}, \frac{1}{2}-x, z;$	$\frac{1}{2}+x, \overline{x}, \overline{z};$	$\frac{1}{2}$ - x, x, \overline{z}
409.	$x, \frac{1}{2} + x, z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}-x, z;$	$\frac{1}{2}+x, \bar{x}, z;$	$\frac{1}{2}$ - x, x, z
410.	x y z;	$\overline{x} \overline{y} z;$	$y\bar{x}\bar{z};$	$\overline{y} x \overline{z}$
411.	x y z;	$x \overline{y} z;$	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z}$
412.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{x} y z;$	$x \overline{y} z$
413.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$\overline{x} y \overline{z}$
414.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$y \overline{x} z;$	$\overline{y} x z$
415.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x} y z;$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$x, \overline{y}, \frac{1}{2} + z$
416.	x y z;	$\overline{x} y z;$	$\frac{1}{2}$ -x, \overline{y} , $\frac{1}{2}$ +z;	$\frac{1}{2} + x, \overline{y}, \frac{1}{2} + z$
417.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	\overline{x} , y , $\frac{1}{2} + z$;	$x, \overline{y}, \frac{1}{2}+z$
418.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{x}, \frac{1}{2} \div y, \frac{1}{2} + z;$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
419.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\bar{y}, x, \frac{1}{2} + z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$
420.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$
421.	<i>x y z</i> ;	$x \overline{y} \overline{z};$	$\overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2}+z;$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$
422.	x y z;	$\bar{x}\bar{y}z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, z;$	$x, \frac{1}{2}-y, z$
423.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$
424.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$
425.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, y, z;$	$\frac{1}{2}+x, \overline{y}, z$
426.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z;$	$y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z$

Продолжение табл. 3

427.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}$ z;	$\frac{1}{4} - x$, $\frac{1}{4} + y$, $\frac{1}{4} + z$;	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z$
428.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}+x, \overline{y}, z$
429.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$
430.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\overline{y}, x, \frac{1}{4}+z;$	$y, \bar{x}, \frac{3}{4} + z$
431.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2}+z;$	\bar{y} , x , $\frac{3}{4} + z$;	$y, \bar{x}, \frac{1}{4} + z$
432.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z;$	x , \overline{y} , $\frac{1}{2} + z$
433.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\overline{x}, \frac{1}{2}+y, \overline{z};$	$x, \frac{1}{2} - y, z$
434.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
435.	• x y z;	$\frac{1}{2} - x$, \overline{y} , $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \overline{z};$	\bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$.

Кратность 6:

436.	$\frac{1}{2}$ 0 0;	$0\frac{1}{2}0;$	$0 0 \frac{1}{2};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
437.	$\frac{1}{2}00;$	$0\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
438.	$\frac{1}{4}$ 0 0;	$0\frac{1}{4}0;$	$0.0\frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}00;$	$0\frac{3}{4}0;$	$00\frac{3}{4}$
439.	$0\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$
440.	$0\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$
441.	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4};$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}0\frac{3}{4};$	$0\frac{1}{2}\frac{3}{4};$	$ \begin{array}{r} 1 & 1 & 3 \\ \overline{2} & \overline{2} & \overline{4} \end{array} $
442.	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{4}$;	$\frac{3}{4}\frac{1}{2}0;$	$0\frac{3}{4}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$
4 43.	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$
4 44.	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ 0;	$0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$
445.	$\frac{1}{8}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{8}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{3}{8}$ 0 $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}\frac{3}{8}\frac{3}{8}0;$	$0\frac{3}{4}\frac{3}{8}$
446.	$\frac{3}{8}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{3}{8}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{3}{8};$	$\frac{1}{8}$ 0 $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}\frac{1}{8}0;$	$0\frac{3}{4}\frac{1}{8}$
447.	$\frac{5}{8}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{5}{8}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{5}{8};$	$\frac{7}{8}$ 0 $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}\frac{7}{8}0;$	$0\frac{3}{4}\frac{7}{8}$
4 48.	$\frac{7}{8}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{7}{8}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{7}{8};$	$\frac{5}{8}$ 0 $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}\frac{5}{8}0;$	0 <mark>3 5</mark> 7 8
449.	x 0 0;	0 x 0;	$\overline{x}\overline{x}0;$	\overline{x} 0 0;	$0\bar{x}0;$	x x 0
450.	x 0 0;	$0 \ x \ 0;$	00x;	$\bar{x} 0 0;$	$0 \bar{x} 0;$	$0 0 \overline{x}$
451.	x 0 0;	0 x 0;	$\bar{x} \bar{x} 0;$	$x_{0}\frac{1}{2};$	$0\overline{x}\frac{1}{2};$	$x x \frac{1}{2}$
452.	x 0 0;	$0 \ x \ \frac{2}{3};$	$\frac{1}{x}\overline{x}\frac{1}{3};$	\overline{x} 0 0;	$0\overline{x}\frac{2}{3};$	$x x \frac{1}{3}$

453.	x 0 0;	$0 x \frac{1}{3};$	$\bar{x}\bar{x}\frac{2}{3};$	\overline{x} 0 $\frac{1}{2}$;	$0\bar{x}\frac{5}{6};$	$x x \frac{1}{6}$
454.	x 0 • 0;	$0 x \frac{1}{3};$	$\bar{x}\bar{x}\frac{2}{3};$	\overline{x} 0 0;	$0\bar{x}\frac{1}{3};$	$x x \frac{2}{3}$
455.	x 0 0;	$0 x \frac{2}{3};$	$\bar{x}\bar{x}\frac{1}{3};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{2};$	$0\bar{x}\frac{1}{6};$	$x x \frac{5}{6}$
456.	00z;	0, 0, $\frac{1}{3} + z;$	0, 0, $\frac{2}{3} + z;$	$0 0 \bar{z};$	0, 0, $\frac{1}{3}$ – z;	0, 0, $\frac{2}{3}$ - z
457.	$x\frac{1}{2}0;$	$0 x \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0x;$	$\bar{x}\frac{1}{2}0;$	$0\bar{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0\overline{x}$
458.	$x 0 \frac{1}{2};$	$0 x \frac{1}{2};$	$\bar{x}\bar{x}\bar{1};$	\overline{x} 0 $\frac{1}{2}$;	$0 \frac{1}{x} \frac{1}{2}$,	$x x \frac{1}{2}$
459.	$x = 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} x 0;$	$0\frac{1}{2}x;$	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{x}0;$	$0\frac{1}{2}\bar{x}$
460.	$x 0 \frac{1}{2};$	$0 x \frac{1}{6};$	$\overline{x}\overline{x}\overline{5};$	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$0 \overline{x} \frac{1}{6};$	$x x \frac{5}{6}$
461.	$x = 0 \frac{1}{2};$	$0 x \frac{5}{6};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{6};$	\overline{x} 0 $\frac{1}{2}$;	$0 \frac{1}{x} \frac{5}{6};$	$x x \frac{1}{6}$
462.	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4} x 0;$	$0\frac{1}{4}x;$	$\frac{1}{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{-1}{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{x}$
463 <i>.</i>	$x = 0 \frac{1}{4};$	$0 x \frac{1}{4};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{4};$	$\bar{x}0\frac{3}{4};$	$0\bar{x}\frac{3}{4};$	$x x \frac{3}{4}$
464.	$\frac{1}{2}0z;$	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}$ 0 \overline{z} ;	$0\frac{1}{2}\bar{z};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{z}$
465.	$\frac{1}{2}0z;$	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ + <i>z</i> ;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ + z
466.	$\frac{1}{2}0 z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}+z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}+z;$	$\frac{1}{2}0\bar{z};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3} - z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}-z$
467.	$\frac{1}{2}0z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3} + z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}+x;$	$\frac{1}{2}0\bar{z};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}-z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}-z$
468.	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}x\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}x;$	$\frac{1}{x}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{x}$
469.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}x;$	$\frac{1}{x}\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{x}$
470.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}r;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x$
471.	$x \overline{x} 0;$	$\overline{x} 0 x;$	$0 x \overline{x};$	$\overline{x} x 0;$	$x 0 \overline{x};$	$0\bar{x}x$
472.	$x \overline{x} 0;$	x, 2x, 0;	$2\overline{x}$, \overline{x} , 0;	$\overline{x} x 0;$	\bar{x} , $2\bar{x}$, 0;	2 x , x, 0
473.	$x\overline{x}0;$	x, 2x, 0;	$2\overline{x}, \overline{x}, 0;$	$x\overline{x}\frac{1}{2};$	$x, 2x, \frac{1}{2};$	$2\overline{x}$, \overline{x} , $\frac{1}{2}$
474.	x, 2x, 0;	$2\bar{x}$, \bar{x} , $\frac{1}{3}$;	$x \overline{x} \frac{2}{3};$	$\overline{x} 2\overline{x}, 0;$	$2x, x, \frac{1}{3};$	$\overline{x} x \frac{2}{3}$
475.	x , 2x, 0;	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{2}{3};$	$x \overline{x} \frac{1}{3};$	\bar{x} , $2\bar{x}$, 0;	$2x, x, \frac{2}{3}$	$\overline{x}x\frac{1}{3}$
476.	x y 0;	$\overline{y}, x-y, 0;$	$y = x, \overline{x}, 0;$	$\overline{y}\overline{x}$ 0;	x, x-y, 0;	y = x, y, 0
477.	x y 0;	$\bar{y}, x = y, 0;$	$y = x, \bar{x}, 0;$	$\overline{x}\overline{y}0;$	y, y - x, 0;	x-y, x, 0
478.	x 0 z;	0 x z;	$\overline{x}\overline{x}z;$	$\overline{x} 0 z;$	$0\bar{x}z;$	xxz
479.	x 0 z;	0 x z;	$\overline{x}\overline{x}z;$	\bar{x} , 0, $\frac{1}{2} + z$;	$0, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	x, x, $\frac{1}{2} + z$
480	$x\overline{x}\frac{1}{2};$	$\bar{x}\frac{1}{2}x;$	$\frac{1}{2}x\overline{x};$	$\overline{x} x \frac{1}{2};$	$x\frac{1}{2}\overline{x};$	$\frac{1}{2}\bar{x}x$

481.	$x\tilde{x}\frac{1}{2};$	$x, 2x, \frac{1}{2};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}x\frac{1}{2};$	x , $2\bar{x}$, $\frac{1}{2}$;	$2x, x, \frac{1}{2}$
482.	$x, 2x, \frac{1}{2};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{6};$	$x\overline{x}\overline{\overline{6}};$	\bar{x} , $2\bar{x}$, $\frac{1}{2}$;	$2x, x, \frac{1}{6};$	$\overline{x}x\frac{5}{6}$
483.	$x, 2x, \frac{1}{2};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \bar{5};$	$x\bar{x}\frac{1}{6};$	\bar{x} , $2\bar{x}$, $\frac{1}{2}$;	$2x, x, \frac{5}{6};$	$\overline{x} x \frac{1}{6}$
484.	$x, 2x, \frac{1}{4};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4};$	$x\bar{x}\frac{1}{4};$	\overline{x} , $2\overline{x}$, $\frac{3}{4}$;	$2x, x, \frac{3}{4};$	$\overline{x}x\frac{3}{4}$
485.	x , $2x$, $\frac{1}{4}$;	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{7}{12};$	$x \overline{x} \frac{11}{12};$	\bar{x} , $2\bar{x}$, $\frac{3}{4}$;	$2x, x, \frac{1}{12};$	$\tilde{x} x \frac{5}{12}$
486.	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{4}$, x;	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ - x;	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{3}{4}$, \bar{x} ;	$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x$
487.	$x, 2x, \frac{3}{4};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{5}{12};$	$x\overline{x}\frac{1}{12};$	\bar{x} , 2x, $\frac{1}{4}$;	$2x, x, \frac{11}{12};$	\tilde{x} , x , $\frac{7}{12}$
488.	$x y \frac{1}{2};$	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2};$	$y - x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}\bar{y}\frac{1}{2};$	$y, y-x, \frac{1}{2};$	$x - y, x, \frac{1}{2}$
489.	$x y \frac{1}{2};$	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2};$	$y - x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\overline{y}\overline{x}\frac{1}{2};$	$x, x - y, \frac{1}{2};$	$y - x, y, \frac{1}{2}$
490.	$x y \frac{1}{4};$	\overline{y} , $x-y$, $\frac{1}{4}$;	$y = x, \bar{x}, \frac{1}{4};$	$\overline{x}\overline{y}\frac{3}{4};$	$y, y-x, \frac{3}{4};$	$x - y, x, \frac{3}{4}$
491.	$x y \frac{1}{4};$	\bar{y} , $x - y$, $\frac{1}{4}$;	$y-x, \bar{x}, \frac{1}{4};$	$\overline{y}\overline{x}\frac{3}{4};$	$x, x-y, \frac{3}{4};$	$y - x, y, \frac{3}{4}$
492.	x x z;	x z x;	zxx;	$\overline{x} \overline{x} \overline{z};$	$\overline{x}\overline{z}\overline{x};$	$\overline{z} x \overline{x}$
493.	$x \overline{x} z;$	x, 2x, z;	$2\overline{x}, \overline{x}, z;$	$\overline{x} x \overline{z};$	\overline{x} , $2\overline{x}$, \overline{z} ;	$2x, x, \overline{z}$
494.	$x \overline{x} z;$	x, 2x, z;	$2\bar{x}, \bar{x}, z;$	$x \overline{x} \overline{z};$	$x, 2x, \overline{z};$	$2\overline{x}, \overline{x}, \overline{z}$
495.	$x \overline{x} z;$	x, 2x, z;	$2\overline{x}, \overline{x}, z;$	$\overline{x} x z;$	\overline{x} , $2\overline{x}$, z;	2x, x, z
406		a) a a		- 1	$\frac{1}{2} 2^{-1}$	2 1 .
430.	x x 2,	<i>i</i> , <i>i</i> , <i>i</i> , <i>i</i> ,	2x, x, z, z,	$x, x, \frac{1}{2} + z,$	$x, 2x, -\frac{1}{2} + 2;$	$2x, x, \bar{2}^{+2}$
497.	x y z;	z x y;	y z x;	y x z; 	z y x;	x z y
498.	x y z;	z x y;	y x z;	x y z;	z x y;	y z x
499.	x y z;	z x y;	y z x;	$\overline{y} \overline{x} \overline{z};$	$\overline{z}\overline{y}\overline{x};$	$\overline{x} \overline{z} \overline{y}$
500.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \bar{x}, z;$	$\overline{y} \ \overline{x} \ z;$	x, x - y, z;	y-x, y , z
501.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \bar{x}, z;$	$\bar{y}, x, \frac{1}{2} + z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}+z$; $y-x$, y , $\frac{1}{2}+z$
502.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \bar{x}, z;$	$yx\overline{z};$	$\overline{x}, y-x, \overline{z};$	$x-y, \overline{y}, \overline{z}$
503.	x y z;	\overline{y} , $x - y$, z ;	$y-x, \overline{x}, z;$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$y, y-x, \overline{z};$	$x-y, x, \overline{z}$
504.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y - x, \bar{x}, z;$	$\bar{x}\bar{y}z;$	y, y-x, z;	x-y, x, z
505.	x y z:	$\overline{y}, x-y, z$	$v - x, \overline{x}, z$	$x u \overline{z}$:	$\overline{y}, x - y, \overline{z}$	$u - x, \overline{x}, \overline{z}$
506.	$x y z; \overline{y}, x -$	-y, z; y-x	$, \bar{x}, z; \bar{x}, \bar{y},$	$\frac{1}{2}+z; y, y-$	$-x, \frac{1}{2}+z; x$	$-y; x, \frac{1}{2}+z$
507.	x y z; z x y;	; $y z x$; $\frac{1}{2} + y$	$,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} + x$	$, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y$
508.	$x y z; \overline{y}, x -$	$-y, \frac{1}{3}+z; y-$	$-x, \bar{x}, \frac{2}{3}+z;$	$yx\bar{z}; \bar{x}, y-$	$x, \frac{1}{3}-z; x$	$-y, \bar{y}, \frac{2}{3}+z$

Продолжение табл. 4

509.	x y z;	$\overline{y}, x-y, \frac{2}{3}+z; y-x, \overline{x}, \frac{1}{3}+z; \overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2}+z;$	$y, y-x, \frac{1}{6} + z; x-y, x, \frac{5}{6} + z$
510	x y z;	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{3}+z; y-x, \bar{x}, \frac{2}{3}+z; \bar{x} \bar{y} z;$	$y, y-x, \frac{1}{3}+z; x-y, x, \frac{2}{3}+z$
511.	x y z:	\bar{y} . $x - y$, $\frac{1}{3} + z$; $y - x$, \bar{x} , $\frac{2}{3} + z$; \bar{x} , \bar{y} , $\frac{1}{2} + z$;	$y, y-x, \frac{5}{6}+z; x-y, x, \frac{1}{6}+z$
512.	γyz;	$\bar{y}, x-y, \frac{2}{3}+z; y-x, \bar{x}, \frac{1}{3}+z; \bar{x}\bar{y}z;$	$y, y-x, \frac{2}{3}+z; x-y, x, \frac{1}{3}+z$
513.	x y z;	$\bar{y}, x-y, \frac{2}{3}+z; y-x, \bar{x}, \frac{1}{3}+z; y\bar{x}z;$	$\bar{x}, y-x, \frac{2}{3}-z; x-y, \bar{y}, \frac{1}{3}-z$

Кратность 8:

514.	0 0 0; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$;	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$ $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2};$ $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4};$	$\frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}0;\\\frac{3}{\frac{3}{4}}\frac{3}{\frac{1}{4}}\frac{1}{4}$
515.	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;\\\frac{1}{4}\frac{3}{4}0;$	$ \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}; $ $ \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}; $	$3\frac{3}{4}\frac{3}{4}0; 3\frac{3}{4}\frac{1}{4}0;$	$ \frac{331}{442}; $ 311 442
516.	$0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}; \\ \frac{1}{4} 0 \frac{3}{8};$	$0\frac{3}{4}\frac{1}{8};\\\frac{3}{4}0\frac{3}{8};$	$ 0 \frac{15}{48}; $ $ \frac{1}{4} 0 \frac{7}{8}; $	$0\frac{3}{4}\frac{5}{8};$ $\frac{3}{4}0\frac{7}{8}$
517	$ \begin{array}{r} 1 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4$	$ \frac{331}{444}; $ $ \frac{333}{444}; $	$ \begin{array}{c} 1 & 3 & 1 \\ \overline{4} & \overline{4} & \overline{4}' \\ 1 & 3 & 3 \\ \overline{4} & \overline{4} & \overline{4}' \end{array} $	$3 1 1 \overline{4} \overline{4} \overline{4}; 3 1 3 \overline{4} \overline{4} \overline{4}$
518,	1 1 1 8 8 8' 5 5 5 8 8 8' •	133 888 577 888	313 888' 775 888'	$ \begin{array}{r} 3 & 3 & 1 \\ \overline{8} & \overline{8} & \overline{8} \\ 7 & 5 & 7 \\ \overline{8} & \overline{8} & \overline{8} \end{array} $
519.	$ \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}; $ 7777. 888;	5 3 7 8 8 8 3 5 1 8 8 8	753 888; 135 888;	375 888; 513 888
520.	3 3 3 8 8 8' 7 7 7 8 8 8'	355. 888' 711. 888'	5 3 5 8 8 8' 1 7 1 8 8 8'	553 888' 117 8888

5 Бокий Г. Б.
521 .	$x \ 0 \ 0;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \ 0;$	$\bar{x} 0 0;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, 0;$	0 x 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x, 0;$	$0\bar{x}0;$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, 0$
522.	x = 0 = 0; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$ \bar{x} 0 0; $ $ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; $	$0 x 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}; $	$ \begin{array}{c} 0\bar{x}0;\\ \frac{1}{2},\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}\\ \end{array} $
523.	00 <i>z</i> ;	$00\bar{z};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{z}$;
	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4} + z$;	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4}$ - z
524.	00z;	$00\overline{z};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{z}$;
	0, 0, $\frac{1}{2} + z;$	0, 0, $\frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ + z;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
525.	$x = 0 \frac{1}{2};$	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$0 x \frac{1}{2};$	$0\bar{x}\frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$
526.	$x 0 \frac{1}{2};$	$\bar{x} = 0 \frac{1}{2};$	$0 x \frac{1}{2};$	$0\bar{x}\frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ + x, 0;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, 0$
527.	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\overline{x} = 0 \frac{1}{4};$	$0 x \frac{1}{4};$	$0\bar{x}\frac{1}{4};$
	$x 0 \frac{3}{4};$	$\overline{x} = 0 \frac{3}{4};$	$0x\frac{3}{4};$	$0\bar{x}\frac{3}{4}$
528.	$x 0 \frac{1}{4};$	$\overline{x} 0 \frac{1}{4};$	$0 x \frac{3}{\underline{\lambda}};$	$0\bar{x}\frac{3}{4};$
	$\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2},\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2},\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}$
529.	$x = 0 \frac{3}{4};$	$\frac{1}{x}0\frac{3}{4};$	$0x\frac{1}{4};$	$0\bar{x}\frac{1}{4};$
	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}$
530.	$0\frac{1}{2}z;$	$0\frac{1}{2}\bar{z};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$
	$\frac{1}{2}0 z;$	$\frac{1}{2}0\overline{z};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} - z$
531.	$x\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\bar{x}\frac{1}{4};$
	$x\frac{1}{2}\frac{3}{4};$	$-\frac{1}{2}\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}x\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}\overline{x}\frac{3}{4}$
532.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{1}{x}\frac{1}{4}\frac{1}{8};$	$x\frac{3}{4}\frac{1}{8};$	$\bar{x}\frac{3}{4}\frac{1}{8};$
	$\frac{1}{4}x\frac{7}{8};$	$\frac{1}{4}\bar{x}\frac{7}{8};$	$\frac{3}{4}x\frac{7}{8};$	$\frac{3}{4}\overline{x}\frac{7}{8}$
533.	$\frac{1}{4}x\frac{1}{8};$: •	$\frac{3}{4}\frac{1}{x}\frac{1}{8};$	$\frac{3}{4}x\frac{5}{8};$	$\frac{1}{4} = \frac{1}{x} = \frac{5}{8};$
	$x\frac{1}{4}\frac{3}{8};$	- 33 x 4 5	$x\frac{3}{4}\frac{7}{8};$	$\overline{x}\frac{1}{4}\frac{7}{8}$

534.	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z;$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{z};$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z;$
	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{z};$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} - z$
535.	x x 0;	$\bar{x}\bar{x}0;$	$x \overline{x} 0;$	$\bar{x} x 0;$
	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$
536.	<i>x x</i> 0;	$\bar{x} \bar{x} 0;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$;
	$\overline{x} x 0;$	$x \overline{x} 0;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2}$
537.	x x 0;	$\overline{x}\overline{x}0;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, 0;$	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$ -x, 0;
	$x\overline{x}0;$	$\overline{x} x 0;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, 0;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, 0$
538.	$x, \frac{1}{2} + x, 0;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0;$	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0;$	$\frac{1}{2}$ - x, x, 0;	$\frac{1}{2} + x$, x, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$ -x, \bar{x} , $\frac{1}{2}$
539.	x y 0;	$\bar{x}\bar{y}0$;	$\overline{x} y 0;$	$x \overline{y} 0;$
	$\overline{y} x 0;$	$y\bar{x}$ 0;	y x 0;	$\overline{y} \ \overline{x} \ 0$
540.	x y 0;	$\overline{x}\overline{y}0;$	$\overline{y} \mathbf{x} 0;$	$y \overline{x} 0;$
	$\overline{x} y \frac{1}{2};$	$x\overline{y}\frac{1}{2};$	$y x \frac{1}{2};$	$\overline{y} \overline{x} \frac{1}{2}$
541.	x y 0;	$\overline{x}\overline{y}0;$	$y \ge 0;$	$\overline{y} \overline{x} 0;$
	$x\overline{y}\frac{1}{2};$	$\overline{x} y \frac{1}{2};$	$\overline{y} x \frac{1}{2};$	$y \overline{x} \frac{1}{2}$
542.	x y 0;	$\overline{x} \overline{y} 0;$	$\overline{x} y 0;$	$x\overline{y}$ 0;
	$\overline{y}x\frac{1}{2};$	$y\bar{x}\frac{1}{2};$	$y x \frac{1}{2};$	$\frac{1}{y} = \frac{1}{2}$
543.	x y 0;	$\overline{x}\overline{y}$ 0;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$
	$\overline{y} x 0;$	$y \overline{x} 0;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, 0;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, 0$
544.	<i>x y</i> 0;	$\overline{x} \overline{y} 0;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$
	<i>y x</i> 0;	$y \overline{x} 0;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$
545.	x y 0;	$\overline{x} \overline{y} 0;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$
	y x 0;	$\overline{y} \ \overline{x} \ 0;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$
546.	x y 0;	$\overline{x} \overline{y} 0;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, 0;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$
	$\overline{y} x \frac{1}{2};$	$y \overline{x} \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$
547.	x 0 z;	$\overline{x} \underbrace{0}_{z} z;$	$x 0 \overline{z};$	$x 0 \overline{z};$
	0 x z;	$0 \overline{x} z;$	$0 x \overline{z};$	$0\bar{x}\bar{z}$
548.	0 x z;	0 x z;	$0 x \overline{z};$	$0\bar{x};$
	$x, 0, \frac{1}{2}+z;$	\bar{x} , 0, $\frac{1}{2} + z$;	$x, 0, \frac{1}{2} - z;$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2} - z$

549.	$0 \mathbf{x} \mathbf{z};$	$0\bar{x}z;$	$x 0 \overline{z};$	$\overline{x} 0 \overline{z};$
	$0, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} - z;$	$0, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} - z;$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}+z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}+z$
550	0 x z;	$x 0 \overline{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \bar{z};$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, z;$
	$0 \overline{x} z;$	$\bar{x} 0 \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \overline{z};$	$\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2},z$
551.	0 x z;	$x 0 \overline{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$
	$0 \overline{x} z;$	$\overline{x} 0 \overline{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$
552.	$x x \frac{1}{2};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$;
	$x\overline{x}\frac{1}{2};$	$\overline{x} x \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$
5 5 3.	$x x \frac{1}{4};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{4};$	$\overline{x}x\frac{1}{4};$	$x\overline{x}\frac{1}{4};$
	$x x \frac{3}{4};$	$\bar{x}x^{-3}_{4};$	$\overline{x} a \frac{3}{4};$	$x \overline{x} \overline{\frac{3}{4}}$
554.	$x x \frac{1}{4};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{4};$	$x \overline{x} \frac{3}{4};$	$-\frac{3}{4};$
	$x, \frac{1}{2} + x, 0;$	$\bar{x}, \frac{4}{2} - x, 0;$	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$	$ar{x}$, $rac{1}{2}+x$, $rac{1}{2}$
555.	$x x \frac{1}{4};$	$\frac{1}{x}\frac{1}{x}\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$
	$-\frac{1}{x}x\frac{3}{4};$	$x\overline{x}\overline{4}^{3};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$ - x, $\frac{3}{4}$
556.	$x x \frac{1}{4};$	$\bar{x}\bar{x}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$:	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{4}$;
	$x\frac{-3}{4};$	$\overline{x}x\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$ + x, $\frac{3}{4}$
557.	$x x \frac{3}{4};$	$\overline{x}\overline{x}\overline{3}$;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4};$
	$\dot{x}\overline{x}\frac{1}{4};$	$\overline{x}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$
558.	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x, x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x} = \frac{1}{4};$
	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} - x, x, \frac{1}{4}$
559.	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x, x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{4};$
	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} - x x, \frac{3}{4}$
560.	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} - x, x, \frac{1}{4};$
	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} - x, x, \frac{3}{4}$
561.	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} + x, x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{3}{4};$
	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2} + x, \overline{x}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$ - x, x, $\frac{1}{4}$

562.	$x y \frac{1}{2};$	$\bar{x}\bar{y}\frac{1}{2};$	$\bar{x} y \frac{1}{2};$	$x \overline{y} \frac{1}{2};$
	$\overline{y} x \frac{1}{2};$	$y\bar{x}\frac{1}{2};$	$yx\frac{1}{2};$	$\bar{y}\bar{x}\frac{1}{2}$
563.	$xy\frac{1}{2};$	$\bar{x} \bar{y} \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$
	$\overline{y} x \frac{1}{2};$	$y\bar{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$
564.	$x\frac{1}{2}z;$	$-\frac{1}{x}\frac{1}{2}z;$	$x\frac{1}{2}\overline{z};$	$\bar{x}\frac{1}{2}\bar{z};$
	$\frac{1}{2} x z;$	$\frac{1}{2}\bar{x}z;$	$\frac{1}{2}x\bar{z};$	$\frac{1}{2}\overline{x}\overline{z}$
565.	$\frac{1}{2}xz;$	$\frac{1}{2}\bar{x}z;$	$\frac{1}{2}x\bar{z};$	$\frac{1}{2}\bar{x}\bar{z};$
	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$	$\vec{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
566.	x x x;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\overline{x} x \overline{x};$	$\overline{x}\overline{x}x;$
	$\overline{x}\overline{x}\overline{x};$	$\overline{x} x x;$	$x \overline{x} x;$	$x x \overline{x}$
567.	x x x;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\overline{x} x \overline{x};$	$\overline{x} \overline{x} x;$
	$x, x, \frac{1}{2} + x;$	$x, \overline{x}, \frac{1}{2}-x;$	\bar{x} , x, $\frac{1}{2}$ - x;	\bar{x} , \bar{x} , $\frac{1}{2} + x$
568	x x x;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\overline{x} x \overline{x};$	$\overline{x}\overline{x}x;$
	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x$
569.	x x x;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x;$
	$\bar{x}x\bar{x};$	$\overline{x}\overline{x}x;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x$
570.	<i>x x x</i> ;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x;$
	$\overline{x} x \overline{x};$	$\overline{x}\overline{x}x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x$
571.	x x x;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \overline{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x$
572.	x x x;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$ - x;	$\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}+x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - x$
573.	x x x;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x$
574.	<i>x x x</i> ;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2}$ - x, \bar{x} , $\frac{1}{2}$ + x;
	$\overline{x}\overline{x}\overline{x};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, x;$	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, x, \frac{1}{2} - x$
575.	x x z;	x x 2;	$x x \overline{z};$	$\overline{x} \overline{x} \overline{z};$
	$\overline{x} x z;$	$x \overline{x} z;$	$\overline{x} x \overline{z};$	$x \overline{x} \overline{z}$

576.	x x z;	$\overline{x}\overline{x}z;$	$x x \overline{z};$	$\overline{x} \overline{x} \overline{z};$
	$x, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	\bar{x} , x, $\frac{1}{2} + z$;	$x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$	\overline{x} , x, $\frac{1}{2}$ – z
577.	x x z;	$\overline{x} \overline{x} z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x} x \overline{z};$	$x \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$
578.	<i>x x z</i> ;	$\overline{x} \overline{x} z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + z$;
	$x x \overline{z};$	$\overline{x} \ \overline{x} \ \overline{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z$
579.	$x, \frac{1}{2} + x, z;$	$\frac{1}{2} + x$, x, $\frac{1}{2} - z$;	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}+x$, \overline{x} , \overline{z} ;
	$\frac{1}{x}, \frac{1}{2}-x, z;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}$ x, x, \overline{z}
580.	$x, \frac{1}{2} + x, z;$	$\frac{1}{x}, \frac{1}{2}-x, z;$	$\frac{1}{2} + x, x, \overline{z};$	$\frac{1}{2}$ - x, \overline{x} , \overline{z} ;
	$\overline{x}, \frac{1}{2}+x, z;$	$x, \frac{1}{2}-x, z;$	$\frac{1}{2}$ — x, x, $\bar{z};$	$\frac{1}{2}$ +x, \overline{x} , \overline{z}
581.	$x, \frac{1}{2}+x, z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, z;$	$\frac{1}{2} + x, x, \bar{z};$	$\frac{1}{2}$ - x, \overline{x} , \overline{z} ;
	$x, \frac{1}{2}-x, \overline{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, z;$	$\frac{1}{2}$ — x, x, z
582.	$x, \frac{1}{2} + x, z;$	$\overline{x}, \frac{1}{2}-x, z;$	$\frac{1}{2}+x, \bar{x}, z;$	$\frac{1}{2}-x, x, z;$
	$x, \frac{1}{2}+x, \bar{z};$	$\overline{x}, \frac{1}{2} - x, \overline{z};$	$\frac{1}{2} + x$, \overline{x} , \overline{z} ;	$\frac{1}{2}$ —x, x, \overline{z}
583.	x y z;	x y z;	x y z;	x y z;
	y x z;	y x z;	y x z;	<i>y x z</i>
584.	x y z;	x y z;	x y z;	x y z;
	y x z;	y x z;	y x z;	y x z
58 5.	x y z;	x y z;	x y z;	x y z;
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$x y \overline{z};$	$\overline{x} y z;$	$x \overline{y} z$
586.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\bar{x} y \bar{z};$	$x \overline{y} \overline{z};$
	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$y x \overline{z};$	$y \overline{x} z;$	$\overline{y} x z$
587.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{x} y \overline{z};$	$x\overline{y}\overline{z};$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y \overline{x} \overline{z};$	y x z;	$\overline{y}\overline{x}z$
588.	x y z;	$\bar{x} \bar{y} z;$	$x y \overline{z};$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$\bar{y}, x, \frac{1}{2} + z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	\overline{y} , x, $\frac{1}{2}$ —z;	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$
589.	x y z:	$\overline{x}\overline{y}\overline{z}$;	$\overline{x} y \overline{z};$	$x \overline{y} z;$
	$\frac{1}{2} - x, y, z;$	$\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x, y, \bar{z};$	$\frac{1}{2}$ —x, \overline{y} , z
590.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x y \overline{z};$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$
591.	x y z;	$x y \overline{z};$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\bar{x} y z;$
	$x, y, \frac{1}{2}-z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	\overline{x} , \overline{y} , $\frac{1}{2} + z$;	\overline{x} , y, $\frac{1}{2}$ – z

592.	x y z;	$\overline{x} \overline{y} \overline{z};$	$x \overline{y} \overline{z};$	$\overline{x} y z;$
	$x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$\overline{x}, \frac{1}{2} - y, z;$	$x, \frac{1}{2} - y, z;$	$\overline{x}, \frac{1}{2} + y, \overline{z}$
593.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x} \overline{y} \overline{z};$	$x\overline{y}\overline{z};$	$\overline{x} y z;$
	$\frac{1}{2}+x, y, z;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z;$	$\frac{1}{2}+x$, \overline{y} , z;	$\frac{1}{2} - x, y, z$
594.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x, \overline{y}, \frac{1}{2}+z;$	\bar{x} , y, $\frac{1}{2} + z$;
	y x z;	$\overline{y}\overline{x}z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	\overline{y} , x , $\frac{1}{2} + z$
595.	x y z;	$\overline{x y} z;$	\bar{x} , y, $\frac{1}{2} + z$;	$x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$
	$\overline{y} x z;$	$y \overline{x} z;$	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2}+z$
596.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	\overline{y} , x , $\frac{1}{2} + z$;	$y, \overline{x}, \frac{1}{2} + z;$
	$\overline{x} y z;$	$x \overline{y} z;$	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	\overline{y} , \overline{x} , $\frac{1}{2} + z$
597.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	\bar{y} , x, $\frac{1}{2} + z$;	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$x \overline{y} \overline{z};$	$y, x, \frac{1}{2} - z;$	\overline{y} , \overline{x} , $\frac{1}{2}$ —z
598.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	\bar{x} , y, $\frac{1}{2}$ —z;	x , \overline{y} , $\frac{1}{2}$ — z ;
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y\overline{x}\overline{z};$	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	\overline{y} , \overline{x} , $\frac{1}{2} + z$
599.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$x, \frac{1}{2}-y, \overline{z};$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y \overline{x} \overline{z};$	$y, \frac{1}{2} + x, z;$	\overline{y} , $\frac{1}{2}$ — x, z
600.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$
	$y x \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, z;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, z$
601.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, \bar{z} ;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \overline{z};$
	$\overline{x} y z;$	$x \overline{y} z;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, \bar{z} ;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \overline{z}$
602.	x y z;	$\overline{x y} z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;$	$x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$
	$x \overline{y} \overline{z};$	$\overline{x} y \overline{z};$	\bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + z$;	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
603.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{1}{2}$ - x, y, $\frac{1}{2}$ - z;	$\frac{1}{2} + x, \bar{y}; \frac{1}{2} + z;$
	$x \overline{y} \overline{z};$	$\overline{\mathbf{r}} y z;$	$\frac{1}{2} - x$, \bar{y} , $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} + x$, y, $\frac{1}{2} - z$
604.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, \bar{z} ;
	$x \overline{y} \overline{z};$	$\overline{x} y \overline{z};$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, z;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, z

605	x y z;	$x \overline{y} \overline{z};$	$x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\overline{x} y z;$	\bar{x} , $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$;	\bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$
606.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$
	$\overline{y} x z;$	$y \overline{x} z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, z$
607.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x} \bar{y} z;$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \overline{z};$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, \bar{z} ;
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$x y \overline{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, z
608.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x} y z;$	$y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}+z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}+z;$
	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x \bar{y} z;$	\bar{y} , $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{4} + z$;	$y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z$
609.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x} \bar{y} z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$
	$\overline{y}x\overline{z};$	$y \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, z;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, z
610.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z;$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}-z;$
	$y x \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z;$	y, $\frac{1}{2}$ —x, $\frac{1}{4}$ +z
611.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}-z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z;$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y \overline{x} \overline{z};$	$\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z;$	$y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z$
612.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$
613.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$
	$y x \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$
614.	x y z;	$\bar{x}\bar{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	$x \overline{y} \overline{z};$	$\bar{x} y \bar{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
615.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x}\bar{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$x y \overline{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
616.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$
	$\overline{y} x z;$	$y \bar{x} z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$
617.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$
	y x z;	$\overline{y}\overline{x}z;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + z$

618.	x y 2;	$x \overline{y} \overline{z};$	$\frac{1}{4} - x$, $\frac{1}{4} - y$, $\frac{1}{4} - z$;	$\frac{1}{4} - x$, $\frac{1}{4} + y$, $\frac{1}{4} + z$;
	$\bar{x}y\bar{z};$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z$
619.	<i>x y z</i> ;	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} - y;$	$\frac{1}{2} - x, y, \bar{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$ar{x}$, y , $rac{1}{2}+z$;	$\frac{1}{2}+x$, \bar{y} , z;	$x, \frac{1}{2}+y, \overline{z}$
620.	x y z;	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z;$	$y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}+z;$	$y, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4}+z;$
	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} + z$
621.	x y z;	$\frac{1}{2}-x, \bar{y}, z;$	$\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z;$	$\overline{x}, y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{1}{2} + x, y, \overline{z};$	$\frac{1}{2}$ - x, y, $\frac{1}{2} + z;$	$x, \overline{y}, \frac{1}{2}+z$
622.	x y z;	$\frac{1}{2}$ -x, \overline{y} , z;	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{1}{2} + x, y, \bar{z};$	\bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$
623.	x y z;	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$	$x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$x, y, \frac{1}{2} - z;$	\bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, z;	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
624.	x y z;	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	\bar{y} , x, $\frac{1}{4} + z$;	$y, \bar{x}, \frac{3}{4} + z;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z;$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{4}-z;$	$y, x, \frac{3}{4} - z$
625.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$	$\bar{y}, x, \frac{3}{4} + z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{4} + z;$
	$\overline{x}y\overline{z};$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z;$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{3}{4} - z;$	y, x, $\frac{1}{4}$ — z
626.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}$ - y, $\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{4}$ + z;	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{3}{4} + z$;
	$y x \overline{z};$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{4} - z$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} - z$
627.	x y z;	$\overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4} + z;$	$\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}+z;$
	$y x \overline{z};$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4} - z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z$
628.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}-z;$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z;$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}+z;$	$y \overline{x} \overline{z};$	$\overline{y}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z$
629.	τyz;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, z;$	$y \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, z$
630.	<i>x y z</i> ;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, z;	$\bar{y}, x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$
	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$

631.	x y z;	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} - y$, z;	$\frac{1}{2} + x, \overline{y}, \frac{1}{2} - z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	$\bar{x}\bar{y}\bar{z};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, \bar{z} ;	$\frac{1}{2} - x$, y , $\frac{1}{2} + z$;	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
632.	x y z;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \overline{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x$, \bar{y} , $\frac{1}{2} + z$;
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2} + x$, y , $\frac{1}{2} - z$
633.	x y z;	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - $	$z; \overline{x} \overline{y} z;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - z$;
	$\overline{y} x \overline{z};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$	$z; y \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$
634.	x y z;	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$ - y, $\frac{1}{2}$ +	z; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \overline{z};$	\bar{x} , y, $\frac{1}{2} - z$;
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$	z; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, z;	$x, \overline{y}, \frac{1}{2} + z$
635.	x y z;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - y$	$z; \overline{x}, \frac{1}{2} + y, \overline{z};$	$\frac{1}{2} - x, \overline{y}, \frac{1}{2} + z;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$	$z; x, \frac{1}{2} - y, z;$	$\frac{1}{2} + x$, y, $\frac{1}{2} - z$
		Кратнос	сть 12:	
636.	$\frac{1}{4}$ 0 0;	0 <mark>1</mark> 0;	$0 0 \frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}$ 0 0;
	$0\frac{3}{4}0;$	$0 0 \frac{3}{4};$	$0\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}0\frac{1}{4};$
	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}0;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$
637.	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}0\frac{1}{5};$
	$\frac{1}{2}\frac{3}{4}0;$	$0\frac{1}{2}\frac{3}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}\frac{1}{2}0;$	$0\frac{3}{4}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$
638.	$\frac{1}{8}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{48}$ 0;	$0\frac{1}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{3}{8}0\frac{3}{2};$
	$\frac{3}{7}\frac{3}{8}0;$	$0\frac{3}{4}\frac{3}{8};$	$\frac{5}{8}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{5}{8}0;$
	$0\frac{1}{4}\frac{5}{5};$	$\frac{7}{8}0\frac{3}{2};$	$\frac{3}{4}\frac{7}{8}0;$	$0\frac{37}{78}$
639.	$\frac{3}{c}0\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}\frac{3}{8}0;$	$0\frac{1}{4}\frac{3}{8};$	$\frac{1}{8}0\frac{3}{2};$
	$\frac{3}{7}\frac{1}{8}0;$	$0\frac{3}{4}\frac{1}{8};$	$\frac{7}{8}0\frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}\frac{7}{8}0;$
	$0\frac{1}{4}\frac{7}{8};$	$\frac{5}{8}0\frac{3}{7};$	$\frac{35}{28}0;$	$0\frac{35}{\sqrt{8}}$
640.	<i>x</i> 0 0;	0 x 0;	00 <i>x</i> ;	$x 0 \frac{1}{2};$
	$0x\frac{1}{2};$	0, 0, $\frac{1}{2} + x$;	x 0 0;	$0\overline{x}0;$
	0 0 . ;	$\overline{x} 0 \frac{1}{2};$	$0\bar{x}\frac{1}{2};$	0, 0, $\frac{1}{2} - x$

641.	<i>x</i> 0 0;	0 x 0;	0 0 x;	\overline{x} 0 0;
	$0 \overline{x} 0;$	$0 0 \overline{x};$	$x \cup \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} x 0;$
	$0\frac{1}{2}x;$	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{x}$ 0;	$0\frac{1}{2}\bar{x}$
642.	x = 0 0;	0 x 0;	$\bar{x}\bar{x}\hat{0};$	\overline{x} 0 0;
	$0\overline{x}0;$	x x 0;	$x \ 0 \ \frac{1}{2};$	$0 x \frac{1}{2};$
	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\overline{x} \circ \frac{1}{2};$	$0\bar{x}\frac{1}{2};$	$x x \frac{1}{2}$
643.	<i>x</i> 00;	0 x 0;	0 0 <i>x</i> ;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x;$	\overline{x} 0 0;	$0\overline{x}0;$
	$0 0 \overline{x};$	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$
644.	x 0 0;	0 x 0;	00 <i>x</i> ;	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$
	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ + x;	\overline{x} 0 0;	$0\bar{x}0;$
	$0 0 \overline{x};$	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x$
645.	$x \ 0 \ \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} x 0;$	$0\frac{1}{2}x;$	$\frac{1}{2} + x$, 0, $\frac{1}{2}$;
	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + x$, 0;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x;$	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{x}0;$
	$0\frac{1}{2}\bar{x};$	$\frac{1}{2}$ - x, 0, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, 0;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$
646.	$x\frac{1}{2}0;$	$0 x \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$ 0 x;	$\bar{x}\frac{1}{2}0;$
	$0\bar{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0\bar{x};$	$x = 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}x0;$
	$0\frac{1}{2}x;$	\overline{x} 0 $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}\overline{x}$ 0;	$0 \frac{1}{2}\bar{x}$
647.	$x\frac{1}{2}0;$	$0x\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0x;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$, 0;
	$0, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + x$;	$\overline{x}\frac{1}{2}$ 0;	$0\bar{x}\frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}$ 0 \overline{x} ;	$\frac{1}{2}$ — x, $\frac{1}{2}$, 0;	0, $\frac{1}{2}$ — x, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ – <i>x</i>
648.	$x\frac{1}{2}0;$	$0 x \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0x;$	$\frac{1}{2} + x, 0, \frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, 0;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x;$	$\overline{x}\frac{1}{2}$ 0;	$0\bar{x}\frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}0\bar{x};$	$\frac{1}{2}-x$, 0, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, 0;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$
649.	$x 0 \frac{1}{4};$	$0 x \frac{1}{4};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4};$
	$0\bar{x}\frac{1}{4};$	$x x \frac{1}{4};$	$x = 0 \frac{3}{4};$	$0 x \frac{3}{4};$
	$\overline{x}\overline{x}\frac{3}{4};$	\bar{x} 0 $\frac{3}{4}$;	$0\bar{x}\frac{3}{4};$	$xx\frac{3}{4}$

650.	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4} x 0;$	$0\frac{1}{4}x;$	$\bar{x} \frac{1}{2}\frac{1}{4};$
	$\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\overline{x};$	$\bar{x} 0 \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}\bar{x}0;$
	$0\frac{3}{4}\bar{x};$	$x \frac{1}{2} \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}x\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{3}{4}x$
651.	$x = 0 \frac{1}{4};$	¹ x 0;	$0\frac{1}{4}x;$	$\frac{1}{2} - x, 0, \frac{3}{4};$
	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x, 0;$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{3}{4} + x, 0, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}+x, 0;$
	$0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4}$ - x, 0, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4} - x, 0;$	$0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} - x$
652.	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}x0;$	$0\frac{1}{4}x;$	$\frac{1}{2} - x$, 0, $\frac{3}{4}$;
	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x, 0;$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{4}$ - x, 0, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x, 0;$
	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} + x, 0, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}+x, 0;$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} + x$
653.	$\frac{1}{2}0z;$	$0\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z;$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + z$;
	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + s;$	$\frac{1}{2}0\overline{z};$	$0\frac{1}{2}\bar{z};$
	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{z};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ - <i>z</i> ;	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
654.	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}x;$	$x\frac{1}{4}\frac{3}{4};$
	$\frac{3}{4}x\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}x;$	$\frac{1}{x}\frac{1}{4}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{x}\frac{1}{4};$
	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{x};$	$-\frac{1}{x}\frac{3}{\sqrt{z}};$	$\frac{3}{4}\frac{-1}{x}$;	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{-}{x}$
655.	$x\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2}};$	$\frac{1}{\overline{a}}x\frac{1}{\overline{a}};$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} x;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$;
	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{x}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4};$
	$\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{x}$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x$
65 6.	0 x x;	x 0 x;	x x 0;	$0\bar{x}\bar{x};$
	$\bar{x}0\bar{x};$	$\overline{x} \overline{x} 0;$	$0 x \overline{x};$	$\bar{x} 0 x;$
	$x \overline{x} 0;$	$0 \overline{x} x;$	$x \xrightarrow{0} x;$	$\overline{x} x 0$
657.	x, 2x, 0;	2x, x, 0;	x x 0; 1	x, 2x, 0;
	2x, x, 0;	<i>x x</i> 0;	x, $2x$, $\frac{1}{2}$;	$2x, x, \frac{1}{2};$
	$x\overline{x}\frac{1}{2};$	\bar{x} , $2\bar{x}$, $\frac{1}{2}$;	$2x, x, \frac{1}{2};$	$\bar{x} x \frac{1}{2}$
658.	x y 0;	\overline{y} , $x - y$, 0;	$y-x, \bar{x}, 0;$	$\overline{x}\overline{y}0;$
	y, y - x, 0;	x - y, x, 0;	y x 0;	$\bar{x}, y - x, 0;$
650	x - y, y, 0;	yx0;	x, x-y, 0;	y = x, y, 0
003.	<i>• yv</i> ,	y, x - y, 0,	y = x, x, 0,	<i>⊥ g</i> 0, - 1
	y, y-x, 0;	x - y, x, 0;	$yx\overline{2};$	$x, y-x, \frac{1}{2};$
	$x - y, \bar{y}, \frac{1}{2};$	$\overline{y}\overline{x}\frac{1}{2};$	$x, x-y, \frac{1}{2};$	$y - x, y, \frac{1}{2}$

660.	x 0 z;	0 x z;	$\overline{x} \overline{x} z;$	$\overline{x}0z;$
	$0\bar{x}z;$	<i>a x z</i> ;	$x 0 \overline{z};$	$0 x \bar{z};$
	$\overline{x}\overline{x}\overline{z};$	$\overline{x} \ 0 \ \overline{z};$	$0 \overline{x}\overline{z};$	$x x \overline{z}$
661.	x 0 z;	0 x z;	$\overline{x} \overline{x} z;$	\bar{x} , 0, $\frac{1}{2} + z$;
	$0, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	$x, x, \frac{1}{2} + z;$	$\bar{x} 0 \bar{z};$	$0 \overline{x} \overline{z};$
	$x x \overline{z};$	$x, 0, \frac{1}{2}-z;$	$0, x, \frac{1}{2}-z;$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z$
662.	0 y z;	z0y;	y z 0;	$0 \overline{y}\overline{z};$
	$\overline{z} 0 \overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}0;$	$0 y \overline{z};$	$\overline{z} 0 y;$
	$y \overline{z} 0;$	$0 \overline{y} z;$	$z \circ \overline{y};$	$\bar{y} z 0$
663	$\frac{1}{2} x x;$	$x\frac{1}{2}x;$	$x x \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{x}\bar{x};$
	$\bar{x} \frac{1}{2} \bar{x};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}x\bar{x};$	$\frac{1}{x}\frac{1}{2}x;$
	$x\overline{x}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\overline{x}x;$	$x\frac{1}{2}\frac{1}{x};$	$\frac{1}{x}x\frac{1}{2}$
664	$x, 2x, \frac{1}{4};$	$2\bar{x}$, \bar{x} , $\frac{1}{4}$;	$x\overline{x}\frac{1}{4};$	\bar{x} , $2x$, $\frac{1}{4}$;
	$2x$, x , $\frac{1}{4}$;	$\overline{x} x \frac{1}{4};$	$x, 2x, \frac{3}{4};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{3}{4};$
	$x\overline{x}\frac{3}{4};$	\bar{x} , $2\bar{x}$, $\frac{3}{4}$;	$2x, x, \frac{3}{4};$	$\vec{x} x \frac{3}{4}$
665	$x y \frac{1}{2};$	$\bar{y}, x - y, \frac{1}{2};$	$y - x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\overline{x}\overline{y}\frac{1}{2};$
	$y, y-x, \frac{1}{2};$	$x - y, x, \frac{1}{2};$	$yx\frac{1}{2};$	\overline{x} , yx, $\frac{1}{2}$;
	$x-y, \overline{y}, \frac{1}{2};$	$\overline{y}\overline{x}\frac{1}{2};$	$x, x-y, \frac{1}{2};$	$y-x$, y , $\frac{4}{2}$
666.	$\frac{1}{2} y z;$	$z \frac{1}{2} y;$	$y z \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{y}\bar{z};$
	$\frac{1}{z}\frac{1}{2}\overline{y};$	$\frac{1}{y} = \frac{1}{z};$	$\frac{1}{2} y \overline{z};$	$\frac{1}{z}\frac{1}{2}y;$
	$y\overline{z}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\overline{y}z;$	$z \frac{1}{2} \overline{y};$	$\overline{y} z \frac{1}{2}$
667.	$xy\frac{1}{4};$	\overline{y} , x-y, $\frac{1}{4}$;	$y - x, \bar{x}, \frac{1}{4};$	$\bar{x}\bar{y}\frac{3}{4};$
	$y, y-x, \frac{3}{4};$	$x - y, x, \frac{3}{4};$	$yx\frac{1}{4};$	\bar{x} , $y - x$, $\frac{1}{4}$;
	$x - y, \overline{y}, \frac{1}{4};$	$\vec{y}, \vec{x}\frac{3}{4};$	$x, x-y, \frac{3}{4};$	$y - x, y, \frac{3}{4}$
668.	$xy\frac{1}{4};$	\overline{y} , $x-y$, $\frac{1}{4}$;	$y-x, \overline{x}, \frac{1}{4};$	$\bar{x}\bar{y}\frac{3}{4};$
	$y, y-x, \frac{3}{4};$	$x - y, x, \frac{3}{4};$	$\overline{y}\overline{x}\frac{1}{4};$	$x, x-y, \frac{1}{4};$
	$y - x, y, \frac{1}{4};$	$yx\frac{3}{4};$	$\bar{x}, y - x, \frac{3}{4};$	$x-y, \overline{y}, \frac{3}{4}$

669.	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2} + x$;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$, x;	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}$, \bar{x} , $\frac{1}{2}$ — x;
	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{4}$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}, x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{3}{4}$, x;
	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}$, \bar{x} , $\frac{1}{2} + x$;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{3}{4}$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}$
670.	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ —x;	$\frac{1}{2}$ — x, $\frac{1}{4}$, x;	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}$, \bar{x} , $\frac{1}{2} + x$;
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}, x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, x;$
	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x. \frac{3}{4}$
, 671.	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ - x;	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{4}$, x;	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \bar{x};$	$\frac{1}{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x, x;$	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x;$
	$\frac{1}{2} + x, x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x, \overline{x};$	$\frac{1}{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2}$ - x, \bar{x} , $\frac{1}{4}$
672.	$\frac{1}{8}, x, \frac{1}{4}+x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}, \bar{x}, \frac{1}{4} - x;$
	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{8};$	$\frac{3}{8}$, x, $\frac{3}{4}$ - x;	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{8}, x;$
	$x, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4}+x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{3}{8}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{3}{4}+x, \frac{3}{8}$
673.	$\frac{1}{8}$, x, $\frac{1}{4}$ - x;	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{8}$, x;	$x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}$, \bar{x} , $\frac{1}{4} + x$;
	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{8}, \overline{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{8};$	$\frac{3}{8}$, x, $\frac{3}{4} + x$;	$\frac{3}{4} + x$, $\frac{3}{8}$, x;
	$x, \frac{3}{4}+x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4}$ - x, $\frac{3}{8}$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{8}$
674.	$\frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{8};$	$\frac{5}{8}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} + x;$
	$\frac{3}{4}+x, \frac{5}{8}, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{3}{4} + x$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{7}{8}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}+x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{7}{8}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{7}{8};$	$\frac{3}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{8}, \bar{x};$	$\frac{1}{x}, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{8}$
675.	$\frac{1}{8}, x, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} + x;$
	$\frac{3}{4} + x, \frac{1}{8}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{3}{4}+x, \frac{1}{8};$	$\frac{3}{8}$, x, $\frac{1}{4}$ + x;	$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{8}, x;$
	$x, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{8}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{8}$
676.	$\frac{3}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{3}{8}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{8};$	$\frac{7}{8}$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4} - x$;
	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{2}$ + x;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{7}{8};$	$\frac{5}{8}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4}$ - x, $\frac{5}{8}$, $\frac{1}{2}$ - x;
	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} - x, \frac{5}{8};$	$\frac{1}{8}$, x, $\frac{1}{4}$ + x;	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{8}.x;$	$x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{8}$
677.	<i>x x z</i> ;	<i>x z x</i> ;	z x x;	$x \overline{x} \overline{z};$
	x z x;	z x x;	x x z;	x z x;
	z x x;	<i>x x z</i> ;	x z x;	z x x

678.	x, 2x, z;	2x, x, z;	$x \overline{x} z;$	\overline{x} , $2\overline{x}$, z;
	2x, x, z;	$\overline{x} x z;$	$x, 2x, \bar{z};$	$2\overline{x}, \overline{x}, \overline{z};$
	$x \overline{x} \overline{z};$	\overline{x} , $2\overline{x}$, \overline{z} ;	$2x, x, \bar{z};$	$\overline{x} x \overline{z}$
679.	x, 2x, z;	$2\overline{x}$, \overline{x} , z;	$x \overline{x} z;$	\overline{x} , $2\overline{x}$, $\frac{1}{2}+z$;
	$2x$, x, $\frac{1}{2} + z$;	$\bar{x}, x, \frac{1}{2}+z;$	\overline{x} , $2\overline{x}$, \overline{z} ;	$2x, x, \overline{z};$
	$\overline{x} x \overline{z};$	$x, 2x, \frac{1}{2}-z;$	$2\overline{x}, \overline{x}, \frac{1}{2}-z;$	$x, \overline{x}, \frac{1}{2}-z$
680.	<i>x y z</i> :	z x y;	<i>y z x</i> ;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$\overline{z} \overline{x} \overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	y x z;	z y x;
	x z y;	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$\overline{z} \overline{y} \overline{x};$	$\overline{x}\overline{z}\overline{y}$
681.	x y z;	y z x;	z x y;	$x \overline{y} \overline{z};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$z \overline{x} \overline{y};$	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{y} z \overline{x};$
	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\overline{z} \overline{x} y$
682.	x y z;	z x y;	y z x;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$\overline{z} \overline{x} \overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x;$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y;$	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} - z$;	$\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y$
683.	<i>x y z</i> ;	\overline{y} , $x - y$, z ;	$y - x$, \overline{x} , z ;	$x y \overline{z};$
	$\overline{y}, x-y, \overline{z};$	$y-x, \overline{x}, \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}z;$	x, x-y, z;
	y - x, y, z;	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$x, x-y, \overline{z};$	$y-x$, y , \overline{z}
684.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x$, \overline{x} , z ;	$\overline{x}\overline{y}z;$
	y, y-x, z;	x - y, x, z;	y x z;	\overline{x} , $y - x$, z ;
	$x-y, \overline{y}, z;$	$\overline{y}\overline{x}z;$	x, x-y, z;	y-x, y, z
685.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y - x$, \overline{x} , z ;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$y, y-x, \overline{z};$	$x - y$, x , \overline{z} ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	y, y-x, z;
	x - y, x, z;	$x y \overline{z};$	$\overline{y}, x - y, \overline{z};$	$y = x, \bar{x}, \bar{z}$
686.	x y z;	\overline{y} , $x - y$, z ;	$y-x$, \overline{x} , z;	$\overline{x}\overline{y}z;$
	y, y-x, z;	x - y, x, z;	$y x \overline{z};$	\overline{x} , $y - x$, \overline{z} ,
	$x-y, \overline{y}, \overline{z};$	$\overline{y} \overline{x} \overline{z};$	$x, x-y, \overline{z};$	$y - x, y, \overline{z}$
687.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y = x, \overline{x}, z;$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$y, y-x, \overline{z};$	$x-y, x, \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}z;$	x, x-y, z;
	y - x, y, z;	$y x \overline{z};$	\overline{x} , $y - \overline{x}$, \overline{z} ;	$x-y, \overline{y}, \overline{z}$
688.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x$, \overline{x} , z ;	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$
	$y, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x-y, x, \frac{1}{2}+z;$	$y x \overline{z};$	\overline{x} , $y-x$, \overline{z} ;
	$x-y, \overline{y}, \overline{z};$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2} - z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y - x, y, \frac{1}{2} - z$
689.	<i>x y z</i> ;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \bar{x}, z;$	$y, x, \frac{1}{2} + z;$
	$\bar{x}, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\overline{x}\overline{y}z;$	y, y-x, z;
	x-y, x, z;	\overline{y} , \overline{x} , $\frac{1}{2} + z$;	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$	$y - x, y, \frac{1}{2} + z$

690.	<i>x y z</i> ;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \overline{x}, z;$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$
	y, $y - x$, $\frac{1}{2} + z$;	$x - y$, x, $\frac{1}{2} + z$;	$\overline{y}\overline{x}z;$	x, x-y, z;
	y - x, y, z;	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	$\bar{x}, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x-y, \overline{y}, \frac{1}{2}+z$
691.	x y z;	\overline{y} , $x - y$, z ;	$y-x$, \bar{x} , z ;	$\overline{x} \overline{y} \overline{z};$
	$y, y-x, \overline{z};$	$x-y$, x , \overline{z} ;	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2}+z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$
	$y - x, y, \frac{1}{2} + z;$	$y, x, \frac{1}{2} - z;$	$\bar{x}, y-x, \frac{1}{2}-z;$	$x-y, \overline{y}, \frac{1}{2}-z$
692.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \overline{x}, z;$	$x, y \cdot \frac{1}{2} - z;$
	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y-x$, \overline{x} , $\frac{1}{2}-z$;	\bar{y} , \bar{x} , $\frac{1}{2} + z$;	x, $x - y$, $\frac{1}{2} + z$;
	$y - x$, y , $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{y}\overline{x}\overline{z};$	$x, x-y, \overline{z};$	$y-x, y, \overline{z}$
693.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \bar{x}, z;$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$y, y-x, \overline{z};$	$x - y, x, \overline{z};$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$	$y, y-x, \frac{1}{2}+z;$
	$x-y$, x, $\frac{1}{2}+z$;	x, y, $\frac{1}{2}-z;$	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y-x, \bar{x}, \frac{1}{2}-z$
694	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \overline{x}, z;$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$
	$y, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x - y$, x, $\frac{1}{2} + z$;	<i>y x z</i> ;	\overline{x} , $y-x$, z ;
	$x-y, \overline{y}, z;$	\overline{y} , \overline{x} , $\frac{1}{2}$ + z;	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$	$y - x, y, \frac{1}{2} + z$
695.	x y z;	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{3}+z;$	$y - x, \bar{x}, \frac{2}{3} + z;$	\bar{x} , \bar{y} , $\frac{1}{2}$ +z;
	y, $y - x$, $\frac{5}{6} + z$;	$x-y, x, \frac{1}{6}+z;$	y, x, $\frac{1}{3} - z;$	$\bar{x}, y-x, \frac{2}{3}-z;$
	$x-y, \overline{y}, \overline{z};$	\overline{y} , \overline{x} , $\frac{5}{6}$ —z;	$x, x-y, \frac{1}{6}-z;$	$y - x, y, \frac{1}{2} - z$
696.	<i>x y z</i> ;	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{3}+z;$	$y-x, \bar{x}, \frac{2}{3}+z;$	$y, x, \frac{1}{3}-z;$
	$\bar{x}, y-x, \frac{2}{3}-z;$	$x-y, \overline{y}, \overline{z};$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$y, y-x, \frac{1}{3}+z;$
	$x-y$, x, $\frac{2}{3}+z$;	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{3}-z;$	$x, x-y, \frac{2}{3}-z;$	$y-x, y, \overline{z}$
697.	<i>x y z</i> ;	$\bar{y}, x-y, \frac{2}{3}+z;$	$y - x, \bar{x}, \frac{1}{3} + z;$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$
	$y, y-x, \frac{1}{6}+z;$	$x - y$, x, $\frac{5}{6} + z$;	$y, x, \frac{2}{3} - z;$	$\overline{x}, y-x, \frac{1}{3}-z;$
	$x-y, \overline{y}, \overline{z};$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{6}-z;$	$x, x-y, \frac{5}{6}-z;$	$y - x, y, \frac{1}{2} - z$
698.	x y z;	\bar{y} , $x - y$, $\frac{2}{3} + z$;	$y-x, \bar{x}, \frac{1}{3}+z;$	$y, x, \frac{2}{3} - z;$
	\bar{x} , $y - x$, $\frac{1}{3} - z$;	$x-y, \overline{y}, \overline{z};$	$\bar{x}\bar{y}\bar{z};$	$y, y-x, \frac{2}{3}+z;$
	$x-y, x, \frac{1}{3}+z;$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{2}{3} - z;$	$x, x-y, \frac{1}{3}-z;$	y-x, y, z

699.	x y z;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2} - x, \overline{y}, \frac{1}{2} + z;$
	yzx;	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$; \bar{x} ;	$\bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - y$, \vec{z} ; $\frac{1}{2} + x$;
	z x y;	$\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} - x$, \bar{y} ;	$\overline{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y;$	$\frac{1}{2} - z, \bar{x}, \frac{1}{2} + y$

Кратность 16:

700.	x x x;	$x \overline{x x};$	$\overline{x} x \overline{x};$	$\bar{x} \bar{x} x;$
	$x, x, \frac{1}{2} + x;$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2} - x;$	$\overline{x}, x, \frac{1}{2} - x;$	\bar{x} , \bar{x} , $\frac{1}{2} + x$;
	$\overline{x}\overline{x}\overline{x};$	$\overline{x} x x;$	$x \overline{x} x;$	$x x \overline{x};$
	$\overline{x}, \overline{x}, \frac{1}{2} - x;$	$\bar{x}, x, \frac{1}{2} + x;$	$x, \overline{x}, \frac{1}{2} + x;$	$x, x, \frac{1}{2} - x$
701.	<i>x x x</i> ;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x;$
•	$\overline{x} x \overline{x};$	$\overline{x} \overline{x} \overline{x};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x;$
	$\overline{x}\overline{x}\overline{x}\overline{x};$	$\overline{x} x x;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + x$;
	$x \overline{x} x;$	$x x \overline{x};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x$
702.	x x x;	$x \overline{x} \overline{x};$	$\bar{x}x\bar{x};$	$\overline{x}\overline{x}x;$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x;$
	$\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x$, $\frac{1}{4} - x$, $\frac{1}{4} + x$;	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x;$
	$\frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}+x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - x$
70 3 .	x x x;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2}-x, \overline{x}, \frac{1}{2}+x;$
	$\overline{x} \overline{x} \overline{x}$;	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, x;$	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2}+x, x, \frac{4}{2}-x;$
	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{3}{4}+x, \frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x;$
	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - x$
704.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x y \overline{z};$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$\overline{x}^{i}yz;$	x y z;	$\bar{x} y \bar{z};$	$x \overline{y} \overline{z};$
	$\overline{y} x z;$	$y \overline{x} z;$	$\overline{y} x \overline{z};$	$y \overline{x} \overline{z};$
	y x z;	$\overline{y}\overline{x}z;$	$y x \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z}$
705.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x y \overline{z};$	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
: · .	$\bar{x}, y, \frac{1}{2}+z;$	$x, \overline{y}, \frac{1}{2}+z;$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z;$	$x, \overline{y}, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{y} x z;$	$y\bar{x}z;$ 1	$\overline{y} x \overline{z};$	$\frac{y\overline{x}\overline{z}}{\overline{z}}$
ж і Х	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	$y, x, \overline{2} + z;$ $\overline{z}, \overline{z}, \overline{z}$	$y, x, \overline{2} - \overline{z};$	y, x, <u>2</u>
706	xy;;	x y z;	<i>¥ y</i> ∧; { <i>¥ y</i> ∧;	1
	$\overline{y}, x, \frac{1}{2} + z;$	y, x, $\frac{1}{2} + z$;	$y, x, \frac{1}{2} - z;$	$y, x, \frac{1}{2}$;

	$\overline{x}\overline{y}\overline{z}$;	$x y \overline{z};$	$x \overline{y} z;$	$\overline{x} y z;$
	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$	\overline{y} , x, $\frac{1}{2}$ - z:	\overline{y} , \overline{x} , $\frac{1}{2} + z$;	$y, x, \frac{1}{2} + z$
707.	<i>x y z</i> ;	x y z;	x y z;	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$
	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z;$	$x, \overline{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z;$	$x, \overline{y}, \frac{1}{2} - z;$
	y x 2;	$\overline{y}\overline{x}z;$	$y x \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$
	$\bar{y}, x, \frac{1}{2} + z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	$\overline{y}, x, \frac{1}{2}-z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$
708.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$:	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$ - y, \bar{z} ;
	$\overline{x} y \overline{z};$	$x \overline{y} \overline{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$
	<i>y x z</i> ;	$y \overline{x} z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, \bar{z} ;
	$y x \overline{z};$	$\overline{y} \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, z$
709.	<i>x y z</i> ;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, z;
	$x y \overline{z};$	$\overline{x} \overline{y} \overline{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$
	$\overline{y} x z;$	$y\bar{x}z;$	$\frac{1}{2} \div y$, $\frac{1}{2} + x$, <i>z</i> ;	1/2-y, 1/2-x, z;
	$\overline{y}x\overline{z};$	$y\bar{x}\bar{z};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, \bar{z} ;	$\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ -x, 2
710.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};$
	$\overline{x} y z;$	$x \overline{y} z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$
	<i>y z z</i> ;	$y\bar{x}\bar{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, z;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, z;
	$y x \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, z;	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - x$, z
711.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x} \bar{y} z;$	$x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}-z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z;$
	$\overline{x} y z;$	$x\overline{y}z;$	$x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}-z;$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}-z;$
	y x z;	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}+z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}+z;$
	y 2 z;	$y\overline{x}\overline{z};$	$\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z;$	$y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z$
712.	x y z;	x y z;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$
	$x y \overline{z};$	$\bar{x} \bar{y} \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	y x z;	$\overline{y}\overline{x}z;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$
	$y \mathbf{z} \mathbf{\bar{z}};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z}$;	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z$

713.	£ y z;	$\overline{x}\overline{y}z_r$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$
	$xy\bar{z};$	$\bar{x} \bar{y} \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - z$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{y} x z;$	$y\bar{x}z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + 2;$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y \overline{x} \overline{z};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$
714.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	x y z;	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ +z;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$;
	$\overline{y} \boldsymbol{x} \boldsymbol{z};$	$y\bar{x}z;$	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - z$;	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} - z$;
	$y x \overline{z};$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z}_{r}$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$
715.	x y z;	$\overline{x}\overline{y}z_{\overline{z}}$	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x} y z;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;$
	$\bar{y} x \bar{z};$	$y\overline{x}\overline{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$;
	y x 2;	$\overline{y}\overline{x}z$;	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$
716.	x y z;	x y z;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z_0$
	<i>x</i> y z;	$x\bar{y}z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - z$;
	$\overline{y} x \overline{z};$	y - -;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z;$
	y x z;	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$
717.	x y z;	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x;$
	$\bar{x}\bar{y}z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - z$;
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$
	$y\bar{x}\bar{z};$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ -x, $\bar{z};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$
718.	x y z;	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x}\overline{y}z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{y} x \overline{z};$	y, x, $\frac{1}{2}$ z;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, z;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x;$
	$y\bar{x}\bar{z};$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2}$ —z;	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, z;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$
719.	<i>x y z</i> ;	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \overline{z};$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$;
	$\overline{xy}z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$

(•	4	4 4	4 4 4
	$\overline{y}x\overline{z};$	$y, x, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$, z;	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + z$;
	<i>y z z</i> ;	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - x$, z;	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$
720.	x y z;	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z;$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}-z;$
	$\overline{x}\overline{y}z;$	\bar{x} , y, $\frac{1}{2} + z$;	$\bar{x}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}-z;$	\bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, $\frac{3}{4} - z$;
	$\overline{y} x \overline{z};$	$y, x, \frac{1}{2}-z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z;$	$y, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4} + z;$
	$y\bar{x}\bar{z};$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ z;	$y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} + z$
721.	x y z;	\bar{y} , x, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, z;	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$
	$x y \overline{z};$	\bar{y} , x, $\frac{1}{2}$ —z;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z;$
	$\overline{x}\overline{y}z;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, z;	$\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$;
	$\bar{x}\bar{y}\bar{z};$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$
		- Кратность	24:	
722.	x 00;	0 x 0;	00 <i>x</i> ;	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$
	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + x;$	\overline{x} 0 0;	$0 \overline{x} 0;$
	$00\overline{x};$	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x;$
	$x 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} x 0;$	$0\frac{1}{2}x;$	$\frac{1}{4} + x$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$;
	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}+x;$	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{x}_{0};$
	$0\frac{1}{2}\overline{x};$	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - x$
723.	$x 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} x 0;$	$0\frac{1}{2}x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, 0;$
4 -	0, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + x$;	$\bar{x} 0 \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{x}$ 0;
	$0\frac{1}{2}\bar{x};$	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$, 0;	$0, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ — <i>x</i> ;
	$x\frac{1}{2}0;$	$0 x \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}0x;$	$\frac{1}{2} + x, 0, \frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, 0;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x;$	$\overline{x}\frac{1}{2}0;$	$0\bar{x}\frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}0\bar{x};$	$\frac{1}{2}$ - x, 0, $\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, 0;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$
724	$x = 0 \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4} x 0;$	$0\frac{1}{4}x;$	$\frac{1}{4} - x, 0, \frac{1}{4};$
• •	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x, 0;$	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x;$	$\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\frac{1}{x}\frac{1}{2};$
[21	$\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{x}$;	$\frac{3}{4}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}+x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ + <i>x</i> ;
, ,	$x \frac{1}{2} \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}x\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{3}{4}x;$	$\frac{1}{4}-x, \frac{1}{2}, \frac{3}{4};$

	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{x}{2};$	$x = 0 \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}\bar{x}$ 0;
	$0\frac{3}{4}\overline{x};$	$\frac{3}{4} + x$, 0, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4} + x, 0;$	$0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} + x$
725,	0 x x;	x 0 x;	x x 0;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x;$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2};$	$0\bar{x}\bar{x};$	$\overline{x} 0 \overline{x};$
	$\overline{x}\overline{x}0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ -x;	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2}$;
	$0x\bar{x};$	$\overline{x} 0 x;$	$x\overline{x}0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x;$
	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$;	$0\overline{x}x;$	$x \overline{0x};$
	$\overline{x} x 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x;$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$
726.	0 y z;	z 0 y;	y z 0;	0 z y;
	y 0 z;	z y 0;	$0 \overline{y} \overline{z};$	\overline{z} 0 \overline{y} ;
	$\overline{y}\overline{z}0;$	$0\bar{z}\bar{y};$	$\overline{y} 0 \overline{z};$	$\overline{z}\overline{y}0;$
	$0 y \overline{z}$:	$\overline{z} 0 v$:	$y\bar{z}0$:	$0\bar{z}y$:
	$u 0 \overline{z}$	$\overline{z} v 0$:	$0\bar{\nu}$ 3:	$z 0 \overline{y}$:
		$0 z \overline{u}$	- <u>-</u> - ; ;	z 20
727.	9 z - ; 0 y z;	z 0 y;	y z 0;	$\frac{1}{2}^{zy};$
	$y\frac{1}{2}z;$	$zy\frac{1}{2};$	$0\overline{y}\overline{z};$	\overline{z} 0 \overline{y} ;
	$\overline{y}\overline{z}0;$	$\frac{1}{2}\overline{z}\overline{y};$	$\overline{y}\frac{1}{2}\overline{z};$	$\overline{z}\overline{y}\frac{1}{2};$
	$0 y \overline{z};$	$\overline{z} 0 y;$	$y \overline{z} 0;$	$\frac{1}{2}\bar{z}y;$
	$y\frac{1}{2}\bar{z};$	$\overline{z} y \frac{1}{2};$	$0\overline{y}z;$	z 0 y;
	<i>yz</i> 0;	$\frac{1}{2}z\bar{y};$	$\frac{1}{y}\frac{1}{2}z;$	$z \overline{y} \frac{1}{2}$
728.	0 <i>y z</i> ;	z 0 y;	y z 0;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y;$
	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2}$;	$0\overline{y}\overline{z};$	\overline{z} 0 \overline{y} ;
	$\overline{y}\overline{z}$ 0;	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y;$	$\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ -z;	$\frac{1}{2} - z$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2}$;
	$0 y \overline{z};$	\overline{z} 0 y;	$y\overline{z}0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+y;$
	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - z$;	$\frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$	$0 \overline{y} z;$	$z 0 \overline{y};$
	$\overline{y} z 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-y;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2}$
729.	$\frac{1}{4}xx;$	$x\frac{1}{4}x;$	$xx\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\overline{x}\overline{x};$
	$\bar{x}\frac{1}{4}\bar{x};$	$\bar{x}\bar{x}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}x\bar{x};$	$\bar{x}\frac{1}{4}x;$
	$x\overline{x}\frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}\bar{x}x;$	$x\frac{1}{4}\bar{x};$	$\overline{x}x\frac{1}{4};$

	$\frac{3}{4}xx;$	$x\frac{3}{4}x;$	xx 3 ;	$\frac{3}{4}\overline{x}\overline{x};$
	$\overline{x}\frac{3}{4}\overline{x};$	$\overline{x}\overline{x}\frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}x\bar{x};$	$\overline{x}\frac{3}{4}x;$
	$\boldsymbol{x}\overline{\boldsymbol{x}}\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\overline{x}x;$	$x\frac{3}{4}\bar{x};$	$\frac{1}{x}x\frac{3}{4}$
730.	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ + x;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, x;$	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} - x;$
	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{4}$, \bar{x} ;	\bar{x} , $\frac{1}{2}$ —x, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, x;$
	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{x}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$
	$\frac{3}{4}, x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, x;$	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} - x;$
	$\frac{1}{2}-x,\frac{3}{4},\bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, x, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, x;$
	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}$
731.	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ —x;	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}, x;$	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x, x;$
	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2}$ -x, x, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \bar{x};$
	$\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} + x$, \bar{x} ;	$\frac{1}{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x;$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{4};$
	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ +x;	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$, x;	x , $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x, x;$
	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x;$	$\frac{1}{2}+x, x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{x}, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{4}$, \bar{x} ;
	$\bar{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2}$ x, \bar{x} , $\frac{1}{4}$
732.	$\frac{1}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ -x;	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{4}$, x;	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x$
	$\frac{1}{2}-x, x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{4};$
	$\frac{3}{4}, x, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2}+x, \frac{3}{4}, x;$	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} - x;$
	$\frac{1}{2}-x;\frac{3}{4},\bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2} + x, x;$	$x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{2} + x, x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2}-x, \bar{x};$	$\frac{1}{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2}$ -x, \bar{x} , $\frac{3}{4}$
733.	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{2}+x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, x;$	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{2}-x;$
	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{4}$, \overline{x} ;	$\frac{1}{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x, x;$	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x;$
	$\frac{1}{2} + x, x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x, \bar{x};$	$\frac{1}{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{4};$
	$\frac{3}{4}$, x, $\frac{1}{2}$ - x;	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{3}{4}$, x ,	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$

	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, \bar{x};$	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2}-x, x;$	$x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-x;$
	$\frac{1}{2}-x, x, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2}+x, \bar{x};$	$\tilde{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+x;$	$\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{3}{4}$
734.	$\frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}, \frac{3}{4}-x, x;$
	$x, \frac{1}{8}, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4} - x, x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}, \ \bar{x}, \ \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{1}{8}, \bar{x};$
	$\bar{x}, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{4} + x, \bar{x};$	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \bar{x}, \frac{1}{8};$
	$\frac{3}{8}, x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{5}, \frac{3}{4} + x, x;$
	$x, \frac{3}{8}, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4} + x, x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, x, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4}-x,\frac{3}{8},\overline{x};$
	$\bar{x}, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \frac{1}{4}-x, \overline{x};$	$x, \frac{3}{8}, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4}$ x, \overline{x} , $\frac{3}{8}$
735.	$\frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{3}, \frac{1}{4} - x, z;$
	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4} - x, x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{\sqrt{3}}, \overline{x}, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{1}{8}, \bar{x};$
	$\bar{x}, \frac{3}{4}+x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}, \frac{3}{4}+x, \bar{x};$	$x, \frac{1}{8}, \frac{3}{4}+x;$	$\frac{3}{4} + x, \bar{x}, \frac{1}{5};$
	$\frac{3}{8}, x, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4}+x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \frac{1}{4} + x, x;$
	$x, \frac{3}{8}, \frac{1}{4}+x;$	$\frac{1}{4} + x, x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{8}, \bar{x};$
	$\bar{x}, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{4}-x, \bar{x};$	$\frac{3}{x}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{3}{4}-x, \bar{x}, \frac{3}{8}$
736.	$\frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{8};$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{x}, \frac{1}{4} + x;$
	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{8}, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{8};$	$\frac{3}{8}, x, \frac{3}{4}+x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{3}{8}, x;$
	$x, \frac{3}{4}+x, \frac{3}{8};$	$\frac{3}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4}$ -x, $\frac{3}{8}$, \overline{x} ;	$\frac{1}{\pi}, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{8};$
	$\frac{5}{8}, \bar{x}, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{5}{8}$, \overline{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{4}-x, \frac{5}{8};$	$\frac{5}{8}, x, \frac{1}{4}+x;$
	$\frac{1}{4} + x, \frac{5}{8}, x;$	$x, \frac{1}{4}+x, \frac{5}{8};$	$\frac{7}{8}, \bar{x}, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{3}{4}+x, \frac{7}{8}, \overline{x};$
	$\bar{x}, \frac{3}{4}+x, \frac{7}{8};$	$\frac{7}{8}, x, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{3}{4}-x, \frac{7}{8}, x;$	$x, \frac{3}{4}-x, \frac{7}{8}$
737.	$\frac{1}{2}yz;$	$z \frac{1}{2}y;$	$y = \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}zy;$
	y <mark>1</mark> z;	$x y \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\frac{-}{yz};$	$\overline{z}\frac{1}{2}\overline{y};$
	$\frac{1}{y}=\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\overline{z}\overline{y};$	$\frac{1}{y}\frac{1}{2}\frac{1}{z};$	$\frac{1}{z} \frac{1}{y} \frac{1}{2};$
	$\frac{1}{2}y^{\overline{z}};$	$\frac{1}{z}\frac{1}{2}y;$	$y^{-z}\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\bar{z}y;$
	$y\frac{1}{2}\bar{z};$	$\overline{z} y \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}\overline{y}z;$	$z \frac{1}{2} - y;$
	$\overline{y} z \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}z \overline{y};$	$\tilde{y}\frac{1}{2}z;$	$z \overline{y} \frac{1}{2}$

•			11 рос	должение табл. 4
738.	x x z;	x z x;	z x x;	$\overline{x}\overline{x}\overline{z};$
	$\overline{x} \overline{z} \overline{x};$	$\overline{z} \overline{x} \overline{x};$	$x \overline{x} \overline{z};$	$x \overline{z} \overline{x};$
	$z \overline{x} \overline{x};$	$\overline{x} x z;$	$\overline{x} z x;$	$\overline{z} x x;$
	$\overline{x} x \overline{z};$	$\overline{x} z \overline{x};$	$\overline{z} x \overline{x};$	$x \overline{x} z;$
	$x \overline{z} x;$	$z \overline{x} x;$	$\overline{x}\overline{x}z;$	$\overline{x}\overline{z}x;$
	$\overline{z} \overline{x} x;$	$x x \overline{z};$	$x z \overline{x};$	$z x \overline{x}$
739.	n n z*	T 7 T	2 T T.	$\frac{1}{1-r}$, $\frac{1}{1-r}$, $\frac{1}{1-r}$
			,	2 2 2 2 2
	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x;$	$x \overline{x} \overline{z};$	$x\overline{z}\overline{x};$
		1 1 1	1 1 1	1 1 1
	z x x,	$\overline{2}^{-x}, \overline{2}^{+x}, \overline{2}^{+z};$	$\overline{2}^{-x}, \overline{2}^{+z}, \overline{2}^{+x},$	$\bar{2}^{-z}, \bar{2}^{+x}, \bar{2}^{+x};$
	$\overline{x} x \overline{z};$	$\overline{x} z \overline{x};$	$\overline{z} x \overline{x};$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;$
	1 1 1	1, 1 1,	<u></u>	
	$\bar{2}^{+x}, \bar{2}^{-z}, \bar{2}^{+x};$	$\bar{2}^{+z}, \bar{2}^{-x}, \bar{2}^{+x};$	x x z;	x z x;
	$\overline{z} \overline{x} x$:	$\frac{1}{x} + x, \frac{1}{x} + x, \frac{1}{x} - z;$	$\frac{1}{z} + x, \frac{1}{z} + z, \frac{1}{z} - x;$	$\frac{1}{z+z}, \frac{1}{z+x}, \frac{1}{z-x}$
		2 1 - 1 2 1 - 1 2 - 1	$2^{+-}2^{+-}2^{+-}2^{}$	$2^{+}, 2^{+}, 2^{+}, 2^{-}$
740.	x x z;	x z x;	z x x;	$\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z;$
	1 1	1 1 1		· •
	$\bar{4}^{-x}, \bar{4}^{-z}, \bar{4}^{-x};$	$\overline{4}^{-z}, \overline{4}^{-x}, \overline{4}^{-x};$	x x z;	<i>x z x</i> ;
	$z \overline{x} \overline{x};$	$\frac{1}{7} - x, \frac{1}{7} + x, \frac{1}{7} + z;$	$\frac{1}{7} - x, \frac{1}{7} + z, \frac{1}{7} + x;$	$\frac{1}{z-z}, \frac{1}{z+x}, \frac{1}{z+x}$
		4 4 4	4 4 4	4 4 4
	$x \overline{z};$	$x z \overline{x_{i}}$	$\overline{z} x \overline{x};$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + z;$
	1 1 1 1	1 1 1 1		<u> </u>
	$\frac{4}{4}$ + $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ + $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ + $\frac{1}{4}$,	$\frac{1}{4}$ + 2, $\frac{1}{4}$ - 2, $\frac{1}{4}$ + 2,	<i>u.u.s.</i> ,	
	$\overline{z} \overline{x} x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-x$
741.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	ý x z;
	zyx;	x z y;	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y\bar{z}\bar{x};$	$y \overline{x} \overline{z};$	$z \overline{y} \overline{x};$	$x \overline{z} \overline{y};$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\overline{y} x \overline{z};$
	$\overline{z} y \overline{x};$	$\overline{x} z \overline{y};$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z} \overline{x} y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\overline{y}\overline{x}z;$	$\overline{z} \overline{y} x;$	$\overline{x}\overline{z}y$
742.	x y z;	z x y;	y z x;	$x \overline{y} \overline{z};$
	$z \overline{x} \overline{y};$	$y\overline{z}\overline{x};$	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$
	$\overline{y} z \overline{x};$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z} \overline{x} y;$	$\overline{y}\overline{z}x;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z}$;	$\overline{z}\overline{x}\overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	$\overline{x} y z;$
	$\overline{z} x y;$	$\overline{y} z x;$	$x \overline{y} z;$	$z \overline{x} y;$
	$y \overline{z} x;$	$x y \overline{z};$	$z x \overline{y};$	yzx
743.	x y z;	z x y;	y z x;	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$
	$\overline{z} \overline{y} \overline{x};$	$\overline{x}\overline{z}\overline{y};$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y\overline{z}\overline{x};$	$\overline{y} x z;$	$\overline{z} y x;$	$\overline{x} z y;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$y\bar{x}z;$
	$z\overline{y}x$;	$x\overline{z}y;$	$\overline{x} \overline{y} z;$	$\overline{z} \overline{x} y;$
	$\overline{yzx};$	$yx\overline{z};$	$z y \overline{x};$	$x z \overline{y}$

744.	x y z;	z x y;	'y 2 x;	$x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;$
	z, $\bar{x}, \frac{1}{2} - y;$	$y, \bar{z}, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2}$ - x, y, \bar{z} ;	$\frac{1}{2}$ —z, <i>x</i> , \bar{y} ;
	$\frac{1}{2} - y$, z, \bar{x} ;	$x, \frac{1}{2}-y, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, y;$	$\bar{y}, \frac{1}{2}-z, x;$
	$\overline{x} \overline{y} \overline{z};$	$\overline{z}\overline{x}\overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	\bar{x} , y, $\frac{1}{2} + z$;
	\overline{z} , x , $\frac{1}{2} + y$;	\bar{y} , z, $\frac{1}{2} + x$;	$\frac{1}{2}+x, \bar{y}, z;$	$\frac{1}{2}+z, \bar{x}, y$
	$\frac{1}{2}+y, \overline{z}, x;$	$x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$z, \frac{1}{2} + x, \bar{y};$	$y, \frac{1}{2}+z, \bar{x}$
745.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$y, x, \frac{1}{2}+z;$
	z, y, $\frac{1}{2} + x;$	x, z, $\frac{1}{2} + y;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$y, \overline{x}, \frac{1}{2}-z;$	$z, \overline{y}, \frac{1}{2} - x;$	$x, \bar{z}, \frac{1}{2} - y;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\bar{z} x \bar{y};$	$\bar{y} z \bar{x};$	$\bar{y}, x, \frac{1}{2}-z;$
	$\bar{z}, y, \frac{1}{2} - x;$	$\bar{x}, z, \frac{1}{2} - y;$	$\overline{x} \overline{y} \overline{z};$	$\overline{z} \overline{x} y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2}+z;$	$\overline{z}, \overline{y}, \frac{1}{2} + x;$	$\overline{x}, \overline{z}, \frac{1}{2} + y$
746.	x y 2;	z x y;	y z x;	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z},$
	$\frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \bar{y};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$, \bar{x} ;	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$	\bar{z} , $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$;
	$\bar{y}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}-z; \ \bar{x}, \ \frac{1}{2}+y;$	$\frac{1}{2} - y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4}-x$, $\frac{1}{4}-z$, $\frac{1}{4}-y$;	$\frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + z;$
	$\frac{3}{4}-z; \frac{4}{4}+y, \frac{3}{4}+x;$	$\frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}+z, \frac{3}{4}+y;$	$\frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{3}{4}+z, \frac{3}{4}-y, \frac{1}{4}+x;$
	$\frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-z, \frac{1}{4}+y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - z;$	$\frac{1}{4}+z, \frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} - y$
7 47 .	<i>x y z</i> ;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};$
	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \bar{y};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \bar{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y;$
	$\bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - z, \bar{x}, \frac{1}{2} + y,$	$\frac{1}{2} - y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - z;$	$\frac{3}{4}-z, \frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - z, \frac{3}{4} - y;$	$\frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} + z;$
	$\frac{1}{4} - z, \frac{3}{4} + y, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + z, \frac{1}{4} + y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + z;$	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-y, \frac{3}{4}+x;$
	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z, \frac{3}{4} + y;$	$\frac{3}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{3}{4}+z, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} - x$
748.	x y z;	z x y;	y z x;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$
	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \bar{y};$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$, \bar{x} ;	$\overline{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$	$\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y;$

	$\bar{y}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - z, \ \bar{x}, \ \frac{1}{2} + y;$	$\frac{1}{2} - y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\overline{z}\overline{x}\overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$
	$\frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x, y;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z, x;$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;$	$z, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y;$
	$y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x;$	$\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} + z, x, \frac{1}{2} - y;$	$\frac{1}{2} + y$, z, $\frac{1}{2} - x$
749.	x y z;	<i>z x y</i> ;	y z x;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z};$
	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, y;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \overline{x};$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y;$
	$\bar{y}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}-z, \bar{x}, \frac{1}{2}+y;$	$\frac{1}{2} - y, \overline{z}, \frac{1}{2} + x;$
	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{1}{4} + z, \ \frac{1}{4} + y, \ \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x$, $\frac{1}{4} + z$, $\frac{1}{4} + y$;	$\frac{3}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z;$
	$\frac{3}{4}+z, \frac{1}{4}-y, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{3}{4}+x, \frac{1}{4}-z, \frac{3}{4}-y;$	$\frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{3}{4}-z, \frac{3}{4}+y, \frac{1}{4}-z;$
	$\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}+z,\frac{1}{4}-y;$	$\frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + z;$	$\frac{1}{4}-z, \frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}+x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z, \frac{3}{4} + y$
750.	x y z;	z x y;	y z x;	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + z;$
	$\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} + y$;	$x \overline{y} \overline{z};$	$= \overline{x} \overline{y};$
	$y\bar{z}\bar{x};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2}+z$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}-x$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y;$
	$\bar{x} y \bar{z};$	$\overline{z} x \overline{y}$:	y z z;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z;$
	$\frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} - y$;	$\tilde{x} \tilde{y} z;$: x y;
	$\overline{y} \overline{z} x;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2}$ -z, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ +x:	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+y$
751.	x y z;	z x y;	y zx;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - 3;$
	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x;$	<i>x y z</i> ;	z z y ;
	$y\bar{z}\bar{x};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + z;$
	<i>x y z</i> ;	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;$
	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x;$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z x y};$
	$\overline{y} \overline{z} x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$;	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x$
752.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x;$
	$\frac{1}{2}$ -z, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ -x;	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\bar{z} x \bar{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z;$

Продолжение табл. 4

	$\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+y;$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z} \overline{x} y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - y$
753.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z;$
	$\frac{1}{4}$ -z, $\frac{1}{4}$ -x, $\frac{1}{4}$ -y;	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - x;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{1}{4} - z$, $\frac{1}{4} + x$, $\frac{1}{4} + y$;	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} + x;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z;$
	$\frac{1}{4}+z$, $\frac{1}{4}-x$, $\frac{1}{4}+y$;	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} + x;$	$\overline{x} \overline{y} z;$	$\overline{z}\overline{x}y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} - x$
754	x y z;	z x y;	y z x;	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z;$
	$\frac{1}{4}$ -z, $\frac{1}{4}$ -y, $\frac{1}{4}$ -x;	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} + y;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + z$
	$\frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} + y;$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z}\overline{x}y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} - y$
755.	x y z;	\overline{y} , $x-y$, z ;	$y-x, \bar{x}, z;$	$\overline{x}\overline{y}z;$
	y, y-x, z;	x-y, x , z ;	<i>y x z</i> ;	\overline{x} , $y - x$, z ;
	x-y, y, z;	y x z;	x, x-y, z;	y-x, y, z;
	x y z;	y, x-y, z;	y = x, x, z;	x y z;
	y, y-x, z;	x - y, x, z;	y x z;	x, y-x, z;
	x - y, y, z;	y x z;	x, x-y, z;	y-x, y, z
756.	x y z;	$\overline{y}, x-y, z;$	$y - x, \overline{x}, z;$	$y, x, \frac{1}{2} + z;$
	$\bar{x}, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x - y$, \bar{y} , $\frac{1}{2} + z$;	$\overline{x} \overline{y} z;$	y, y—x, z;
	-	1 .	1	4
	x - y, x, z,	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	x, $x - y$, $\frac{1}{2} + z$;	$y - x, y, \frac{1}{2} + z;$
	x = y, x, z, $x y \overline{z};$	$y, x, \overline{2} + z;$ $\overline{y}, x - y, \overline{z};$	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$ $y-x, \overline{x}, \overline{z};$	$y - x, y, \frac{1}{2} + z;$ $y, x, \frac{1}{2} - z;$
	x - y, x, z, $x y \overline{z};$ $\overline{x}, y - x, \frac{1}{2} - z;$	$y, x, \overline{2} + z;$ $\overline{y}, x - y, \overline{z};$ $x - y, \overline{y}, \frac{1}{2} - z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$ $y-x, \overline{x}, \overline{z};$ $\overline{x}, \overline{y}, \overline{z};$	$y - x, y, \frac{1}{2} + z;$ $y, x, \frac{1}{2} - z;$ $y, y - x, \overline{z};$
	x - y, x, z, $x y \overline{z};$ $\overline{x}, y - x, \frac{1}{2} - z;$ $x - y, x, \overline{z};$	$y, x, \overline{2} + z;$ $\overline{y}, x - y, \overline{z};$ $x - y, \overline{y}, \frac{1}{2} - z;$ $\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2} - z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$ $y-x, \overline{x}, \overline{z};$ $\overline{x} \overline{y} \overline{z};$ $x, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y - x, y, \frac{1}{2} + z;$ $y, x, \frac{1}{2} - z;$ $y, y - x, \overline{z};$ $y - x, y, \frac{1}{2} - z$
757.	x - y, x, z, $x y \overline{z};$ $\overline{x}, y - x, \frac{1}{2} - z;$ $x - y, x, \overline{z};$ x y z;	$y, x, \overline{2} + z;$ $\overline{y}, x - y, \overline{z};$ $x - y, \overline{y}, \frac{1}{2} - z;$ $\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2} - z;$ $\overline{y}, x - y, z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$ $y-x, \overline{x}, \overline{z};$ $\overline{x} \overline{y} \overline{z};$ $x, x-y, \frac{1}{2}-z;$ $y-x, \overline{x}, z;$	$y - x, y, \frac{1}{2} + z;$ $y, x, \frac{1}{2} - z;$ $y. y - x, \overline{z};$ $y - x, y, \frac{1}{2} - z$ $\overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2} + z;$

	$x-y, \overline{y}, z;$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}+z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}+z;$	$y-x, y, \frac{1}{2}+z;$
	$\bar{x} \bar{y} \bar{z};$	$y, y-x, \overline{z};$	$x-y, x, \overline{z};$	$x, y, \frac{1}{2} - z;$
	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y-x, \overline{x}, \frac{1}{2}-z;$	$\overline{y}\overline{x}\overline{z};$	$x, x-y, \overline{z};$
	$y-x, y, \overline{z};$	$y, x, \frac{1}{2} - z;$	$\bar{x}, y-x, \frac{1}{2}-z;$	$x-y, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;$
758.	x y z;	\overline{y} , $x - y$, z ;	$y-x, \overline{x}, z;$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$
	$y, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x - y, x, \frac{1}{2} + z;$	$\overline{y}\overline{x}z;$	x, x-y, z;
	y—x, y, z;	$y, x, \frac{1}{2} + z;$	\bar{x} , $y - x$, $\frac{1}{2} + z$;	$x-y, \overline{y}, \frac{1}{2}+z$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$y, y-x, \overline{z};$	$x-y, x, \overline{z};$	$x, y, \frac{1}{2} - z;$
	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y - x, \overline{x}, \frac{1}{2} - z;$	$y x \overline{z};$	$\overline{x}, y-x, \overline{z};$
	$x-y, y, \overline{z},$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2} - z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y-x, y, \frac{1}{2}-x$

Кратность 48:

759.	x y z;	z x y;	y z x;	y x z;
	z y x;	x z y;	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$y\overline{x}\overline{z};$	$z \overline{y} \overline{x};$	$x \overline{z} \overline{y};$
	$\bar{x} y \bar{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\overline{y} x \overline{z};$
	$\overline{z} y \overline{x};$	$\bar{x} z \bar{y};$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z} \overline{x} y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\overline{y}\overline{x}z;$	$\overline{z}\overline{y}x;$	$\overline{x}\overline{z}y;$
	$\overline{x} \overline{y} \overline{z};$	$\overline{z}\overline{x}\overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	$\overline{y} \overline{x} \overline{z};$
	$\overline{z} \overline{y} \overline{x};$	$\overline{x}\overline{z}\overline{y};$	$\overline{x} y z;$	$\overline{z} x y;$
	$\overline{y} zx;$	$\overline{y} x z;$	$\overline{z} y x;$	$\overline{x} z y;$
	$x \overline{y} z;$	$z \overline{x} y;$	$y\bar{z}x;$	$y\bar{x}z;$
	$z \overline{y} x;$	$x\overline{z}y;$	$x y \overline{z};$	$z x \overline{y};$
	$y z \overline{x};$	$y x \overline{z};$	$z y \overline{x};$	$x z \overline{y}$
760.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$y, x, \frac{1}{2} + z;$
	z, y, $\frac{1}{2} + x;$	$x, z, \frac{1}{2} + y;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$	$z, \bar{y}, \frac{1}{2}-x;$	$x, \bar{z}; \frac{1}{2} - y;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	\overline{y} , x, $\frac{1}{2}$ - z;
	z, y, $\frac{1}{2}-x;$	$\bar{x}, z, \frac{1}{2} - y;$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z} \overline{x} y;$
	$\overline{y} \overline{z} x;$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	$\overline{z}, \overline{y}, \frac{1}{2} + x;$	$\bar{x}, \bar{z}, \frac{1}{2} + y;$
	$\overline{x}\overline{y}\overline{z};$	$\overline{z}\overline{x}\overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z,$
	$\bar{z}, \bar{y}, \frac{1}{2} - x;$	$\bar{x}, \bar{z}, \frac{1}{2} - y;$	$\overline{x} y z;$	$\overline{z} x y;$

.

	$\overline{y} z x;$	$\bar{y}, x, \frac{1}{2} + z;$	\bar{z} , y, $\frac{1}{2} + x$;	\bar{x} , z , $\frac{1}{2} + y$;
	$x \overline{y} z;$	$z \overline{x} y;$	$y\bar{z}x;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2}+z;$
	z, \bar{y} , $\frac{1}{2} + x$;	$x, \bar{z}, \frac{1}{2} + y;$	$x y \overline{z};$	$z x \overline{y};$
	$y z \overline{x};$	$y, x, \frac{1}{2}-z;$	$z, y, \frac{1}{2} - x;$	x, z, $\frac{1}{2} - y$
761.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$y, x, \frac{1}{2} + z;$
	z, y, $\frac{1}{2} + x;$	x, z, $\frac{1}{2} + y;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{z y};$
	$y\bar{z}x;$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$	$z, \bar{y}, \frac{1}{2} - x;$	$x, \bar{z}, \frac{1}{2} - y;$
i	$\overline{x} y z;$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\overline{y}, x, \frac{1}{2} - z;$
	$\bar{z}, y, \frac{1}{2} - x;$	$\bar{x}, z, \frac{1}{2} - y;$	$\overline{x}\overline{y}z;$	$\overline{z}\overline{x}y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\overline{y}, \overline{x}, \frac{1}{2}+z;$	$\bar{z}, \bar{y}, \frac{1}{2} + x;$	$\bar{x}, \bar{z}, \frac{1}{2} + y;$
	$\frac{1}{4} - y$, $\frac{1}{4} - x$, $\frac{1}{4} - z$;	$\frac{1}{4} - z; \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$ - z, $\frac{1}{4}$ - y;	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z;$
k	$\frac{1}{4} - z; \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} + y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{1}{4} + z; \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + x;$
	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} + y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{4} + z$, $\frac{1}{4} + y$, $\frac{1}{4} - x$;	$\frac{1}{4} + x$, $\frac{1}{4} + z$, $\frac{1}{4} - y$;
	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} - z;$	$\frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}-y;$	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z, \frac{3}{4} - x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} + z;$
	$\frac{1}{4}-z; \frac{1}{4}+x, \frac{3}{4}+y;$	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} + z;$	$\frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + y;$
	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z; \frac{3}{4} + x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} - z;$	$\frac{1}{4}+z; \frac{1}{4}+x, \frac{3}{4}-y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + z, \frac{3}{4} - x$
76 2.	x y z;	z x y;	y z x;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z;$
	$\frac{1}{2}+z$, $\frac{1}{2}-x$, y;	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$, \bar{x} ;	\bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$;	$\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y;$
	$\bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x;$	$\frac{1}{2} - x$, y, $\frac{1}{2} + z$;	$\frac{1}{2} - z$, \bar{x} , $\frac{1}{2} + y$;	$\frac{1}{2} - y$, \bar{z} , $\frac{1}{2} + x$;
	$\bar{x} \bar{y} \bar{z};$	$\overline{z}\overline{x}\overline{y};$	$\overline{y}\overline{z}\overline{x};$	$\frac{1}{2} - x \frac{1}{2} + y, z;$
	$\frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x, y;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z, x;$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;$	z, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$;
	y, $\frac{1}{2}$ - z, $\frac{1}{2}$ + x;	$\frac{1}{2} + x$, y , $\frac{1}{2} - z$;	$\frac{1}{2}+z$, x, $\frac{1}{2}-y$;	$\frac{1}{2} + y$, z, $\frac{1}{2} - x$;
	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+x;$	$\frac{1}{4} + x$, $\frac{1}{4} + z$, $\frac{1}{4} + y$;	$\frac{3}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}-z;$
ì	$\frac{3}{4}+z, \frac{1}{4}-y, \frac{3}{4}-x;$	$\frac{3}{4}+x, \frac{1}{4}-z, \frac{3}{4}-y;$	$\frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{3}{4} - z, \frac{3}{4} + y, \frac{1}{4} - x.$
	$\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + z, \frac{1}{4} - y;$	$\frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + z;$	$\frac{1}{4} - z; \frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} + x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z, \frac{3}{4} + y;$
	$\frac{1}{4}$ - $y, \frac{1}{4}$ - $x, \frac{1}{4}$ - $z;$	$\frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$ - z, $\frac{1}{4}$ - y;	$\frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + z;$

•

 $\frac{3}{4} - z, \frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} + x; \quad \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + z, \frac{3}{4} + y; \quad \frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + z; \quad \frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x;$ $\frac{3}{7} + x, \frac{3}{7} - z, \frac{1}{7} + y;$ $\frac{1}{7} + y, \frac{3}{7} + x, \frac{3}{7} - z;$ $\frac{1}{7} + z, \frac{3}{7} + y, \frac{3}{7} - x;$ $\frac{1}{7} + x, \frac{3}{7} + z, \frac{3}{7} - y$ $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$ 763. x y z: z x u: y z x: $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y; \quad x \overline{y} \overline{z};$ $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y;$ $u\overline{z}\overline{x}$ $\frac{1}{3} - y, \frac{1}{3} + x, \frac{1}{3} - z;$ $\vec{v} z \vec{x}$: x 11 z. 2 7 11. $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - y; \quad \overline{xy} z;$ $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z; \quad \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + y;$ $\overline{y}\overline{z}x$: $\frac{1}{3} - y, \frac{1}{3} - x, \frac{1}{3} - z;$ $\overline{v} \overline{z} \overline{r}$ T 11 2 \overline{z} \overline{x} \overline{y} $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y; \quad \bar{x} y z;$ $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z; \quad \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y;$ $\overline{u} z x$: $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z;$ $z \overline{x} u$: $\overline{x}\overline{y}\overline{z}$: $y\bar{z}x$: $\frac{1}{2} + z$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + x$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - z$, $\frac{1}{2} + y$; $x y \bar{z}$; $z x \overline{u}$: $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - y$ $y z \overline{x}$: $\frac{1}{3} - x, \frac{1}{3} - y, \frac{1}{3} - z;$ y z x;764. x y z;z x y; $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x; x \overline{y}\overline{z};$ $z \overline{x} \overline{y}$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \quad \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y; \quad \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x;$ $u\bar{z}\bar{x}$ \overline{x} \overline{y} \overline{z} . $\overline{z} x \overline{y}$: u z x: $\frac{1}{3} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x; \bar{x} \bar{y} z;$ $\overline{z} \overline{x} y$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y; \quad \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x.$ $\overline{y}\overline{z}x$: $\frac{1}{5}+y, \frac{1}{5}+x, \frac{1}{5}+z;$ v z z: $\overline{z}\overline{u}\overline{x}$ $\overline{x} \overline{z} \overline{v}$: $\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y; \bar{y}xz;$ $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y$ $\overline{x} z y;$ $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z;$ $x z \overline{y}$: $z v \bar{x}$: $y \pm \overline{z}$: $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + y; \quad y\bar{x}z;$ z y x $\frac{1}{1-y}, \frac{1}{2+x}, \frac{1}{2-z}; \quad \frac{1}{2-z}, \frac{1}{2+y}, \frac{1}{2-x}; \quad \frac{1}{2-x}, \frac{1}{2+z}, \frac{1}{2-y}$ $x\bar{z}y;$

765.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$
	$\frac{1}{2}$ -z, $\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$ -y;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y;$	$x \overline{y} \overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y;$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y;$
	$\bar{x} y \bar{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;$
	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y;$	$\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$, $\frac{1}{2} + y$;	$\overline{x} \overline{y} z;$	$\overline{z}\overline{x}y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2}+z$, $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$;	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - y;$
	y x z;	<i>z y x</i> ;	x z y;	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z;$
	$\frac{1}{2}$ -z, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ -x,	$\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$ -z, $\frac{1}{2}$ -x;	$y\overline{x}\overline{z};$	$z \overline{y} \overline{x};$
	$x\bar{z}\bar{y};$	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - z$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} + x$;	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x;$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$\overline{z} y \overline{x};$	$\overline{x} z \overline{y};$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z;$
	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + x;$	$\overline{y} \overline{x} z;$	$\overline{z} \overline{y} x;$
	$\overline{x} \overline{z} y;$	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z;$	$\frac{1}{2}+z$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-x$;	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x$
766.	x y z;	z x y;	<i>y z x</i> ;	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z;$
	$\frac{1}{4}$ - z, $\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$ - y;	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z;$	$x\overline{y}\overline{z};$	$z \overline{x} \overline{y};$
	$y \overline{z} \overline{x};$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + z;$	$\frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y;$	$\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z;$
	$\overline{x} y \overline{z};$	$\overline{z} x \overline{y};$	$\overline{y} z \overline{x};$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z;$
	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}+y;$	$\frac{1}{4} + y$, $\frac{1}{4} - x$, $\frac{1}{4} + z$;	$\overline{x} \overline{y} z;$	$\overline{z} \overline{x} y;$
	$\overline{y}\overline{z}x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$
	y x z;	z y x;	x z y;	$\frac{1}{4}$ - y, $\frac{1}{4}$ - x, $\frac{1}{4}$ - z;
	$\frac{1}{4}$ -z, $\frac{1}{4}$ -y, $\frac{1}{4}$ -x;	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z;$	$y \overline{x} \overline{z};$	$z \overline{y} \overline{x};$
	$x\overline{z}\overline{y};$	$\frac{1}{4} - y$, $\frac{1}{4} + x$, $\frac{1}{4} + z$;	$\frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x;$	$\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + z;$
	$\overline{y} x \overline{z};$	$\overline{z} y \overline{x};$	$\overline{x} z \overline{y};$	$\frac{1}{4} + y$, $\frac{1}{4} - x$, $\frac{1}{4} + z$;
	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z;$	$\overline{y}\overline{x}z;$	$\overline{z} \overline{y} x;$
	$\overline{x} \overline{z} y;$	$\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z;$	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x;$	$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z$

Часть первая

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

•

Глава III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ФЕДОРОВА

§ 1. Три простейшие кристаллические структуры чистых металлов

Одной из первых структур, определенных методом рентгеновского анализа, была структура меди. Проведенное исследование показало, что в этой структуре решетка Бравэ является гранецентрировав-



Рис. 41. Структура меди



ной кубической. Длина ребра куба a=3,61Å. На одну элементарную ячейку приходится четыре атома. Поскольку число узлов в кубической гранецентрированной ячейке тоже равно четырем, то единственным возможным расположением атомов меди в кристаллической структуре будет расположение их по узлам решетки (рис. 41). Аналогичную структуру имеют многие другие металлы, например, Au (a=4,07), Ag (a=4,08), Al (a=4,04), Pt (a=3,92) и т. д.

Структура α -Fe показана на рис. 42. Элементарная ячейка этой структуры—объемноцентрированный куб, сторона которого равна 2,86Å. На одну ячейку приходится два атома (кратко это записывается Z=2). Поскольку каждая ячейка содержит два узла, то, как и в структуре меди, единственным возможным расположением атомов в структуре является расположение их по узлам решетки. Аналогичную структуру имеют и другие металлы, например, Na (a=4,28), K (a=5,33), Ba (a=5,01), β -Ti (a=3,32) и т. д.

Третья структура, которую мы сейчас рассмотрим, будет с т р у кт у р а Mg (рис. 43). Ячейка магния гексагональная; a=3,20, c=5,20. На каждую ячейку приходится шесть атомов: три располагаются в вершинах и в центре базисных граней и три—в центрах тех трех (из шести) тригональных призм, на которые можно мысленно разбить гексагональную ячейку (рис. 43, a). При этом «заселенные» и пустые призмы чередуются между собой.

Нужно заметить, что выбор начала координат в структуре в известной мере произволен, поэтому структуру магния можно себе представить иначе, если придать исходному атому магния координаты не (000), как показано на рис. 43, a, a $(1/3)^2/3/4$, как это обычно принято (см. стр. 226).

Аналогичную структуру имеют а-Со (a=2,51; c=4,07), а-Ве (a=2,28; c=3,58) и т. д. Часто структуры гексагональных кристаллов изображают не полной гексагональной ячейкой, а примитивным параллелепипедом, составляющим одну треть ее (рис. 43,6).

Федоровские пространственные группы симметрии трех вышеописанных структур следующие: для Cu—Fm3m, для а-Fc—Im3m и для Mg— C6/mmc.

§ 2. Число атомов, приходящееся на одну ячейку структуры

Для того чтобы правильно понимать структуру кристаллов, необходимо научиться подсчитывать на пространственной модели или по рисунку число атомов каждого химического элемента, приходящееся на одну элементарную ячейку.



Рис. 43. Структура магния: а-полная гексагональная ячейна; б-примитивная ячейна. На рисунке пачало координат совмещено с центром тижести одного из атомов Mg(1/3²/3¹/4)

Так, например, на одну гранецентрированную кубическую ячейку меди (рис. 41) приходится четыре атома. Каждый атом, расположенный в вершине элементарного куба, принадлежит восьми ячейкам (рис. 44). Вершин у куба 8, следовательно, от атомов, располагающихся в них, на долю той ячейки, которую мы избрали в качестве исходной, приходится $8 \cdot 1/8 = 1$ атом. Каждый атом, располагающийся в центре грани, принадлежит двум ячейкам. Следовательно, 6 атомов, расположенных в центрах граней, дадут нам на избранную ячейку 6·1/2=3 атома. Следовательно, всего на каждую ячейку структуры приходится 4 атома.

В структуре α-Fe одна ячейка содержит только два атома. Один получаем из восьми атомов, расположенных по вершинам ячейки, а второй, расположенный в центре ячейки, принадлежит ей целиком.

В структуре Mg на полную гексагональную ячейку приходится шесть атомов. Каждый из двенадцати атомов, расположенных в вершинах гексагональной призмы, принадлежит шести ячейкам (рис. 45). Они дают 2 атома на ячейку (12.1/6). Два атома, расположенные в центрах базисных граней, принадлежат одновременно двум ячейкам и дают в сумме еще



Рис. 44. Принадлежность каждого увла, находящегося в вершине кубической ячейки, восьми соседним ячейкам



Рис. 45. Принадлежность каждого узла, находящегося в вершине гексагональной ячейки, шестп соседним ячейкам

один атом $(2 \cdot 1/2)$. Три внутренних атома целиком принадлежат одной ячейке. Всего, следовательно, на ячейку приходится шесть атомов (2+1+3).

Если в качестве ячейки выбран примитивный параллелепипед, равный по объему ¹/₃ гексагональной ячейки, то естественно, что он содержит 2 атома. Это можно было бы подсчитать и непосредственно по рис. 43,6. Каждый из восьми атомов, располагающихся по вершинам примитивного параллелепипеда, принадлежит восьми таким ячейкам, все они дают в сумме один атом на ячейку. Второй атом целиком находится внутри параллелепипеда.

§ 3. Число правильных систем точек в структуре

Подсчитывая число атомов, приходящихся на одну ячейку, мы разбивали их на группы, расчеты для которых вели раздельно. Так, например, в структуре меди мы разбили 4 атома на две группы—1 и 3; два атома железа мы тоже при подсчете разбили на две группы—по одному в каждой; шесть атомов магния мы разбили на три группы—2,1 и 3. Не следует думать, что эти атомы в каком-то смысле отличаются друг от друга. Тождественность всех атомов в структуре Си и α -Fe легко доказывается тем, что они располагаются по узлам соответствующих решеток и могут быть совмещепы друг с другом в результате простых трансляций. В структуре магния они также тождественны, хотя и располагаются не только по вершинам примитивных параллелепиледов повторяемости. Все эти атомы связаны друг с другом другими элементами симметрии—осями симметрии, центрами симметрии или плоскостями скользящего отражения,--с помощью которых они могут быть совмещены друг с другом. Все они располагаются по точкам одной правильной системы и потому должны считаться кристаллохимически одинаковыми. Этот результат для начинающего изучать кристаллохимию может показаться само собой разумеющимся и потому излишним. Однако такой поспешный вывод делать не следует, так как в последующих главах книги мы приведем примеры структур простых веществ, в которых атомы действительно кристаллохимически различны. Они, как говорят в кристаллохимии, «нескольких сортов». Так, например, в структурах β-W, β-Mn и многих других веществ имеются атомы двух сортов. Любой атом одного сорта не может быть совмещен с атомом другого сорта никакими симметрическими преобразованиями. Они кристаллохимически различны, и, повидимому, различно и их электронное строение.

§ 4. Структура кристалла и структурный тип

Под структурой кристалла мы понимаем конкретное простравственное расположение материальных частиц (атомов, ионов, молекул) в кристалле. На рис. 41, 42 и 43 показаны структуры Сu, α-Fe и Mg. На каждом рисунке указан масштаб, с помощью которого на пространственных моделях, изображенных на этих рисунках, можно определить расстояние между двумя любыми интересующими нас атомами. Так, для структуры меди кратчайшее расстояние между двумя атомами будет равно 2,55. Для структуры золота это расстояние будет равно 2,87 kX. Изменив соответственно масштаб рис. 41, мы получили бы структуру золота. Если нас интересуют не абсолютные межатомные расстояния, а лишь относительное расположение атомов или атомных групп в кристаллах, то мы говорим о структурном типе. Рис. 41 мог бы изображать структурный тип меди, для этого пришлось бы только отбросить масштаб. В структурном типе меди кристаллизуется золото, серебро, γ -железо и др.

Все эти структуры одинаковы с точностью до подобия. Однако это имеет место только для простейших структур кристаллов кубической сингонии. В структурных типах других сингоний сохранение подобия параллелепипедов повторяемости не обязательно, обязательным является сохранение симметрии. Так, например, к структурному типу магния принадлежит как β -Ca (a=3,98; c=6,52; c/a=1,65), так п α -Be (a=2,28; c=3,58; c/a=1,57). Структурный тип именуют обычно по названию одного из веществ, кристаллизующихся в нем. В литературе термин «структура» часто используется как синоним термина «структурный тип».

В следующих параграфах дается описание важнейших структурных типов.

§ 5. Структуры алмаза и графита

Структура алмаза изображена на рис. 46. Ес можно описать следующим образом: элементарная кубическая ячейка мысленно разбивается на восемь малых кубов тремя взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через центр ячейки параллельно се граням. Каждый такой малый куб, равный по объему ¹/₈ большого куба, будем называть октантом. В элементарной кубической ячейке алмаза располагаются восемь атомов. Половина из них (4 атома) занимает узлы гранецентрированной кубической решетки, а вторая половина (4 атома) располагается в центрах четырех октантов (из восьми). По каждому координатному направлению «заселенные» октанты равномерно чередуются в структуре с «незаселенными». Федоровская (пространственная) группа структуры алмаза—Fd3m. Все атомы углерода в ней раполагаются по точкам одной правильной системы, следовательно, они кристаллохимически тождественны друг другу.

Структура графита показана на рис. 47. Она состоит из отдельных слоев. Атомы углерода в слое расположены по вершинам правильных шестиугольников. Центры шестиугольников остаются пустыми. Взаимная ориентировка слоев такова, что три вершины шестиугольника,



Рис. 46. Структурный тип алмаза



Рис. 47. Структурный тип графита. На рисунке начало координат совмещено с центром тяжести одного из атомов С $\left(00\frac{1}{z}\right)$

в которых находятся атомы углерода одного слоя, располагаются над центром шестиугольника следующего слоя. Таким образом, полная вертикальная трансляция равна удвоенному расстоянию между слоями. Федоровская группа симметрии графита—C6/mmc.

Структуры, подобные графиту, в которых расстояния между атомами в одном слое значительно меньше расстояния между слоями, называются слоистыми структурами.

§ 6. Простейшие структуры соединений типа АХ

Большинство структурных типов простейших бинарных неорганических соединений с общей формулой АХ было определено в первые годы применения рептгеноструктурного анализа, так как кристаллы этих соединений обычно имеют высокую симметрию—кубическую или гексагональную, что, как известно, значительно облегчает полное определение их структуры. На рис. 48 изображена с т р у к т у р а NaCl, строение которой становится легко понятным, если мысленно разбить элементарную ячейку на восемь малых кубов (октантов) и распределить атомы (ионы) натрия и хлора по вершинам всех малых кубов, строго чередуя их друг с другом. Нетрудно также видеть, что отдельно взятые атомы натрия (правильная система точек, которую занимают атомы натрия) располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки. Атомы хлора располагаются по точно такому же закону. Эти две правильные системы только сдвинуты друг относительно друга вдоль координатной
оси на величину $\frac{a}{2}$. Мы с равным основанием можем черные шарики рис. 48 считать за атомы натрия, а белые—за атомы хлора, или же наоборот.

В одной элементарной ячейке содержится 4 атома Na и 4 атома Cl. Кратко это записывается так: Z = 4. Величина Z определяет число ф о рм у льных единиц (в данном случае единиц NaCl) в ячейке. В литературе, однако, для выражения этой величины общепринят термин «молекула». В такой терминологии содержится принципиальная ошибка,



которая вносит большую путаницу и мешает правильному представлению о строении кристаллических веществ. В кристаллах поваренной соли нет обособленных двухатомных групп NaCl, которые можно было бы назвать молекулами. Исследование показало отсутствие таких молекул у подавляющего большинства неорганических соединений.

В молскулярных структурах термины «формульная единица» и «молекула» совпадают. Так, например, в случае кристаллической структуры бензола Z=4 означает, что в одной ячейке содержится 4 молекулы C_6H_6 .

Федоровская группа структурного типа NaCl—Fm3m.

Структурный тип CsCl изображен на рис. 49. Он весьма похож на структурный тип α -Fe. В структуре α -Fe два одинаковых атома располагаются по вершинам кубической ячейки и в центре ее. В структуре CsCl эти места заняты разными атомами (ионами). Оба эти положения эквивалентны. С одинаковым основанием белые и черные шарики на рис. 49 мы можем считать как атомами цезпя, так и атомами хлора. Если мы совместим начало координат с центром тяжести атома цезия, то его координаты будут (000), а координаты атомов хлора $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$. Ничего не изменится, если мы поместим начало координаты атомов хлора $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$.

Несмотря на большое внешнее сходство структурных типов а-Fe и CsCl, они существенно отличаются друг от друга. В структуре а-Fe имеется трансляция от вершины элементарного куба в центр его. В структуре же CsCl такой трансляции нет. По этой причине элементарная ячейка в первой структуре будет объемноцентрированной, а у второй—примитивной. Различны, конечно, и федоровские группы симметрии: *Im3m* у α-Fe и *Pm3m* у CsCl.

Химическое соединение состава ZnS в природе обычно встречается в двух модификациях: кубической (цинковая обманка, или сфалерит) и в гексагональной (вюртцит). Структурой алмаза. Атомы одного элемента (безразлично, цинка или со структурой алмаза. Атомы одного элемента (безразлично, цинка или серы) занимают узлы гранецентрированной кубической ячейки, а атомы второго элемента—центры четырсх (из восьми) малых кубов. Пустые октанты чередуются с заселенными октантами во всех трех координатных направлениях. Оба положения так же эквивалентны друг другу, как эквивалентны положения, запимаемые атомами натрия и хлора в структуре NaCl или атомами цезия и хлора в структуре CsCl. Структура сфалерита и структура алмаза характеризуются одинаковой решеткой Бравэ—гранецентрированной кубической. Однако их пространственные группы симметрии различны: *Fd*3m у алмаза и *F*43m у сфалерита.

На рис. 51 изображена структура вюртцита. Атомы одного элемента располагаются так же, как атомы магния в структуре



Рис. 50. Структурный тип сфалерита ZnS



Рис. 51. Структурный тип вюртцита ZnS (или ZnO). На рисупке начало координат совмещено с центром тожести одного из атомов S (OOz)

металлического магния, т. е. по вершинам гексагональной призмы, в пентрах базисных граней и в центрах трех (из шести) тригональных призм, на которые мысленно можно разбить элементарную гексагональную ячейку. Атомы второго элемента располагаются в тех же трех, уже занятых атомами первого элемента, тригональных призмах и на всех вертикальных ребрах примитивных параллеленииедов. Они занимают такие положения в структуре, что оказываются на равных расстояниях от четырех ближайших атомов первого элемента. Все положения, занятые атомами каждого элемента, составляют одну правильную систему точек. Обе системы, занятые атомами цинка и серы, эквивалентны между собой так же, как и в случае поваренной соли, CsCl и др. Федоровская группа симметрии C6mc. Этот структурный тип часто называется структурным типом ZnO.

На рис. 52 изображен структурный тип NiAs. Федоровская группа симметрии C6/mmc. Строение NiAs можно описать следующим образом: элементарная ячейка состоит из двух коротких гексагональных призм, составленных основаниями (такие ячейки часто называют «двухэтажными»); атомы никеля занимают все вершины и центры базисных граней каждой из этих коротких гексагональных призм. Всю ячейку, как обычно, мы мысленно разбиваем на шесть тригональных призм. Атомы мышьяка располагаются во всех шести призмах, по три в каждом этаже. Таким образом, в каждом этаже оказывается три призмы «заселенных» и три пустых. Под (и над) каждой заселенной призмой располагается пустая призма другого этажа, и наоборот—под (и над) каждой пустой призмой первого этажа располагается заселенная призма другого этажа. Правильные системы точек, занимаемые атомами никеля и мышьяка, не эквивалентны друг другу, поэтому белые шары на рисунке символизируют положения, занимаемые атомами мышьяка, а черные—атомами никеля. В этом существенное отличие структурного типа NiAs от предыдущих.

Последней структурой, рассматриваемой в этом параграфе, будет структура нитрида бора BN (рис. 53). Она весьма сходна со структурой графита. В ней имеются бесконечные плоские слои гексагональных колец. В каждом кольце три вершины заняты атомами одного элемента, а три другие вершины—атомами другого элемента.



В отличне от структуры графита кольца из разных слоев расположены точно друг над другом, при этом по вертикали (вдоль оси третьего порядка) атомы бора и азота чередуются. Следовательно, период повторяемости вдоль оси с равен толщине двух слоев.

Федоровская группа С6m2.

§ 7. Координационное число и координационный многогранник

Координационным числом данного атома называется число ближайших соседних атомов. Если речь идет о координационном числе иона, то подразумевается число ближайших окружающих его ионов противоположного знака. Если эти ближайшие атомы или йоны соединить друг с другом прямыми линиями, то в общем случае получится многогранник, носящий название к о о р д и н а ц и о н н о г о м н о г о г р а и н и к а. Атом или ион, для которого производится подсчет координационного числа, в случае высокой симметрии структуры располагается в центре координационного многогранника, по вершинам которого расположены координированные атомы или поны.

Легко подсчитать на модели цинковой обманки (см. рис. 50), что число ближайших соседних атомов будет 4. Каждый атом цинка окружен четырьмя атомами серы и каждый атом серы—четырьмя атомами цинка. Структура алмаза также будет характеризоваться координационным числом 4. В обеих структурах ближайшие соседние атомы будут располагаться по вершинам тетраэдра, описанного вокруг данного атома как около центра, т. е. координационный многогранник для обоих типов будет тетраэдром. В структуре NaCl (рис. 48) мы встречаемся с координационным числом 6. Каждый ион Na окружен шестью ионами хлора, расположенными по вершинам октаэдра. То же окружение характерно для ионов хлора в отношении ионов натрия. Структура NiAs также характеризуется координационным числом 6. От каждого атома никеля на кратчайшем расстоянии



Рис. 54. Координационное число 12 в структуре типа меди. а-окружение атома меди в структуре; б-координационный многогранниккубооктаэдр

находятся шесть атомов мышьяка, и наоборот. Координационные же многогранники у них различны: у атома никеля—октаэдр, а у атома мышьяка—тригональная призма.



Рис. 55. Координационное число 12 в структуре типа магния. а-окружение атома магния в структуре; б-гексагональный аналог кубооктаэдра; в-кубооктаэдр, поставленный на ось третьего порядка

национным числом и многогранником характеризуется структурный тип α-Fe.

В структурном типе меди (рпс. 41) каждый атом имеет координационное число 12 (рис. 54, *a*), форма координационного многогранника—кубооктаэдр (рис. 54, *b*). Координационным числом 12 характеризуются также структуры типа магния (рис. 55, *a*). Координационный многогранник этой структуры изображен на рис. 55, *b*. Кристаллографически он представляет собой комбинацию двух тригональных дипирамид и пинакоида с такими же углами между гранями, как в кубооктаэдре. Рядом с этим многогранпиком для сравнения изображен кубооктаэдр, поставленный на ось третьего порядка. Совершенно очевидно, что оба многогранника получаются один из другого поворотом одной половины фигуры (например, нижней относительно верхней) на угол в 60°. Многогранник (рис. 55, 6) специального названия не имеет. Часто его по аналогии с кубооктаэдром называют «гексагональным кубооктаэдром».

Структуры графита и борнитрида могут служить примером структур с координационным числом три. Каждый атом располагается в центре равностороннего треугольника.

Совершенно ясное в применении к кубическим структурам понятие координационного числа теряет свою простоту и наглядность, как только мы переходим к более сложным и менее симметричным структурам. Так, например, структурный тип Mg в идеальном случае, т. е. в предположении, что атомы имеют шаровую форму, должен иметь отношение осей



Рис. 56. Координационные числа в структуре графита (a), (б)-два многогранника, соответствующие двум различным атомам углерода в структуре графита

 $c_{a}=4,633$. Однако даже металлический магний имеет константы решетки a=3,202 и c=5,199, откуда $c_{a}=1,624$. Следовательно, шесть атомов из 12 находятся на кратчайшем расстояния — 3,190, а шесть следующих—на расстояния 3,202. Сходную с магнием структуру имеет кадмий. Однако отклонение от идеальной формы в структуре Cd достигает уже значительной велячины: a=2,973; c=5,607 н c/a=1,886. В такой структуре, строго говоря, считать координационное число равным 12 нельзя. Обычно в этих случаях пишут, что координационное число равно (6+6). Такой способ записи указывает, что шесть атомов находятся на кратчайшем расстоянии от атома, избранного за начало координат, а следующие шесть—на несколько большем расстоянии.

Еще сложнее становится вопрос при определении координационных чисел в структурах графита и борнитрида. В первом приближении координационное число каждого атома в этих структурах равно трем. Это кратчайшее расстояние в структуре графита равно 1,42, в структуре BN — 1,45. Но при координационном числе 3 не может образоваться замкнутого координационного многогранника, поэтому ясно, что при «втором приближении» необходимо будет учесть также и атомы, находящиеся в смежных слоях. Оказывается, что в структуре графита атомы разобьются на «два сорта». Один сорт атомов (I) будет иметь координационное число 5 (3+2) с расстоянием 1,42 и 3,39, а второй (II)—координационное число 15 (3+12). Однако и это не будет окончательным решением, так как атом, избранный за начало, имеет в своем же слое 9 атомов на расстояниях более коротких, чем расстояния до ближайших атомов из соседних слоев (3,39): шесть на расстоянии 2,46 и три на расстоянии 2,84 (рис. 56,*a*).

В структуре BN мы встречаемся со всеми теми же затруднениями и. кроме того, к ним присоединяются еще и другие. Ближайшими тремя атомами у бора будут атомы азота, и наоборот. Но на следующем по величине расстоянии находятся уже одноименные атомы. Возникает новый вопрос, учитывать эти отношения атомов или нет. Различные авторы решают этот вопрос по-разному. А. В. Шубников предложил находить координационное число следующим образом. Атом, избранный за начало координат, мысленно соединяют линиями со всеми остальными атомами в структуре и затем проводят плоскости, перпендикулярные к этим линиям. Если определяется координационное число в структуре простого вещества, то плоскости проводятся на середине расстояния между двумя атомами, в случае ионного соединения это расстояние делится пропорционально радиусам ионов, между которыми проведена линия. В результате пересечения этих плоскостей вокруг избранного атома образуется выпуклый многогранник, число граней которого и будет характеризовать координационное число его.

На рис. 56, б изображены две такие фигуры, соответствующие двум различным атомам углерода в структуре графита.

Чтобы довести высказанную идею до конца, следует указать что кроме числа необходимо учитывать величины отдельных граней, выражая их, скажем, в процентах по отношению ко всей площади поверхности фигуры.

Все поднятые сейчас вопросы мы приводим к тому, чтобы продемонстрировать трудности, возникающие при попытке уточнить понятие координационного числа. В большинстве случаев для наших целей достаточно первого приближения, которого мы и будем придерживаться в дальнейшем.

§ 8. Простейшие структуры соединений типа АХ₂ н А₂Х

На рис. 57 изображен с т р у к т у р н ы й т и п CaF_2 . Атомы (ионы) кальция располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки, атомы (ионы) фтора—в центрах каждого октанта. Координационпое число атомов кальция—8, координационный многогранник—куб; координационное число атомов фтора—4, координационный многогранник—тетраэдр. Координационные числа в структурном типе CaF_2 сокращенно записываются так: (8,4). Федоровская группа симметрии—Fm3m. В этом структурном типе кристаллизуется много различных по составу веществ, в частности, ThO_2 , по которому иногда и называют этот структурный тип. Окислы и сульфиды щелочных металлов—Li₂O, Na₂O, Na₂S и др. имеют аналогичную структуру, но места, занимаемые в структуре CaF, катионами, в этих структурах занимают аннопы, и наоборот.

На рис. 58 изображен структурный тип рутила одной из модификаций TiO₂. Атомы титана расположены по вершинам и в центре ячейки, атомы кислорода—по одной из диагоналей базисных граней ячейки и по перпендикулярпой к пей диагонали в плоскости, параллельной базису и проходящей через центр ячейки. Координационное число (6,3). Координационные многогранники—октаэдр и треугольник. Федоровская группа симметрии—P4/mnm.

Примером структурных типов с координационными числами (4,2) могут служить многочисленные кристаллические модификации SiO₂. Опишем наиболее симметричную из них—тип кристобалита (риб. 59). Атомы кремния располагаются в кубической ячейке так же, как атомы углерода в структуре алмаза. В промежутке между каждой парой ближайших атомов кремния находится атом кислорода. Координационный многогранник у кремния—тетраэдр, у кислорода—гантель.

Далее рассмотрим структурный тип CO₂ (рис. 60). Кристаллическая двуокись углерода имеет кубическую решетку, атомы углерода в которой занимают узлы гранецентрированной ячейки. Атомы кис-



Рис. 57. Структурный тип флюорита СаF₂

Рис. 58. Структурный тип рутила ТіО₂

Рис. 59. Структурный тип кристобалита SiO₂

лорода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода. Координационные числа (2,1). Если разбить ячейку на 8 малых кубов и в каждом малом кубе выбрать по одной пространственной диагонали



Рис. 60. Структурный тип двуокиси углерода СО₂. На рисунке начало координат совмещено с центром тлжести одного из атомов С $\left(00\ \frac{1}{2}\right)$



Рис. 61. Кубическая ячейка с четырьмя тройными не пересекающимися друг с другом осями симметрии третьего порядка

(по одной тройной оси) так, чтобы эти диагонали при продолжении до бесконечности не пересекали бы друг друга (см. рис. 61), то мы получим представление о направлении молекул O=C=O в кристалле. Этот тип (мотив) расположения материальных частиц удлиненной формы встречается во многих структурных типах. Кратко мы будем его называть «расположением по четырем тройным непересекающимся осям».

Структуры, подобные CO₂, в которых можно выделить отдельные молекулы, носят название молекулярных структур.

Геометрически весьма сходна со структурой CO₂ структура пирита FeS₂ (рис. 62). Как было сказано выше, ячейку гранецентрированной кубической решетки (равно как и соответствующую ей правильную систему точек) можно рассматривать в различных аспектах. На рис. 63 показана гранецентрированная ячейка в трех аспектах. В случае *а* исходная точка правильной системы помещена в начало координат и имеет координаты (000); в случае *б* такого совпадения

нет и координаты исходной точки $\left(\frac{1}{2}00\right)$; в случае в координаты исходной точки $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$.

Структура пирита отличается от структуры CO_2 тем, что центры тяжести атомов железа (ионов Fe^{2+}) и центры тяжести групп (молекулярных ионов S_2^{2-}) занимают в структуре положения *a* и *б* рис. 63, а не одно из них, как это имело место в структуре CO_2 . Симметрия обеих структур остается, конечно, одинаковой (федоровская группа *Pa3*), ибо прямая, соединяющая оба атома серы в каждой группе S_2^{2-} , совпадает с одной из



Рпс. 62. Структурный тип пирита FeS₂

тройных осей малых кубов. Все группы S₂⁻ в структуре расположены по четырем тройным непересекающимся осям. Если группу S₂²⁻ считать за одну структурную единицу, то структура FeS₂ будет аналогична струк-



Рис. 63. Три аспекта гранецентрированной кубической ячейки

туре NaCl. Координационное число атома железа по отношению к отдельным атомам серы также равно шести. Однако каждый атом серы окружен только тремя атомами железа.

§ 9. Классификация структур по координационным числам

Структуры бинарных соединений удобно классифицировать по координационным числам. Для соединения типа АХ в качестве дополнительного признака при классификации можно использовать еще и симметрию.

Так, в кубическом ряду соединений состава АХ будут находиться три основных структурных типа с координационными числами 8,6 и 4. Для координационного числа 4 подразумевается структурный тип сфалерита (табл. 5). Гексагональный ряд начинает структурный тип NiAs с координационным числом 6, а заканчивает структурный тип BN с координационным числом 3.

Структуры соединений AX₂ и более сложных бинарных соединений также удобно классифицируются по координационным числам (см. табл. 6).

§ 10. Структуры с параметрами и без параметров

Структурный тип рутила TiO₂ (рис. 58) имеет федоровскую группу симметрии P4/mnm и Z=2. Два атома титана в ячейке занимают места одной правильной системы точек с координатами (000; 1/2 1/2 1/2 1/2). Четыре атома кислорода также расположены по точкам одной правильной системы. Точки этой системы имеют следующие координаты: xx0; $\overline{xx0}$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2}$. Величина x может изменяться, но симметрия структуры при этом сохраняется.

Тарлица а	Ta	блица	5
-----------	----	-------	---

Координационное число	8	6	4	3
Структурные типы куби- ческого ряда	CsCl	NaCl	ZnS	
Структурные типы гек- сагонального ряда		NiAs	ZnO	BN
		1	1	Таблица в
Координационное число	(8,4)	(6,3)	(4,2)	(2,1)
Структурный тип	Са F 2 флюорит	ТіО2 рутил	SiO2 кристоба- лит	СО2 двуокись углерода

Разные вещества, кристаллизующиеся в этом структурном типе, могут иметь различные значения выраженного в долях ячейки параметра x. Для точного знания расположения атомов в таких структурах требуется определение не только структурного типа и констант решетки, но еще и параметра (в нашем примере параметра x). Структуры такого типа называют структурами с параметрами.

Структура рутила является структурой с одним параметром. Более сложные структуры, характеризующиеся несколькими параметрами, называются многопараметрическими. В отличие от параметрических структур, структуры типа NaCl, NiAs, CsCl, ZnS и др. называются с т р у кт у р а м и без параметров. В этих структурах знание структурного типа и констаит решетки достаточно для определения положения всех атомов в пространстве. Изменение хотя бы одной координаты одного из атомов, например, координат атомов Na в структурном типе NaCl с сохранением координат другого атома, привело бы к резкому изменению симметрии структуры и, следовательно, к появлению другого структурного типа.

В структурах без параметров расстояние между атомами, выраженное в долях ячейки, всегда остается постоянным. В структуре с параметрами оно меняется в зависимости от значений параметров.

Изменение параметра в структурном типе с параметрами влечет за собой изменение формы координационных многогранников. В табл. 7

приведены копстанты решетки и величины параметров x, найденные H. B. Беловым и B. И. Мокеевой для трех соединений, кристаллизующихся в структурном типе рутила.

Таблица 7

Вещество	a	с	c/a	x
TiO2	$4,58 \\ 4,87 \\ 4,72$	2,95	0,64	0,33
MgF2		3,30	0,68	0,31
SnO2		3,17	0,67	0,26

Координационный многогранник у атома металла только в структуре MgF_2 является достаточно близким к идеальному октаэдру, в чем можно убедиться, подставляя параметр x=0,31 в формулы, опрелеляющие расстояния между атомами Ме—О. Для двух атомов кислорода, лежащих в плоскости xy, эта зависимость выражается формулой

$$d_{\rm Me-2O} = xa \sqrt{2}.$$

Для четырех остальных

$$d_{\rm Me-40} = \sqrt{a^2 \left(2x^2 - 2x + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4}c^2}.$$

В структуре SnO₂ из шести атомов кислорода, окружающих атом олова, два оказываются к нему ближе, чем четыре остальных. Вследствие этого в структуре намечается обособление молекул SnO₂. В структуре TiO₂ четыре атома кислорода из шести оказываются ближе к атому Ti, чем два остальных. Такое значение параметра x обусловливает в этой структуре обособление цепочек $[TiO_2]_{\infty}$.

У веществ, кристаллизующихся в структурах с параметрами, величина параметра может меняться с изменением термодинамических условий, например, с температурой.

§ 11. Определение межатомных расстояний и валентных углов в структурах

Всякую структуру кристалла удобно описывать математически, если принять за направление координатных осей системы X, Y и Z ребра элементарной ячейки. Тогда положение каждого атома в пространстве можно выразить координатами xyz. При этом атом принимается за математическую точку и расстояние между атомами является на самом деле расстоянием между их центрами тяжести или между точками федоровских правильных систем.

Опредсление межатомных расстояний в ортогональной системе координат весьма просто. Вычисление производится по формуле, пыражающей расстояние между двумя математическими точками с известными координатами:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2,$$

где $x_1y_1z_1$ и $x_2y_2z_2$ — координаты первого и второго атомов.

Обычно координаты атомов даются в долях ячейки. Перед расчетом межатомных расстояний их необходимо перевести в ангстремы.

Эта формула применима для расчета расстояний между атомами в кристаллах кубической, тетрагональной и ромбической сингоний.

В случае гексагональной, моноклинной и триклинной структур определение межатомных расстояний усложияется, поскольку их система координат косоугольная и в расчет входит угол между осями. В общем случае (триклинпая сингония) расчет производится по формуле:

$$d^{2} = (x_{2} - x_{1})^{2} + (y_{2} - y_{1})^{2} + (z_{2} - z_{1})^{2} + 2(x_{2} - x_{1})(y_{2} - y_{1})\cos\gamma + 2(x_{2} - x_{1})(z_{2} - z_{1})\cos\beta + 2(y_{2} - y_{1})(z_{2} - z_{1})\cos\alpha,$$

где а, β и у-углы между соответствующими координатными осями.

Для гексагональных и моноклинных кристаллов формула несколько упрощается, так как два косинуса становятся равными пулю. Так, для моноклинных решеток формула будет иметь вид:

$$d^{2} = (x_{2} - x_{1})^{2} + (y_{2} - y_{1})^{2} + (z_{2} - z_{1})^{2} + 2(x_{2} - x_{1})(z_{2} - z_{1})\cos\beta,$$

для гексагональных:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - (x_2 - x_1)(y_2 - y_1).$$

Знание атомпых координат в структуре дает возможность вычислять валентные углы атомов. Связь между координатами атомов и валентными углами с в общем случае выражается формулой

$$\cos \varphi = \frac{X_1 X_2 a^2 + Y_1 Y_2 b^2 + Z_1 Z_2 c^2 + ab \cos \gamma (X_1 Y_1 + X_2 Y_2) +}{\sqrt{X_1^2 a^2 + Y_1^3 b^2 + Z_1^2 c^2 + 2ab \cos \gamma \cdot X_1 Y_1 + 2ac \cos \beta X_1 Z_1 + 2bc \cos \alpha Y_1 Z_1}} \times \frac{ac \cos \beta (X_1 Z_1 + X_2 Z_2) + bc \cos \alpha (Y_1 Z_1 + Y_2 Z_2)}{\sqrt{X_2^2 a^2 + Y_2^2 b^2 + Z_2^2 c^2 + 2ab \cos \gamma X_2 Y_2 + 2ac \cos \beta X_2 Z_2 + 2bc \cos \alpha Y_2 Z_2}},$$

где

 $X_1 = (x_2 - x_1), Y_1 = (y_2 - y_1), Z_1 = (z_2 - z_1), X_2 = (x_2 - x_3), Y_2 = (y_2 - y_3), Z_2 = (z_2 - z_3), Z_3 = (z_2 - z_3), Z_4 = (z_2 - z_3), Z_5 = (z_2$

а, β, γ—углы между соответствующими координатными осями, *a*, *b*, *c*—параметры ячейки.

Расчет валентных углов в структурах моноклинных и гексагональных кристаллов значительно упрощается, так как исчезает часть слагаемых. В случае же ортогональных систем формула принимает совершенно простой вид. Так, для кубических решеток

$$\cos \varphi = \frac{a \left(X_1 X_2 + Y_1 Y_2 + Z_1 Z_2 \right)}{\sqrt{(X_1^2 + Y_1^2 + Z_1^2)(X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2)}}.$$

Практически удобнее вести расчет отдельными этапами, вычисляя прежде нужные расстояния между атомами. Определение валентного угла в этом случае производится по тригонометрической формуле, дающей нужный угол, если известны три стороны треугольника (три межатомных расстояния)

$$\cos \varphi = \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_3^2}{2r_1r_2}$$

где r_1, r_2, r_3 — межатомные расстояция. Эта формула имеет ряд преимуществ перед предыдущей, так как расчет по ней более прост, особенно если известны некоторые межатомные расстояния в структуре. Кроме того, формула дает однозначное решение, в то время как в предыдущей возможны два значения угла: соз φ может быть со знаком плюс или минус, т. е. угол φ может быть острым или тупым. В этом случае требуется дополнительное исследование.

§ 12. Структура кристалла, кристаллическая решетка и правильная система точек

Из теории кристаллических решеток—параллеленипедальных систем точек—известно, что исходный (т. е. любой) параллеленипед повторяемости, а с ним и всю параллеленипедальную систему можно мысленно переносить в кристаллическом пространстве параллельно самому себе. При таком переносе конечная система ничем не будет отличаться от исходной. Начало координат, т. е. вершину параллеленипеда, или, что то же самое, узел решетки, можно представлять себе помещенным в любой точке кристаллической структуры. Часто бывает удобно поместить его в центр тяжести атома, тогда этот атом получает координаты (000), крайне упрощающие все вычисления. В структуре соединения более или менее сложного химического состава, допустим, АХ, атомы одного элемента (А) иногда можно совместить с узлами решетки, но тогда атомы другого элемента (Х) обязательно окажутся в промежутках между узлами, и в общем случае их координаты будут иметь отличные от нуля значения (xyz). Можно поместить узел на середине расстояния между атомами А и Х, тогда координаты А окажутся $(x_1y_1z_1)$, а координаты $X - (\bar{x}_1\bar{y}_1\bar{z}_1)$. Такое расположение осей координат может тогда оказаться более удобным при вычислении. Так, например, в структуре пирита (рис. 62) узел решетки удобно бывает расположить в середине промежутка между атомами серы. Хотя в этом случае в узле нет никакого атома, но в нем располагается центр тяжести группы S₂.

Из сказанного ясно, что с узлами решетки связаны материальные частицы структуры, но совершенно не обязательно считать, что они располагаются непосредственно в узлах. Решетка кристалла есть математическое абстрактное понятие, аналогичное понятию элемента симметрии, употребляющемуся при описании конкретных кристаллических многогранников. С помощью понятия решетки математически удобно описывать периодичность кристаллической структуры. Число различных типов решеток—14, число различных структур или структурных типов—бесконечно велико.

Структуры меди, алмаза, NaCl, CaF₂ (рис. 41, 46, 48 и 57) имеют одинаковый тип решетки—гранецентрированный куб, хотя структуры их существенно отличаются друг от друга. С другой стороны, близкие структуры *а*-Fe и CsCl (рис. 42 и 49) имеют различные решетки—центрированную кубическую и примитивную кубическую.

Нельзя путать понятия решетки кристалла и структуры кристалла. В литературе часто приходится встречать такие термины, как, например, «алмазная решетка». Это неправильно, ибо решетка в структуре алмаза гранецентрированная кубическая, такая же, как у многих других упомянутых выше кристаллических веществ. Термин «алмазная решетка» не имеет никакого смысла.

Следует также отличать понятие правильной системы точек от понятия решетки. Путаница здесь часто происходит вследствие того, что одна и та же модель служит нам для демонстрации структуры кристаллов, решетки Бравэ и правильной системы точек. Рис. 41 может изображать структуру меди, тогда каждый шарик в нем символизирует один атом меди. Но тот же рисунок может изображать и решетку Бравэ—гранецентрированный куб, тогда каждый шарик будет символизировать узел решетки. В этом случае можно сказать, что такую же решетку имеет структура NaCl (рис. 48), пли цинковой обманки (рис. 50), или CaF, (рис. 57), или алмаза (рис. 46). Вместе с тем этот же рисунок может демонстрировать одну из федоровских правильных систем точек. Можно сказать, что в этой правильной системе располагаются атомы в структуре меди, или атомы кальция в структуре CaF,, или атомы углерода в структуре CO, или атомы железа в структуре FeS., или атомы платины в структуре K, PtCl, и т. д. Но во всех перечисленных структурах атомы второго элемента-фтора в структуре CaF,, кислорода в структуре CO, и т. д. располагаются по точкам другой федоровской правильной системы. Следовательно, могут быть разными и решетки у этих структур, например, гранецентрированная кубическая у CaF, и примитивная кубическая у CO, и FeS, хотя правильная система точек, по которой располагаются атомы кальция, атомы углерода и атомы железа в этих трех различных структурных типах, одна и та же.

§ 13. Основные выводы, сделанные на основании первых определений структур кристаллов

Важнейший вывод, который оказалось возможным сделать после нервых прямых определений кристаллических структур, касается экспериментального полтверждения теории Федорова. То, что до 1912 г. казалось лишь догадкой, математической абстракцией, полностью подтвердилось и наполнилось материалистическим содержанием. Это был период величайшего триумфа федоровской теории. Не все предусмотренные Федоровым возможные расположения атомов в твердых телах были в те годы найдены. Многие из них не найдены и до сих пор. Важно то, что не было найдено ни одного случая, который противоречил бы закону Федорова, хотя сейчас определено уже более 5000 структур. Нет сомнений в том, что через несколько лст будут найдены представители всех предусмотренных Федоровым случаев. Уместно вспомнить, что когда А. В. Гадолин в 1867 г. вывел все случаи симметрии кристаллов (32), то известно было только 20, а в настоящее время мы знаем примеры веществ для всех 32 видов симметрии.

Важнейшим выводом для химии явилось установление факта отсутствия молекул в кристаллах подавляющего большинства неорганических веществ. Из всех разобранных нами в этой главе структур лишь в структуре СО, мы смогли констатировать наличие молекул. Во всех остальных случаях выделить молекулы в структуре оказалось невозможным. Кажцый атом натрия в структуре NaCl оказался связанным равноценными связями с шестью атомами хлора, а каждый атом хлора-с шестью атомами натрия, т. е. ни о каком обособлении молекул NaCl не может быть и речи. Столь привычные для нас представления химии оказались неверными. Дальнейшие работы показали, что у большинства органических веществ молекулы сохраняются и в кристаллической структуре. Но вывод об отсутствии молекул в кристаллах подавляющего большинства неорганических сосдинений остается справедливым и надежно подтвержденным результатами исследования нескольких тысяч структур. С другой стороны, кристаллохимия полностью подтвердила существование комплексных раликалов в неорганических соединениях, например: CO₃², SO₄²⁻, PO₄³⁻, PtCl²⁻, Pt(NH₃)²⁺ и т. п.

Глава IV

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Установление различных типов химической связи

После того, как было определено некоторое количество различных структур бинарных соединений, возник вопрос об определении размеров атомов. Естественно было считать форму атома в первом приближении шаровой и характеризовать ее радиусом определенной величины. Метод рентгеноструктурного анализа позволяет достаточно точно определять межатомные расстояния, но он не может дать никаких сведений о размерах отдельных атомов. Так, например, было твердо установлено, что расстояние между атомами натрия и хлора в структуре поваренной соли равно 2,81¹. Однако знания только типа структуры и межатомных расстояний недостаточно для установления размеров отдельных атомов, в данном случае натрия и хлора, так как сумма $r_{\rm Na} + r_{\rm Cl} = 2,81$ может удовлетворять бесконечному числу значений величин слагаемых. Прямое же решение *n* уравнений с *n* неизвестными типа $r_{\rm K} + r_{\rm Cl} = 3,14$; $r_{\rm Na} + r_{\rm F} = 2,31$; $r_{\rm K} + r_{\rm F} = 2,66$ и четвертое, выписанное выше, невозможно, так как получается неопределения.

Вместе с тем совершенно ясно, что достаточно знать размер хотя бы одного атома, чтобы узнать величины всех остальных.

Первая попытка определения размеров атомов была сделана в 1920 г. Для этого предполагалось воспользоваться величиной атома, определенной из межатомного расстояния в чистом металле.

Полученную таким способом систему атомных радиусов очень скоро пришлось оставить, так как обнаружилось большое количество противоречий, приведших к мысли о полной несостоятельности идеи, положенной в основу системы. В самом деле, радиус атома меди, определенный из структуры металлической меди, оказывается равным 1,27 kX. Вычитая эту величину из найденного значения межатомных расстояний в структуре CuCl (2,35), получают для атома хлора радиус 1,08. Если проделать аналогичные определения размера атома хлора в структуре NaCl, воспользовавшись размером атома натрия (1,86), определенного из структуры

¹ Размеры решеток и мсжатомных расстояний приводятся всегда в kX (кристаллографических ангстремах), поэтому часто значок kX (или Å) опускается. В тех случаях, когда расстояние дается в абсолютных ангстремах, ставится значок А. $1A=1\cdot 10^{-8}$ см=1,00203 kX (или Å).

металлаческого натрия, то легко получить значение 0,95. Отклонение от предыдущего значения для атома хлора превышает 0,1, что, конечно, недопустимо, так как точность определения межатомных расстояний даже в те годы была порядка 0,01. С другой стороны, непонятным казался и тот факт, что размеры анионов получались меньшими, чем размеры катионов.

Теория электростатической валентности была создана за несколько лет (Коссель, 1916 г.) до описываемых работ по кристаллохимии (1920 г.) и к этому времени достаточно прочно вошла в химию. С позиций электростатической теории строения неорганических веществ более естественным было ожидать, что размер анионов (например, хлора) будет больше, чем катионов (например, натрия), так как порядковый номер натрия—11, а хлора—17. Кроме того, атом натрия потерял один электрон и, следовательно, удерживает остальные прочнее, чем атом хлора, получивший лишний электрон.

Все высказанные выше соображения привели, с одной стороны, к выводу о несостоятельности указанной идеи определения размеров атомов, с другой стороны, они послужили толчком к развитию новых идей, так как показали, что представление об атомах, как о шарах определенного размера, может быть использовано только для определенных групп соединений. Атом одного и того же химического элемента может находиться в различных электронных состояниях, в зависимости от типа химического соединения, и иметь, следовательно, различные размеры. Размеры атомов натрия или меди в металлических кристаллах могут существенно отличаться от размеров их в структурах соединений типа NaCl и CuCl. Характер связи атомов в металлических кристаллах, очевидно, может существенно отличаться от характера связи атомов в солях.

Надо сказать, что до рентгеноструктурных исследований химиками почти не изучались вещества с металлической связью (исключением являлись только работы Н. С. Курнакова и его школы). Одной из причин было то, что интерметаллические соединения совсем не подчиняются правилам валентности. Считалось естественным разделение сил связи на химические и физические. Под химическими связями подразумевались силы, связывающие атомы в молекулы, а под физическими—силы, обусловливающие кристаллизацию вещества. Интерметаллические соединения не считались поэтому химическими.

Изучение кристаллических структур различных веществ привело, с одной стороны, к более дробному подразделению межатомных сил связи, с другой стороны, стерло границы между физическими и химическими силами. Кроме металлической и ионной связей были установлены ковалентная (гомеополярная) и остаточная связи. Гомеополярная связь, первая теория которой была разработана в 1916 г. Льюисом, проявляется между атомами большинства молекул органических соединений и между атомами в таких кристаллах, как алмаз. Остаточная, или вандерваальсовская, связь обусловливает сцепление между атомами в кристаллах инертных газов и между молекулами в кристаллах органических соединений. Из приведенных выше примеров видно, что силы связи одного и того же типа могут связывать атомы как в молекулы (например, CO₂), так и в кристаллы (например, алмаз).

Ионные силы также могут быть межатомными силами как в молекулах, так и в кристаллах (например, в случае паров NaCl и кристалла).

Типы связи до некоторой степени обусловливают кристаллизацию вещества в той или иной группе структурных типов и определяют многие физические свойства кристаллов. Поэтому некоторые авторы считают возможным положить тип химической связи в основу классификации кристаллических соединений. Несостоятельность таких попыток видна, во-первых, из того факта, что между различными типами связи нет резких границ—один тип постепенно переходит в другой. Реальные вещества большей частью представляют собой случаи смешанных (гибридных) типов химической связи. Во-вторых, структуры большинства веществ являются гетеродесмическими (см. следующий параграф).

§ 2. Гетеродесмические и гомодесмические структуры

В некоторых структурах между атомами могут действовать различные по типу связи. Такие структуры называются гетеродес мическими. В отличие от них те структуры, в которых между всеми атомами действуют силы одного типа, называются гомодесмическими. Примером структур первого типа может служить структура СО₂, второго типа-структура NaCl. Гетеродесмические структуры характеризуются низкими координационными числами и резкой разницей в межатомных расстояниях—кратчайшее расстояние до одного-трех ближайших атомов резко отличается от следующего по величине расстояния между аналогичными атомами. Так, например, кратчайшее расстояние между атомом углерода и каждым из атомов кислорода в кристаллической структуре СО, равно 1.06 kX, ближайшее расстояние от этого же атома углерода до атомов кислорода из других молекул равно 3,14. Резкая разница в этих расстояниях объясняется различным типом связи и различной силой взаимодействия между указанными атомами. Между атомами углерода и кислорода в молекуле действуют ковалентные силы, а между молекуламиостаточные.

Вторым примером гетеродесмических структур может служить ранее описанная структура графита. Расстояние между двумя ближайшими атомами углерода в слое равно 1,42, кратчайшее расстояние между атомами из разных слоев равно 3,39.

§ 3. Эффективные радиусы ионов

Еще Ломоносов в 1749 г. предложил считать молекулы («корпускулы» шарами. Кристаллы он представлял себе как совокупность шарообразных соприкасающихся друг с другом молекул. Но первые модели структуры кристаллов NaCl и др. веществ из шарообразных атомов различных размеров были построены только в 1906—1907 гг. Барлоу и Попом. Эти представления получили дальнейшее развитие после работ по строению атома.

Многочисленные опыты показали, что в кристаллах типа NaCl структурные частицы, слагающие кристалл, являются ионами. Атом натрия, после отщепления от него валентного электрона, становится положительно заряженным иопом с устойчивой внешней электронной оболочкой, аналогичной электронной оболочке благородного газа (неона). Атом хлора, присоединяя один электрон, заряжается отрицательно и получает аналогичную устойчивую конфигурацию внешних электронов. Положение равновесия между понами натрия и хлора наступает в результате уравновешивания сил притяжения между разноименными иопами и сил отталкивания, возникающих между отрицательно заряженными электронными оболочками обонх ионов. При симметричном окружении каждого иона в кристалле иоцами противоположного знака можно с большой степенью точности считать эти ионы несжимаемыми шарами и размер их характеризовать величиной радиуса. Не следует, однако, смешивать этот эффективный радиус с расстоянием наружной электронной оболочки атома (иона) от ядра.

§ 4. Определение ионных и атомных радиусов

Как было сказано выше, с помощью рентгеновского анализа нельзя определить размеры ионов в кристаллических решетках. Измеряя межилоскостные расстояния, можно получить сумму радиусов катиона r_a



Рис. 64. Схема определения радиуса иона

и аниона r_x^{1} . Так, например, расстояние Na-Cl=2,81. Какая часть из этого расстояния приходится на долю r_{Na} , какая на долю r_{Cl} —сказать нельзя. Заранее можно предполагать, что размер апионов будет, в общем, больше размера катионов, так как анионы имеют, по сравнению с нейтральными атомами, лишние электроны, в то время как катионы содержат меньшее число электронов, чем нейтральные атомы. Кроме того, очевидно, что при переходе от одного элемента к другому внутри одной подгруппы периодической системы элементов будет иметь место увеличение размеров ионов с возрастанием атомного номера.

Об этом можно судить по кривым атомных объемов.

Определить размеры радиусов анионов можно следующим способом. Если взять вещества с малыми катионами и большими анионами, то можно ожидать, что межплоскостные расстояния кристалла будут обусловлены только размерами анионов. Маленькие же катионы будут располагаться в пустотах между анионами. Этот случай будет иметь место тогда, когда анионы касаются друг друга (рис. 64). Сравнивая межатомные расстояния двух соединений, кристаллизующихся в структуре хлористого натрия, Mg-0=2,10 kX и Mn-0=2,24, можно сделать вывод, что ион марганца больше, чем ион магния.

Возьмем анион большего размера, чем кислород, например, селен. Тогда соответствующие межатомные расстояния будут: Mg—Se=2,73 и Mn—Se=2,73.

Очевидно, что в этих структурах межатомные расстояния обусловлены только размерами иона селена. Отсюда можно вычислить радиус иона двувалентного селена. Он равен $2,73\frac{\sqrt{2}}{2}=1,92$. Зная же размеры хотя бы одного аниона, можно определить радиусы других ионов. Для этого надо выбрать структуры, в которые входит этот известный анион и у которых межатомные расстояния обусловлены суммой радиусов r_a+r_x . Таким путем можно определить радиусы всех ионов. Так, например, Ca—Se=2,96, откуда Ca²⁺=1,04; Ca—O=2,38, откуда O²⁻=1,34.

Эта работа была проделана для большинства химических элементов В. М. Гольдшмидтом в 1926 г. Он воспользовался не радиусом селена Se²⁻=1,92, определенным этим способом, но радиусами ионов фтора и кислорода: F⁻=1,33 и O²⁻=1,32, полученными в 1928 г. Вазашерна из рефрактометрических данных.

¹ Начальными буквами алфавита обычно обозначаются катионы, последними — анионы.

Таблица ионных радиусов

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIIIa		
1											
2	Li 1+ 0,C8	Be 2⁺ 0,34									
3	 Na 1⁺ 0,98	Mg 2+ 0,74									
4	K 1* 1,33	Ca 2+ 1,04	Se 3* 0,83	Ti 2+ 0,78 3+ 0,69 4+ 0,64	V 2+0,72 3+0,67 4+0,61 5+0,4	Cr 2+ 0,83 3+ 0,64 6+ 0,35	Mn 2* 0,91 3* 0,70 4* 0,52 7* (0,46)	Fe 2⁺ 0,80 3⁺ 0,67	Co 2⁺ 0,78 3⁺ 0,64	Ni 2+ 0,74	1
5	Rb 1* 1,49	Sr 2⁺ 1,20	¥ 3⊧0,97	Zr 4* 0,82	Nb 4* 0,67 5* 0,66	Mo 4+ 0,68 6+ 0,65	Te	Ru 4* 0,62	Rh 3* 0,75 4* 0,65	Pd 4+ 0,64	-
6	Cs 1+ 1,65	Ba 2* 1,38	La 3+ 1,04 4+ 0,90	Hf 4* 0,82	Ta 5+ (0,66)	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 6+ 0,52	Os 4* 0,65	Ir 4+ 0,65	Pt 4+ 0,64	1
7	Fr	Ra 2+ 1,44	Ac 3* 1,11								

Î	∫ Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd
	3+ 1,02 4+ 0,88	3* 1,00	3+ 0,99	3⁺(0,98)	3* 0,97	3+ 0,97	3+ 0,94
*	<u>+</u>	1	·				I

^⁻· 	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
ļ	3+ 1,08 4+ 0,95	3* 1,06 4* 0,91	3* 1,04 4* 0,89	3+ 1,02 4+ 0,88	3+ 1,01 4+ 0,86	3+ 1,00 4+ 0,85	

В скобках приведены значения вычисленных радиусов. Для благородных газов даны значения атомных радиусов.

аблица ионных радиусов

	VIIIa		Ib	IIb	ШЬ '	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
									H 1- 1,36 1* 0,00	He 0 1,22
					B 3⁺(0,20)	C 4+ 0,2 4+ (0,15) 4- (2,60)	N 3+ 5+ 0,15 3- 1,48	0 2- 1,36	F 1− 1,33	Ne 0 1,60
					Al 3+ 0,57	Si 4+ 0,39	P 3+ 5+ 0,35 3- 1,86	S 2 ⁻ 1,82 6 ⁺ (0,29)	Cl 1- 1,81 7+ (0,26)	Ar 0 1,92
Fe 2* 0,80 3* 0,67	Co 2 ⊨ 0,78 3 ± 0,64	Ni 2* 0,74	Cu 1* 0,98 2* 0,80	Zn 2* 0,83	Ga 3 · 0,62	Ge 2* 0,65 4* 0,44	As 3* 0,69 5*(0,47) 3~ 1,91	Se 2 1,93 4 ⁺ 0,69 6 ⁺ 0,35	Br 1~ 1,96 7+ (0,39)	Kr 0 1,98
Ru 4* 0,62	Rh 3* 0,75 4* 0,65	Pd 4* 0,64	Ag 1+ 1, 3	Cd 2+ 0,99	In 3⊦ 0,92	Sn 2+ 1,02 4+ 0,67	Sb 3* 0,90 5* 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 2- 2,11 4* 0,89 6* (0,56)	J 1 ⁻ 2,20 7 ⁺ (0,50)	- Xe 0 2,18
Os 4* 0,65	Ir 4+ 0,65	Pt 4+ 0,64	Au 1+(1,37)	Hg 2+ 1,12	Tl 1+ 1,49 3+ 1,05	Рь 2+ 1,26 4+ 0,76	Bi 3+ 1,20 5+ (0,74) 3- 2,13	Ро	At	Em (Rn) 0

Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tu	Yb	Lu
3* 0,97	3* 0,97	3+ 0,94	3+ 0,89	3+ 0 ,88	3+0,86	3+0,85	3+0,85	3+ 0,81	3+ 0,80
									1

Pu	Am	Cm	Bk	Cf	An	Ct	ļ	
3+ 1,01 4+ 0,86	3+ 1,00 4+ 0,85							

Таблица 8

Оба метода дают хорошо совпадающие между собой результаты. Так, например, Гольдшмидтом получены значения радиусов ионов для Se²⁻=1,91, для Ca²⁺=1,06.

Атомные же радиусы металлов могут быть определены непосредственно из данных рентгеноструктурного анализа. Для этого достаточно поделить пополам найденное экспериментально межатомное расстояние. Так, например, кратчайшее расстояние между двумя атомами в структуре меди равно 2,55, откуда радиус атома меди равен 1,27. Кратчайшее расстояние между атомами в структуре магния равно 3,20. Радиус атома магния равен 1,60.

§ 5. Ионные радиусы химических элементов

Ниже приведена таблица ионных радиусов большинства химических элементов периодической системы Менделеева.

В настоящее время в литературе имеется несколько таблиц ионных радиусов. Объясняется это обстоятельство главным образом тем, что в основу таблицы авторами кладутся разные величины исходных ионных радиусов. Как было сказано выше, Гольдшмидт положил в основу таблицы величины ионных радиусов фтора (1,33) и кислорода (1,32). Расчетный же радиус иона кислорода по Паулингу равен 1,40. Отсюда резкое расхождение в таблицах Гольдшмидта и Паулинга значений ионных радиусов двувалентных и трехвалентных металлов, определяемых главным образом из структур их окислов.

Нет сомнения в том, что В. М. Гольдшмидт преуменьшил значение радиуса иона кислорода, но и величина 1,40, несомненно, слишком велика.

Н. В. Белов и Γ. Б. Бокий приняли среднюю величину для иона кислорода (1,36) и, учтя новые данные по структурам простейших бинарных соединений, составили сводную таблицу ионных радиусов (табл. 8). В основу ее положена экспериментальная система Гольдшмидта (1926 г.). В тех случаях, когда расхождение с гольдшмидтовскими значениями меньше 0,02, оставлена прежняя величина. Теоретически вычисленные значения ионных радиусов помещены в таблице только в том случае, если неизвестна экспериментальная величина. В таблице они поставлены в скобки. Радиусы ионов приведены для координационного числа 6. Объяснение этому будет дано в последующих параграфах.

При составлении этой таблицы учтены все те валентные состояния элементов, которые имеют место у предшествующих авторов, т. е., в частности, и многовалентные, например, шестивалентная сера и др. Здесь значок S⁶⁺ следует рассматривать как указание на величину валентности, а не зарядности. Характер связп S—O в ионе SO²/₄ является ковалентным, а не ионным. Сказанное относится в известной мере также и к переходным металлам: так, например, расстояние Fe—S в пирите можно вычислить как сумму соответствующих ковалентных радиусов.

На рис. 65 воспроизведена периодическая таблица Менделеева с указанием размеров ионов для многих химических элементов. Из рассмотрения этого рисунка и из данных табл. 8 легко сделать вывод о том, что размеры катионов в общем случае меньше размеров анионов. Радиусы ионов редкоземельных элементов равномерно уменьшаются от La³⁺=1,04 до Lu³⁺=0,80. Это явление было открыто Гольдшмидтом; оно называется «лантаноидным сжатием». Объяснение его следует искать в электронном строении атомов редкоземельных элементов.



Рис. 65. Величины ионных радиусов химических элементов

Во всех группах периодической системы радиусы одинаково построенных ионов возрастают с увеличением атомного номера элемента, но за счет лантаноидного сжатия радиусы элементов 3-го большого периода оказываются приблизительно равными радиусам элементов 2-го большого периода, например:

$$r_{\mathrm{Zr4^+}} = r_{\mathrm{Hf4^+}}; \quad r_{\mathrm{Nb5^+}} = r_{\mathrm{Ta5^+}}; \quad r_{\mathrm{Mo4^+}} = r_{\mathrm{W4^+}}.$$

Внутри одного ряда периодической системы при переходе к следующему по номеру элементу, имеющему больший положительный заряд, размеры катионов уменьшаются:

$$Na^+ = 0.98; Mg^{2+} = 0.74; Al^{3+} = 0.57; Si^{4+} = 0.39.$$

В последние годы эффект, аналогичный лантаноидному сжатию, был найден для последних тяжелых элементов, начиная от № 89—актиния. Этот эффект по аналогии можно назвать «актиноидным сжатием».

§ 6. Метод изображения кристаллических структур шарами разных размеров

Как только были определены размеры ионов большинства химических элементов, сразу же возник новый метод изображения структур кристаллов. Структура, изображенная по этому методу, представляет собой совокупность шаров разных радиусов, у которых соблюдены относительные размеры. При этом разноименные шары соприкасаются друг с другом. На рис. 66 показана структура CaF₂. В ней сохранены относительные размеры радиусов Ca²⁺ (1,04) и F⁻ (1,33). Очевидно, что этот способ изображения структур точнее отражает внутреннее строение кристалла, чем обычный способ изображения структур одинаковыми шарами значительно меньшего размера, чем полусумма межатомных расстояний. Однако при новом способе изображения боль-

пие, соприкасающиеся друг с другом шары заслоняют внутренние участки ячейки и делают всю структуру мало наглядной. По этой причине такой метод изображения структур редко используется в кристаллохимии.

§ 7. Геометрические пределы устойчивости структур с различными координационными числами

Координационное число зависит от относительных размеров центрального иона и соседних с ним. Устойчивой структура кристалла будет тогда, когда каждый ион соприкасается только с ионами противо-



Рис. 66. Структура СаF₂ (размеры ячейки и ионов даны в одном масштабе)

положного знака. Такой случай в проекции на плоскость показан на рис. 67, а. Если размер центрального иона (допустим, катиона) будет уменьшаться, то в момент, когда окружающие анионы станут соприкасаться друг с другом, структура станет менее устойчивой (рис. 67, б). Если заменить катион на другой, меньшего размера, то последний приобретает возможность свободно перемещаться в промежутке между анионами. Такое положение создает неустойчивость структуры и может повлечь за собой перемену



Рис. 67. Схема, иллюстрирующая степень устойчивости структур а-устойчивая структура, каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака; б-менее устойчивая структура, анионы касаются друг друга; с. г. д-неустойчивая структура, свободное перемещение катиона приводит к уменьшению координационного числа

координационного числа, т. е. полную перегруппировку ионов. Произойдет это вследствие того, что ион, размер которого меньше, чем размер межанионной пустоты, в какой-то момент времени приблизится к двум анионам, если рассматривать картину в одной плоскости (рис. 67, ε), и удалится от двух других. В следующий момент один из двух более удаленных анионов приблизится к катиону, оттолкнув второй анион (ε). А это приведет уже к перемене координационного числа (3 вместо 4) и полной перегруппировке ионов в структуре (∂).

Пределы устойчивости различных координационных чисел легко вычислить. Рассмотрим предел устойчивости для координационного числа 6. Шесть анионов, окружающих катион, располагаются по вершинам октаэдра. Сечение октаэдра через центры четырех анионов показано на рис. 68. Диагональ квадрата $2r_a + 2r_x = 2r_x \sqrt{2}$, откуда $r_a : r_x = \sqrt{2} - 1 = 0,41$. Это отношение будет нижним пределом устойчивости

структур с координационным числом 6. Если радиус аниона будет меньше

размера катиона, то предел $r_a: r_x$ будет обратной величиной только что найденного значения, т. е. будет равен $\frac{1}{0.41} = 2,41$. Одновременно это отно-



Рис. 68. Определение предела устойчивости структур с координационным числом 6



Рис. 69. Определение предела устойчивости структур с координационным числом 8

шение будет верхним пределом устойчивости структур с координационным числом 6. Однако в интервале отношений $r_a:r_x$ от 0,41 до 2,41 будут находиться пределы устойчивости структур с координационным числом 8. Нижний предел определяется из уравнения $2r_a+2r_x=2r_x$ $\sqrt{3}$ (см. рис. 69). Он равен 0,73. Верхний предел устойчивости структур с координационным числом 8 определяется обратной величиной $\frac{1}{0.73}=1,37$.

В табл. 9 указаны пределы отношений радиусов ионов для различных координационных чисел. Приводятся два предела отношений $r_a : r_x$ —первый, когда катион меньше аниона, и второй—для обратного отношения.

Пределы $r_a:r_x$, бо́льшие единицы, могут реализоваться только для координационного числа 8, так как максимальный размер катиона 1,65 (Cs⁺), а минимальный размер аниона 1,33 (F⁻). В этом случае $r_a:r_x=1,25$. Следовательно, вторые пределы отношений радиусов ионов, указанные в последнем столбце таблицы, для одноатомных ионов получены быть не могут. Однако они могут иметь некоторый физический смысл в случае комплексных катионов (например, [Co (NH₃)₆]³⁺ и т. п.). При некоторых, конечно, сугубо ориентировочных, расчетах форма таких сложных ионов иногда может быть принята за шар и размер их тогда может быть охарактеризован радиусом.

Таблица 9

Координацион- ное число	Форма окружения	Отношение $r_a:r_x$
2	Гантель	от 0 до 0,15 и от 6,45 до ∞
3	Треугольник	» 0,15 » 0,22 » » 4,45 » 6,45
4	Тетраэдр	» 0,22 » 0,41 » » 2,41 » 4,45
6	Октаэдр	» 0,41 » 0,73 » » 1,37 » 2,41
8	Куб	» 0,73 » 1,37

Предельные значения отношений радиусов ионов для различных координационных чисел

Посмотрим на примере галоидных солей щелочных металлов, насколько оправдываются эти геометрические пределы:

Вещество	LiJ	LiBr	LiCl N	aJ Nal	Br LiF	NaCl	KJ	KBr	RbJ
<i>r_a : r_x</i>	0,31	0,35	0,38 0	,45 0,50	0 0,51	. 0,54	0,60	0,68	0,68
	KCl	(CsJ)	RbBr	RbCl	(CsBr)	(CsCl)	KF	RbF	CsF
	0,73	0,75	0,76	0,82	0,84	0,91	1,00	1,12	1,24

Большинство соединений, приведенных в таблице, кристаллизуется в структуре NaCl (координационное число 6). Исключение составляют три соединения, имеющие структуру с координационным числом 8. Они заключены в скобки. Для всех трех соединений $r_a:r_x$ выше предела 0,73, что является подтверждением правила геометрических пределов. Из этой таблицы можно сделать вывод, что вещества не всегда имеют структуру с максимальным из возможных окружений (см. например, RbBr, RbCl, KF и др.).

Надо иметь в виду, что нижний и верхний пределы для каждого координационного числа существенно отличаются по своему характеру. Так, например, структура типа NaCl (к. ч. 6) геометрически устойчива в пределах от 0,41 до 0,73. Если перейден нижний предел, то структура



Рис. 70. Пределы устойчивости для различных координационных чисел

действительно делается неустойчивой вследствие касания анионов друг с другом (рис. 67,6). Если же перейден верхний предел, то такого касания нет вплоть до отношения, равного 2,41, но внутри этого интервала (0,41-2,41) будут находиться пределы для следующего (большего) координационного числа (рис. 70). Если отношение радиусов достигнет значения 0,73, то чисто геометрических представлений будет недостаточно, чтобы обосновать необходимость смены координационного числа. Для этого потребуется привлечение энергетических соображений, о которых речь булет ниже. Поэтому в том факте, что в нашей таблице выше значения 0.73 имеется пять соединений со структурой типа NaCl, не слелует видеть несостоятельности геометрического подхода к решению вопроса о зависимости координационного числа от отношения радиусов ионов. Эти случаи не могут считаться такими же исключениями, какими являются три случая, у которых пределы отношений радиусов лежат ниже значения 0,41. Эти последние исключения легко могут быть поняты после рассмотрения параграфов, посвященных изучению явления поляризации ионов в кристаллах.

§ 8. Поляризация ионов

До сих пор мы представляли себе ионы несжимаемыми шарами, причем считали, что центр тяжести отрицательного заряда совпадает с центром тяжести положительного заряда атомного ялра. В действительности такое представление справелливо лишь в первом приближении. Если иоп будет находиться в электрическом поле, то центры тяжести противоположных электрических зарядов разойлутся, образуя диполь. Форма иона, следовательно, отклонится от шаровой. Дипольный момент μ пропорционален напряженности поля и измеряется произведением сдвигаемого заряда Ze на дипольное расстояние d между центрами зарядов: $\mu = \alpha E = Zed$. Коэффициент пропорциональности а называется коэффициентом деформируемости иона, или поляризуемостью. Его величина приблизительно постоянна для данного иона. Ниже приведены значения: $\alpha \cdot 10^{24}$.

Li⁺	Na⁺	K+	Rb⁺	Cs⁺	O2-	S2-	Se ²⁻	Te ²⁻
0,075	0,21	0,87	1,81	2,79	3,12	7,25	8,4	9,6
Na+	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺		F-	c ı-	Br-	ŗ
0,21	0,12	0,065	0,043		0,99	3,05	4,17	6,28

В кристаллах каждый ион всегда находится в электрическом поледругих ионов. Взаймодействие двух ионов разных знаков схематически показапо на рис. 71.

Положительно заряженный ион меньшего размера будет отталкивать ядро аниона и индуцировать больше отрицательных зарядов на ближай-



а-без учета эффекта поляризации; б-с учетом эффекта поляризации шей к нему стороне отрицательного иона. Вследствие этого плотность собственного электронного облака с этой стороны у него будет меньше. В результате одностороннего действия поляризации шаровая форма иона будет нарушена. Расстоянис между центрами ионов будет уменьшенным по сравпению с суммой радиусовионов $r_a + r_x$. Чем больше радиус иона и чем меньше его заряд, тем легче он будет поляризоваться. Из таблицы ионных радиусов-(табл. 8) видно, что этому условию хоро-

що удовлетворяют анионы. Катионы же, напротив, характеризуются меньшими размерами и часто большими зарядами. В силу этого они поляризуются значительно слабее, но способность поляризовать соседние

ионы у них тем сильнее, чем они меньше и чем больше их заряд. Катионы с конфигурацией наружной электронной оболочки, отвечающей благородному газу, например, Na⁺, Ca²⁺ и т. п., поляризуют соседние ионы и сами поляризуются слабее, чем катионы с 18-электронной внешней оболочкой, например, Cu⁺, Ag⁺ и др.

В изолированной молекуле (рис. 71) поляризационное действие имест односторонний характер и вызывает образование диполя и укорочение расстояния между центрами ионов. В кристаллической решетке необходимо считаться с одновременным действием на один ион нескольких симметрично располо-



Рис. 72. Поляризация иона в кристалле

женных ионов (рис. 72). Поэтому образование диполя в кристалле не обязательно, но обязательно сокращение расстояния между ионами и часто также уменьшение координационного числа.

Сокращение расстояний между ионами вследствие поляризации можно проследить на галоидных соединениях серебра (табл. 10). Радиус иона серебра Ag⁺=1,13. Ион серебра является спльно поляризующим ионом, так как он имеет 18-электронную оболочку. Ионы же галоидов; легко поляризуются.

§ 9. Зависимость размеров атомов и ионов от координационных чисел. Структурный тип перовскита

Выше мы рассматривали зависимость координационного числа от размеров радиусов ионов. Сейчас рассмотрим обратную зависимость. При изложении вопроса о поляризации мы указали, что представление об ионах, как о несжимаемых шарах, справедливо лишь в первом приближении. Поляризация ионов в той или иной мере имеет место во всех кристаллах. Сильнее всего она проявляется в отдельных молекулах. В этом случае мы формально можем считать для обоих ионов А и Х координационное число равным 1. С увеличением координационного числа одностороннее уменьшение расстояния А—Х затрудняется, и мы априори должны ожидать увеличения этого расстояния с увеличением числа ближайших соседних ионов противоположного знака.

Таблица 10

Соединение ,	Наблюден- ное рассто- яние Ag—X,kX	Сумма радиусов понов, kX	Тип струк- туры
AgF	2,46	2,46	NaCl
AgCl	2,77	2,94	NaCl
AgBr	2,88	3,09	NaCl
AgJ	2,99	3,33	ZnS (сфалерит)

Поляризация понов в галопдных соединениях серебра

Изменение расстояния А—Х с изменением координационного числа удобнее всего исследовать на двух модификациях вещества, отличающихся координационными числами. В качестве примера приведем расстояние

между NH_4^+ и Cl^- в двух модификациях хлористого аммония (табл. 11). Возможны также аналогичные изменения расстояний между соответственными ионами в двух веществах, различающихся по химическому составу. Такой пример рассмотрен в табл. 12. Из приведенных в таблице двух веществ первое кристаллизуется в структурном типе NaCl, второе—в структурном типе перовскита—CaTiO₃ (рис. 73). Элементарная ячейка CaTiO₃ примитивная, кубическая. Федоровская группа *Рm3m*. Начало координат обычно выбирают в центре тяжести атомов титана, которые в этом случае занимают все вершины элементарного куба, в центре которого расположен атом кальция. Атомы кислорода



Рис. 73. Структурный тип перовскита СаТіО₃

распределяются по серединам всех ребер, создавая вокруг атома кальция координационный многогранник в форме кубооктаэдра (к. ч. 12).

В. М. Гольдшмидт в результате анализа ряда структур, аналогичных приведенным в табл. 11 и 12, определил зависимость межатомных расстояний от координационного числа.

Как это следует из табл. 13, величины изменений межатомных расстояний в зависимости от координационного числа для металлов несколько

Зависимость	межатомных	расстояний	от	коордппацион-
	ного	чнсла		

Вещество	Структур- цый тип	`Координа- циолное число	Расстояние А—Х, kX	
NH₄Cl	NaCl	6	3,27	
NH₄Cl	CsCl	8	3,35	

Таблица 12

Зависимость межатомных расстояний от координационного числа

Вещество	Структурный	К. ч. Sr по	Расстояние
	тип	отношению к О	АХ, kХ
SrO	NaCl	6	2,57
SrZrO3	CaTiO ₃	12	2,89

Таблица 13

Зависимость межатомных расстояний от координационного числа

Для ионных	кристаллов	Для металлов			
Координацион-	Расстояние	Координаци-	Расстояние		
ное число	А-Х, %	онное число	А—А, %		
12	112	12	100		
8	103	8	98		
6	100	6	96		
4	94	4	88		

отличаются от соответствующих величин для ионных кристаллов. Для ионных соединений самым распространенным координационным числом является 6. Поэтому в табл. 13 расстояние А—Х для к. ч. 6 принято за 100%. (Большинство же металлов кристаллизуется в структурах с к. ч. 12, поэтому межатомное расстояние А—А для к. ч. 12 принято за 100%). По этой же причине в основной таблице ионных ралиусов (табл. 8) все приведенные величяны относятся к координационному числу 6. Для нахождения расстояний межлу атомами с иными координационными числами необходимо в полученную (в результате суммирования атомных или ионных радиусов) величину внести поправку на координационное число, пользуясь данными табл. 13.

§ 10. Слоистые структуры

Если анион легко поляризуется, а катион обладает сильными поляризующими свойствами, то среди соединений AX_2 и более сложных появляются структуры совершенно специфического характера. Это так называемые с лои с ты е с труктуры. Представителями таких структур являются $CdCl_g$, CdJ_2 , MoS_2 и др. Прежде всего остановимся на с труктуре CdJ_2^1 (рис. 74). Она характеризуется координационными числами



6 и З. Слой атомов кадмия располагается между двумя слоями из атомов иода, в результате чего образуются тройные слои. Силы связи внутри тройных слоев значительно больше, чем между двумя тройными слоями, вследствие чего у CdJ_2 наблюдается совершенная спайность, параллельная базису (гексагональная ячейка Бравэ в структуре CdJ_2 показана пунктиром). Каждый третий слой аннонов повторяет первый, каждый четвертый—второй и т. д. Федоровская группа симметрии $C\overline{3}m$. Подобную структуру имеют также TiS₂, SnS₂, TiSe₂, PbJ₂, Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, и др.

структуру имеют также TiS₂, SnS₂, TiSe₂, PbJ₂, Mg(OH)₂, Mn(OH)₂ и др. С т р у к т у р н ы й т и п CdCl₂ очень близок к описанному только что структурному типу CdJ₂. В обоих случаях координационные числа— 6 и 3, координационный многогранник у кадмия—октаэдр. Тройные слои из анионов и катионов также одинаковы. Отличаются оба типа различной взаимной ориентацией тройных слоев. В структуре CdCl₂ тройные слои располагаются друг над другом так, что только четвертый слой анионов повторяет первый, пятый—второй и т. д. (рис. 75). Вследствие этого элементарная ячейка структуры CdCl₂ не гексагональная, а ромбоэдрическая. Федоровская группа $R\overline{3}m$.

Структурный тип MoS₂ (рис. 76) также имеет координационные числа 6 и 3 и состоит из тройных слоев. Однако, в отличие от

 $^{^1~{\}rm CdJ}_2,$ кристаллизуется в трех полиморфных модификациях. Здесь описана одна из них.

⁹ Боний Г. Б.

CdCl₂ и CdJ₂, металлический атом в нем имеет координационный многогранник не октаэдр, а тригональную призму. Федоровская группа C6/mmc. Подробнее этот структурный тип будет описан в следующей главе.

§ 11. Влиячие поляризации на структуру кристаллов

Разбирая типы структур различных соединений, мы касались вопроса о влиянии поляризации на структуру кристаллов лишь попутно. Более детально это влияние можно проследить на схеме В. М. Гольдшмидта для соединений АХ₂.



Глядя на эту схему (рис. 77), легко сделать вывод, что возрастание поляризации, как и уменьшение координационного числа, влечет за собой переход от типичных ионных (координационным) решеток к молекулярным. Внутри группы соединений с отношением $r_a: r_x$, лежащим в одних и тех же пределах критических значений, увеличение поляризации ведет к появлению слоистых структур CdCl₂—>CdJ₂—>MoS₂ и структур

типа пирита. Влияние поляризации выражается также в уменьшении координационных чисел. Это особенно наглядно можно проследить на Ca(OH)₂. Радиус Ca²⁺=1,04, радиус (OH)⁻=1,4. Отношению $r_a:r_x=0,74$ должна бы соответствовать решетка флюорита (8,4), но из-за наличия постоянного диполя образуется слоистая структура типа CdJ₂ с координационными числами 6 и 3. Поскольку поляризация приводит к образованию диполей, то наличие постоянного диполя, например, у радикала (OH)⁻, равнозначно сильной поляризации.

§ 12. Факторы, определяющие структуру кристаллов (закон Гольдшмидта)

Выые мы разобрали факторы, влияющие на структуру кристаллов. По Гольдшмидту, структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами. Под структурной единицей здесь нужно понимать атом или ион, а иногда также группу атомов: молекулу или же комплексный ион. В ионных соединениях атомный номер элемента и его валентность не являются факторами, сколько-пибудь существенно влияющими на структуру кристалла.

Глава V

ТЕОРИЯ ПЛОТНЕЙШИХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК (КЛАДОК)

§ 1. Гексагональная и кубическая плотнейшие шаровые упаковки

Геометрическая задача о максимальном заполнении пространства шарами имеет бесконечное множество решений. Из них два решения, о которых сейчас только и будет идти речь, имеют для кристаллографии наибольшее значение.

Плоский слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу, представлен на рис. 78. Чтобы наложить плотнейшим образом



Рис. 78. Слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу



Рис. 79. Проекции длух основных плотнейших упаковок паров: а-кубическая; б-гексагопальная

на первый слой второй, каждый шар второго слоя следует поместить в углубление между тремя шарами первого слоя. Это показано на рис. 79, 6. Для большей ясности шары несколько раздвинуты. В обоих вариантах укладки первые два слоя имеют одинаковое взаимное расположение. Различие выявляется только в третьем слое. В варианте а каждый шар третьего слоя лежит на трех шарах второго таким образом, что под шаром третьего слоя нет шара в первом слое. В варианте б каждый шар третьего слоя также лежит на трех шарах второго слоя, но под каждым шаром третьего слоя оказывается шар в первом слое. Плотность заполнения пространства шарами в обоих случаях, конечно, одинакова. но симметрия в расположении шаров различна. Вариант *а* отвечает кубической сингонии (гранецентрированной решетке Бравэ), а случай б—гексагональной сингонии.

Процент занятого шарами пространства, при условии их касания, для обоих вариантов равен 74,05%. Промежутки составляют, следовательно, немного более одной четверти общего объема. На рис 80 изображены обе плотнейшие упаковки.



Рис. 80. Плотнейшие улаковки шаров по кубическому (a) и гексагональному (б) законам

Между описанными упаковками существует и практически важное различие. В гексагональной структуре имеется лишь одно направление, нормально к которому расположены плотнейшие плоские слои, тогда как в кубической таких направлений 4, соответственно четырем объемным диагоналям куба. Это обстоятельство приводит к существенным физическим различиям, например, у металлов, кристаллизующихся в том или другом типе структур.

§ 2. Типы пустот в шаровых упаковках

Свободное пространство между шарами в плотнейших упаковках соответствует пустотам двух родов. Одни окружены четырьмя шарами



Р ис. 81. Тетраэдрические и октаэдрические пустоты между шарами в плотнейших упаковках

и имеют, следовательно, координационное число 4, другие располагаются между шестью шарами, т. е. имеют координационное число 6 (рис. 81).

Центры четырех шаров, между которыми образуется пустота первого рода, располагаются по вершинам тетраэдра, поэтому пустоты с координационным числом 4 носят название тетраэдрических пустот. Шесть шаров, замыкающих пустоту второго рода, образуют октаэдр, поэтому пустоты, имеющие координационное число 6, называются октаэдрическими.

Размеры этих пустот обусловлены нижними критическими значениями отношений радиусов для координационных чисел 4 и 6. Если радиус шаров

упаковки принять за единицу, то радиусы шаров, которые могут быть помещены в тетраэдрические и октаэдрические промежутки, будут выра-

жаться числами 0,22 п, соответственно, 0,41. На *n* шаров, уложенных плотнейшим образом, приходится *n* октаэдрических пустот и 2*n* тетраэдрических. Это относится как к кубической, так и гексагональной кладкам. Обе структуры отличаются друг от друга не числом и размерами пустот, а их взаимным расположением. На рис. 82, *a* показан один шар из структуры плотнейшей кубической кладки и окружающие его 6 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустот в виде шариков, которые могут быть помещены в эти пустоты. Рис. 82, *б* изображает шар из структуры плотнейшей гексагональной кладки в аналогичном окружении.



Рис. 82. Шариз плотнейших кубической (а) и гексагопальной (б) упаковок, окруженный малыми шарами из тетраэдрических и средними—из октаэдрических пустот

§ 3. Многослойные упаковки. Способы обозначения плотнейших таровых упаковок

Зная строение двух простейщих плотнейших упаковок шаров, легко понять, что число различных упаковок бесконечно велико. В самом деле, в гексагональной плотнейшей упаковке третий слой повторяет первый, следовательно, упаковка двуслойная. В кубической упаковке четвертый слой повторяет первый, и упаковка, следовательно, трехслойная. Четырехслойную упаковку можно получить укладкой первых трех слоев шаров по «кубическому» закону, а четвертый-таким образом, чтобы он повторял второй. Очевидно, что полная трансляция, перпендикулярная к слоям, будет равна четырем слоям. Направление этой трансляции мы будем называть главной осью унаковки. Пятислойную упаковку мы получим, наложив первые три слоя по кубическому закону, а последующие двапо гексагональному. Очевидно, что плотность всех этих упаковок одинакова, а число разнообразных случаев, отличающихся друг от друга, в первую очередь, числом слоев, повторяющихся в направлении главной оси упаковки, будет бесконечно велико. Так, легко себе представить не только двух-, трех-, четырех- и пятислойные упаковки, но и шести-, семислойные ит.д.

Обозначив каждый слой упаковки буквами A, B или C и условившись слой, повторяющий какой-либо из предыдущих, обозначать одинаковой с ним буквой, мы придем к весьма простому и удобному обозначению упаковок. Двуслойная будет обозначаться рядом ... ABABAB..., трехслойная... ABCABC..., четырехслойпая... ABCBABCB..., пятислойная ... ABCABABCAB... и т. д. Трех букв достаточно, чтобы изобразить любую многослойную упаковку. Начальный, т. е. любой, слой мы можем обозначать какой угодно из этих букв. Важно соблюдать лишь последовательность букв. Так, например, четырехслойную упаковку мы можем обозначать не только так, как выше было указано, но и иначе, а именноABACABAC..., и этот способ записи тождественен с предыдущим. Слой А при первом варианте записи четырехслойной упаковки обозначен во втором варианте через C, соответственно слой B обозначен теперь буквой A и слой C—буквой B. Последовательность слоев осталась, конечно, одинаковой, в чем можно убедиться, подписав оба ряда букв друг под другом.

> . . . A BCBA BCB ABAC ABAC . . .

Расстояние между двумя вертикальными чертами указывает величину трансляции вдоль главной оси, выраженную числом слоев упаковки. Первая черта может быть поставлена в любом месте, в частности, на букве или между двумя буквами, вторая должна отстоять от нее в данном случае на четыре буквы, т. е. на четыре слоя. Среди многослойных упаковок могут быть разные упаковки с одинаковым числом слоев. Так, например, имеются две шестислойные упаковки...*АВСАСВ*... и ...*АВАВАС*... Перейти от одной упаковки ко второй, аналогично тому, как это мы сделали для двух вариантов написания четырехслойной упаковки, нельзя. Эти упаковки не могут быть совмещены друг с другом. Относительное расположение слоев в них различно. Это—две различные упаковки, в то время как четырехслойная упаковка одна.

Внимательно рассматривая буквенные выражения (формулы) плотнейших шаровых упаковок, нетрудно видеть, что любой шар (буква) может находиться или между повторяющими друг друга слоями шаров, как в гексагональной плотнейшей упаковке, т. е. между одинаковыми буквами, или между двумя слоями шаров, не повторяющими друг друга, как в кубической плотнейшей упаковке, т. е. между разными буквами. Расположение пустот вокруг избранного шара и любого шара этого слоя будет в первом случае такое же, как вокруг шара в плотнейшей гексагональной упаковке, а во втором случае—как вокруг шара в кубической упаковке. Поэтому эти шары (или, точнее, слои) удобно обозначать соответственно буквами г и к. Таким образом, мы приходим к новому обозначению шаровых упаковок.

Ниже даются сопоставления обозначений для первых шести упаковок.

n = 2			. ABABAB		
n=3			. ABCABC		
			. кккккк		
n = -4			$ABACAB \dots$		
	•		. к гкгкг		
n=5	•	•	. ABCABABC		
			. екккеекк		
n=6	(1).		. ABCACBABC		
			. гккгккгкк .	•	•
3	(2).		. ABABACABA .	•	
			.кгггкгкгг		

Семислойных упаковок-три, восьмислойных-уже шесть и т. д.

Недостатком обозначения упаковок буквами κ и z, в отличие от обозначения буквами A, B и C, является то, что непосредственно из формулы не виден порядок упаковки—n («слойность»). Преимущество нового способа заключается в более легком обнаружении элементов симметрии упаковки.

§ 4. Предварительные замечания о симметрии шаровых упаковок. Кубическая плотнейшая шаровая упаковка

В одном слое плотно упакованных шаров (рис. 83) через центр каждого шара перпендикулярно к слою проходит ось шестого порядка и шесть плоскостей симметрии. Через каждую пустоту проходят оси третьего порядка и по три плоскости симметрии. Если перейти ко второму, третьему и т. д. слоям и помещать над пустотами шары новых слоев, то легко видеть, что ось шестого порядка, присутствующая в изолированном (первом) слое, превратится в ось третьего порядка в любой трехмерной плотнейшей упаковке. При этом исчезнут три плоскости симметрии из шести. Оси третьего порядка и плоскости симметрия, проходившие через пустоты в первом слое, пикаких измепений не претерлят. Таким образом, в любой многослойной упаковке мы будем иметь три системы осей третьего порядка

с проходящими через них плоскостями симметрии. Каждая из плоскостей симметрии является общей для всех трех осей. Эти оси симметрии в частных случаях могут быть шестерными зеркально-поворотными, инверсионными или шестерными винтовыми осями, но при всех обстоятельствах они будут включать в себя поворотную ось третьего порядка и три плоскости симметрии, проходящие через нее.

До сих пор мы рассматривали элементы симметрии, перпендикулярные к плоскости исходного слоя шаров. В действительности же, кроме этих элементов симметрии разные плотнейшие упаковки будут иметь и другие



Рис. 83. Элементы симметрии плотнейщего слоя шаров

элементы симметрии. Выше, говоря о типах пустот в плотнейших упаковках, мы указывали, что шары плотнейших упаковок могут быть двух типов— ϵ или κ . При этом симметрия их различна. В частности, шар типа ϵ будет иметь только одну ось третьего порядка, а шар типа κ —четыре оси третьего порядка. Единственная поворотная ось высшего порядка в шаре типа ϵ будет обязательно совпадать с главной осью упаковки, а вся упаковка будет иметь одну главную ось третьего порядка (точнее, три системы нараллельных осей третьего порядка), если в формуле, составленной буквами ϵ и κ есть хотя бы одна буква ϵ . Из сказанного следует, что только одна упаковка... $\kappa\kappa\kappa\kappa$... будет принадлежать к кубической сингонии. Федоровская пространственная группа ее—Fm3m. Остальные плотнейшие упаковки будут принадлежать к гексагональной сингонии. Термин «гексагональная сингония» используется нами в широком смысле слова, т. е. под ним подразумеваются обе подсингонии—собственно гексагональная и тригональная.

Вывод всех случаев симметрии плотнейших шаровых упаковок впервые был сделан Н. В. Беловым.

§ 5. Федоровские группы симметрии гексагональных шаровых упаковок

Помня о том, что любая плотнейшая шаровая упаковка обязательно имеет в качестве главной оси ось третьего порядка, через которую проходят три плоскости симметрии, нетрудно выбрать из 12 видов симметрии гексагональной сингонии пять, удовлетворяющих этому свойству. Такими видами симметрии будут следующие: $L_66L_27PC = 6/mmm$, $L_66P = 6mm$, $L_33L_24P = 62m$, $J_63L_23PC = 3m$, $L_33P = 3m$.

Дальнейший вывод может быть сведен к выбору пространственных групп у этих пяти видов симметрии. Очевидно, что симметрия этих групп должна удовлетворять тому же требованию. Ниже собраны все пространственные группы этих пяти видов симметрии. Подчеркнуты те группы, которые имеют зеркальные плоскости симметрии, проходящие через оси третьего порядка всех трех систем. Это и будут 7 пространственных групп плотнейших упаковок гексагональной сингонии.

Остальные группы отпадают, так как некоторые из них имеют не зеркальные плоскости симметрии, а плоскости скользящего отражения, затем, зеркальные плоскости проходят не через все оси третьего порядка, и, наконец, вследствие наличия поворотных осей шестого порядка, которых не может быть в плотнейших шаровых упаковках.

До 8-слойных упаковок включительно встречаются только 4 группы:

$$D_{3d}^3 = C\overline{3}m, \ D_{6h}^4 = C\overline{6}/mmc, \ D_{3h}^{14} = C\overline{6}m2 \ \mathbb{M} \ O_h^5 = Fm3m.$$

 $D_{3d}^{5} = R\overline{3}m$ и $C_{3v}^{1} = C3m$ встречаются впервые в 9-слойных упаковках. Группа $C_{6v}^{4} = C6mc$ встречается впервые только в 12-слойных упаковках.

Группа $C_{3v}^* = R3m$ встречается первый раз только среди 21-слойных упаковок.

§ 6. Элементы симметрии плотнейших шаровых упаковок

Выше мы вывели 8 федоровских (пространственных) групп симметрии возможных в плотнейших упаковках.

Поскольку к кубической сингонии принадлежала только одна упаковка—трехслойная...*ABCABC*... или ...кккк..., имеющая пространственную группу *Fm3m*, то не представляет труда разобраться в том, где и какие элементы симметрии будут проходить в пространстве, заполненном шарами по этому закону. Переходя же к гексагональным упаковкам, мы встречаемся с тем обстоятельством, что в каждую группу попадает бесконечное множество упаковок с различными периодами идентичности. Вопрос, следовательно, сводится к тому, чтобы найти—в каких слоях или между какими слоями располагаются дополнительные (к основному комплексу *С3m*) элементы симметрии: плоскости и центры симметрии. Производные двойные оси, конечно, легко могут быть найдены в результате сложения плоскостей симметрии. Обозначение плотнейших упаковок при помощи букв *г* и к позволяет без чертежа и модели находить эти дополнительные элементы симметрии. Так, через центры шаров каждого слоя, обозначенного буквой г и разбивающего всю упаковку на две симметричные части, проходит горизонтальная плоскость симметрии. Если буква к разбивает всю формулу упаковки на две симметричные части, то в центрах шаров этого слоя будут располагаться центры симметрии. Центры симметрии будут находиться также и между слоями в тех случаях, когда пара одинаковых букв кк или гг делит формулу упаковки на две зеркально равные части. В качестве примера приведем одну из 9-слойных и одну из 12-слойных упаковок.

	BCABAB	$B \mid A$		CAB	CAC	BAC	BA
е ееек	ккгг.	s s	κ έ κ	к к к	к г к	кк к	к'г
Х	×	×		×		×	

Вертикальной чертой обозначена граница периода, двойной чертой — плоскость симметрии, крестиком — центр симметрии.

§ 7. Правильные системы точек в плотнейших шаровых упаковках

В упаковках двух- и трехслойных все шары располагаются по точкам одной федоровской правильной системы, т. е. они кристаллохимически тождественны. Однако для упаковок высоких порядков слойности эта особенность может не соблюдаться. Этот факт легко показать на примере пятислойной упаковки, имеющей федоровскую группу СЗт. В примитивном параллелепипеде решетки этой упаковки содержится 5 атомов, а кратность 5 невозможна ни в одной федоровской группе. В группе СЗт имеются кратности: 1,2,3,6 и 12. Следовательно, шары плотнейшей пятислойной упаковки кристаллохимически не могут быть тождественными, они различаются физически, в частности, своей симметрией. Такие упаковки следует считать упаковками из двух (или более) типов шаров одного размера. Условно станем считать такие шары окрашенными в разные цвета, а всю упаковку—упаковкой разноцветных шаров. Разноцветные шары не могут быть совмещены друг с другом никакими симметрическими преобразованиями, мыслимыми в данной пространственной группе. Так как шары в *n*-слойных упаковках обязательно нескольких типов «цветов», то их очевидно, можно распределить по местам упаковки так, что симметрия ее повысится, в частности, до кубической.

Высота слоя в шаровой упаковке равна $\frac{\sqrt{6}}{3}d$, где d — диаметр шара. Отношения длины трансляции вдоль пространственной диагонали куба к длине травсляции вдоль диагонали грани (т. е. в слое плотнейшей упаковки) для трех типов кубических решеток P, I и F равны соответственно: $\frac{\sqrt{6}}{2}$, $\frac{\sqrt{6}}{4}$ и $\sqrt{6}$.

Если в слое имеется трансляция между двумя ближайшими шарами, т. е. ее длина равна d, то может осуществиться только одно из выписанных выше трех отношений, именно в трехслойной упаковке $3\frac{\sqrt{6}}{3}$. Отсюда можно сделать однозначный вывод, что из тождественных («одпоцветных») шаров можно сложить одну плотнейшую уцаковку — трехслойную с пространственной группой Fm3m.

Однако, если взять шары двух цветов и распределить их таким образом, чтобы они, чередуясь друг с другом, обеспечивали трансляцию в слое,
равную 2d, то при трехслойной упаковке мы получим соотношение $\frac{\sqrt{6}}{2}$, удовлетворяющее примитивной решетке, и придем, следовательно, к новой пространственной группе для этой упаковки. Для этого случая можно привести и реальный пример — сверхструктура Cu₂Au.

Если взять в слое трансляцию, равную 4d, то отношение в трехслойной упаковке приведет нас к объемноцентрированной кубической решетке и к новой пространственной группе для плотнейших упаковок. Полная диагональ куба будет равна шести слоям. Для этого случая мы будем иметь четыре упаковки: двойную кубическую, тройную гексагональную и две шестислойных. Симметрия последних трех упаковок, конечно, останется гексагональной, хотя элементарный ромбоэдр у них будет иметь форму куба. Однако двойная кубическая упаковка с шарами двух цветов может сохранить кубическую симметрию при центрированной ячейке, т. е. будет принадлежать к еще одной новой пространственной группе. Процесс усложнения можно, очевидно, продолжить до бесконечности.

Из сказанного легко прийти к выводу, что кубических плотнейших упаковок из разноцветных шаров одного размера может быть бесконечно много. Разноцветные шары можно закономерным образом распределить по местам плотнейших кубических *n*-слойных упаковок (где *n* кратно трем) таким образом, что сохранится кубическая симметрия, но не обязательно гранецентрированная решетка.

Упаковки с высокими значениями n, как было показано выше, обязательно построены из «разноцветных» шаров. С этой точки зрения «новые» кубические упаковки, имеющие две федоровские группы, не являющиеся ни одной из восьми указанных выше групп симметрии, равноценны другим упаковкам с n > 4.

Естественна, конечно, возможность получения с помощью «разноцветных» шаров и других (не кубических) упаковок, в частности, иных гексагональных (кроме 7 описанных выше), а также тетрагональных, ромбических, моноклинных и триклинных.

§ 8. Значение теории шаровых упаковок для кристаллохимии

При изучении простейших структур мы уже встретились с тем явлением, что кристаллы многих элементов построены по принципу плотнейшей кладки. Плотнейшая кубическая кладка характерна для кристаллов: Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Al, Th, Pb, Nb, γ -Fe, α -Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt и др. Плотнейшую гексагопальную кладку имеют: Be, Mg, β -Ce, Tl, Ti, Zr, Hf, β -Cr, β -Co, Ru, Os и др.

Принцип плотнейшей кладки остается справедливым и для иоиных химических соединений, но осложияется тем, что размеры анионов, как правило, значительно больше размеров катионов. В ионных структурах анионы располагаются по одному из законов плотнейшей кладки, катионы же располагаются в промежутках между анионами, в пустотах. Этим объясняется тот факт, что самыми распространенными координационными числами для катионов являются 4 и 6. Но катионы обычно не заполняют всех пустот между анионами.

Идея плотнейшей анионной укладки оказалась очень плодотворной при описании известных структур и при определении новых. Так, например, структура NaCl образована плотнейшей кубической кладкой ионов хлора с заполнением всехоктардрических пустот ионами натрия. Тетраэдрические пустоты остаются свободными. Структура NiAs характеризуется плотнейшей гексагональной укладкой ионов мышьяка с заполнением всех октаэдрических пустот ионами никеля. В структуре цинковой обманки мы имеем плотнейшую кубическую кладку из ионов серы; половина тетраэдрических пустот занята атомами цинка. Вторая модификация ZnS—вюртцит—характеризуется плотнейшей гексагональной укладкой ионов серы, с заполнением половины тетраэдрических пустот ионами цинка.

Структуры AX₂ могут быть получены из плотнейшей анионной кладки с заполнением половины октаэдрических пустот. Причем это заполнение может происходить различными способами. Например, пустоты могут быть заполнены рядами—через один, через два и т. д., слоями—через один слой, или зигзагообразно и т. п.

Структуры A₂X могут быть получены плотнейшей укладкой анионов и заполнением всех тетраэдрических пустот катионами. Это имеет место, например, в структурах Li₂O, Na₂O и т. д.

Структуры соединений A_2X_3 могут получаться плотнейшей укладкой анионов и заполнением, например, 2/3 октаэдрических пустот катионами (см. структуру Al_2O_3 , рис. 92).

Самые сложные структуры силикатов могут быть интерпретированы с помощью плотнейшей кислородной кладки с заполнением катионами промежуточных пустот (пироксены, амфиболы).

Принцип плотнейшей укладки получил подтверждение для веществ с ненаправленными связями между структурными единицами, особенно для металлов и ионных соединений. Он остается справедливым и для структур молекулярных, в частности, органических соединений, хотя в этом случае применение его осложняется тем, что форма сложных молекул обычно сильно отличается от шара. Если же форма структурных единиц ша́ровая или близкая к шару, то структуры веществ с вандерваальсовскими связями геометрически ничем не отличаются от металлических структур. Так, например, гелий кристаллизуется в плотнейшей гексагональной упаковке, а остальные инертные газы—в кубической.

Принцип плотнейшей укладки явился еще одним подтверждением предложенного Е. С. Феодоровым разделения кристаллов на два типа: кубический и гексагональный.

§ 9. Метод изображения структурных типов с помощью многогранников. Структуры из тетраэдров и октаэдров

Поскольку расположение анионов обычно определяется одним из двух вариантов плотнейшей укладки шаров, то нет необходимости показывать это на модели. Достаточно указать только на тип кладки. Положение же катионов, занимающих пустоты между шарами, а также координационные числа катионов необходимо особенно подчеркнуть, чтобы показать разницу между теми или иными структурами. Паулинг достигает этого тем, что центры анионов, окружающих катион, соединяет линиями. В результате получается многогранник, число вершин которого дает координационное число катиона, а пространственное распределение многогранников наглядно показывает взаимное расположение катионов.

На рис. 84 показаны катионы с координационными числами 4 п 6 тетраэдр и октаэдр. Шары являются анионами плотнейшей кладки. На рис. 85 изображена структура CdCl₂, выполненная по этому методу.

Полиэдрический метод применяется главным образом при описании структурных типов, а не отдельных структур. Ребра тетраэдров, октаэдров



Рис. 84. Типы катионных многогранииков: тетраэдри октаэдр (по Паулингу)



Рис. 85. Структурный тип CdCl₂, нзображенный с помощью координационных многогранциков



Рис. 86. Структурный тип NaCl





Рис. 87. Структурный тип NiAs



Рис. 88. Структурный тип сфалерита



и других фигур берутся одинаковыми, а сами фигуры неискаженными, хотя в действительности они часто отличаются от правильных форм. Масштаб модели лишь приблизительно отвечает относительным размерам межатомных расстояний в структуре.

Этот метод особенно удобен при описании структурных типов сложных соединений, например, силикатов.



Рис. 90. Структурный тип рутила TiO₂

На рис. 86—92 показаны известные уже нам структуры: NaCl, NiAs, ZnS, ZnO, TiO₂, CdJ₂, Al₂O₃, изображенные при помощи координационных тетраэдров и октаэдров.



§ 10. Структуры со сложными координационными многогранниками

Н. В. Белову удалось распространить принцип плотнейшей укладки на весьма сложные соединения. Для этого ему пришлось определить формы катионных многогранников с редко встречающимися координационными числами (рис. 93). Рассмотрим несколько примеров структур таких соединений.

1. В структуре MoS₂ в силу особенности электронной оболочки молибдена координационному числу 6 отвечает тригональная призма (рис. 93,*a*), а не октаэдр. Структура представляет собой чередование слоев тригональных призм, заполненных ионами молибдена, и пустых слоев из октаэдров (рпс. 94).

2. Ионы циркония в структуре циркона—ZrSiO₄, ионы кальция в структуре шеелита—CaWO₄, ангидрита—CaSO₄ помещаются в многогран-



Рис. 93. Мпогогранники Н. В. Белова

никах с координационным числом 8 (рис. 93, б). Вторые катионы располагаются в тетраэдрах.

3. Атомы меди в структуре CuAl₂ и калия в структуре КНF₂ помещаются в многограннике, имеющем форму томсоновского куба с углом



4. Атомы никеля в структуре природного миллерита—NiS располагаются в центре многогранника, имеющего форму, похожую на половину октаэдра (координационное число 5) (рис. 93, г). Вершина смещена из цептра квадрата.





Рис. 94. Структурный тип McS₂

Примером структуры с координационным числом 7 является структура антимонита— $\mathrm{Sb}_2\mathrm{S}_3$.

6. В структуре CsCl все ионы цезия занимают центры кубов (рис. 93, е). В структуре CaF₂ ионы кальция занимают центры половинного числа всех кубов. С подобными же кубами из кислородных ионов вокруг Са мы встречаемся в скаполитах.

Следующие четыре многогранника характеризуют катионы, имеющие координационное число 12. Эти случаи встречаются у катионов большого размера. Такие катионы сами занимают положения шаров плотнейшей кладки.

7. Кубооктаэдр (рис. 93, 3) характерен для кальция в структуре CaTiO₃ (рис. 95), для цезия в Cs₃Tl₂Cl₉, для калия в структуре K₂PtCl₆. В последнем структурном типе кристаллизуется большое количество веществ, в частности, первая модификация (NH₄)₂SiF₆.

8. Примером гексагонального аналога кубооктаэдра (с плоскостью симметрии, перпендикулярной тройной оси) (рис. 93, ж) может служить ион аммония во второй модификации (NH₄)₂SiF₆ пли ион натрия в минерале сведенборгите— NaBe₄SbO₇.

9. Многогранник в форме притупленного тетраэдра (лавесовский полиэдр. рис. 93, и) встречается в металлических структурах таких соединений, в которых радиус атома одного элемента в $\sqrt{2}$ раза больше радиуса атома другого элемента (объем в два раза больше), например, в структуре Mg Си. Если формулу написать в виде Си, Си, то ей отвечала бы обычная плотнейшая укладка атомов меди. Вместо этого мы имеем MgCu,, т. е. в исходной плотнейшей укладке каждая пара отсутствующих атомов меди замещается одним крупным атомом, в данном случае атомом магния. Другие примеры: KBi₂, PbAu₂, BiAu₂, CuBe₂.



Рис. 96. Структурный тип К₃ [Co(NO₂)₆]

Из тех же многогранников, но насланваемых по несколько другим законам, построены структуры MgZn₂ и MgNi₂.

10. Ион калия в структуре K₃Co(NO₂)₆ помещается в центре двадцатигранника (рис. 93, к). Этот двадцатигранник не представляет правильного икосаэдра, а является комбинацией пентагондодекаэдра {201} с октаэдром {111}. Он имеет 8 равносторонних и 12 равнобедренных треугольников. Атом кобальта, окруженный шестью атомами азота, имеет тот же многогранник из атомов кислорода. Вся структура представлена на рис. 96.

Глава VI

ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Понятие ионной связи

Тот факт, что инертные газы не способны вступать в химические реакции и образовывать устойчивые химические соединения с другими элементами, говорит о большой устойчивости электронных оболочек их атомов. Из спектральных данных известно, что наружная оболочка гелия состоит из двух электронов, а у атомов остальных инертных газов—из восьми. Исследование электронных оболочек атомов других химических элементов в различных состояниях валентности показывает, что они могут быть аналогичны электронной оболочке атома благородного газа в результате потери одного или нескольких электронов с образованием катиона (или приобретения одного или нескольких электронов с образованием аниона). Эти представления были развиты в 1916 г. Косселем.

На рис. 97 показана зависимость числа электронов в атомах (ионах) от их валентного состояния. График составлен на основании изучения многих химических соединений. Видно, что атомы большинства химических элементов в наиболее характерных для них валентных состояниях имеют электронные оболочки, аналогичные электронным оболочкам инертных газов, т. е. в наружных оболочках ионов (катионов и анионов) число электронов равно восьми. Реже катионы имеют 18-электронную наружную оболочку.

Энергия, которую пеобходимо затратить, чтобы оторвать один или несколько электронов от нейтрального атома для превращения его в катион, называется и о н и з а ц и о н н ы м п о т е н ц и а л о м. Энергия же, затрачиваемая или получаемая при превращении атома в анион, называется э н е р г и е й с р о д с т в а к электрону.

Межатомные расстояния в ионных кристаллах определяются уравновешиванием сил притяжения между анионами и катионами и сил отталкивания их электронных оболочек.

Изучение структур ионных кристаллов указывает на ненаправленность ионных сил и на ненасыщаемость их. Каждый ион стремится окружить себя максимальным количеством понов противоположного знака. Это число определяется соотношением размеров ионов, а не их химическими свойствами (см. структуры RbCl (рис. 48) и CsCl (рис. 49)). То обстоятельство, что у приведенных в качестве примера веществ соединяющиеся друг с другом элементы одновалентны, не означает, что структурные химические формулы их будут Rb—Cl и Cs—Cl. Такая формула



Р п с. 97. Электронные оболочки элементов в наиболее обычных валентных состоящиях

будет неверной, так как в структуре RbCl каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака, в структуре CsCl—восемью. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. VIII.

§ 2. Энергия решетки ионных кристаллов

Сила притяжения F двух ионов противоположного знака определяется по закону Кулона:

$$F = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r^2} ,$$
 [1]

где z_1 и z_2 —валентность ионов, e—заряд электрона, r—расстояние между ионами.

Если считать кажлый ион несжимаемым шаром, то расстояние между центрами ионов в молекуле булет равно сумме радиусов ионов $r_a + r_x = R$.

Энергия молекулы, освобождающаяся в результате сближения ионов из бескопечности до расстояния R,

$$U_{\mu} = \int_{\infty}^{R} - F dr = \int_{\infty}^{R} -\frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r^2} dr = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{R} .$$
 [2]

10 Бокий Г. Б.

Для молекул грамм-молекулярного количества N

$$U_{\rm M} = U_{\mu} \cdot N = N \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{R}$$
^[3]

в предположении, что молекулы не взаимодействуют друг с другом. Можно вычислить энергию кристалла, освобождающуюся в результате



Р и с. 98. Вычисление структурного коэффициента сближения N пар ионов из бесконечности до R, так называемую энергию решетки.

Возьмем какой-либо ион натрия в решетке поваренной соли. Он окружен шестью ионами хлора, отстоящими от него на расстоянии R. Следующая группа из 12 ионов натрия будет находиться от избранного нами пона на расстоянии $R\sqrt{2}$, следующая группа будет состоять из 8 ионов хлора на расстоянии $R\sqrt{3}$, затем 6Na⁺—на расстоянии $R\sqrt{4}$, потом 24 Cl⁻ на расстоянии $R\sqrt{5}$ и т. д. (рис. 98).

Энергия грамм-молекулярного количества кристаллического вещества, если силы взаимодействия между каждой парой одновалентных ионов подчиняются закону Кулона, равна:

$$U_{\rm R} = N \, \frac{e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$
[4]

Эта формула отличается от формулы [3] постоянным коэффициентом, отвечающим сумме, стоящей в скобках. Последняя зависит только от взаимного расположения ионов в кристалле и для данного типа структуры является постоянной величиной. Эта константа обычно обозначается буквой *а* и называется структурной константой или константой Маделунга. Для структур типа NaCl константа Маделунга *a*=1,748.

Следовательно,

$$U_{\rm K} = N \, \frac{e^2}{R} a. \tag{5}$$

В табл. 14 собраны значения констант Маделунга, вычисленные для различных структурных типов.

Таблица 14

Структуры	a	Σm _	α
NaCl	1,75	2	1,75
CsCl	1,76	2	1,76
ZnS	1,64	2	1,64
CaF ₂	2,52	3	1,68
TiO ₂	2,40	3	1,60
CdJ ₂	2,36	3	1,57
Al ₂ O ₃	4,17	5	1,67

Зависимость коэффициентов $a, \Sigma m, \alpha$ от структуры

Вспомним, что значение U_{κ} вычислено в предположении, что ионы представляют собой несжимаемые шары, вследствие чего отсутствовавшие до момента соприкосновения ионов силы отталкивания внезапно на рас-

стоянии R возрастают до бесконечности. О действительных величинах этих сил можно судить по экспериментальным данным о сжимаемости кристаллов. Их величина очень резко падает с увеличением расстояния, поэтому Борн для потенциала отталкивания вначале предложил простейшую формулу $\frac{B}{R^n}$, где n гораздо больше двух. Оно колеблется у разных кристаллов в пределах от 5 до 12. Значение n определяется экспериментально. Выражение для энергии решетки с учетом этих некулоновских сил отталкивания имеет следующий вид:

$$U = N\left(\frac{e^2}{R}a - \frac{B_{\beta}}{R^n}\right).$$
 [6]

Коэффициент β , как и *a*, учитывает структурные особенности расположения ионов. Все члены сходящегося ряда, входящие в коэффициент β , имеют всегда одинаковые знаки, так как весь дополнительный член $\frac{B_3}{R^n}$ учитывает энергию отталкивания электронных оболочек ионов обоих знаков. Вычисление его может быть сделано так же, как и вычисление константы Маделунга. Для расчета энергии решетки вычисление коэффициента β обычно не является обязательным, так как его можно исключить вместе со второй, в общем случае тоже неизвестной величиной *B*, если известно расстояние между ионами. Последнее может быть определено с помощью рентгеновского анализа.

Поскольку в кристалле между силами притяжения и силами отталкивания существует равновесие, а всякое равновесие характеризуется минимумом потенциальной энергии, то первая производная энергии по независимой переменной *R* равна нулю:

$$\frac{dU}{dR} = 0 = N \left(-\frac{e^2}{R^2} a + \frac{nB_\beta}{R^{n+1}} \right),$$
[7]

откуда

$$B\beta = \frac{e^2 a R^{n-1}}{n} .$$

Подставляя значение В в формулу [6], получим:

$$U = N \, \frac{e^2}{R} \, a\left(\frac{n-1}{n}\right) \,. \tag{8}$$

Если заряды ионов отличаются от единицы, то окончательно

$$U = N \frac{az^2 e^2}{R} \left(\frac{n-1}{n}\right).$$
^[9]

Эта формула не является чисто теоретической, так как величины *n*, необходимые для расчета, определяются экспериментально из коэффициентов сжатия.

Развивая далее теорию ионных кристаллов, Борн и Майер предложили описывать зависимость сил отталкивания от расстояния экспонен-

циальным выражением вида $Be^{-\rho}$. Хотя входящие в это выражение константы B и ρ , так же как и прежде определяются экспериментально из: коэффициентов сжимаемости, но новое выражение теоретически лучше: обосновано и, что самое главное, величина ρ изменяется иесравненноменьше, чем величина n. Она не отклоняется от среднего значения болеечем на 6%, в то время как n меняется в пределах от 5 до 12, т. е. величина: ρ является почти постоянной величиной.

§ 3. Формулы энергин решетки нонных кристаллов в форме, удобной для расчетов

Эпергия решетки ионного кристалла в той форме, которая была дана Борном [9], пеудобна для практического пользования ею. Для расчета по этой формуле необходимо определить рентгеноструктурным методом межатомные расстояния, из коэффициентов сжимаемости найти величины для *n* (или *р*) и произвести весьма сложный расчет структурного коэффициента. А. Ф. Капустинскому удалось значительно упростить формулу энергии решетки ионного кристалла при незначительном снижении точности окончательного результата расчета.

Коэффициент отталкивания (n в формуле Борна) для большинства веществ приблизительно равен 9. Вещества, для которых он должен быть равен 5, пока не исследованы. Отклонения n в пределах от 6 до 12, как это следует из формулы [7], влекут за собой изменения вычисленных значений энергии только на 3—5%. Исходя из этого, Капустинский принимает его равным 9.

Величина константы Маделунга *а* зависит главным образом от числа ионов в молекуле $\sum m$. Поэтому можно заменить в формуле Борва константу Маделунга *а* на приблизительно постоянный коэффициент *а*:

$$\alpha = \frac{2a}{\Sigma m}$$

(значения α см. в табл. 14).

Величина а изменяется с изменением координационного числа приблизительно так же, как изменяются при перемене координационного числа радиусы ионов (табл. 13). Так, расстояние между ионами при переходе от координационного числа 6 к 8 увеличивается на 3%, коэффициент а при переходе от структуры NaCl к CsCl увеличивается на 1,2%. При перемене координационного числа 6 на 4 радиус уменьшается на 6%, коэффициент а—на 7% и т. д. Поэтому, если в формуле Борна расстояние между ионами R заменить суммой r_a+r_x , полученных для координационного числа 6, то коэффициент а станет действительно практически постоянной величиной, равной 1,748.

Если собрать все постоянные величины вместе и подставить их численные значения, формула для энергии решетки (в больших калориях на 1 моль) примет вид:

$$U = 256, 1 \; \frac{\Sigma m \cdot z_1 \cdot z_2}{r_a + r_x} \; . \tag{10}$$

Для расчета энергии решетки по этой формуле необходимо знать состав вещества, т. е. число ионов в молскуле $\sum m$ и их валентности z_1 и z_2 , а также иметь таблицу ионных радиусов для координационного числа 6. Таким образом эта формула имеет более общее значение, чем формула [9]. Она может быть названа бесструктурной или универсальной.

Еще более точные результаты дает формула, в которой для сил отталкивания принят экспоненциальный закон. Эта формула также была предложена А. Ф. Капустинским (1943 г.). Если р — постоянная величина, равная 0,345, то новая формула принимает вид:

$$U = 287, 2 \frac{\Sigma m \cdot z_1 \cdot z_2}{r_a + r_x} \left(1 - \frac{0,345}{r_a + r_x} \right).$$
 [11]

Для сложных по составу веществ приблизительный расчет можно осуществить, согласно П. В. Грушвицкому (1941 г.), разбивая формулу на более простые нейтральные группы и суммируя энергии, полученные для этих групп. Так, папример, энергия $CaAl_2Si_2O_8$ может быть вычислена как сумма энергии $U_{CaO} + U_{Al_2O_2} + U_{2SiO_2}$.

§ 4. Эпергетические константы, предложенные А. Е. Ферсманом, и новая формула А. Ф. Капустинского для расчета энергии кристаллов

Анализируя формулу Капустинского [11], А. Е. Ферсман пришел к заключению, что выражение для энергии решетки может быть дано в следующей форме:

$$U = 256 \left(\frac{B}{r_a} + \frac{C}{r_x} \right).$$

Таблица 15

Катионы	эĸ	63K	Анионы	9K	6 <i>3</i> K
Одновалентные			Одновалентные	-	
Cs	0,30	0,30	J	0,18	0,18
K	0,36	0,36	NO ₃	0,19	0,19
Na	0,45	0,45	Br	0,22	0,22
Li	0,55	0,55		0,25	0,25
Ag	0,60	0,60		0,25	0,25
Cu	0,70	0,70	H	0,32	0,32
			F	0,37	0,37
				0,37	0,37
двувалентные	4 25	0.67	Двувалентные	0.70	0.25
Da	1,00	0,07		0,70	0,35
Da Dh	1 65	0,87	CO_4	0,75	0,30
Cd	2,00	1 00		0,10	0.47
Cu	$\frac{2}{2}, \frac{30}{10}$	1,00	Se Se	1 10	0.55
Fe	2.12	1.06	i š	1.15	0.57
Mg	2,15	1.07	õ	1,55	0.75
ZĴ	2,20	1,10		-,	-,
Трехвалентные	,	, -	Трехвалентные		
• Cr	4.75	1,58	PO ₄	1,50	0,50
Al	4,95	1,65	AsÔ ₄	1,53	0,51
Fe	5,15	1,71	BO3	1,68	0,56
В	6,00	2,00	As	2,65	0,88
			P P	2,70	0,90
tT			N N	3,60	1,20
метырехвалентные	7 00	1 07	Четырехвалентные	0.00	0 50
	7,90	1,97		2,30	0,58
1°D T;	7,95	1,99		2,40	0,61
11 Mo	8 50	2,10	BIO ₄	2,75	0,09
Si	8,50	2,12 2,15			
C	12,20	3 05			
Пятивалентные	12,20	0,00			
Р	14.40	3.39			
v	16.45	3.29			
Шестивалентные	,	-,	1		,
S	21,90	3,65			
Семивалентные		•			
Re	28,10	4,01	1		

Величины эк'ов и вэк'ов

ł

Величина $\frac{B}{r}$ приблизительно равна $\frac{z^2}{2r}$, а последняя приблизительно равна потен-

циалу полной иопизация. Этой величине А. Е. Ферсман дал название эк (сокращение от слов эпергетическая константа).

Эк есть та доля энергии, которая впосится данным ионом в кристаллическую решетку. Энергия решетки с помощью эк'ов легко вычисляется по формуле $U = 256 \Sigma$ эк. Если разделить эк на валентность, то получится новая энергетическая константа, называемая еэк:

$$\frac{\Im\kappa}{z} = \frac{z}{2r} = c \Im\kappa$$

Эпергетическая константа, апалогичная сэк, впервые была введена в физическую химию В. К. Семенченко в 1927 г.

С помощью описанных эпергетических констант легко вычислить приблизительные значения эпергии решеток различных соединений и использовать их при анализе ряда геохимических процессов. В табл. 15 приводятся значения эк'ов и вэк'ов некоторых ионов.

Заслугой А. Е. Ферсмана является постановка проблемы о вычислении энергии кристалла по двум инкрементам, свойственным катиону и аннону. Им же впервые была дана только что описанная попытка ее решения. Простое суммирование эх'ов может рассматриваться, конечно, только как первое приближение расчета энергии решетки. Сама система, по существу, является неправильной, так как она находится в противоречии с очевидным фактом неаддитивности ионных связей.

А. Ф. Капустинскому удалось, введя новую константу ×, названную им «кристаллохимическая электроотрицательность», получить выражение для энергии решетки, лишенное указанного выше недостатка:

$$U = \sum (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_x)^2,$$
$$\mathbf{x}^2 = \frac{e^2}{2r}.$$

В табл. 16 указаны величины кристаллохимических электроотрицательностей для различных химических элементов.

Таблица 16

Система кристаллохимических электроотрицательностей элементов в ккал при 25° и 1 атм

Li+ 16,5 Na+ 15,6 K+ 14,8	Be ²⁺ 21,2 Mg ²⁺ 19,7 Ca ²⁺ 18,6	B ³⁺ 24,4 Al ³⁺ 23,0 Sc ³⁺ 21,3	C ⁴⁺ 30,2 Si ⁴⁺ 26,6 Ti ⁴⁺ 25,0	O^{2-} -1,8 S^{2-} -0,4 Cr^{3+} 22,5	H- 1,8 F- 1,0 Cl- 2,1 Mn ⁴⁺ 26,1 Mn ²⁺	Fe ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ 19,9 20,0 20,1
Cu+ 17,5 Cu ²⁺ 19,6	Zn ²⁺ 20,0	Ga ³⁺ 22,8		Se ²⁻ -0,1	19,8 Br− 2,3	
Rb+ 14,5 Ag+ 16,8	Sr ²⁺ 18,1 Cd ²⁺ 19,0	In ³⁺ 22,2	Sn ⁴⁺ 24,2		J− 2.7	
Cs* 14,1	Ba ²⁺ 17,6	La ³⁺ 20,1 Tl ³⁺ 15,2	РЬ⁴+ 24,8 РЬ²+ 18,0			

§ 5. Экспериментальная проверка формулы энергии решетки с помощью кругового процесса. Сопоставление величин энергии решетки, вычисленных различными методами

Резюмируя три последних параграфа, можно сказать, что формула Борна дает самое точное выражение для расчета энергии решетки ряда бинарных соединений, по пользование ею возможно только после установления типа структуры и вычисления коэффициентов Маделунга для каждого типа. Первая формула Капустинского позволяет вычислить энергию решетки любого соединения состава $A_m B_n$ без предварительного знания их структуры, по с меньшей точностью. Значительно большую точность

дает вторая формула Капустинского. С помощью энергетических констант Ферсмана можно вычислять энергии решеток гетерополярных веществ любого сложного состава, но с очень небольшой точностью.

Проверка формулы энергии решетки делается с помощью кругового процесса Борна-Габера (рис. 99):

$$U = \sigma + I + \frac{D}{2} - E + Q,$$

где с-теплота сублимации металла, *I*-теплота ионизации металла, *D*-теплота дис-

социации молекулы неметалла, E—сродство к электрону неметалла, Q—теплота реакции.

Все эти величины определяются экспериментально; точность определения 3—5%. Круговой процесс дает возможность проконтролировать правильность теоретических расчетов.

Сопоставление результатов вычисления энергии решетки по различным формулам дано в табл. 17.

Таблица 17

Вещество	U _{эксп.}	U _B		${}^{U}\Phi$
LiF CaF ₂ AlF ₃ CdF ₂ NaCl KCl PbCl ₂ NaBr NaBr NaJ CdJ ₂ ZnO Al ₂ O ₃ SiO ₂ Na ₂ S ZnS	1 240,1 617,2 1440,0 661,9 180,4 164,4 521,3 171,7 160,8 495,5 970 3618 3097 524 852	617,7 628,7 179 163 534 171 158 977 3708 516 818	1 240,6 624,7 1616,0 650,2 183,6 162,0 490,6 174,1 161,0 471,1 952,5 4063 3593 564,7 796,8	$\begin{array}{c} 236\\ 638\\ 1408\\ 701\\ 179\\ 156\\ 550\\ 171\\ 161\\ 604\\ 960\\ 3724\\ 2995\\ 524\\ 857\end{array}$

Энергия решеток, полученная экспериментально и вычисленная по Борну, Капустинскому и Ферсману



Рис. 99. Круговой процесс Борна-Габера

Часто круговой процесс используется для определения тех или иных величин, вхолящих в него. Ясно, что, вычислив энергию решетки по одной из формул, можно определить величину любого члена уравнения, если известны величины всех остальных. Действительно, с помощью кругового процесса впервые была определена энергия сродства к электрону. Часть членов—энергия понизации и энергия сродства к электрону—являются атомными константами, другие—теплота диссоциации или энергия сублимации—характеризуют простые вещества, и только энергии решеток и теплоты образования относятся к сложным веществам. Таким образом, первые четыре величины могут быть заранее найдены экспериментально или вычислены для всех химических элементов.

Экспериментальное определение двух последних величин для всех веществ затруднительно ввиду того, что число сложных химических соединений очень велико и с каждым днем увеличивается в результате новых синтезов. Поэтому теоретическая возможность расчета теплот образования химических соединений весьма важна. Формула кругового процесса и используется главным образом для определения теплот образования соединений.

Однако такой расчет стал возможным только благодаря знанию величин энергии решеток.

§ 6. Понятие металлической связи

Некоторые особые свойства металлов, например, электропроводность и теплопроводность, отличают металлы от всех других классов химических веществ. Они косвенно указывают, что характер связи между атомами в металлах резко отличается от характера связи в других соединениях. Для объяспения электропроводности и теплопроводности металлов в 1902 г. Друде была предложена теория свободных электронов в металлах, претерпевшая в дальнейшем большие изменения, но сохранившая в основном значение до настоящего времени.

Согласно этой теории, строение металла представляется как совокупность положительно заряженных ионов (атомных остовов), между которыми свободно перемещаются электроны, подчиняющиеся газовым законам, — «электронный газ».

Другой особенностью металлов яляется то, что обычные представления о валентности элементов не способны объяснить химический состав большинства интерметаллических соединений. Состав интерметаллических фаз часто не подчиняется закону простых кратных отношений и может варьировать в широких пределах. Этот факт говорит о том, что металлическая связь не ограничивает соотношение элементов ни численно, ни пространственно. Каждый атом в металле стремится окружить себя максимальным количеством соседних атомов. Последнее подтверждается тем, что структуры металлов обычно удовлетворяют требованиям, вытекающим из теории плотнейших упаковок, и характеризуются большими координационными числами.

Широкие области гомогенности интерметаллических фаз всегда являлись затруднением при изучении химии металлов. По существу говоря, этот раздел химии успешно стал развиваться лишь благодаря работам Н. С. Курнакова и развитию кристаллохимии, так как велущим признаком интерметаллического соединения оказался не его состав (который, как сказано выше, варьирует в широких пределах), а кристаллическая структура.

§ 7. Зоны Бриллюэна

Энергия свободного электрона Е пропорциональна квадрату момента K = mv

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2m} K^2$$

и, следовательно, связана с ним параболической зависимостью (рис. 100, а). Момент K является векторной величиной, поэтому в общем случае его следует рассматривать в трехмерном пространстве, отклалывая по осям координат его компоненты K_x , K_y , K_z . Точки K-пространства булут характеризовать величины энергии рассматриваемых электронов. Эпергия электрона, состояние которого определяется точкой с координатами K_x , K_y , K_z ,



Рис. 100. Кривая зависимости энергии свободного электрона от момента количества движения

пропорциональна квадрату вектора, связывающего эту точку с началом координат.

Все нижние энергетические состояния до какой-то максимальной энергии $E_{\rm max}$ оказываются занятыми, так как для металлов остается справелливым запрет Паули. Однако потенциальные барьеры для электрона, движущегося в периодическом поле кристалла, значительно ниже барьеров в изолированном атоме, не позволяющих электронам удаляться от него. В металле электрон легко может перейти от одного атомного остова к другому (чем, в частности, и объясняется электропроводность), так как в кристалле имеется огромное число возможных электронных состояний, по которым распределены электроны.

Разница в поведении электрона в изолированном атоме и в металлическом кристалле заключается в том, что вместо строго определенных уровней в изолированном атоме в кристалле имеются определенные широкие области близких по значению энергий. Строго говоря, эти области являются тоже прерывными, в силу запрета Паули, но значения отдельных уровней энергии в металле настолько близки, что практически такую область мы можем считать непрерывной. В широком интервале значений энергии внутри одной области можно считать, что убеличение величины энергии происходит постепсино. Каждая из этих областей может воспринимать лишь ограниченное количество электронов. Первая приданная пара электронов займет самый низкий энергетический уровень. Затем будут заполняться практически непрерывно уровни с большей и большей величиной энергии. В конце концов, вся область вплоть до $E_{1\max}$ окажется занятой. Следующая пара электронов должна обладать значительно большей энергией $E_{2\min}$. Область $\Delta E_1 = E_{2\min} - E_{1\max}$ является запрещенной областью энергий, и параболическая кривая при некотором значения K_1 претерпевает разрыв (рис. 100, 6).

Если эту зависимость изобразить в трехмерном пространстве моментов, то окажется, что все множество электронов не будет занимать непрерывно весь ряд энергетических состояний K-пространства. Это простран-



Рис. 101. Первая и вторая зоны Бриллюэна для структуры меди

ство окажется разбитым на ряд зон - «зон Бриллюэна». Внутри зоны будет находиться область дозволенных энергий, между зонами-область запрещенных энергий. В тех случаях, когда металл кристаллизуется в одной из простейших структур, зоны Бриллюэна имеют геометрическую форму цараллелоэдров. Однако нельзя забывать, что это только внешняя геометрическая аналогия, так как зоны строятся в простэнергий. а параллелоэдры-в обычранстве ном эвклидовом пространстве. Кроме того, форма первой зоны Бриллюэна не будет соответствовать форме параллелоэдра для данного типа структуры. Так, первая зона для структуры типа α-железа будет имсть форму ромбододекаэдра, для структуры типа меди-кубооктаэдра, параллелоэдром же у центрированной решетки будет кубооктаэдр, а у гранецентрированной-ромбододекаэдр, т. е. как раз обратные по сравнению с формами зон. На рис. 101 показана первая и вторая зоны для структуры меди. Объем первой зоны равен половине объема куба. получающегося продолжением шести квадратных граней (граней куба). Объем второй зоны равен объему этого куба.

Всю зонную теорию удобно и логично разбирать в терминах «обратной решетки». Оси координат K_x , K_y , K_z следует представить себе тогда направленными «параллельно» кристаллографическим осям.

Далеко от верхней границы зоны поверхность одинакового уровня энергии близка к шаровой, как это было бы и в случае свободных электронов, но вблизи границы зоны эта поверхность претерпевает значительное отклонение от шара и приближается по форме к выпуклому многограннику с плоскими поверхностями раздела.

Из законов волновой механики известно, что с каждым электроном, движущимся с моментом K, связана волна Де-Бройля, у которой длива волны $\lambda = \frac{h}{K}$. Значения моментов K_1 , K_2 и т. д., при которых происходит разрыв кривых, соответствуют длинам волн, удовлетворяющим уравнению Брегга-Вульфа для отражения от системы сеток кристаллической решетки, параллельных границе зоны. Электрон, обладающий энергией в области ΔE и падающий извне в соответствующем направлении на кристалл, претерпевает полное отражение, причем интенсивность отраженного «электронного» луча пропорциональна ΔE .

8. Электропроводность металлов в свете зонной теории

Все вещества с точки зрения теории зон могут быть разбиты по Эвансу на четыре основных типа (рис. 102). Наклонной штриховой линией показаны области (зоны) дозволенных энергетических состояний. Области запрещенных состояний не заштрихованы. Энергетические состояния, занятые электронами, на схеме зачернены.

Первый и третий случаи характеризуются большой областью разрыва между зопами, второй—малой, в четвертом—зоны перекрыты. В первых двух случаях первая зона заполнена до конца, в третьем и четвертом частпчно. Третий и четвертый случаи ха-

частично. Гретий и четвертый случай характерны для проводников. Под влиянием электрического поля электроны переходят на следующий энергетический уровень той же зоны, отличающийся от предыдущего на ничтожно малую величину энергии, и приобретают направленную скорость. Первый случай существенно отличается от только что описанного. Чтобы перевести электрон на следующий уровень, нужно затратить огромную энергию. Сила поля для этого недостаточна, и поэтому вещество с таким зонным строением будет изолятором.



Рис. 102. Типы веществ с точки зрения теории зон

Мыслим промежуточный случай (второй). Это одип из возможных случаев полупроводников. Для них характерна проводимость только при высоких температурах. Вблизи абсолютного нуля они являются изоляторами. Тепловая энергия, подводимая к такому полупроводнику, достаточна для переброса электронов из низшей зоны в следующую, в результате чего вещества начинают вести себя как проводники. Этот процесс может пойти только в том случае, если область разрыва между зонами мала и тепловой энергии достаточно для переброса электронов в пустую зону. Проводимость таких веществ будет возрастать с увеличением температуры.

§ 9. Энергия решетки металлического кристалла

Энергия решетки металлического кристалла слагается из кинетической энергии электронов и потенциальных энергий: взаимодействия атомных остовов с электронами (притяжение), энергии взаимного электростатического отталкивания атомных остовов и энергии взаимного отталкивания электронов. Теория энергии решетки металлического кристалла еще не достигла такого состояния, как теория ионных и молекулярных кристаллов. Мы до сих пор не имеем формулы, позволяющей производить аналогичные вычисления энергий для металлов. Поэтому ограничимся рассмотрением одного частного случая—структуры металлического натрия, рассмотренного Вигнером и Зейтцем (1934 г.).

Все пространство в структуре натрия (центрированная кубическая) можно разбить на многогранники—параллелоэдры. В каждом параллелоэдре будет находиться один ион натрия и одип электрон. Последнее обстоятельство связано с тем, что электроны, отталкиваясь друг от друга, будут стремиться равномерно распределиться по всему объему кристалла. Потенциальная энергия решетки будет тогда составляться из эпергии взаимодействия катиона с электроном в одном параллелоэрре и энергии взаимодействия параллелоэдров друг с другом. Последней составляющей, очевидно, можно пренебречь, так как каждый параллелоэлр булет электро-



Рис. 103. Энергия решетки металлического патрия (Вигнер и Зейтц)

статически нейтральным, а взаимодействие нейтральных многогранников не может быть большим.

Упомянутые выше авторы применили лля случая натрия волновое уравнение Шредингера при расчете энергии взаимопействия атомного остова с электроном в одном параллелоэдре. Их результаты показаны графически — кривой І-на рис. 103. По оси ординат отложена энергия E в единицах Ридберга (13, 25 ev), а по оси абсцисс-расстояние между ато-

мами в атомных единицах $\frac{r_s}{r_0}$, где r_s — раднус шара, равновеликого объему параллелоэдра, а r_0 —раднус первой боровской орбиты атома водорода.

Кинетическая энергия электронов в тех же координатах показана кривой II. Суммарная кривая III дает результат вычисления энергии решетки. Справедливость теории проверяется по расположению минимума на кривой III. Этот минимум действительно отвечает кратчайшему межатомному расстоянию в кристаллической структуре металлического натрия.

§ 10. Понятие остаточной (вандерваальсовской) связи

При выводе законов идеальных газов делается допущение, что молекулы друг с другом не взаимодействуют, т. е. проблема нахождения законов поведения газов искусственно упрощается, идеализируется. Поэтому пайденные законы применимы к реальным газам (газам, находящимся в нормальных условиях) лишь в первом приближении. Отклонения в поведении реальных и идеальных газов исследовались, как известно, Вандер-Ваальсом (1873 г.). Для объяспения этих отклонений ему пришлось учитывать силы взаимодействия газовых молекул друг с другом. Эти силы пазваны остаточными, или вандерваальсовскими.

Единственным примером гомодесмических структур с сстаточной вандерваальсовской связью являются кристаллические структуры инертных газов. Число же гетеродесмических структур с ванлерваальсовской связью чрезвычайно велико. К этой категории относятся кристаллы большинства органических соединений. Остаточные связи, лействующие между молекулами, обусловливают кристаллизацию этих веществ. Тот факт, что все инертные газы и многие молекулярные вещества с простыми симметричными молекулами кристаллизуются в структурах плотнейших упаковок, указывает на ненасыщаемость и ненаправленность вандерваальсовских сил. Последнее обстоятельство обусловливает применимость теории плотнейших упаковок к кристаллическим структурам веществ со сложными несимметричными молекулами. Однако принципы ее в этом случае претерневают некоторые осложнения.

Для целого ряда свойств гетеролесмических кристаллов слабейшие силы являются одновременно и важнейшими. В самом деле, изучая температуры плавления, твердость, коэффициенты термического расширения или механического сжатия и тому подобные свойства органических или

молекулярных неорганических кристаллов, мы имеем дело только с вандерваальсовскими связями. Значительно более сильные внутримолекулярные связи можно при этом вовсе не принимать во внимание. Так, например, если бы мы захотели изучать свойства, аналогичные вышеуказанным, у кристаллического водорода, то мы имели бы дело с силами, удерживающими отдельные молекулы H_2 в кристаллической структуре. О величине этих сил можно судить по теплоте сублимации. Для водорода она равна 0,5 *ккал/моль*. Теплота же диссоциации молекулы водорода на два атома составляет около 100 *ккал/моль*. Внутримолекулярные силы обычно исследуются у вещества, находящегося в растворенном или газообразном состоянии, и методика их изучения отличается от методики, применяемой при изучении кристаллов.

Низкие температуры плавления кристаллов инертных газов и молекулярных соединений, малая твердость, большие коэффициенты термического расширения и механического сжатия говорят о чрезвычайной слабости вандервальсовских сил по сравнению со всеми другими типами химических связей.

§ 11. Энергия решетки кристалла с вандегваальсовскими связями

В 1912 г. ученик Ван-дер-Ваальса Кезом сделал первую попытку объяснить природу остаточных связей взаимодействием диполей. Вычисление энергии притяжения между диполями привело его к следующей формуле:

$$U_1 = \frac{A}{r^6} \cdot \frac{1}{RT}$$
 ,

где константа A зависит от величины дипольного момента µ следующим образом:

$$A = \frac{2}{3} \mu^4.$$

Сейчас мы знаем, что взаимодействие постоянных диполей обусловливает не всю, а только часть вапдерваальсовской энергии, поэтому мы обозначили ее знаком U_1 . Ее величина, как видно из формулы, обратно пропорциональна шестой степени расстояния и зависит от температуры. Эта часть энергии носит название ориентационного эффекта.

В 1920 г. Дебай предложил при расчете энергии остаточной связи учитывать не только имеющийся в изолированной молекуле дипольный момент, но и тот дополнительный дипольный момент, который получается в результате способности молекул поляризоваться под действием электрических полей соседних с ними молекул. Этот эффект назван и а в е д е иным, или и н д у к ц и о н ным:

$$U_2 = \frac{B}{r^6}$$
 ,

где В-константа, зависящая от дипольного момента и и поляризуемости а

 $B = 2\alpha\mu^2$.

Введение нового эффекта не позволило, однако, объяснить и тем более рассчитать энергию решеток инертных газов и молекулярных структур с симметричными молекулами, например, H₂, Cl₂ и т. п. Этот эффект скорее следует рассматривать как поправку к ориентационному эффекту. Оба они составляют существенную долю вандерваальсовской энергии только для таких кристаллических структур, которые построены из молекул с большими дипольными моментами.

Существенно продвинулась вперед теория вандерваальсовской связи после введения в 1937 г. Лондоном третьей составляющей—д и с п е рсионного эффекта, представление о котором можно получить из рассмотрения атома водорода. Если бы можно было зафиксировать в какой-то момент положение электрона в атоме, например, водорода, то в этот момент каждый атом оказался бы диполем (рис. 104). В следующий







Рис. 105. Схема, иллюстрирующая дисперсионный эффект

момент направление диполя, конечно, изменилось бы и усреднение по очень большому числу таких «моментальных фотографий» не дало бы никакого преимущественного направления для диполей. Эти очень быстро изменяющиеся диполи, обусловленные движением электронов, создают электрическое поле и действуют на поляризуемость другой молекулы, порождая в ней наведенные диполи, которые находятся в фазе и во взаимодействии с моментальными диполями, создавшими их.

Так, на рис. 105 электрон от первого атома в момент нахождения между двумя атомами осуществляет связь атомов друг с другом. В следующий момент электрон окажется на противоположной стороне атома, как это показано на рисунке стрелкой. Но зато в этот момент электрон от второго атома окажется в промежутке между двумя атомами, и он тоже на мгновение осуществит связь между ними. Если электроны будут всегда двигаться синхронно, то между атомами или молекулами осуществится постоянное взаимодействие. Лондон получил следующее выражение для дисперсионного эффекта:

$$U_3=\frac{C}{r^8}-E.$$

Константа первого слагаемого

$$C=\frac{3}{4}h\nu_0\alpha^2,$$

где v_0 — собственная частота двух молекул, а — их поляризационная способность и h — постоянная Планка. Второе слагаемое $E = 3hv_0$ есть энергия двух изолированных молекул при абсолютном нуле. Его можно рассматривать как поправку к первому слагаемому.

Таким образом все три составляющие энергии притяжения между молекулами обратно пропорциональны межмолекулярному расстоянию в шестой степени. Для сил отталкивания остается справедливым экспоненциальный закон:

$$U_{\text{OT.}} = -be^{-rac{r}{
ho}}$$
 ,

который мы уже приводили при описании энергии решетки ионных кристаллов.

Таким образом, общее выражение энергии решетки молекулярного кристалла:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_{\text{ot.}} = \frac{A}{r^6} \cdot \frac{1}{RT} + \frac{B}{r^6} + \frac{C}{r^6} - be^{-\frac{T}{p}} - E$$

§ 12. Относительные величины различных составляющих энергии вандерваальсовской связи. Проверка формулы энергии решетки молекулярного кристалла

Сравнение различных составляющих энергии вандерваальсовской связи дано в табл. 18.

Числа, являющиеся значениями энергии решетки на единицу межмолекулярного расстояния, выражены в эрг. 10⁻⁶⁰.

Из таблицы следует, что дисперсионный эффект дает самую большую составляющую. Исключение представляет лишь H₂O, имеющая сильно полярные молекулы. Наведенный эффект всегда очень мал.

Для сравнения вычисленных значений энергий решеток с экспериментальными нет необходимости прибегать к круговому процессу Борна-Габера, поскольку энергия молекулярных решеток соответствует распадению кристаллов на молекулы и поэтому должна быть сравнима с теплотой сублимации (табл. 19).

При сравнении цифр этой таблицы с аналогичными цифрами для ионных кристаллов (см. данные для ионных кристаллов табл. 17) видно, как малы энергии решеток молекулярных соединений.

Таблица 18

Три составляющих энергии вандерваальсовской связи (эрг. 10-60)

Вещество	Ориентационный	Наведенный	Дисперсионный
	эффект	әффект	эффект
CO	0,0034	$0,057 \\ 1,68 \\ 4,05 \\ 5,4 \\ 10,0 \\ $	67,5
HJ	0,35		382,0
HBr	6,2		176,0
HCl	18,6		105,0
NH ₃	84,0		93,0
H ₂ O	190.0		47,0

Таблица 19

Энергия решеток некоторых молекулярных структур (ккал/моль)

Вещество	Рассчитанная энергия решетки	Наблюденная теплота сублимации
Ne	0,47	0,59
N₂	1,64	1,86
Ar	2,08	2,03
CH₄	2,42	2,70

§ 13. Понятие ковалентной связи

8- или 18-электронная устойчивая оболочка атома может быть получена не только за счет отдачи избыточных (сверх восьми или восемнадцати) наружных валентных электронов или принятия в наружную оболочку недостающих (до восьми) электронов, но также и за счет совместного «пользования» парой (или несколькими парами) электронов (Льюис, 1916 г.). Этот способ достижения устойчивых электронных оболочек ха-



Рис. 106. Схематическое изображение молекул хлора и серы и цепочки атомов селена

рактерен, например, для молекул галогенов или молекул серы, селена и т. д. (рис. 106). Химическая связь, образующаяся при этом, носит название гомеополярной, или ковалентной.

Существенное отличие ее от ионной связи заключается в том, что число электронов, необходимых для осуществления ковалентных связей, у каждого атома ограничено и, следовательно, эта связь является насыщаемой. Элементы последних *b* подгрупп Менделеевской таблицы могут образовать 8—N ковалентных связей, где N—номер группы, причем число связей будет одновременно равно координационному числу атомов этих элементов в молекулах и в кристаллах.

Не обязательно, чтобы один из двух электронов, осуществляющих связь между двумя атомами, принадлежал до образования связи одному атому, а другой—другому. В некоторых случаях оба электрона могут быть предоставлены для образования связи одним атомом. Такая связь называется к о о р д и н а ц и о н н о й и обозначается не черточкой, а стрелкой. Так, в структуре алмаза каждый атом образует четыре ковалентные связи, отдавая в общее пользование для каждой связи один из своих валентных электронов и получая второй электрон от соседнего атома. Схематически это можно изобразить так: $| \ C < | \ C < |$

В структуре ZnS атом серы отдает для образования четырех ковалентных связей шесть электронов, а атом ципка—только два. Этот случай отмечен стрелками:



Схемы координационной связи в соединениях AlP и AgJ, кристаллизующихся в структурном типе ZnS, изобразятся следующим образом:

>Р< и |ЭАд⊭

Связь такого характера часто встречается в комплексных соединениях. Прочную координационную связь с комплексообразующим атомом металла типа Me: N: Н могут образовать нейтральные молекулы H₂O, Н

NH₃ и др. (см., например, Pt(NH₃)₂Cl₂).

Координационная связь отличается от ковалентной связи только генетически. После образования никакой разницы между ковалентной и координационной связями нет.

§ 14. Направленность ковалентной связи

Первоначальная теория ковалентной связи, понятие о которой дано в предыдущем параграфе, достаточно удовлетворительно могла объяснить валентность атомов и, следовательно, предсказать, какое число атомов одного элемента может соединиться с одним или несколькими атомами другого, чтобы образовать устойчивое химическое соединение, но направлений связи эта теория не объясняет. Между тем, эта особенность ковалентной связи является не менее важной, чем ее насыщаемость. Отдельные связи всегда ориентированы друг относительно друга под определенными углами (валентные углы).

В частности, этим обстоятельством объясняется то, что структуры с ковалентными связями часто характеризуются низкими координационными числами и не подчиняются законам плотнейших упаковок. Позднее было показано, что для описания ковалентной связи недостаточно указания на взаимодействие пары общих электронов с антипараллельными спинами. Необходимо кроме этого учитывать и другие квантовые числа электронов, участвующих в связи, в частности, тип подуровня. При прочих равных условиях р-электроны дают более сильную связь, чем s-электроны. Если в связи принимают участие несколько р-электронов, то такие связи стремятся расположиться друг к другу под прямыми углами. По этой причине валентный угол Н—О—Н в молекуле воды близок к прямому (в связи участвуют два *р*-электрона); структура аммиака пирамидальная, с большим дипольным моментом, а не треугольная, с моментом, равным нулю, так как в связи участвуют три *р*-электрона. Если в связи участвуют электроны с разных подуровней, а энергии электронов близки, то все связи делаются равноценными. При этом каждая связь отличается от той, которая осуществлялась бы отдельно, например, s- и p-электронами.

Показано, что определенному сочетанию электронов, участвующих в связи, соответствует определенное пространственное расположение атомов вокруг центрального. Так, например, связь, осуществляющаяся одним s- и тремя р-электронами, приводит к координации по тетраэдру, в то время как участие *d*-электрона вместо одного из *p*-электронов приводит к квадратной конфигурации комплекса. Если энергия, затраченная на возбуждение одного или нескольких электронов, будет меньше энергии, выигрываемой в результате образования химического соединения, то может образоваться повышенное число ковалентных связей. Так. например, атом углерода в нормальном состоянии «двувалентен» 2s2p

[⊥↑]↓↓↓. Для перевода одного *s*-электрона на *p*-подуровень необхо-

дима сравнительно небольшая эпергия, порядка 80 ккал/моль (())) . Эта энергия окупается при образовании атомом углерода четырех ковалентных связей.

11 Бокий Г. Б.

Если атом водорода осуществляет притяжение двух электроотрицательных атомов, то такая связь носит название во до р од н ой. Водородная связь не является пятым типом химической связи. Для описания ее могут быть использованы уже известные нам понятия и термины. Однако некоторые особенности этой связи заставляют нас излагать ее в отдельном параграфе.

Водородная связь была открыта в конце XIX в. Ильинским в жидкостях и газах. Было установлено, что некоторые органические кислоты, спирты и другие соединения, имеющие активные группы, содержащие водород, очень склонны давать стабильные димеры. Так, например, димеры муравьиной или уксусной кислот являются устойчивыми даже вы-



Рис. 107. Зависимость температур плавления гидридов от состава

ше температуры кипения. Для объяснения этого явления была предложена следующая схема:



Оба атома водорода осуществляют дополнительную связь с атомами кислорода второй молекулы, в результате чего и образуется димер. Поскольку эти димеры сохраняются в парах и в расплаве, то тем более они должны сохраняться в кристалле. К сожалению, с помощью рентгеноструктурного анализа мы не можем непосредственно обнаружить атом водорода ввилу ничтожно малой рассеивающей способности последнего. Поэтому о водородной связи мы

судим по ненормально малому межмолекулярному расстоянию между двумя электроотрицательными атомами, если при этом число таких ненормально малых расстояний совпадает с числом соответствующих атомов водорода в химической формуле исследуемого вещества.

На рис. 107 графически изображена зависимость температур плавления некоторых гидридов от состава. Из рисунка видно, что только три соединения резко выпадают из общей закономерности. Это—соединения водорода с наиболее электроотрицательными элементами: кислородом, азотом и фтором. Объясцение этому следует искать в образовании водородных связей.

Водородная связь может существенно повлиять на физические свойства соединения. Так, например, если экстраполировать кривую, проведенную через точки плавления H₂Te, H₂Se и H₂S, то можно ожидать температуры плавления воды — 100°, а она равна 0°, что значительно превышает температуры плавления всех остальных гидридов неметаллов.

§ 16. Энергетическая и структурная характеристика водородной связи. Структура льда

Энергия водородной связи варьирует в достаточно широких пределах от 5 до 10 ккал/моль, соответственно варьируют и межатомные расстояния. Так, расстояние между двумя атомами кислорода, связанными водородной связью, может меняться от 2,54 в KH₂PO₄ до 2,76 в структуре льда. Чем короче межатомное расстояние, тем сильнее связь. Если мы сравним энергию водородной связи с энергией вандерваальсовской, ковалентной или ионной связями, то увидим, что она раз в 10 сильнее первой и во столько же раз слабее второй и третьей. Напомним, что теплота сублимации кристаллического водорода равна 0,5 ккал/моль, а энергия диссоциации молекулы водорода—102,6 ккал/моль.

Связь атома водорода, присоединившегося к атому кислорода с образованием гидроксила, можно рассматривать как ковалентную Ö: H или же как ионную : Ö: ²⁻ H⁺. Однако при образовании водородной связи трактовка ее как ковалентной должна быть отброшена, так как основное свойство — насыщаемость ковалентной связи—не позволяет присосдинить к атому водорода другой атом кислорода. Ионный тип связи, напротив, хорошо согласуется с характером водородной связи. Атом водорода теряет свой единственный электрон и, превратившись в протон, в стрем-

лении окружить себя возможно большим числом соседних ионов противоположного знака полностью экранируется уже двумя атомами (рис. 108), так как размер его, по сравнению с размерами всех других атомов, практически равен нулю. В этом случае расстояния от протона до центров тяжести кислородных атомов обычно считаются одинаковыми, например, в структуре KH₂PO₄ они равны, как было сказано выше, 1,27 kX.

Однако водородные связи не всегда имеют одинаковую длину. Так, в структуре льда рас-



Рис. 108. Экранированис протона двумя атомами кислорода

стояние между двумя атомами кислорода равно 2,76. В таких случаях водородную связь скорее следует считать остаточной связью. В самом деле, в изолированной молекуле воды расстояние от япра кислорода до протона, как это следует из изучения инфракрасных спектров. равно 0,9 kX, т. е. оно почти на 0,4 kX короче самого короткого расстояния в соединениях с водородной связью. В этом случае протон является положительным полюсом одного диполя, а атом кислорода другой молекулы-отрицательным полюсом второго диполя. Притяжение обусловливает димеризацию или же взаимную ориентировку молекул в кристаллах. Поскольку дипольное взаимодействие значительно слабее ионного, постольку расстояние между двумя атомами кислорода будет больше и нет оснований считать, что протон будет находиться как раз в середине между двумя атомами кислорода. Таким образом эта связь будет несимметричной. В таких случаях, например, в структуре льда протон может и не быть связанным с одним каким-либо кислородным атомом, а «перескакивать» от одного к другому. Несимметричные, более слабые водородные связи некоторые авторы предлагают называть гидроксильными связями.

В обоих крайних типах водородной связи протон имеет координационное число, равное двум, поэтому всякая водородная связь является направленной связью, чем формально напоминает ковалентные связи. Поэтому структуры кристаллов с водородными связями часто не подчиняются правилам плотнейших шаровых упаковок.

Рассмотрим структуру кристаллического льда в качестве примера соединения с водородными связями. Структура льда изображена на рис. 109. Ес можно представить себе аналогичной структуре вюртцита, в которой все места атомов цинка и серы заняты атомами кислорода, удерживаемыми друг относительно друга четырьмя водородными связями, обусловливающими тетраэдрическое окружение. Каждая молекула воды имеет, следовательно, «тетраэдрическую форму». При этом две вершины тетраэдра будут нести положительные заряды и две—отрицательные.

Федоровская группа симметрии в структуре льда-C6/mmc.

Такое расположение атомов кислорода обусловливает наличие в структуре широких каналов. Пустоты в этих каналах таковы, что в них



Рис. 109. Структура льда

могут размещаться шары, диаметр которых равен диаметру шаров, из которых построены «стенки» канала. Начало плавления льда есть процесс, при котором молекулы воды «проваливаются» в каналы. Этим обстоятельством объясняется всем известная аномалия удельного веса льда и воды.

§ 17. О классификации веществ по типам химической связи

В предыдущих параграфах были описаны четыре типа химической связи. Отсюда, однако, не следует делать вывод о том, что между этими типами химических связей нет переходов; напротив, указанные четыре типа являются крайними случаями. В реальных веществах мы имеем в лучшем случае только приближение к тому или ипому из описанных типов. В большинстве же случаев связь будет носить переходный, промежуточный характер.

Так, папример, галондные кислоты ПХ можно рассматривать как ковалентные соединения Н: Х: или же как ионные Н⁺: Х:⁻. Очевидно, приближение к одному из этих двух крайних случаев у разных кислот будет различным. Поскольку поляризация попов пикогда не бывает равна нулю, то нельзя говорить о чисто понном характере связи. ПF будет более понной, чем ПСІ, а последняя более ионной, чем ПВг. Напболее гомеополярная связь у НЈ. Существуют взанмные нереходы между ковалентной и металлической связями, с одной стороны, и между понной и металлической, с другой. Промежуточный характер между ионной и вандерваальсовской связями типичен для водородной связи.

Некоторые авторы (например, Р. Эванс) считают возможным положить тип химической связи в основу кристаллохимической классификации веществ. Несостоятельность подобной классификации вытекает из того, что все сказанное нами выше о промежуточных типах связи в реальных структурах может быть целиком отнесено даже к типичным гомодесмическим веществам, а ведь большинство веществ имеет гетеродесмические кристаллические структуры. Объективного критерия для выбора из двух или трех типов связи одного, определяющего группу, в которую следует отнести гетеродесмическое соединение, нет, а следовательно, отнесение таких соединений в ту или иную группу субъективно и потому ненаучно. Надо также иметь в виду, что мы до сих пор не имеем простых, хорошо разработанных методов, позволяющих надежно определять тип химичеческой связи. Это еще больше затрудняет применение классификации, основывающейся на типах химической связи.

Сказанное, однако, не должно умалять той огромной роли, которую играет теория химической связи в кристаллохимии.

Глава VII

ИЗОМОРФИЗМ И ПОЛИМОРФИЗМ

§ 1. История открытия

Изоморфными веществами называются твердые вещества, сходные по химическому составу и имеющие близкие по форме кристаллы. В буквальном переводе термин «изоморфизм» означает «равноформенность». Э. Митчерлих, открывший в 1819 г. явление изоморфизма, считал, что близкие по химическому составу вещества кристаллизуются в одинаковых формах, поэтому он назвал их изоморфными. Материалом ему послужили кристаллы KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 и $NH_4H_2PO_4$.

Через год он установил, в результате более точных измерений, что кристаллы изоморфных веществ не строго одинаковы, а лишь близки друг к другу по форме. Так, для трех указанных солей углы между главной осью и нормалью к грани (101) будут соответственно 43°12′, 43°10′ и 45°12′. Явление изоморфизма привлекло к себе внимание Д. И. Менделеева. Исследованию его была посвящена первая диссертация Д. И. Менделеева: «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1856 г.).

Явление полиморфизма было также открыто Э. Митчерлихом (1822 г.). Сущность его заключается в том, что некоторые вещества¹ в различных условиях способны образовывать разные по симметрии и по форме кристаллы. Общеизвестным примером являются две кристаллические формы углерода: графит и алмаз. Каждая из этих форм называется полиморфной модификацией. Отдельные полиморфные модификации иногда очень резко отличаются друг от друга по своему атомному строению и физическим свойствам. Так, например, графит принадлежит к гексагональной сингонии, алмаз—к кубической; графит черного цвета, непрозрачен, хорошо проводит электрический ток; алмаз прозрачен, электрического тока не проводит; графит является одним из самых мягких минералов, алмаз—самый твердый из всех известных веществ; удельный вес графита 2,22, алмаза—3,51. Митчерлиху был известен полиморфизм серы и углекислого кальция. Сера кристаллизуется при одних условиях в ромбиче-

¹ Термином «полиморфизм» мы будем пользоваться как для сложных, так и для простых веществ, не вводя для последних специального термина «аллотрония».

ских, а при других— в моноклинных кристаллах. CaCO₃ известен в гексагональной модификации (кальцит) и в ромбической (арагонит).

Явление полиморфизма чрезвычайно распространено. Почти все вещества при известных условиях могут быть получены в различных полиморфных модификациях.

§ 2. Дорентгеновские работы по изоморфизму

В качестве примера явления изоморфизма можно привести ряд углекислых солей двувалентных металлов. Многие из них кристаллизуются в одном и том же классе симметрии и имеют кристаллы, характерной формой которых является ромбоэдр (рис. 110). Ромбоэдр, как известно, с геометрической точки зрения характеризуется одним углом. Для разных веществ этой изоморфной группы угол а имеет различные значения:

Многие изоморфные вещества могут образовывать друг с другом однородные кристаллические фазы переменного состава. По апалогии с жид-

кими системами они названы Вант-Гоффом твердыми растворами (1890 г.). В то время многие считали, что способность образовывать твердые растворы является непременным свойством изоморфных веществ, поэтому термины «изоморфные вещества», «смешанные кристаллы», «твердые фазы переменного состава», «твердые растворы» нередко употребляются как синонимы.

Существенным моментом в изучении изоморфизма явилось установление близости молекулярных объемов у изоморфных веществ (Ю. В. Вульф). Физические свой-



Рис. 110. Ромбоэдр кальцита

ства смешанных кристаллов зависят от свойств чистых компонентов и от относительного содержания их в изоморфной смеси. Так, по Ретжерсу (1889, г.), удельный вес смешанного кристалла

$$d = d_1 + \frac{V_2}{100}(d_2 - d_1),$$

где d_1 и d_2 —удельные веса компонентов, а V_2 и $100 - V_2 = V_1$ — их молекулярные объемы. Линейная зависимость между удельным весом и объемом смешанного кристалла дает, по Ю. В. Вульфу, возможность открывать полиморфные модификации, не существующие при обыкновенных условиях, и определять их удельные веса.

По мере дальнейших исследований выяснилось, что не все вещества, имеющие близкие по форме кристаллы (или даже одинаковые, как, например, все кристаллы кубической сингонии), обладают способностью давать твердые растворы. Для обозначения таких веществ был предложен термин «и з о г о н и з м», т. е. равноугольность. Близок к этому понятию и термин «и з о т и п и я»¹. И з о т и п н ы м и веществами называются такие, у которых при совершенно различном химическом составе симметрия кристаллов одинакова п очень близки геометрические константы и формы кристаллов. Примером таких веществ могут служить металлический магний и окись цинка. Теперь мы хорошо знаем причину такого

¹ Термин «изотипия» иногда используется другими авторами в ином смыслекак синоним термина «изоструктурность».

необычайного сходства кристаллов этих веществ. Магний кристаллизуется в гексагональной плотнейшей упаковке. В окиси цинка атомы кислорода располагаются по точкам той же упаковки, а атомы цинка—в тетраэдрических пустотах.

Не всегда два изоморфных вещества могут смешиваться друг с другом в любых пропорциях. Растворимость может быть ограниченной. Это обстоятельство подчеркивается терминами «совершенный и несовершенный и зоморфизм» (А. К. Болдырев). На рис. 111 показаны диаграммы состояния для пар веществ: а) не дающих ни твердых растворов, ни соединений; б) дающих непрерывные твердые растворы и в) с ограниченной смешиваемостью в твердом состоянии (промежуточный случай). Последняя диаграмма интересна еще и тем, что на ней отчетливо видно



Рис. 111. Диаграммы состояния систем а-компоненты не образуют твердых растворов; б-компоненты дают непрерывные твердые растворы; с-случай ограниченной смешиваемости

изменение (уменьшение) растворимости в твердом состоянии одного компонента в другом с понижением температуры. Очень интересная система NaCl—KCl была изучена Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (1901 г.). При высоких температурах эти соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов. С понижением температуры начинается распад твердых растворов, а при комнатной температуре оба вещества совсем не смешиваются друг с другом.

К этому же времени было найдено пемало случаев, когда вещества, далекие друг от друга по химическим и кристаллографическим свойствам, образовывали друг с другом фазы переменного состава в более или менее широком или узком интервале составов, например, углерод в железе.

Все эти новые факты не укладывались в старые понятия и приводили нередко к большой путанице в терминологии. Говоря по существу, понятие изоморфизма включает в себя два совершенно различных явления: 1) способность некоторых веществ при химическом сходстве кристаллизоваться в сходных формах и 2) способность образовывать твердые фазы переменного состава. Часто некоторые вещества одновременно обладают обоими свойствами, но, вообще говоря, это не обязательно и одно свойство закономерно не вытекает из другого. Имсется много веществ, которые обладают только одним из них и вовсе лишены другого.

§ 3. Дорентгеновские работы по полиморфизму

Развитие термодинамической теории фазовых равновесий (Дж. В. Гиббс) и последовавшее за ним чрезвычайно бурное развитие экспериментальных исследований систем обусловило более глубокое изучение явлений изоморфизма и полиморфизма. Каждая полиморфная модификация на фазовой диаграмме имеет свою область существования. Переход от одной модификации к другой, например, ромбической серы в моноклинную (рис. 112), связан со скачкообразным изменением свойств, о чем уже говорилось в предылущих параграфах. Взятый пример будст характеризоваться, в частности, изменением (увеличением) удельного объема $\Delta V = = 0,014$ и термическим эффектом в 3,12 кал/г.

Обычно различают монотропные и эпантиотропные превращения. Для первых характерен переход, который не может быть повторен в обратном направлении, для вторых взаимные переходы легко осуществляются с изменением условий (температуры и давления).

Примером монотропных превращений может служить полиморфизм углерода. Алмаз легко может быть превращен в графит, обратный переход неосуществим. Примером энантиотропных превращений может служить переход серы от ромбической к моноклинной и обратно. Не всегда такой переход осуществляется легко,



Рис. 112. Диаграмма состояния серы

часто наблюдается задержка превращения, в результате чего фаза термодинамически становится мстастабильной. Однако на практике метастабильные фазы могут быть чрезвычайно устойчивыми и внешне не прояв-



Рис. 113. Диаграмма состояния системы NH₄NO₃—H₂O

по произнанию устои нымых и висшест не произлять своей метастабильности. Достаточно вспомнить метастабильный характер стекла, которое может сотнями лет не переходить в устойчивое кристаллическое состояние. Превращение метастабильной формы металла в стабильную можно задержать при помощи закалки. На рис. 112 линии равновесия метастабильных фаз показаны пунктиром.

Как было сказано выше, некоторые вещества имеют много полиморфных модификаций. В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния $NH_4NO_3 - H_2O$ (рис. 113). Кривая имеет несколько точек излома, отвечающих определенным температурам перехода одной модификации в другую. Этими точками кривая разделяется на участки, которыми определяются границы устойчивости данной модификации. Азотнокислый аммоний имеет четыре модификации: в пределах температур от —18 до 32° устойчива β -ромбическая модификация; от 32 до 84° — α -ромбическая модификация; от 84 до 125° — тригональная и выше 125° — кубическая.

Если исходное состояние раствора изобразить фигуративной точкой b, то при охлаждении раствора кристаллизация начнется в точке b_1 , причем выпадает кубическая модификация NH_4NO_3 . При дальнейшем охлаждении раствора фигуративная точка будет двигаться по кривой вниз до точки b_2 . В этой точке система инвариантна, так как в равновесии находятся три фазы (две твердых и раствор). При продолжающемся отнятии теплоты температура системы остается постоянной, пока кубическая модификация не перейдет в тригональную. После исчезновения кубической фазы продолжается кристаллизация тригональной модификации, фигуративная точка перемещается вниз по кривой растворимости. Следующие остановки

происходят при 84° (переход тригональной модификации в α -ромбическую) и при 32°, когда α -ромбическая модификация переходит в β -ромбическую. При —18° процесс заканчивается кристаллизацией эвтектической смеси β -модификации NH₄NO₃ со льдом.

§ 4. Первые рентгеноструктурные исследования изоморфных веществ

Применение рентгеновских лучей для определения внутренней (атомной) структуры кристаллов (1913 г.) позволило установить, что изоморфные вещества обычно имеют сходное пространственное расположение атомов (или ионов).

NaCl, KCl и RbCl имеют одну и ту же структуру, т. е. ионы металла и ионы хлора располагаются в кристаллическом пространстве одинаковым образом друг относительно друга. Однако расстояния между аналогичными атомами у этих веществ несколько различны. Так, например, кратчайшее расстояние между атомами натрия и атомами хлора a/2 в структуре NaCl равно 2,81, а аналогичное расстояние между атомами калия и атомами хлора равно 3,14. В структуре RbCl оно равно 3,27.

Выяснилось, что твердые растворы могут образовываться только в том случае, когда аналогичные межатомные расстояния у нескольких веществ, имеющих одинаковую структуру, не сильно отличаются друг от друга. Если же отличие велико, то твердые растворы не образуются вовсе или образуются только в определенных условиях. Так, например, NaCl и KCl дают твердые растворы только при высокой температуре. При обычных температурах твердые растворы распадаются. Твердые растворы KCl—RbCl могут существовать при обычных условиях. Между тем все три вещества кристаллизуются в кубах и имеют, следовательно, одинаковые по форме кристаллы.

У веществ, образующих друг с другом твердые растворы такого типа, некоторые физические свойства сходны, в частности, всегда близки их молекулярные объемы. Замещающие друг друга частицы производят в кристаллах одинаковое физическое действие, так как только при этом условии возможна устойчивость всего кристалла. Поэтому, если некоторые составные части структуры (ионы) будут заменены другими, сходными с ними по физическому действию, то получающаяся при такой замене форма кристаллов по своим геометрическим константам будет весьма близка к форме кристаллов исходного вещества, о чем говорил еще Митчерлих. После первых же рентгеноструктурных работ выяснилось подчиненное значение сходства внешней формы кристаллов и важность принадлежности изоморфных веществ к одному структурному типу. Такие вещества логичнее называть и з о с труктурны ми веществами, а не изоморфными.

Замещающие друг друга атомы (ионы) А и В располагаются в структуре твердых растворов (А, В) Х статистически. Это значит, что в данном объеме на n частиц А приходится m частиц В, причем частицы обоих сортов занимают одинаковые места в структуре. Любое количество частиц А может быть заменено частицами В. Твердые растворы состава 50% AX + 50% BX отличаются от химического соединения ABX₂. В соединении ABX₂ атомы A и B закономерно чередуются между собой во всей структуре, тогда как в твердом растворе (А, В)Х каждое из положений (А,В) может быть замещено как А, так и В по закону вероятности, т. е. в этом случае вероятность того, что положение (A, B) будет замещено ионом А или В, равно 0,5; при 30% АХ и 70% ВХ соответствующие вероятности будут 0,3 и 0,7. Чтобы выразить эту мысль в терминах теории структуры Е. С. Федорова, надо сказать, что в твердых растворах атомы А и В рас-

полагаются по точкам одной правильной системы, а в химическом соединении—по двум разным.

Изменение констант решеток изоморфных веществ с составом (рис. 114) происходит в первом приближении л и н е й н о (правило Вегарда). Это правило математически, конечно, противоречит правилу алдитивности молекулярных объемов изоморфных веществ (см. § 2, гл. VII). Однако, поскольку и молекулярные объемы, и линейные размеры кристаллических ячеек у изоморфных веществ чрезвычайно близки, то обоими этими



Рпс. 114. Изменение констант решеток изоморфных веществ с составом

правилами практически можно пользоваться для проведения приблизительных расчетов молекулярных объемов или констант решеток смешанных кристаллов.

§ 5. Структурная классификация типов полиморфизма

Результаты рентгеновских исследований различных полиморфных модификаций многих веществ позволяют предложить структурную классификацию типов полиморфизма:

1. Структуры полиморфных модификаций отличаются друг от друга по координационным числам. Примером может служить полиморфизм хлористого аммония. Одна из модификаций кристаллизуется в структурном типе CsCl (к. ч. 8), вторая—в структурном типе NaCl (к.ч. 6). К этому же типу относятся структуры β -и γ -железа (β -модификация имеет к.ч. 8, γ —12) и, конечно, полиморфизм углерода—алмаз и графит.

2. Структуры отличаются типом плотнейшей упаковки, но координационное число остается одним и тем же у всех модификаций. Например, 5 модификаций ZnS, 8 модификаций карборунда, 3 модификации CdJ_2 и т. п. Три модификации TiO_2 —рутил, брукит и анатаз—отличаются друг от друга типом упаковки: гексагональная у рутила, кубическая у анатаза и четырехслойная (топазовая) у брукита. При такой смене упаковки может, конечно, иметь место и небольшой поворот некоторых атомных групп в структуре. Однако в данном случае это будет второстепенным фактом.

3. Следующую категорию можно предусмотреть для случаев, когда тип упаковки и координационные числа сохраняются, но меняется м отив расположения атомов одного из элементов: колумбит и моссит.

4. Менее заметная разница в структурах полиморфных веществ наблюдается в тех случаях, когда одна из модификаций отличается от другой небольшим поворотом некоторых структурных групп в процессе полиморфного превращения. Это имеет место в различных модификациях SiO₂. У кристобалита угол Si—O—Si 180°, а у кварца 160°. Еще меньшим поворотом отличаются друг от друга структуры α- и β-кварца. К этому типу следует отнести и полиморфизм некоторых срганических алифатических соединений, являющихся результатом наклона длинноцепочечных молекул в момент полиморфного превращения. 5. Особым типом полиморфизма будет тип, связанный с вращением молекул или радикалов в кристаллической решетке. Вращение молекул детально изучено в кристаллических парафинах. На рис. 115, а изображен разрез, перпендикулярный оси с ромбической ячейки кристаллов С₂₉Н₆₀.

Это вещество имеет высокотемпературную гексагональную модификацию, аналогичную по структуре с вышеописанной ромбической. Об отклонении ромбической структуры от гексагональной можно судить по отклонению угла ψ от 60°.

Удалось осуществить переход ромбической решетки в гексагональную при медленном повышении температуры, так как коэффициенты расширения в направлении осей a, b и c довольно сильно отличаются. Кристалл при нагревании расширяется, так что угол ψ приближается к 60°. Когда он становится равным 60°, появляется возможность вращения молекул около их длинной оси (рис. 115, δ). В этот момент кристаллы становятся гексаго-



Рис. 115. Полиморфизм парафина С29 Н 60

нальными, что доказано как рентгеновскими, так и оптическими исследованиями. Оптическая индикатриса в этот момент делается одноосной. Гексагональная структура соответствует плотной укладке свободно вращающихся цилиндрических молекул.

Дж. Дж. Бернал исследовал вращение молекул в кристаллических спиртах, в частности, в $C_{12}H_{25}OH$. Это вещество при 24° кристаллизуется в гексагональной структуре. При понижении температуры до 16° оно переходит в моноклинную модификацию. В моноклинной ячейке углеродные цепи наклонены к базису под некоторым углом. Если нагревать моноклинную модификацию до температуры плавления, то не происходит перехода вещества в гексагональную модификацию. Последняя может быть получена только из расплава. Необратимость здесь связана с тем, что одного вращения недостаточно для получения гексагональной структуры; необходимо изменить также угол наклона к базису.

Вращение молекул повышает симметрию решетки. Вещества с небольшими изометричными молекулами часто имеют высокосимметричные модификации, связанные с вращением молекул. Таковы, например, N₂, HCl и др. Вращение молекул в органических кристаллах—очень распространенное явление. В неорганических кристаллах с ионной связью также имеет место вращение ионов; так, например, в структуре NH₄NO₃ в интервале температур от 215 до 275,5° ион [NO₃]⁻ вращается вокруг тройной оси. Рассчитанные интенсивности отраженных рентгеновских лучей совпадают с наблюденными на рентгенограммах, если предположить, что рассеивающая масса кислородных атомов расположена по тору, бесконечная ось симметрии которого совпадает с тройной осью кристалла. В интервале от 275,5 до 308° (температура плавления) ион [NO₃]⁻ принимает шаровую форму вследствие беспорядочного вращения около одной точки, а не около оси, как в предыдущем случае. Высокотемпературная модификация (кубическая) NH₄NO₃ обусловлена беспорядочным вращением обоих ионов [NH₁]⁺ и [NO₃]⁻.

При изменении структуры всегда меняется в той или иной степени тип химической связи. Последнее обстоятельство сказывается на изменении физико-химических свойств, причем тем значительнее, чем резче меняется тип связи, и особенно сильно в том случае, когда одна из модификаций имеет гомодесмическую структуру, а вторая—гетеродесмическую (например, алмаз и графит). Изменение валентного угла кислорода в структурах кварца и тридимита, конечно, тоже связано с изменением характера химической связи от более ковалентной к более ионной.

6. Наш обзор был бы неполным, если бы мы ничего не сказали о «полиморфизме», не связанном с изменением структуры. Этот тип превращения характеризуется тепловым эффектом и скачкообразным изменением других свойств и по этой причине, следовательно, может быть причислен к полиморфным превращениям. Известным примером такого рода превращения является потеря магнитных свойств у железа при $\alpha \longrightarrow \beta$ превращении при температуре 770° С. Структуры обеих модификаций— объемноцентрированный куб—совершенно одинаковы.

Многие примеры гомеоморфных полиморфных превращений у веществ, содержащих водород, повидимому, только случайно отнесены к этой категории. Изменение направления, или характера водородных связей, или, тем более, вращения протонов констатировать методом рентгеноструктурного анализа нельзя. Поэтому превращения, связанные с этими явлениями, только кажутся гомеоморфными. В действительности они относятся к одной из предыдущих категорий.

§ 6. Условия, необходимые для проявления изоморфизма

Многочисленные исследования изоморфных веществ показывают, что образование смешанных кристаллов возможно тогда, когда замещающие друг друга частицы производят в кристаллах одинаковое физическое действие, так как только при этом условии возможна устойчивость всего кристалла. Близость размеров замещающих друг друга частиц является первым необходимым условием для проявления изоморфизма. Однако к этому условию нельзя подходить чисто механически и заранее предвидеть, какие элементы с какими будут давать твердые растворы. Вопрос этот гораздо сложнее. На замещаемость одного химического элемента другими большое влияние оказывают «молекулярцые» объемы, или размеры элементарных ячеек, в структурах обоих компонентов.

Ион натрия, например, не может заменить в простейших структурах ион лития, так как разница в размерах радиусов (Na⁺=0,98, Li⁺=0,68) этих ионов сильно сказывается на размерах элементарных ячеек: *а* для NaCl равно 5,63, для LiCl—5,13. Но те же ионы могут заменить друг друга в сложных соединениях—LiMnPO₄ и NaMnPO₄, так как относительная разница в размерах элементарных ячеек в этом случае будет значительно меньшей. Вещества, образующие друг с другом твердые фазы переменного состава, обычно кристаллизуются в одном классе симметрии и имеют сходные решетки с близкими параметрами. Но самое понятие сходства, близости и т. и. не может быть определено точно. Так, например, если вещество *А* кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке, а вещество *В*—в ромбоэдрической, с острым углом ромбоэдра, близким
к 60°, то, казалось бы, между ними не может существовать твердых растворов, так как слишком велико различие по симметрии этих решеток. Однако известны случаи образования твердых растворов таких соединений. Объяснить это можно очень легко, если вспомнить, что всякая гранецентрированная кубическая решетка будет иметь примитивный параллелениед повторяемости в форме острого ромбоэдра с углом в 60°. Поэтому, если размеры такого ромбоэдра у вещества A близки к размерам ромбоэдра у вещества B, то твердые растворы состава (A, B) могут наблюдаться, несмотря на кажущееся столь резким различие по симметрии. Сходство решеток надо понимать в федоровском смысле, т. е. гораздо шире, чем понимал это Гримм и др. Очень показательны в этом отношении непрерывные твердые растворы индия, имеющего тетрагональную решетку с отношением осей c/a=1,08, и металлов, кристаллизующихся в гранецентрированных кубических ячейках, размеры которых близки к константам решетки индия, например, таллия (работа Е. С. Макарова).

Из сказанного следует, что симметрия кристаллов большой роли не играет при образовании смешанных кристаллов. Гораздо более важным фактором являются размеры и формы ячеек кристалляческих решеток.

Большую роль играет поляризациия зация замещающих друг друга компонентов. Для образования смешанных кристаллов поляризационные свойства замещающих друг друга частиц должны быть близкими (Гольдшмидт). В настоящее время необходимо расширить трактовку этого пункта и говорить не только о поляризации, но и вообще о сохранении типа химической связи.

Ион одновалентной меди и ион натрия имеют одинаковые размеры (0,98), однако, в силу резкой разницы в типах химической связи у соединений меди и натрия, изоморфные смеси натриевых и медных солей практически не встречаются. Соли натрия являются ионцыми соединениями, соли меди—ковалентными. Атом меди, кроме того, образует, как правило, небольшее число (3—4) ковалентных связей. Так, NaCl—структура ионная с координационным числом 6, а CuCl—структура ковалентная с координационным числом 4 (тип ZnS). Для нее справедливо все то, что сказано относительно структуры AgJ в § 13 и 14 главы VI о типах химической связи.

В ионных соединениях для образования смешанных кристаллов необходимо, конечно, чтобы знаки зарядов замещающих друг друга компонентов совпадали. Геометрически, однако, мыслим случай, когда в одном и том же структурном типе у разных веществ места расположения анионов и катионов взаимно заменены. Так, например, мы хорошо знаем структурный тип CaF₂. Но в этом же структурном типе кристаллизуется и Na₂O. Места, занятые катионами кальция в структуре CaF₂, в структуре Na₂O занимают анионы кислорода, и наоборот, места, занятые анионами фтора, в структуре Na₂O занимают катионы натрия. Такое явление называется а н т и и з о м о р ф и з м о м. Ясно, что антиизоморфные вещества никогда не образуют фаз переменного состава.

§ 7. Предел изоморфной заместимости. Морфотропия и полиморфизм

Как было сказано выше, изоморфное замещение в химически аналогичных веществах возможно только при том условии, что типы химической связи замещающих друг друга частиц близки, а размеры но выходят за известные пределы. Если пределы перейдены, то изоморфизм не проявляется. Гольдшмидтом установлена серия рядов, подтверждающих сказанное. Возьмем, например, $BaZrO_3$, кристаллизующийся в структурном типе перовскита. В этом соединении цирконий ($Zr^{4+}=0,82$) можно заменить на олово ($Sn^{4+}=0,67$) или титан ($Ti^{4+}=0,64$), при этом структурный тип сохраняется. Можно барий ($Ba^{2+}=1,38$) заменить на стронций ($Sr^{2+}=1,20$) или на кальций ($Ca^{2+}=1,04$). Все производные вещества булут составлять одну изоморфную группу. Однако, если заменить кальций на магний ($Mg^{2+}=0,74$), то изменение радиусов будет настолько велико, что предел возможности изоморфного замещения будет перейден, и мы получим вещество новой структуры (морфотропия).

Под морфотрописей понимается резкое, но закономерное изменение кристаллической формы и структуры в зависимости от закономерного изменения химического состава. Гольдшмидт рассматриваст полиморфизм как частный вид морфотропии. В данном случае сравниваются между собой две структуры одного и того же вещества в двух состояниях, отвечающих различным термодинамическим условиям. До тех пор, пока изменения условий невелики и не переходят известных границ, вещество остается изоморфным самому себе в первоначальном состоянии, но как только граница дозволенных деформаций перейдена, происходит полиморфное превращение (автоморфотропия).

Приведенное рассуждение показываст, что явления полиморфизма, изоморфизма и морфотропии тесно связаны друг с другом и являются следствием общих причин. Очень хорошим примером могут служить карбонаты двувалентных металлов и изоструктурные с ними нитраты щелочных металлов.

Вещество	MgCO ₃	CoCO3	$FeCO_3$	ZnCO ₃	MnCO ₃	CdCO3
г катиона	0,74	0,78	0,80	0,83	0,91	0,99
Вещество	CaCO ₃	CaCO ₃	SrCO3	PbCO ₃	BaCO3	
<i>г</i> катиона	1,04	1,04	1,20	1,26	1,38	
	LiNO3	NaNO ₃	KNO ₃ низкотемп.	KNO ₃ высокотемп.	RbNO3	CsNO ₃

1.33

1.33

1.49

1.65

0.98

0.68

В таблицу внесены вещества в порядке возрастания размеров изоморфно замещающих друг друга ионов. Граница изоморфного замещения у карбонатов проходит как раз на кальциевой соли. Слева от этой границы вещества имеют структуру типа кальцита, справа—арагонита. Для нитратов эта граница проходит по калиевой селитре. Ее высокотемпературная модификация имеет структуру арагонита, низкотемпературная—кальцита. Оба вещества, CaCO₃ и KNO₃, полиморфны. Вторая смена структурного типа в нитратах происходит между KNO₃ и RbNO₃. Эта граница морфотропная, так как RbNO₃ известен в одной полиморфной модификации. Такой границы нет в карбонатах, поскольку размеры бария не превышают предела существования структурного типа арагонита.

Изучение изоморфных рядов, пределов изоморфизма и морфотропии дает нам прекрасную иллюстрацию закона перехода количественных изменений в корепные качественные.

§ 8. Влияние изотопного состава на кристаллическую структуру

Идеальным примером изоморфизма замещения должны явиться системы, содержащие переменное количество изотопов какого-либо химического элемента. Заранее можно предвидеть, что эффект изменения констант решеток в таких системах должен быть весьма незначительным. Однако это изменение, как показывает опыт, вполне надежно может быть определено с помощью современных рентгеновских прецизионных методов измерения межатомных расстояний в кристаллах. Лучше всего изучены структуры, в которых водород замещен на дейтерий, поэтому только о таких структурах мы и будем здесь говорить.

Водород в химических соединениях, как известно, может быть в нескольких существенно различных состояниях и, следовательно, выполнять весьма разные функции. Крайними случаями будут соединения водорода типа гидридов щелочных металлов, где водород является анионом, и соединения, в которых водород образует водородную связь, являясь, как было сказано выше, катионом.

Первый случай, насколько о нем можно судить на примере гидрида лития, характеризуется уменьшением межатомных расстояний при замене водорода на дейтерий. Обратное соотношение получается при замене водорода, образующего водородную связь. Так, константа решетки LiH, кристаллизующегося в структурном типе поваренной соли, равна 4,085 кX, а для LiD эта величина равна 4,065. В тетрагональных структурах KH₂AsO₄, KH₂PO₄ и NH₄ H₂PO₄ (см. табл. 20), являющихся классическими примерами структур с короткими водородными связями (расстояние О...Н...О у KH₂PO₄ равно 2,54), при замене водорода на дейтерий происходит увеличение длин водородных связей на 0,0080, 0,0097 и 0,0100 кX, соответственно.

Таблица	20
---------	----

Вещество	a	с	<i>c</i> ,' <i>a</i>
КН2AsO4	7,609	7,148	0,94
КН2PO4	7,43	6,97	0,93
(NH4)H2PO4	7,51	7,53	1,003

В структурах с гидроксильными связями изотопный эффект того же знака, но по величиие он значительно меньше, чем в случае коротких водородных связей.

Чрезвычайно интересный случай полиморфизма KH_2PO_4 при замене водорода на дейтерий наблюдал Убелоде в 1939 г. При некоторых условиях соединение KD_2PO_4 кристаллизуется в моноклипных кристаллах с восемью молекулами в элементарной ячейке: a=7,37, b=14,73, c=7,17и $\beta=92^\circ$. Этот пример оправдывает рассмотрение изотопного эффекта в главе об изоморфизме, так как служит наглядным доказательством наличия у химических веществ полиморфных (морфотропных) превращений, связанных с заменой в структуре одного изотопа другим. Поскольку методика измерений межатомных расстояний из года в год совершенствуется и точность измерений возрастает, то в ближайшее время придется, видимо, в некоторых случаях учитывать изотопный состав веществ, особенно для тех из них, которые употребляются в качестве стандартов, например, NaCl. Для этого соединения учет изотопного состава особенно важен, так как х юр имеет очень большое, по сравнению с другими элементами, содержание неглавного изотопа.

§ 9. Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм

Первоначальные исследователи изоморфизма придавали большое значение валентности замещающих друг друга компонентов в изоморфной смеси. Равенство их валентности считалось обязательным условием. Например, в изоморфных соединениях KH_2PO_4 и KH_2AsO_4 как фосфор, так и мышьяк пятивалентны, в соединениях $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ двувалентный цинк замещается двувалентным железом. Позднейшие работы, однако, показали, что валентность не играет роли в образовании изоморфных веществ и что весьма часто заменяющие друг друга ионы имеют различную валентность. Случаев такого гетеровалентного изоморфизма очень много, например, $FeCO_3 - ScBO_3$. Двувалентные железо замещается трехвалентным скандием, четырехвалентный углерод—трехвалентным бором. Замещающие друг друга ионы имеют близкие размеры, и это оказывается достаточным для образования смешанных кристаллов.

В. И. Вернадский задолго до начала рентгеноструктурных исследований кристаллов высказал идею замещения трехвалентным алюминием четырехвалентного кремния в силикатах, что впоследствии блестяще оправдалось на опыте.

В полевых шпатах Na⁺ и Si⁴⁺ замещаются на Ca²⁺ и Al³⁺ с образованием непрерывного ряда твердых растворов NaAlSi₃O₈—CaAl₂Si₂O₈. В разобранных примерах сумма валентностей замещающих элементов одинакова. Это не обязательно. Изоморфные смеси образуют, например, CaTiO₃ с KMgF₃, BaSO₄ с KBF₄ и др.

Во всех этих случаях изоморфизм обусловлен близостью размеров замещающих друг друга компонентов.

Одинаковой «потребностью в объеме» (Гольдшмидт) объясняется также замещение некоторых элементов друг другом в природных минералах; эти элементы располагаются по диагонали в периодической системе Менделеева (закон диагональных рядов А. Е. Ферсмана). Так, литиевые минералы часто содержат примесь магния, магниевые—скандия, кальциевые иттрия и т. д.

Существенный шаг в вопросе изучения гетеровалентного изоморфизма был сделан В. Г. Хлопиным и Б. А. Никитиным. Им удалось обнаружить у таких систем новое явление—н и ж н и й п о р о г с м е ш и в а ем о с т и, сущность которого заключается в том, что при образовании смешанных кристаллов в системах $KClO_4$ и $BaSO_4$ или KBF_4 и $SrSO_4$ наблюдается разрыв смешиваемости. Если концентрация одного из компонентов становится очень малой, то смешанные кристаллы не образуются явление, которое никогда не наблюдается при образовании истинных изовалентных смешанных кристаллов. Объяснить подобное явление можно тем, что такие пары изоструктурных веществ дают «смешанные кристаллы», в которых не происходит замещения атом за атом, а один из компонентов «вкраплен» в кристаллы другого, образуя нечто вроде «коллоидного» твердого раствора, а не истинного.

12 Бокий Г. Б.

§ 10. Изоморфизм с заполнением пространства

Выше мы говорили, что анионы в ионных кристаллах обычно занимают места шаров при плотнейшей их укладке. Однако для таких структур, как NaCl, мы формально можем считать, что эти места заняты с равным правом либо ионами натрия, либо ионами хлора.

Вопрос о том, какой из компонентов (анноны или катионы) следует считать лежащим на местах центров шаров плотнейшей упаковки, теряет смысл, когда размеры катионов и анионов близки друг к другу. Обычно анионы больше катионов, и тогда логичнее считать упаковку анионов с заполнением пустот в ней катионами. Но в таких соединениях, как KF (K⁺=1,33 и F⁻=1,33), кристаллизующихся в структурном типе NaCl, этот вопрос уже несущественен. В редких случаях, когда катион превышает по размеру анион, например, CsF (Cs⁺=1,65), можно говорить о катионной плотнейшей упаковке.

Аналогичный случай мы имеем у BaF_2 , изоструктурного с CaF_2 ($Ba^{2+}=1,38$). В этом примере разные представители одного и того же структурного типа имеют обратное отношение $r_a:r_x$. В структуре CaF_2 можно поэтому считать, что места шаров плотнейшей упаковки занимают катионы кальция, а анионы фтора располагаются в тетраэдрических пустотах. Так как на *n* шаров приходится *n* октаэдрических пустот и 2n тетраэдрических, то в структуре CaF_2 заняты все тетраэдрические пустоты, а октаэдрические остаются свободными. Этим объясняется странный, на первый взгляд, факт образования изоморфных смесей между CaF_2 и YF_3 .

Ионы иттрия весьма близки по размерам к ионам кальция $(Y^{3+}=0.97; Ca^{2+}=1.04)$, поэтому в смешанных кристаллах ионы обоих элементов могут замещать друг друга. При распределении ионов YF_3 в структуре CaF_2 иттрий замещает положение ионов кальция; две трети ионов фтора заполняют все тетраэдрические пустоты, а одна треть их располагается в остававшихся до этого пустыми октаэдрических пустотах. Этот случай изоморфизма называется и з о м о р ф и з м о м с з а п о л н е н и е м п р ос с т р а н с т в а.

§ 11. Твердые растворы второго рода. Структуры внедрения

Твердые растворы з а мещения иначе называются твердыми растворами первого рода. В отличие от них, фазы переменного состава, в которых атомы одного элемента не заменяют в структуре атомы второго, а располагаются в промежутках между ними, называются твердыми растворами в недрения или твердыми растворами в торого рода.

Этот тип твердых растворов встречается в тех случаях, когда размеры атомов обоих компонентов резко отличаются друг от друга. Он особенно характерен для систем, в которых один компонент является металлом, а второй—неметаллом, причем размер атома неметалла значительно меньше размера атома металла. Наименьшие атомы будут у следующих элементов: H(0,46), N (0,71) и C (0,77). Они часто образуют с металлами твердые растворы второго рода, носящие соответственно названия гидридов, нитридов и карбидов. Эти вещества играют очень важную роль в техникс, являясь основой промышленности тугоплавких и сверхтвердых сплавов.

Типичным твердым раствором внедрения является сталь—раствор углерода в железе. Твердый раствор углерода в ү-модификации железа, имеющей структуру плотнейшей кубической упаковки, называется аустенитом. Температура превращения β -модификации железа в γ -модификацию равна 920°. Однако аустенит претерпевает превращение при гораздо более низкой температуре. А при закалке или при добавлении третьего компонента (легированные стали) можно вовсе избежать превращения аустенита. При медленном охлаждении до 700° он превращается в перлит—механическую смесь феррита и цементита. Феррит есть тверлый раствор внедрения углерода в структуру α -, β -железа. Максимальное содержание углерода в нем 0,06%. Избыточное количество углерода образует с железом определенное химическое сосдинение—цементит, состава Fe₃C.

Если задержать превращение аустенита до 150°, то при этой температуре превращение пойдет иным путем. В данном случае образуется твердая сталь, которая называется мартенситом. Мартенсит есть пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe. Эта фаза может содержать до 1,6% углерода. Она характеризуется тетрагональной решеткой с отношением осей c/a=1,07.

Взятый пример характеризуется небольшой растворимостью неметаллического компонента в металле. Есть, однако, много примеров, когда растворенные атомы занимают все пустоты какого-либо типа в упаковке (часто плотнейшей) металлических атомов. Ясно, что в этом случае отношение компонентов оказывается простым стехиометрическим и такие фазы по своей структуре уже не отличаются от нормальных химических соединений. Они часто называются с т р у к т у р а м и в не д р е н и я. Примером структур внедрения может служить TiC, TiN и многие другие. У названных двух веществ атомы металла располагаются по точкам плотнейшей кубической шаровой упаковки, а атомы неметалла занимают все октаэлрические пустоты. В результате образуется структурпый тип NaCl.

Под влиянием растворения неметаллического компонента металл в структуре внедрения может иметь структуру, не свойственную ему в чистом виде. Так, например, металлический тантал кристаллизуется в центрированной кубической упаковке, а в структуре внедрения ТаС атомы таптала располагаются по точкам кубической плотнейшей упаковки. Это явление, следовательно, сходно с явлением своеобразного полиморфизма.

Ипогда пустоты между металлическими атомами занимает двухатомная «молекула» неметалла H_2 или C_2 . В этих случаях структура внедрения, очевидно, в пределе оказывается отвечающей составу MeX₂. Примером могут служить LaC₂, ThC₂, ZrH₂ и др. Конечно, структура внедрения того же состава может получиться и при заполнении всех тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке, но тип структуры будет уже иной (CaF₂, а не NaCl).

Твердые растворы внедрения встречаются не только у металлов. Хорошим примером для неорганических соединений является раствор натрия в окиси вольфрама, так называемые натрий-вольфрамовые бронзы. Структура WO_3 геометрически сходна со структурой CaTiO₃. Атомы кислорода располагаются у обоих веществ одинаково, а атомы вольфрама распределены по местам, занятым в структуре перовскита атомами титана. Места же кальция в структуре CaTiO₃ остаются в случае структуры WO_3 свободными. В эти места и внедряются атомы металлического натрия. В предельном случае, при заполнении всех пустых мест, получается стехиометрическое соотношение, и состав твердого раствора становится точно NaWO₂. В этом случае его можно считать определенным химическим соединением, таким же, как CaTiO₃. Очевидно, что фазы переменного состава такого типа обязаны переменной валентности, в данном случае вольфрама. При замещении известного процента пустот атомами натрия часть атомов вольфрама из шестивалентного состояния переходит в пятивалентное. Таким образом, твердые растворы внедрения лелают возможным непрерывный переход от одного структурного типа—WO₃ к другому—CaTiO₃, от одного определенного химического соединения к другому.

Это—новое представление в химии, сущность которого стала понятной в результате развития кристаллохимии. В данном явлении можно видеть пример диалектической связи—непрерывного перехода между двумя узлами (определенными химическими соединениями) на непрерывной кривой составов.

Заканчивая настоящий параграф, можно еще раз указать на различие между твердыми растворами первого и второго рода. В тверлых растворах первого рода понятие растворителя и растворенного вещества теряет смысл, в твердых растворах второго рода эти понятия сохраняют свое значение. Парадоксальным примером могут служить структуры цеолитов, содержащие, как известно, переменное количество воды. Здесь растворителем будет сам цеолит, а растворенным веществом—вода. Этот тип твердых растворов внедрения получается в том случае, когда в структуре пустоты располагаются «столбами», образуя «трубы», в которые и могут попадать молекулы воды. Вторым существенным отличием будет то, что для твердых растворов замещения необходимо сходство типов химической связи у замещающих компонентов. В твердых растворах внедрения тип связи обонх компонентов заведомо должен быть совершенно иным.

§ 12. Твердые растворы вычитания. Дсфектные структуры

Одной из первых хорошо исследованных дефектных структур была структура FeS—пирротина (структурный тип NiAs). Давно уже было известно, что пирротин всегда содержит избыточное количество серы по сравнению со стехиометрическим составом FeS. Поэтому химиками предлагались многочисленные варианты формул типа Fe_6S_7 или Fe_nS_{n+1} , имеющих целью подчеркнуть наблюдающиеся аномалии состава. Однако химических методов было недостаточно, чтобы объяснить причину этого явления или хотя бы отдать себе отчет в этом вопросе со структурной точки зрения.

Предположение о том, что в таких структурах имеет место внедрение избыточного количества атомов серы в промежутки между другими атомами, было опровергнуто непосредственным экспериментом. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что структура пирротина не представляет собой твердого раствора внедрения. Атомы серы располагаются по местам шаров гексагональной плотнейшей упаковки независимо от того, имеется ли их равное количество с числом атомов железа, или избыточное. В случае избытка атомов серы появляется некоторое количество свободных октаэдрических пустот, которые в нормальных структурах все заняты атомами металла. Следовательно, если в соединении увеличивается избыточное содержание серы, то в структуре такого соединения происходит увеличение числа незанятых октаэдрических пустот. Таким образом, формулу пирротина следует скорее писать не Fe_nS_{n+1}, а Fe_{n 1}S_n или Fe_{1-x}S. Последняя гораздо лучше передает сущность аномалии состава¹.

¹ Если характер дефектов в структуре не установлен, то могут быть употреблены оба способа написания формулы, т. к. они в этом случае выражают только пределы области гомогениости фазы переменного состава.

Фазы переменного состава такого типа часто называются т в е р д ыми растворами вычитания, а их структуры—дефектными или дефицитными. Появление их, очевидно, так же как и в некоторых случаях твердых растворов внедрения, связано с переменной валентностью одного из элементов. При избыточном содержании серы против нормального стехиометрического соотношения 1:1 часть атомов железа из двувалентного состояния переходит в трехвалентное.

Большую работу по изучению твердых растворов вычитания и дефектных структур проделал Е. С. Макаров. Результаты его работы представлены на рис. 115. В верхней части рисунка изображены три структурных типа Ni₂In, NiAs (NiSb) и CdJ₂ (NiTe₂). Пунктирными вертикальными прямыми указаны составы, отвечающие этим структурам. Заштрихованные прямоугольники показывают области существования фаз переменного состава в системах Ni—In, Ni—Sn, Ni—Sb и Ni—Te. Так, например, фаза NiSb

может существовать в области составов, на несколько процентов превышающих состав 1:1 как в ту, так и в другую сторону. Слева от пунктирной прямой фаза содержит избыток никеля и является структурой внедрения. Избыточное количество атомов никеля располагается в промежутках между атомами сурьмы. Заполнение всех пустот этого типа привело бы к появлению нового структурного типа Ni, In. Однако в системе Ni-Sb этот структурный тип не реализуется. Вправо от пунктирной прямой в системе Ni-Sb образуется твердый раствор вычитания, который в предсле привел бы к структурному типу CdJ, (верхний правый рисунок). Он действительно реализуется в системе Ni-Te. Между двумя струк-NiAs турными типами (NiTe) и CdJ, (NiTe,) осуществляется непрерывный переход.

Твердая фаза переменного состава в системе Ni—Sb, о которой мы выше



Рис. 116. Области существования твердых фаз перемсиного состава в системах Ni—In, Ni—Sb, Ni—Te и Ni—Sn

говорили, показывает, что между твердыми растворами внедрения и вычитания нет принципиальной разницы, — это две стороны одного и того же явления.

Некоторые фазы (например, в системе Ni—Sn, а также FeS и Cu_2S), могут существовать только в дефектном состоянии. Область составов фазы в системе Ni—Sn не пересекает ни одной пунктирной прямой, отвечающей простому рациональному составу и чистому, не дефектному структурному типу.

§ 13. Структуры с дробным количеством атомов в элементарной ячейке

Имеется много веществ, которые могут существовать только в дефектных структурах, например γ -Al₂O₃. Изучение этого соединения показало, что его структура весьма близка к структуре шиинели (MgAl₂O₄). Элементарная ячейка шпинели содержит 8 атомов Mg, 16—Al и 32 атома О. В структуре γ -Al₂O₃ в элементарной ячейке тоже 32 атома кислорода и они занимают те же места, но в этой же ячейке только 21¹/₃ атомов алюминия. Последние статистически занимают места магния и алюминия в структуре шпинели, причем в среднем $2^2/_3$ этих мест на одну элементарную ячейку остаются свободными. Изучение дефектной структуры γ -Al₂O₃ объяснило давно известный факт образования непрерывных твердых растворов шпинели с окисью алюминия.

Те же взаимоотношения имеют место у структур окислов железа: Fe₃O₄ имеет структуру шпинели (см. рис. 215, стр. 414), γ -Fe₂O₃—дефектную структуру γ -Al₂O₃. Вторым примером дефектных структур такого же типа является структура Ce₃S₄. Сопоставление структур γ -Fe₂O₃, Ce₃S₄ и шпинели приведено в табл. 21.

В дефектном структурном типе Ce₂S₃ кристаллизуются многие сульфиды актиноидов, например, Ac₂S₃, Pu₂S₃, Am₂S₃.

Таблица 21

Структурный тип шпанели (нормальная структура)	Структурный тип ү-Fe ₂ O ₃ (дефектпая структура)	Нормальная структура	Дефектная структура	
Химпческий состав				
Fe₃O₄	$\mathbf{Fe_2O_3}$	Ce ₃ S ₄	Ce ₂ S ₃	
Состав, приведенный к одинаковому количеству кислорода (или серы)				
Fe_9O_{12}	Fe ₃ O ₁₂	Ce ₉ S ₁₂	Ce _s S ₁₂	
Число атомов в элементариой ячейке				
Fc ₂₄ O ₃₂	Fe ₂₁ _3O ₃₂	Ce ₁₂ S ₁₆	$\operatorname{Ce}_{10\frac{2}{3}}S_{10}$	

§ 14. Внутренние твердые растворы (автоизоморфные вещества)

Совсем не обязательно, чтобы характер дефекта в дефектных структурах сводился к наличию в структурах пустот, не запятых атомами. Дефекты могут быть и иного характера. Лучше всего это можно продемонстрировать на структурах различных шпинелей.

Некоторое своеобразие структуры шпинели заключается в том, что больший по объему ион магния (0,74) располагается в меньшей тетраэдрической пустоте, а меньший ион алюминия (0,57) —в бо́льших октаэдрических пустотах. Как показали работы Барса и Позняка (1932 г.), в галлиевой шпинели MgGa₂O₄ (r_{Ga} =0,62) половина атомов галлия располагается в тетраэдрических пустотах, заменяя, следовательно, места, занятые в обычной шпинели атомами магния. Вторая половина атомов галлия и все атомы магния занимают октаэдрические пустоты, располагаясь статистически, по закону случая, т. е. так же, как располагаются замещающие друг друга компоненты в твердых растворах первого рода. Поэтому такой случай дефектпых структур удобно называть в н ў т р е н н и м т в е р д ы м р а с т в о р о м или а в т о и з о м о р ф н ы ми в е щ е с т в а м и. По химическому составу такие фазы будут соответствовать истинному химическому соединению, но по своему строению они будутаналогичны твердым растворам замещения.

Автором совместно с М. А. Порай-Кошицем при изучении структур комилексных соединений было обнаружено, что структура K₂ [Pt Cl₄Br₂]-*транс* представляет собой внутренний твердый раствор. Ось комплекса Br—Pt—Br располагается в структуре по закону случая во всех трех координатных направлениях, обусловливая кубическую симметрию кристаллов.

Соединение LiFeO₂ имеет структуру NaCl. Все катионы вследствие близости размеров (Li⁺=0,68 и Fe³⁺=0,67) занимают статистически места атомов натрия в структуре поваренной соли.

Оба типа дефектов—с незанятой частью пустот и со статистическим распределением нескольких элементов по одной правильной системе точек—могут встретиться в структуре одновременно. Так, например, Ag_2HgJ_4 кристаллизуется в структурном типе, близком к ZnS, с пропуском 25% октаэдрических пустот и при статистическом заполнении атомами серебра и ртути остальных 75%.

Дефектные структуры и внутренние твердые растворы могут, конечно, образовывать с другими соединениями фазы переменного состава, в частности, твердые растворы замещения, что мы уже видели на примере твердых растворов Al_2O_3 в шпинели или твердых растворов $LiFeO_2$ и Li_2TiO_3 с MgO.

Глава VIII

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

§ 1. Предварительные замечания о классификации структурных типов

Всякая классификация и, в частности, классификация структурных типов должна обязательно учитывать, что отдельные индивидуумы, которые надлежит классифицировать, являются лишь «узлами», связанными часто друг с другом непрерывными переходами. Проведение между ними определенных границ вызывает большие затруднения, ибо резкая разница в одних признаках может оказаться совсем нерезкой или даже условной и случайной — в других. Следовательно, в самой природе классифицируемых объектов лежит отсутствие резких границ, а между тем всякая классификация обязательно включает в себя момент резкого разграничения. Выше мы видели, как отдельные объекты, отдельные структурные типы непрерывно переходят один в другой. Несколько примеров такого рода было описано нами в параграфах, посвященных твердым растворам внедрения, вычитания и дефектным структурам. Тем более нет резкой разницы между разными группами структурных типов. А в нашу задачу как раз и входит разделение структурных типов на определенные группы-категории, т. с. проведение резких границ там, где их нет в действительности. Вынужденно поступая таким образом, мы всякий раз будем указывать на те непрерывные переходы, которые связывают выделенную нами (по тем или иным признакам) группу с соседними. Это, как нам кажется, должно сгладить известный формализм, присущий всякой классификации и нашей, в частности.

По какому же признаку следует группировать структурные типы типы кристаллических химических соединений? Кристаллохимия внесла в химию точпые знания межатомных расстояний. Этот признак может быть положен в основу классификации.

Пользуясь этим признаком, можно, прежде всего, разделить все структурные типы на 5 категорий:

1. Координационные структуры

»

Ŵ

- 2. Островные
- 3. Цепочечные »
- 4. Слоистые »
- 5. Каркасные

Чтобы ту или иную структуру отнести к одной из этих пяти категорий, будем поступать следующим образом: представим себе, что у нас есть модель структуры, сделанная с соблюдением масштаба в межатомных расстояниях. Тогда, мысленно взяв циркуль и раздвинув ножки на расстояние, равное наименьшему межатомному расстоянию в структуре, мы станем поочередно «втыкать» ножки циркуля то в один, то в другой атом, передвигаясь по всем возможным направлениям в структуре. При этом могут оказаться 5 различных вариантов:

1. Действуя таким образом, мы сможем «обойти» все атомы структуры (например, в структуре α-, β- или γ-железа или в структуре NaCl и т. п.). Эти структуры мы булем называть к оординацион ны ми, так как они булут характеризоваться большими координационными числами с правильными координационными многогранниками.

2. Противоположный результат получится в том случае, когда в структуре мы сможем обойти ограниченное число атомов, например, только атомы одной молекулы. Этот случай может быть иллюстрирован на структуре серы. Кристаллическая ромбическая сера построена из восьмиатомных молекул. Кратчайшее расстояние между атомами в молекуле серы равно 2,10, а наименьшее расстояние между атомами из разных молекул равно 3,30. Следовательно, «воткнув» одну ножку циркуля в атом серы и передвигая его от атома к атому, циркуль все время будет «кружиться» в пределах одной молекулы и не сможет обойти всех атомов структуры. Эти восемь атомов образуют замкнутую молекулу—остров, поэтому структуры такого типа мы будем называть о с т р о в н ы м и структурами.

3. Может оказаться, что действуя таким образом, мы сможем передвигать циркуль до бесконечности в одном направлении (см., например, структуру селена) или же в одной плоскости, например, в структуре графита. Структура селена построена из бесконечных цепей с кратчайшим межатомным расстоянием в цепи—2,34 и кратчайшим межатомным расстоянием между цепями, равным 3,53. В структуре графита кратчайшее межатомное расстояние в слое равно 1,42, а между слоями—3,39. Сказанного достаточно, чтобы понять основную характерную черту ц е почечных и слоистых структур.

4. Более сложными будут каркасные структуры. Каркасная структура будет у NaWO₃. Раздвинув ножки циркуля на расстояние W—O, мы сможем обойти все атомы вольфрама и кислорода во всей структуре в трех измерениях, но при этом ножка циркуля ни разу не попадает в атом натрия. «Мотив» структуры $[WO_3]_n^{n-}$ будет трехмерным. Если бы мы взяли соединение не с пятивалентным вольфрамом—NaWO₃, а с шестивалентным—WO₃, то у последнего вещества структура оказалась бы не каркасной, а координационной. Выше мы говорили, что в натрий-вольфрамовых бронзах содержание натрия по отношению к содержанию вольфрама в атомных процентах может меняться от 0 до 100. Следовательно, здесь мы имеем постепенный цереход от координационной структуры к каркасной.

§ 2. Ионные п «молекулярные» групцы структурных типов

У гомодесмических веществ из всех пяти категорий структурных типов могут быть только координационные структуры. Все остальные будут характерны для гетеродесмических. Характер связи для последних четырех категорий внутри мотива структуры и между мотивами заведомо должен быть иным. Напомню, что при описании типов химической связи мы указывали, что ковалентную связь по целому ряду признаков, как например, по ее направленности и насыщаемости, можно противопоставить трем остальным: металлической, ионной и вандерваальсовской. При классификации структурных типов мы вновь встречаемся с этим противопоставлением. В самом структурном мотиве наиболее характерным типом химической связи будет ковалентная, часто дающая постепенные переходы к ионной. Между структурными мотивами булут действовать остаточная, металлическая или ионная связи, причем из этих трех наиболее характерной будет остаточная. В тех случаях, когда межлу мотивами осуществляется остаточная (например, в структурах серы или CdJ₂) или металлическая связи (например, в структуре графита), между структурными мотивами нет дополнительных атомов. Эти мотивы уже сами по себе являются валентно-насыщенными и электростатически нейтральными. Их поэтому условно можно назвать «молекулярными». Если же связь между мотивами будет ионной, то в промежутках между ними могут оказаться дополнительные атомы (ионы), усложняющие структуру. В этом случае островные, цепочечные, слоистые или каркасные мотивы не будут «молекулярными». Они окажутся заряженными, т. е. будут сложными нонами.

В соответствии с этим последние четыре категории структурных типов можно подразделить на две группы кажлую: одна группа объединяет структурные типы, у которых мотивы являются валентно-насыщенными нейтральными (мы условились их называть «молекулярными»); вторая структурные типы, мотивы которых представляют сложные ионы («ионные»). В островных структурах форма островов—молекул и ионов—может быть весьма различной, и это различие может быть положено в основу дальнейшей классификации. В частности, они могут быть с центральным атомом или без него—кольчатые молекулы или ионы. Кроме того, они могут быть изомстричными, вытянутыми в одном или в двух направлениях, плоскими или гофрированными и т. д. Об этих деталях мы здесь говорить не будем.

Примером цепочечных «молекулярных» структур является селен, примером цепочечных «ионных»—амфиболы и пироксены. «Молекулярную» слоистую структуру будут иметь графит и CdJ₂. Характер связи между слоями у графита—металлический, у CdJ₂—остаточный (дипольный). Ионной слоистой структурой обладает слюда K[Si₃AlO₁₆] Al₂ (OH)₂.

Для каркасных структур более характерным будет ионное взаимодействие между самим каркасом и атомами, находящимися вне каркаса, т. е. нейтральный «молекулярный» каркас может ничем не отличаться от координационных структур. Хорошим примером ионных каркасных структур может служить приведенная выше структура NaWO₃ или же структура полевых шпатов. Структура ортоклаза K[AlSi₃O₈] похожа на структуру одной из модификаций SiO₂. Расположение атомов в каркасном мотине [AlSi₃O₈]⁻ очень сходно с расположением их в структуре SiO₂, так как в полевых шпатах алюминий занимает те же места в структуре, что и кремний. Но замена 1/4 атомов кремния на алюминий придает каркасу [AlSi₃O₆]⁻ заряд, равный единице.

Есть, однако, каркасные структуры, по своей природе близкие к «молекулярным». Примером последних могут служить цеолиты—анальцим Na [AlSi₂O₆] \cdot H₂O или десмин Ca [Al₂Si₇O₁₈] \cdot 7H₂O. Структура их такова, что при трехмерном расположении атомов, аналогичном каркасу полевых шпатов, включая и внешние ионы Na или Ca, в ней остается еще много пустых промежутков (труб). В них могут попадать полярные молекулы (обычно воды), которые в переменном количестве всегда присутствуют в структурах цеолитов. Вещества, кристаллизующиеся в структурах такого рода, имеют небольшую плотность, так как они не подчиняются законам плотнейшей упаковки.

Ионные каркасные структуры, как и ионные островные, цепочечные и слоистые, также могут давать постепенные переходы к координационным структурам в зависимости от заряда и размера внешних ионов. Об этом подробнее будет сказано ниже.

§ 3. Границы применимости принятой классификации структурных типов

Принятый нами прием—обход с помощью циркуля мотива структуры—строго справеллив только для простейших веществ, состоящих из одного или двух типов атомов.

Как только мы переходим к структурам более сложных соединений, то сразу же сталкиваемся с неравенством межатомных расстояний между



Рис. 117. Молекула бензола



Рис. 118. Молекула пиридина

разными атомами в мотиве. Этим неравенством приходится пренебрегать. Так, например, если в кремнекислородном мотиве часть атомов кремния замещается на алюминий (Si⁴⁺=0,39; Al³⁺=0,57), как это имеет место в структурах полевых шпатов, то хотя расстояние Al—О будет больше расстояния Si—O, мы этой разницей пренебрегаем и считаем алюминий входящим в алюмокремнекислородный мотив по той причине, что он в структуре играет одинаковую роль с кремнием, имеет ту же тетраэдрическую координацию, размеры его и валентность несильно отличаются от размеров и валентности кремния. Таким образом, положив в основу классификации структурных типов минимальные расстояния, необходимо учитывать при этом размер атомов (ионов) и их валентность.

Структуру бензола мы, конечно, посчитаем молекулярной. Структурную единицу будет представлять вся молекула C_6H_6 (рис. 117), а не группа CH, хотя расстояние C—H \approx 1,05, расстояние C—C \sim 1,42. В молекуле пиридина (рис. 118) расстояние C—N будет несколько меньше расстояний С—C, но мы во всех этих и аналогичных им случаях разпицей в расстояниях пренебрегаем. Если в молекуле наряду с ординарными связями — C—C— (1,54) присутствуют двойные C=C (1,32) или тройные — C==C— (1,20), то мы считаем одним островом всю молекулу, т. е. учптываем укорочение связи с увеличением кратности ее. В островных структурах с ковалентными связями в молекуле и остаточными межмолекулярными в этом отношении недоразумений не будет, так как межмолекулярных. В ионных соединениях вопрос сложнее, так как отпадает один критерий—тип связи, а остальные—межатомные расстояния и валентность могут резко меняться при замене одного атома на другой. В этом случае неизвестно, что считать пределом, где будет проходить граница. Последнее можно показать на примере структуры силикатов. Они изучены наиболее полно. Можно считать, тоже в какой-то мере условно, что если разница в валентностях электроположительных элементов превосходит единицу, а следовательно, и расстояние между их атомами тоже резко отличается (порядка 0,5 kX), то эти большие расстояния уже не следует считать входящими в основной мотив структуры. Так, например, ортоклаз K [AlSi₃O₈] можно без натяжки считать принадлежащим к каркасной ионной структурс. Ион калия и аналогичные ему ионы, не входящие в алюмокремнекислородный мотив, мы будем называть внешними ионами.

Та же картина будет и в слюде. Иопы калия «цементируют» двумерные листы состава $[(Si_3AlO_{10})Al_2(OH)_2]$. В обоих случаях разница между валентностями электроположительных атомов была равна двум или даже трем, поэтому выделение основного мотива структуры не представляет труда. Но если вместо калия в структуре булут находиться двувалештные металлы, как быть тогда? Считать ли их ионы внешними или нет? Ведь увеличение валентности меняет характер связи, делая его все более ковалентным. Где же проходит граница?

Есть основания считать, что граница чаще бывает более резкой между дву- и трехвалентными элементами, чем между одно- и двувалентными или трех- и четырехвалентными. Однако и здесь имеется элемент условности. Например, трехвалентные редкоземельные элементы обычно изоморфно замещают кальций и играют, следовательно, в структурах одинаковую кристаллохимическую роль. При разнице валентности в единицу решающим фактором булет размер атома (иона). Поэтому замена во внешней сфере иона Na⁺ (0,98) большим ионом Ca²⁺ (1,04) еще не меняет категории структурного типа. Однако маленький двувалентный ион Ве²⁺ (0,34), соизмеримый с ионом А1³⁺ (0,57), уже не может считаться внешним ионом не только в алюмосиликатах, но и в чистых силикатах. «Бестелесный» протон, образующий водородную связь, обычно меняет категорию структурного типа. Так, например, СаСО, является островным структурным типом, ибо комплексы [СО₂]²⁻ цементируются в структуре ионами Ca²⁺. Структура NaHCO₃ является цепочечной, аналогичной MgSiO₃, ибо группы CO₂ «скреплены» в цепочку водородной связью. Между этими цепочками располагаются ионы натрия. Структура льда из-за водородных связей является координационной, а структура H₂S-молекулярной, так как водород с атомами серы водородной связи не образует. Структуру льда можно в известном смысле считать и каркасной структурой вследствие наличия в ней «труб», обусловливающих чрезвычайно низкую плотность льда.

§ 4. Метод изображения структурных типов формулами

Существует символика для краткой записи структурных типов. Так, структура NaCl будет записана следующим образом: [NaCl₆]³. Это значит, что координационное число в структуре 6 и каждый атом (ион)

Cl разделен между шестью атомами (ионами) натрия. Значок 3 ∞ показывает, что структура NaCl координационная, т. е. этот мотив распростра-

няется в трех измерениях до бесконечности. Две модификации MnS, кристаллизующиеся в структурных типах сфалерита и поваренной соли, получат соответственно символы [MnS₄]³ и [MnS₆]³. Структура CaF₂

будет записана в виде [СаF₈]^{3∞}.

Бесконечная кремнекислородная тетраэдрическая цепочка пироксенового типа, состава [SiO₃]_n получит символ^{*}[SiO₂ 2]¹[∞]. Первая дробь показывает, что из четырех кислородных атомов (сумма числителей), окружающих атом кремния, два делятся между двумя атомами кремния и два принадлежат только одному атому кремния. Мотив в виде сдвоенного тетраэдра, например [Si₂O₇], получит символ [SiO₁ 3]₂.

§ 5. Структурные химические формулы

Структурная химическая формула в отличие от обычной (бруттоформулы) должна отражать строение химических веществ. Впервые структурные формулы были введены в науку А. М. Бутлеровым для органических (молекулярных) соединений. Без них невозможно было бы понять разницу в строении различных изомеров, полимеров и вообще веществ с одинаковым валовым составом.

Идеи Бутлерова в начале XX в. были распространены на область комплексных неорганических соединений (Вернер, Чугаев). Так, хлороилатинат калия вместо записи в форме, отвечающей двойной соли $2KCl \cdot PtCl_4$, стали писать K_2 [PtCl₆]. Физико-химические исследования подтвердили такую структурную формулу. В частности, это вещество при растворении в воде диссоциирует на три иона: $2K^+$ и комплексный ион $[PtCl_6]^{2^-}$. Кристаллохимия также подтверждает правильность указанной структурной формулы. Кристаллохимическая структура хлороплатината калия построена из упакованных плотнейшим образом ионов $[PtCl_6]^{2^-}$, в промежутках между которыми располагаются ионы K^+ . Координационное число атомов калия 12, т. е. каждый атом окружен двенадцатью атомами Cl.

Полное описание структурного типа, наподобие того, как это было сделано в предылущем параграфе, не всегда необходимо при химических исследованиях. В некоторых случаях это может иметь значение, в других является ненужным усложнением формулы. Однако структурные формулы должны отражать действительное строение соединений и являться краткой записью, по которой можно судить о некоторых важных свойствах соединений.

Важность правильного написания структурных формул особенно хорошо иллюстрируется на примере силикатов.

Отношение Si к O, равное трем, может получаться различным сочленением кремнекислородных тетраэдров Ca₃ [Si₃O₉], Be₃Al₂ [Si₆ O₁₈] или Mg₂ [SiO₃]₂[∞]. Бесконечные радикалы в виде листов состава [Si₂O₅] встречаются, например, в тальке—Mg₃ [Si₂O₅]₂[∞](OH)₂ и в слюдах.

Отношение в формуле Si к O как 1:4 вовсе не указывает на существование изолированных кремнекислородных тетраэдров. Так, например, ортосиликатную формулу диоптаза H_2Cu [SiO₄], которая ему долго приписывалась, пришлось в результате определения его кристаллической структуры Н. В. Беловым записывать так: Cu_6 [Si₆O₁₆]·6H₂O. Часто близкие по составу вещества имеют весьма различные свойства. Последние являются следствием различия их кристаллических структур. Так, например, Na₂CO₃ и Na₂SiO₃ различаются тем, что у первой соли имеется радикал CO₃²⁻, а у второй—радикал SiO₃ имеет форму цепочки бесконечной протяженности. Эти особенности структур полчеркиваются соответствующим написанием структурных формул: Na₂ [CO₃] и Na₂ [SiO₃]^{1∞}. Весьма сходные по составу силикаты NaAlSi₂O₆ и KAlSi₂O₆ имеют разные структуры и совершенно различные физические свойства. Их структурные формулы NaAl [SiO₃]^{1∞} и K[AlSi₂O₆]^{3∞} объясняют это различие.

Даже в области органической химии имеются случаи, когда правильная структурная формула соединения была определена только в результате рентгеноструктурного исследования. Так, например, была установлена формула адамантана С₁₀Н₁₆, молекула которого представляет собой тетраэдр, в вершинах которого располагаются метиновые группы СН, а в серединах граней—метиленовые группы СН₂ (см. стр. 447).

Очень часто кристаллохимия, подтверждая структурные формулы органических соединений, вносит существенные дополнения. Так, например, было доказано, что структура политена построена из бесконечных цепочек из CH₂-звеньев. Структурную формулу этого соединения следует писать [CH₂]¹.

Далее, во многих учебниках органической химии для нафталина давались две равноценные формулы



Между тем, точные рентгеноструктурные опрелеления межатомных расстояний в молекуле нафталина (рис. 223, стр. 450) позволяют однозначно выбрать первую формулу и отбросить вторую, как неверную, как не отвечающую характеру распределения двойных и простых связей и как не имеющую центра симметрии, который в действительности в молекуле есть. Однозначность определения структурных формул органических соединений по кристаллохимическим данным в ближайшее время, несомненно, получит признание. Даже простое указание межатомных расстояний в молекулах органических соединений позволяет учитывать взаимное влияние атомов и, следовательно, глубже понимать реакционную способность соединений.

В области комплексных соединений имеются случаи просто неверного определения строения веществ, сделанных на основании химических данных. Так, например, считавшееся *цис*-изомером К $[Co(NH_3)_2 (NO_2)_4]$ оказалось на основании прямого рентгеноструктурного определения *транс*-изомером. Соединение, которому химики приписывали формулу K₂ [RuCl₅OH], оказалось двухядерным комплексным соединением K₄ [Cl₅RuORuCl₅ · H₂O].

Глава IX

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ОТ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Зависимость физико-химических свойств веществ от типа химической связи в кристаллах

Ряд физических свойств, в том числе термические, механические и электрические, существенно зависят от типа химической связи, как, например, теплопроводность и электропроводность в металлах. Следуст напомнить, что именно по физическим свойствам кристаллов мы обычно судим о типе химической связи.

О прочности кристаллических веществ проще всего можно судить по их механическим и термическим свойствам. Чем прочнее вещество, тем больше его твердость и тем выше его температура плавления. Если мы станем изучать в ряду однотипных веществ изменение твердости с изменением состава и сопоставлять полученные дапные с соответствующими значениями для температур плавления, то заметим «параллелизм» в изменении этих свойств. По этой причине некоторые из механических и термических свойств удобно рассматривать одновременно. В гетеродесмических соединениях некоторые свойства, например, механическая прочность органических соедипений, зависят только от одного (слабейшего) типа связи. Вторым типом связи—гомеополярным—в этом случае можно пренебречь. Оптические свойства органических кристаллов, напротив, будут зависеть главным образом от внутримолекулярных сил, а вандерваальсовские силы связи при изучении оптических свойств можно не принимать во внимание.

Физические свойства веществ можно подразделить на две группы: структурно чувствительные и структурно нечувствительные свойства. Первые зависят от атомной структуры кристаллов, вторые—главным образом от электронного строения и типа химической связи. Примером первых могут служить механические свойства, примером вторых—электрические и оптические.

Так, хорошая электропроводность металлов, обусловленная наличием свободных электронов, будет наблюдаться не только в кристаллах, но и в расплавленных металлах.

§ 2. Электрические свойства

Наличие в металлах свободных электронов обусловливает их специфические физические свойства: электропроводность, теплопроводность, непрозрачность и блеск (отражательная способность). Электроны, свободно передвигаясь в металле, не могут выйти наружу из-за потенциального барьера. Для преодоления электроном этого барьера необходимо затратить работу. Если при этом затрачивается лучистая энергия, то эффект отрыва электрона носит название ф о т о э л е к т р и ч е с к о го э ф ф е к т а. Аналогичный эффект наблюдается и у гомеополярных соединений. Вырванный из молекулярной орбиты электрон, оставаясь внутри кристалла, обусловливает у последнего металлическую проводимость (в н у т р е н н и й ф о т о э л е к т р и ч е с к и й э ф ф е к т). В нормальных же условиях (без облучения) такие соединения не являются проводниками электрического тока ни в кристаллическом, ни в расплавленном состояниях.

В ионных кристаллах также наблюдается внутренний фотоэлектрический эффект, причем энергия отрыва электрона равна ионизационному потенциалу. Без облучения ионные кристаллы, так же как и гомеополярные, электрического тока не проводят. Но, в отличие от гомеополярных веществ, ионные проводят электрический ток в расплаве; проводимость обусловлена переносом электрических зарядов ионами.

Совсем особые свойства имеют вещества с дефектным структурами. Для примера рассмотрим электропроводность AgJ. Это вещество известно в трех модификациях. Две низкотемпературные модификации принадлежат к структурным типам сфалерита и вюртцита. Высокотемпературная модификация, устойчивая от $145,6^{\circ}$ C до температуры плавления (552° C), имеет дефектную структуру. Атомы (ионы) иода располагаются по узлам центрированной кубической упаковки, атомы же (ионы) серебра располагаются в пустотах между ними. Поскольку число пустот в ячейке больше числа шаров упаковки, постольку катионы имеют возможность передвигаться по всей решетке, подобно жидкости или газу. Эти особенности структуры и создают особые свойства вещества. Электропроводность модификации AgJ типа ZnS вблизи температуры превращения равна 0,00033 (при 142,4°). Превращение AgJ в высокотемпературную модификацию сопровождается скачкообразным повышением электропроводности в несколько тысяч раз (1,31 при 146,5°). Далее, с повышением температуры электропроводность увеличивается, доходя вблизи температуры плавления до 2,64.

Интересно отметить, что эта величина превосходит величину электропроводности расплава (2,36 при 554° С).

Ионный характер связи проявляется, в частности, в том, что многие соли, например, галоидные соли щелочных металлов, растворяются в полярных растворителях, диссоциируя на ионы. Однако факт отсутствия растворимости не может еще служить доказательством наличия у соединения неполярной связи. Так, энергия связи, например, у окислов, как было показано выше, настолько больше энергии связи щелочных галогенидов, что диэлектрическая постоянная воды уже недостаточна для отрыва ионов от кристалла.

Кроме того, некоторые соединения, преимущественно с гомеополярным типом связи, под влиянием большой диэлектрической постоянной полярного растворителя могут в растворе диссоциировать на ионы, хотя в кристаллическом состоянии ионными соединениями они могут и не быть (например, HCl, HBr).

§ 3. Оптические свойства

Оптические свойства ионных кристаллов весьма близки к свойствам этих веществ в растворе. Электрическая составляющая падающего света деформирует электронную оболочку иона. Мерой этой деформации (поляризации) является рефракция отдельных ионов. Очевидно, что рефракция ионов будет возрастать с увеличением размеров и уменьшением прочности электронной оболочки, например, при увеличении заряда у анионов (см. табл. 22). Из данных таблицы слелуст, что основная доля в рефракции ионного соединения принадлежит анионам.

В симметричных (координационных) структурах, так же как и в растворах, ионная рефракция является аддитивным свойством поляризации данных ионов. В несимметричных структурах рефракция обусловлена не только деформацией ионов электрической составляющей светового луча, но также деформацией за счет электрических полей соседних иопов, кызывающих одностороннюю поляризацию. Этот эффект используется в кристаллохимии для суждения о структуре кристалла.

Ионные кристаллы, за исключением солей редкоземельных и переходных металлов, обычно прозрачны и бесцветны.

Гомеополярные вещества существенно отличаются по оптическим свойствам от ионных вследствие наличия у них электронов, принадлежащих одновременно двум атомам. Прочность такой связи сильно варьирует: у алмаза она весьма прочна, у кремния или ZnS—слабее, у олова настолько непрочна, что это вещество обладает многими металлическими свойствами. Уменьшение прочности связи влечет за собой абсорбцию в более длинноволновой части спектра. Алмаз абсорбирует только в ультрафиолетовой части спектра, поэтому он прозрачен и бесцветен. Фотоэлектрическая проводимость этих веществ имеет место в том случае, если их освещать лучами с длинами волн, соответствующими их полосе поглощения. Алмаз обладает фотоэлектрической проводимостью в ультрафиолетовой части спектра, кремний—в видимой, а для олова характерна уже металлическая проводимость.

Таблица 22

Ионы	F-	Cl-	Br-	J	-
Радиус Рефракция	1,33 2,5	1,81 9,0	1,96 12,6	2 19	,20 ,0
Ионы	O ^{2–}	F-	Ne	Na⁺	Mg ²
Ралиус Рефракция	1,36 7,0	1,33 2,5	1,60 1,00	0,98 0,5	0,74 0,3

Зависимость рефракции от размера и заряда иона

Гомеополярные соединения обладают высокими показателями преломления, что создает характерный смолистый, жирный, алмазный блеск. Они часто бывают окрашены и непрозрачны. В растворах характер распределения электронов существенно отличен от распределения их в кристаллах, поэтому оптические свойства, в частности, поглощение света, булут здесь совершению иными. Этим гомеополярные соединения существенно отличаются от ионных. Напротив, молекулярные соединения в твердом, жидком и газообразном состояниях имеют приблизительно одинаковые оптические свойства. Соединения с вандерваальсовской связью обычно прозрачны и часто бесцветны. Если структура построена из длинных или плоских молекул, то у кристаллов наблюдается резкая оптическая анизотропия.

Оптические свойства кристаллов широко используются для определения положения неизометричных молекул в структуре.

§ 4. Ковкость металлов

Металл называется ковким, если он склонен к пластической деформации. Под пластической деформацией понимают способность отдельных участков кристалла скользить относительно друг друга под ударами.

Такое скольжение, очевидно, будет осуществляться легче всего, если один плотнейший шаровой слой будет скользить по второму плотнейшему слою. Случай скольжения друг относительно друга двух неплотнейших слоев менее благоприятен для иластической деформации. В этом случае шары одного слоя будут проваливаться глубже в пустоты между шарами соседнего слоя, что будет способствовать их механическому торможению. Поэтому, при прочих равных условиях, металл со структурой центрированного куба будет менее ковким, чем металл со структурой гранецентрированного куба.

Металлические изделия всегда представляют собой мелкокристаллический агрегат с беспорядочным расположением кристаллитов. Очевидно, что для характеристики способности металлов к пластической деформации важен второй структурный фактор-число направлений, нормально к которым расположены плотнейшие слои в упаковке. Чем это число выше, тем больше вероятность, что направление скольжения в одном кристаллическом зерне совпадет (пли будет близким) с аналогичным направлением в соседнем зерие, ибо для осуществления пластической деформации в куске металла скольжение должно пройти через большое число кристаллов. Выше мы подчеркивали разницу в структурах гексагональной и кублческой плотнейших упаковок. В гексагональной имеется только одно направление плотнейших слоев шаров, перпендикулярное главной оси, а в кубической таких направлений четыре — перпендикулярно четырем тройным осям. Таким образом, пластическая деформация. начавшаяся в одном кристалле металла с гексагональной плотнейшей упаковкой, может легко задержаться на границе с другим кристаллом, так как мала вероятность, что и у соседнего зерна илоскость плотнейшей царовой упаковки будет близка к соответствующей плоскости первого кристалла. Наличие у каждого кристалла металла, имеющего плотнейшую кубическую упаковку, четырех плоскостей с плотнейшей укланкой шаров значительно увеличивает вероятность совпадения (или близости) двух из них в соседних кристаллах.

Из сказанного следует, что наиболее ковкими металлами будут те, которые имеют структуру илотнейшей кубической упаковки.

§ 5. Спайность

Первая попытка объяснить явление спайности в кристаллах принадлежит О. Бравэ. Исходя из развитой им теории кристаллических решеток, он высказал гипотезу, что плоскости спайности проходят параллельно сеткам с наибольшей ретикулярной плотностью, ибо такие сетки отстоят друг от друга в решетке на максимальных расстояниях. Эта пдея была бы верна, если бы структурной единицей в кристаллах являлись изометричные молекулы, как это думал Бравэ. В этом случае, очевидно, максимальное расстояние между ними определяло бы наиболее слабые связи и обусловливало существование по этим направлениям плоскостей спайности. Однако такой упрощенный, с современной точки зрения, подход к явлению спайности может оправдаться только в простейших частных случаях, папример, в графите.

Одним из основных результатов экспериментальной проверки теории структуры кристаллов, о котором мы говорили выше, явилось установление факта отсутствия молекул в кристаллах большинства неорганических соединений. Кристаллы их построены из атомов, не группирующихся, как правило, друг с другом в молекулы, и их, следовательно, пельзя отождествлять с узлами решетки. Атомы связаны с узлами решетки, но



Рис. 119. Разрез структуры ZnS пормально к граним куба, ромбододсказдра и октаздра

располагаются по гораздо более сложным законам—по законам федоровских правильных систем точек.

Так, например, константы гексагональной решетки металлического магния следующие: a=3,20; c=5,20; c/a=1,62. Если бы атомы магния располагались по узлам решетки, то мы вправе были бы, руководствуясь гипотезой Бравэ, ожидать спайности по базису. Однако металлический магний хорошей спайностью не обладает. Атомная структура его построена но типу илотнейшей шаровой гексагональной упаковки с очень близким к идеальному отношением осей c/a, равным 1,633. Это показывает, что пикаких резких аномалий в межатомных расстояних в структуре магния нет и что пет шикаких оснований ожидать хорошей спайности по базису. В структурах же цинка и кадмия отношение c/a значительно превосходит идеальное (1,86 и 1,89 соответственно) и, следовательно, силы связи между атомами в направлении главной оси существенно слабее сил связи в любом перпендикулярном направлении. Для рассмотренных металлов есть все основания ожидать спайность по базису. И действительно, эти металлы имеют весьма совершенную спайность по указанному направлению.

Учет повых экспериментальных данных по атомным структурам кристаллов был сделан Ю. В. Вульфом при разработке им теорпи спайности. Суть иден Вульфа легко понять из сравнения спайности у цинковой обманки и алмаза. ZnS имеет снайность по ромбическому додекаэдру {110}, алмаз—но октаэдру {111}.

На рис. 119 показаны разрезы структуры ZnS пормально к граням куба, ромбододеказдра и октаздра. Максимальные расстояния между «атомными слоями» будут по октаздру (0,866, если длину ребра элементарного куба принять за единицу). Очевидно, что для алмаза эти направления и должны явиться направлениями спайности. В структуре ZnS на этом расстоянии располагаются слои из разных атомов (Zn и S). Силы связи между такими слоями, очевидно, должны быть бо́льшими, чем силы связи между слоями, находящимися ближе друг к другу, но на которых находятся одновременно оба типа атомов и которые являются поэтому валентнонасыщенными, как это имеет место на плоскостях, параллельных граням ромбододекаэдра.

§ 6. Коэффициенты механического сжатия и термического расширения

Для веществ, характеризующихся сильными связями и структурными типами плотнейших упаковок, сжимаемость будет минимальной, Для металлов величина сжатия, по данным Рейса, колеблется от 0,3 до $4,5 \cdot 10^{-6} \ cm^2/\kappa\Gamma$. Тот же порядок величин наблюдается у тугоплавких окислов 0,5— $1 \cdot 10^{-6} \ cm^2/\kappa\Gamma$.

Неорганические соли обычно характеризуются структурами плотнейших упаковок, но если в их состав входят одновалентные щелочные металлы со слабыми ионными силами, то они имеют сжимаемость в несколько раз бо́льшую, чем в вышеприведенных случаях. Так, для солей щелочных металлов она колеблется от 1 до 6. Сжимаемость самих щелочных металлов, кристаллизующихся в кубической центрированной упаковке, в десять раз превышает приведенные выше значения. Она характеризуется величинами от 9 до 61. Молекулярные органические соединения имеют сжимаемость в 20—50·10⁻⁶ см²/кГ.

Ниже показано влияние типа структуры солей щелочных металлов на сжимаемость:

Вещество	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	(CsCl) ¹
A—X, kX	2,57	2,81	3,14	3,27	3,57
Коэф. сжатия а.10-6	3,50	4,18	5,65	7,40	5,90
% выполнения простран- ства ионами	78,66	65,66	56,01	50,16	68,44

Для солей, имеющих структуру типа NaCl, сжимаемость возрастает с увеличением межатомных расстояний. Для структуры типа CsCl коэффициент сжатия значительно меньше, чем можно было бы ожидать, принимая во внимание монотонное изменение коэффициента для предшествующих CsCl веществ. Это связано с тем, что структуры типа «плотнейших ynakoBok» для соединений с большими катионами являются гораздо менее плотными, чем структуры типа CsCl. Последнее обстоятельство обусловливает переход при высоких давлениях галогенидов рубидия от структурного типа NaCl к структурному типу CsCl с сокращением объема до 15%.

Сжимаемость галоидных солей серебра меньше сжимаемости галоидных солей щелочных металлов так как несмотря на сравнимые межатомные расстояния «ионы» в серебряных солях уже ненормально сжаты за счет поляризации:

Вещество	AgCl	NaCl	AgBr	NaPr	(AgJ)1	NaJ
AX, kX	2,77	2,81	2,88	2,98	2,99	3,23
Коэф. сжатия а 10 ⁻⁶	2,40	4,18	2,74	5,09	4,14	7,01

¹ В скобки взято сослинение, структурный тип которого отличается от структурного типа всех остальных соединсний, приведенных в таблице. Коэффициенты термического расширения у тех же групп соединений изменяются аналогично коэффициентам сжатия. Металлы, кристаллизующиеся в структурных типах плотнейших упаковок, тугоплавкие окислы и сульфиды имеют коэффициент объемного расширения порядка 0,0001— 0,001. Того же порядка коэффициенты у неорганических солей (0,0004— 0,001). Коэффициенты объемного расширения у щелочных металлов колеблются от 0,0018 до 0,0025. Самых больших значений они достигают у молекулярных органических соединений—порядка 0,003.

Изменение коэффициента термического расширения а с изменением межатомного расстояния можно проиллюстрировать на следующем ряду галоидных солей натрия:

Вещество	Na F	NaCl	NaBr	NaJ
A—X, kX	2,31	2,81	2,94	3,18
a - 10 ^{-c}	39	40	43	48

§ 7. Твердость и температура плавления

Оба свойства, твердость и температура плавления, характеризуют прочность соединения—механическую или термическую. У металлов и солей твердость и температуры плавления варьируют в широких пределах, однако можно сказать, что вещества этих классов соединений будут тверже и будут характеризоваться более высокими температурами плавления, чем органические вещества. Для последних, как известно, характерна их мягкость и низкие температуры плавления, что является следствием слабости вандерваальсовских сил. Удобнее всего проследить влияние отдельных кристаллохимических факторов на твердость и температуры плавления на примере неорганических соединений.

Увеличение межатомного расстояния при сохранении типа структуры у веществ с одинаковой валентностью атомов влечет за собой понижение твердости и снижение температуры плавления:

Вещество	(BeO)	MgO	CaO	SrO	BaO
A-X, k X	1,65	2,10	2,49	2,57	2,77
Твердость	9,0	6,5	4,5	3,5	3,0
Т. нл. °С	2570	2800	2585	2430	192 3

В таблице приведены вещества, кристаллизующиеся в структурном типе NaCl, за исключением BeO, кристаллизующегося в структурном типе вюртцита. Твердость дана по шкале Мооса. Характер химической связи в первом приближении можно считать ионным.

Для ковалентных соединений изменение твердости и температур плавления с увеличением межатомных расстояний имеет тот же характер, что и для ионных:

Вещество	C—C	C—Si	Si-Si	Ge—Ge
A—A, kX	1,54	1,89	2,35	2,43
Твердость	10,0	9,5	7,0	6,0
Т. п л. ^е С	~ 3500	2700	1420	958

Все вещества, приведенные в таблице, кристаллизуются в структурном типе алмаза—сфалерита.

Влияние валентности можно проследить на веществах с приблизительно равными межатомными расстояниями, но отличающихся друг от друга валентностью:

Вещество	NaF	MgO	SeN	TiC
A−X, kX	2,31	2,10	2,23	2,23
Твердость	3,5	6,5	7,5	8,õ
Т. пл. °С	988	2800		3180

У взятых веществ характер химической связи с изменением валентности, конечно, существенно меняется.

Замена одного координационного структурного тица на другой, например, NaCl на ZnS или CaF₂ на TiO₂, при прочих близких характеристиках слабо сказывается на твердости и на температуре плавления. Напротив, смена координационного типа на слоистый заметно влияет на изменение физических свойств:

Структурный тип	$\operatorname{Ca} F_2$	$CdCl_2$
Вещество	\mathbf{SrF}_2	${ m MgCl}_2$
A-X, kX	2,58	2,63
Т. п л. °С	1280	712

Замена 8-электронного иона на 18-электронный (или вообще на «ион» не типа благородного газа) влечет за собой слабое изменение твердости, но достаточно сильное уменьшение температуры плавления:

Структурный	тип		NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Вещество			NaCl	AgCl	AgBr	LiCI	AgF
A—X, kX			2,81	2,77	2,87	2,57	2,46
Т. пл. ⁰С			8 04	455	422	614	435
Структур- ный тип	NaCl	ZnS	NaCi	\mathbf{ZnS}	NaCl	ZnS	NaCl
Вещество	NaF	CuC1	SrO	CdS	BaO	CdTe	PbS
A—X, kX	2,31	2,34	2,57	2,52	2,77	2, 8 0	2,97
Т. пл. °С	992	422	. 2430	1750	1923	1041	1120
Твердость	3,0	2,5	3,5	3,0	3,5	3,0	3,0

§ 8. Влияние водородной связи на физико-химические свойства вещества

Водородная связь является слабой связью, ее энергия равна 5—10 ккал/моль, поэтому может создаться неправильное мнение, что влияине водородной связи на физико-химические свойства соединский всегда незначительно. Действительно, в тех случаях, когда мы сравниваем ее с ионными или ковалентными связями, учет водородной связи вносит только незначительную поправку в конечный результат расчета, ибо ее энергия в несколько десятков раз меньше эпергии ионной или ковалентной связи. Однако, если мы будем сравнивать водородную связь с остаточной, то соотношение будет обратным и в этом случае ее влияние может быть весьма существенным. Примером могут служить температуры плавления или кипения молекулярных соединений. В табл. 23 приведены соответствуюлие данные для различных гидридов.

Апомалия температур плавления и кипения у соединений фтора, кислорода и азота хорошо объясняется наличием у этих соединений водородных связей не только в твердом, но и в жидком и газообразном состояниях. Из данных таблицы можно было бы ожидать для H₂O температуру плавления порядка —100°, если эту величину попытаться получить эксграполированием кривой, соединяющей температуры плавления H₂Te— H₂Se—H₂S (см. рис. 107). Такое огромное несоответствие экстранолированной и действительной температур плавления льда легко поиять, если сопоставить кинетическую энергию молекул, которая имеет значение по-

Вещество	Т. пл.	Т. кип.	Вещество	Т. пл.	Т. кип.
HF HCl HBr HJ	$ \begin{array}{r} - 83 \\ -112 \\ - 88 \\ - 51 \end{array} $	+ 20 - 84 - 67 - 35	NH3 PH3 AsH3 SbH3	78 134 116 88	-33 - 88 - 62 - 17
И ₂ О Н ₂ S И ₂ Se Н ₂ Te	0 - 86 - 66 - 51	+100 - 60 - 41 - 2	CH4 SiH4 GeH4 SnH4		$ \begin{array}{r} -162 \\ -112 \\ - 88 \\ - 52 \end{array} $

Таблица 23

рядка нескольких десятых долей *ккал/моль*, с энергией водородной связи. Ясно, что этой энергии будет совершенно недостаточно, чтобы разорвать водородные связи, но достаточно для преодоления вандерваальсовских связей.

§ 9. Эффект экранирования иопов

Молекула с нонной связью, будучи в целом нейтральной, может представлять собой сильный диполь. К отридательному концу такой молекулы может быть притянут положительный конец второй молекулы; сбоку к ней могут близко подходить и прочно удерживаться другие молекулы. Вещество с такой структурой будет иметь малую упругость нара и легко кристаллизоваться; температура плавления его будет высока.

Рассмотрим теперь молекулы типа CF₄. В данном случае маленький центральный положительно заряженный атом углерода, окруженный со всех сторон компенсирующими его заряд отрицательно заряженными атомами фтора, не может притягивать отрицательные концы других молекул, поэтому никакой склонности к ассоциации у подобных молекул ис будет. Соединения такого типа легко летучи и имеют пизкие температуры плавления. Обычно их называют закрытыми соединениями, в противоположность открытым соединениям типа NaCl.

Если центральный ион мал, а наружные (экранирующие) ионы велики, то вещество будет обладать всеми свойствами закрытого соединения. При том же типе формулы в случае большого центрального иона и небольших экранирующих ионов вещество может обладать свойствами открытого соединения. Так, например, четыре иона хлора полностью экранируют ион олова: Sn⁴⁺=0,67; Cl⁻=1,81, $r_a: r_x=0,37$. Температура кипения SnCl₄ равна 114°. Четыре иона фтора не могут полностью экранировать ион олова, и соединение SnF₄ кипит при 705°.

В соединениях AlCl₃ меньший по размеру ион алюминия экранирустся тремя ионами хлора, поэтому температура кипения AlCl₃ мала (81°). AlF₃ кипит при температуре выше 1 000°, так как экранирование неполнос. Ион бора так мал ($B^{3+}=0,20$ Å), что его полностью экранируют три иона фтора. Поэтому при обычных температурах BF₃ является газом, температура плавления которого равна —127° С.

Экранирование имеет место, конечно, не только для молекул, но и для комплексных ионов. Однако явления, которые влечет за собой экранирование, в этом случае отличаются от вышеописанных. В частности, мы не можем здесь связывать упругость пара, температуру кипения и некоторые другие свойства с экранированием иона, так как комплексный ион (например, SO²₄) может весьма прочно удерживать катионы в кристалле электростатическими силами.

Размеры экранирующих ионов обусловливают состав и заряд комплексного иона. Рассмотрим пример комплексных анионов кислородных кислот. Отношение радиусов S⁶⁺=0,29; Si⁴⁺=0,39 и P⁵⁺=0,35 к радиусу иона кислорода соответственно 0,21; 0,29 и 0,26. Отсюда следует, что окружение будет происходить четырьмя кислородными ионами, поскольку для координационного числа 4 отношение $r_a: r_x$ лежит в пределах от 0,22 до 0,41. Комплексными ионами будут [SiO₄]⁴⁻, [PO₄]³⁻, [SO₄]²⁻, [ClO₄]⁻.

Невероятен ион $[SO_6]^{6-}$ и геометрически невероятна конфигурация $[SO_6]^{6-}$. В действительности неизвестно ни самой ортосерной кислоты, ни ее солей, в то время как имеются соли ортотеллуровой кислоты—Te(OH)₆, например, Ag_6TeO_6 (Te⁶⁺=0,56Å и $r_a:r_x=0,41$), и ортоиодной—H₅JO₆, например, Ag_5JO_6 (J⁷⁺ \approx Te⁶⁺).

Отношение радиуса иона $C^{4+}=0,2$ kX к радиусу кислорода равно 0,15, что удовлетворяет координационному числу 3. Отсюда следует возможность существования иона $[CO_3]^{2^-}$ и невозможность существования иона $[CO_4]^{4^-}$.

§ 10. Растворимость

В предыдущих параграфах мы рассмотреля некоторые свойства, характеризующие прочность кристаллических веществ, — твердость, температуру плавления и др. Растворимость также в какой-то мере характеризует прочность и поэтому может быть рассмотрена в общих чертах.

Соль будет растворима в воде, если притяжение понов молекулами воды будет больше энергии решетки, т. е. если энергия гидратации H > U.

Растворимость галоидных солей щелочных металлов при 0° в молях на литр воды показана в табл. 24. Если данных для 0° в литературе нет, то в скобках указана другая температура. Из данных таблицы видно, что прямой зависимости растворимости от величины ионных радиусов ист. Это очевидно, так как растворимость зависит не только от величин энергии решетки, но и от величины теплоты гидратации. Последняя же зависит от размеров ионов иначе, чем энергия решетки. Приблизительные данные для теплот гидратации можно получить путем измерения теплот рассворения L:

$$H = U - L$$
.

Таблица 24

Повышенная растворимость LiCl, LiJ, NaBr, NaJ может быть объяснена ослаблением сил связи между ионами в решетке, так как отношение их радиусов $r_a:r_x$ близко к критическому для структуры типа NaCl (0,41). В этих структурах резко возрастают силы отталкивания соприкасающихся или почти соприкасающихся аннонов. Повышенная растворимость KF, RbF и CsF объясняется малой плотностью (рыхлостью) структур этих веществ. Все они, если судить по отношению $r_a:r_x$, должны были бы кристаллизоваться в структурном типе CsCl, а в действительности кристаллизуются в структурном типе NaCl.

Увеличение валентности влечет за собой резкое снижение растворимости, так как энергия решетки с увеличением валентности возрастает значительно быстрее, чем энергия гидратации. Поэтому окислы и сульфиды двувалентных металлов практически почти не растворимы в воде.

Влияние валентности катиона и эффект экранирования ионов ясно видны из следующих данных:

Вещество	NaF	CaF ₂	AlCl ₃	ThCl ₄
Растворимость	1,0	0,0002	6,0	Хорото растворам
$r_a + r_x$	2,31	2,37	2.38	2,76
Вещество	NaCl	BaF2	PrCl ₃	SnJ_4
Растворимость	6,1	0,009	4, 2	Хорошо растворим
$r_a + r_x$	2,79	2,71	2,81	2,87

Влияние электронного строения иопов на растворимость весьма интересно. Стиллвелл считает, что здесь, повидимому, решающую роль играет деформация катионом аниона в решетке или молекул воды в растворе. Можно различать четыре случая в зависимости от того, поляризуется анион легче или труднее, чем молекула воды, и от того, является ли катион слабо поляризующим (т. е. имеет большие размеры, малый заряд и 8-электронную оболочку) или же сильно поляризующим (т. е. имеет малые размеры, большой заряд и не 8-электронную оболочку). Эти четыре случая представлены на средней части схемы на рис. 120. Легче воды поляризуются СГ, Вг, J, OH, труднее F и комплексные ноны типа SO₄², ClO₄⁻, PtCl₅²⁻ и т. п.

Если анион поляризуется легче, чем вода, то для веществ, содержащих сильно поляризующие катионы, энергия решетки будет возрастать быстрее, чем энергия гидратации, поэтому вещества, содержащие легко поляризующиеся анионы и малые по размеру катионы с большими зарядами пли с 18 электронами в наружной оболочке, будут иметь растворимость значительно меньшую, чем аналогичные соли, но с большими катионами, имеющими 8-электронную оболочку (случай А — С, см. рис. 120).

Стрелки между двумя веществами, у которых сравнивается растворимость, указывают направление увеличения растворимости.

Если сравнить растворимость солей А и В, т. е. двух соединений с сильно поляризующими катионами, например, Ag⁺, но у одного анионы будут деформироваться легче, чем молекулы воды (например, Cl⁻), а у другого труднее (например, F⁻), то растворимость солей фтора будет больше растворимости солей хлора.



Рис. 120. Схема, иллюстрирующая влияние различных факторов на растворимость

В солях хлора дополнительная (за счет деформации аниона) энергия будет энергией решетки, а в солях фтора—энергией гидратации.

Ниже приведены значения растворимости некоторых солей в молях на литр воды, иллюстрирующие сказанное выше:

	F^-	CI-	Br ⁻	J-
Na †	1,0	6,1	11,3	10,6
Ag †	14,0	6-10 ⁻⁶	4,5·10 ⁻⁷	1,3·10 ^{-s}
Tl	3,6	9-10 ⁻³	8,5·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁵
	Mg ²	Ca ²⁺	Sr ²	Ba ^{2 +}
SO ²⁻	2,19	1,3·10 ⁻²	6 · 10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻⁶
20H-	1,5·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻²	3,3 · 10 ⁻²	2,5·10 ⁻¹

Поскольку О²⁻ и S²⁻ поляризуются легче, чем вода, их соединения с *В*-металлами (например, Zn, Cd и т.д.) менее растворимы, чем окислы и сульфиды *А*-металлов (Mg, Ca и т. д.).

Растворимость, как было показано выше, сильно зависит также от типа структуры. Вещества, имеющие слоистые и молекулярные структу-

ры, растворяются лучше, чем вещества, имеющие координационные структуры. На этом основано в качественном анализе отделение при помощи иона хлора (добавления HCl) *B*-катионов одновалентных (Ag⁺) и самых крупных двувалентных (Pb²⁺) от остальных *B*-двувалентных (Zn, Cd) и других *B*-катионов с большей валентностью. Первые образуют с хлором перастворимые координационные структуры (AgCl), а вторые —легко растворимые слоистые и молекулярные структуры (ZnCl₂, CdCl₂). Последние элементы осаждаются ионом S²⁻ после добавления сероводорода (например, ZnS).

Часть вторая

ОПИСАТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Вторая часть книги посвящена описанию структур. Сравнительно небольшой объем книги не позволил коснуться в этой части всех классов соединений, и мы были вынуждены ограничиться рассмотрением простейших. В этой части приведены данные по структурам только простых веществ и двойных (бинарных) соединений. Для структур этих классов соединений материал собран более полно, чем в других известных нам изданиях, и определенным образом систематизирован. Для большинства структурных типов были построены модели в мастерской уникальных наглядных пособий МГУ.

Недостаток места в книге не позволил нам привести данные по физическим свойствам описываемых веществ, даже таким важным, как илотность. По тем же причинам не удалось дать списка литературы.

Назначение этого раздела прежде всего в том, чтобы дать возможность читателю легко обозреть имеющийся экспериментальный материал. Мы постарались не ограничивать читателя одним или двумя примерами на тот или иной структурный тип, как это обычно делается в курсах по кристаллохимии, а дать ему возможность составить себе точное представление об объеме этого структурного типа (имеются в виду лишь простые вещества и бинарные соединения), о его распространенности, изученности и т. п. Приведенный числовой материал является тем минимумом, который достаточен для всевозможных расчетных работ по структурам.

Однако приведенный материал не претендует на полную замену больших структурных справочников. Читателю, желающему продолжать научное исследование определенных структур, упомянутых в книге, придется, конечно, познакомиться с ними не столько по справочникам, сколько по оригинальным статьям. Пазначение нашей книги—впервые познакомить читателя с материалом, дать ему возможность получить основные сведения о структурах. При этом не ставилось целью реферирование каждой работы по той или иной структуре.

При подборе материала ко второй части книги были использованы следующие справочные издания: 1. Zeitschrift f. Kristallographie. Strukturbericht, т. I—VII (1912— 1939 гг.). 2. Structur Reports, т. XI—XII (1947—1949 гг.). 3. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз, 1947. 4. W усоff. Crystall Structures, 1948. 5. Я. С. Уманский, Б. И. Финкельштейни М. Е. Блантер. Физические основы металловедения, 1949. 6. Stuart H., Klem W., Schmitz-Dumont O., Stackelberg M. und Nowotny H. «Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939— 1946», Band 26, Teil 4, 1—111. 7. Kiessling R., Acta Chem. Scand., 4, 209 (1950). 8. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, 1950. 9. Новые работы по кристалнографии и кристаллохимии, вын. Ши IV, под ред. Г. Б. Бокия, 1951. Кроме того, детально были просмотрены все тома до 1953 г. журнала «Acta

Кроме того, детально были просмотрены все тома до 1953 г. журнала «Acta Crystallographica» и некоторые другие периодические издания. Всего было просмотрено около полутора тысяч оригинальных статей.

Большинство приведенных в таблицах числовых значений дано в единицах kX. В этом случае значок kX опускается. Если в оригинальной работе значения даны в абсолютных ангстремах, то в таблицах ставится буква A (см. примечание на стр. 117).

Глава Х

СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Краткие сведения о структурах простых веществ

В настоящей главе будут сообщены краткие сведения о структурах простых веществ. Описание структурных типов читатель найдет в следующих параграфах. Последовательность описания соответствует порядку расположения элементов в периодической системе. Первыми описаны кристаллические структуры элементов I-а подгруппы, а затем II-а и т. д. После подгрупп а в той же последовательности описываются структуры подгрупп b. В каждой подгруппе элементы расположены в порядке возрастания атомных номеров.

Весь числовой материал по возможности табулирован. Необходимые сведения, которые не могли быть помещены в таблице, вынесены в примечания и помещены после соответствующих таблиц. Для большинства металлов в литературе имеется несколько значений констант решеток, определенных различными авторами в разное время. В таблицах приведены не все имеющиеся в литературе значения, а лишь одно-три. Первым выписано более достоверное. Все использованные нами величины констант решеток округлялись до 0,001 kX. Исключение допускалось в тех случаях, когда имеющиеся данные относились к разным условиям, например, различным температурам.

Таблица 25

Простое вещество	Структурный тип	a	Температура °С	Примечание
Li высокотемп.	куб. цептрир.	3,5017 3,5019 3,493A	$20 \\ -173, 1 \\ -195$	
Li низкотемп.	куб. илотн.	4,41 4,404A		[1]

Кристаллические структуры элементов I-а подгруппы

[1] Исчезает при -117°.

Таблица 25 (продолжение)

Простое вещество	Структурный тип	a	Температура °С	Примечание
Li	гекс. плотн.	a=3,086 c=4,828 A c/a=1,563	- 195	
Na высокотемп.	куб. центрир.	4,2820 4,24	20 173, 1	
Na низкотеми.	куб. плоти.	5,339	- 195	[2]
K	куб. центрир.	5,333 5,20 5,25	комп. — 150 — 173, 1	
Rb	куб. центрир.	5,62	-173, -185	
Cs	куб. центрир.	6.079 A 6,05	-100 -173, -185	

[2] Такая структура частично (до 10%) образуется в образцах, охлажденных до -253° С. Существование ее сще требует подтверждения.

Таблица 26

Кристаллические структуры элементов II-а подгруппы

Простое вещество	Структурный тип	a	. c	c/a	Темпера- тура °С	Приме- чание
а-Ве низкотемп.	гекс. плотн.	2,2810 2,2680	3,5771 3,5942	1,5682 1,5847	18 20	լ1]
β-Ве высокотемп.	не определен; гекс. решетка; Z=60	7,01	10,8	1,54	комп.	[2]
Мg	гекс. плотн.	3,2028 3,2022 3,2017	5,1998 5,1991 5,1986	1,6235 1,6236 1,6237	25 20 10	

[1] При нагревании отношение с/а возрастает, т. е. межатомные расстояния выравниваются. При нагревании α-модификации до 500—630° образуется β-модификация.
 [2] Окончательно не доказано, что β-форма есть модификация бериллия. При охлаждении до 420° образуется α-модификация.

14 Бокий Г. Б.

Таблица 26 (продолжение)

Простое вещество	Структурный тип	a	c	c/a	Темпера- тура °С	Приме- чание
α-Са низкотеми.	куб. плоти.	5,565 5,560			$20 \\ 173.1$	[3]
β-Са высокотемп.	гекс. илотн.	3,98 3,94	6,52 6,46	1,65 1,64	450 460	
a-Sr	куб. илоти.	6,0726 5,075 6,03	,		25 комн. жидк. возд.	
j-Sr	гекс. плоти.	4,31	7,05	1,636	248	[4]
γ−Sr	куб. цептрир	4,84			614	
Ва	куб. центрир.	5,009 5,015			комн. комн.	[5]

[3] Переход а→3 при 450°. По другим данным, имеется еще промежуточная фаза, существующая в интервале от 300 до 450°, которая имест ту же структуру, что и в-модификация.

[4] Hepexod $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma$. 215° 605°

[5] При 375° наблюдается полиморфное превращение.

Таблица 27

Кристаллические структуры элементов Ш-а подгруппы

Простое вещество	Структур- ный тип	a	c	c/a	Темпера- тура °С	Примеча- ние
α-Sc	гекс. плоти.	3,302 3,30	5,245 5,23	1,588 1,58	ROMH. ROMH.	(4.)
 β-Sc	куб. плоти.	4,532			коми.	
Y	гекс. плоти.	3,603 3,629	5,814 5,750	1,588 1,585	КОМН.	
a-La	гекс. плотн.	3,754 3,72	6,063 6,06	1,613 1,63	КОМН. КСМН.	
3-La	куб. плоти.	5,296			комн.	[2]

^[1] Обе модификации существуют при комнатной температурс. Наиболее обычна а-форма.

- [2] Наиболее обычна а-форма.
- [3] β-La получен электролизом.

Простое вещество	Структурный тип	a	с	c/a	Темпера- тура °С	Приме- чание
a-Ce	гекс. плотн.	3,65 3,65	5,96 5,91	1,63 1,62	комн.	i
β-Сс	куб. плоти.	5,140 A 5,143				[1]
a-Pr	гекс. плотн.	3,662 3,657	5,908 5,924	1,613 1,620		
۶-Pr	куб. плотн.	5,151				
Nd	гекс. плотн.	3,650 3,657	5,890 5,880	1,614 1,608	комн.	[2]
Sm	не определец; тетр. решетка					
Eu	куб. центрир.	4,573				
Gd	гекс. плотн.	3,622	5,748	1,587		
ТЬ	гекс. плотн.	3,585	5,664	1,580		
Dy	гекс. плоти.	3,578	5,648	1,579	,,	
110	гекс. плотн.	3,557	5,620	1,580	комн.	
Er	генс. плоти.	3,532	5,589	1,582		
Tu	гекс. плотн.	3,523	5,564	1,580		
Үb	куб. илоти.	5,468				
Lu	гекс. плотн.	3,509	5,559	1,584		

Кристаллические структуры лантаноидов (редкоземельных элементов)

[1] При температуре жидкого воздуха (90°К) существуют две фазы с кубической плотнейшей упаковкой. Одна из них соответствует β -Се с нормально сократившейся ячейкой, вторая—с аномально сократившейся (на 16,5%) ячейкой: a=4,82. При 15000 атм существует модификация церия со структурой кубической плотнейшей упаковки с a=4,84 Å.

[2] Обычная форма неодима. Существует также другая форма.
Простое вещество	Структурный тип	a	Ь	c	Темпера- тура °С	Примеча- ные
Th	куб. илоти.	5,077 5,081 5,074			комн.	
Га	Ра; тетр. решстка	3,925		3,238 A		[1]
а-U низкотемп.	а-U; ромбич. решетка	2,852 2,8482	5,865 5,8565	4,945 4,9476	комн.	[2]
β-U среднотемп.	β-U; тетр. решетка	10,52		5,57	комн.	[3], [4]
ү-U высокотемп.	куб. центрир.	3.43 3,48 3,474			комн. 800	
а-Np низкотемп.	α-Np; ромбич. решетка	4,723	4,887	6,663 A	20	
β-Nр среднотемп.	β-Np; тетр. решетка	4,897		3,388 A	313	[5]
ү-Nр высокотемп.	куб. центрир.	4,979 A		-	600	

Кристаллические структуры актиноидов

[1] Структура Ра близка к кубической центрированной.

[2] Стгуктура а-U близка к гексагональной плотнейшей упаковке.

[3] Описание структур α- и β-U см. на стр. 228, 231.

[4] Переход $\alpha \xrightarrow{\alpha \to \beta} \beta \xrightarrow{\gamma \to \gamma} \gamma$.

[5] Переход $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma$. Описание структур α - и β -Np см. на стр. 230 278° 540°

Таблица 30

Кристаллические структуры элементов IV-а подгрупны

Простое вещестно	Структурный тип	a	С	c/a	Темпера- тура °С	Примеча- ние
α-Ті низкотемп.	гекс. плотн.	2,9504 2,953	4,6833A 4,729	1,5852 1,602	25	
β-Ті высокотемп.	куб. центрир.	3,32			900	[1]

[1] Переход $\alpha \rightarrow \beta$ при 885°.

Таблица 30 (продолжение)

Простое вещество	Структурный тип	a	c	c/a	Темпера- тура °С	Примеча- ние
а-Zr низкотемп.	гекс. Плотн.	3,223 3,227 3,229	5,123 5,137 5,139	1,589 1,592 1,592	комя. комн.	101
β-Zr высокотемп.	куб. центрир.	3,61			850,867	[2]
Hf	гекс. плотн.	$\begin{array}{c} 3.200\\ 3.32 \end{array}$	5,077 5,46	1,587 1,645	комн.	

[2] Персход $\alpha \rightarrow \beta$ при 862°.

Таблица 31

Кристаллические структуры элементов V-а подгруппы

Простое вещество	Структурный тип	a	Температура °С
v	куб. центрир.	3,0338	25
Nb	куб. центрир.	3,2941	20
Та	куб. центрир.	3,2959 3,298	комн. комн.

Таблица 32

Кристаллические структуры элементов VI-а подгрупны

Простое вещество	Структурный тип	a	c	c/a	Темпера- тура °С	Примеча- пие
a-Cr	куб. центрир.	2,8796 2,8786			18 17	141
β-Cr	гекс. плотн.	2,717	4,418	1,626	комп.	[1]
γ-Cr	α-Mn; куб. решетка	8,717			комн.	[2]

[1] Обычной формой для хрома является а-модификация, в которую β- и ү-формы персходят самопреизвольно в обычных условиях. Условия персхода или сосуществования модификаций не ясны.

[2] Окончательно не выяснено, является ли γ -фаза модификанисй хрома или гидридом хрома. В сгруктуре γ -Сг точные значения параметров атомов не найдены, они, повидимому, близки к значениям для α -Мп. Описание структуры α -Мп см. на стр. 229.

Таблица 32 (продолжен е)

Простое вещество	Структурный тип	a	с	c/a	Темпера- тура °С	Примеча- ние
Мо	куб. центрир.	3.1410 3,1403			25 17	
α-W	куб. центрир.	3,1584 3,1586 3,1589			$\begin{array}{c} 25\\25\\20\end{array}$	[3]
β-W	β-W; куб. решетка	5,0408 5,038			18	[4]

[3] Обычной формой для вольфрама является а-модификация.

[4] β-W получается электролизом. При нагревании выше 650° необратимо переходит в α-форму. Описание структуры см. на стр. 231.

Таблица 33

Кристаллические структуры элементов VII-а подгруппы

Простое вещество	Структурный тип	a	с	c/a	Темпера- тура °С	Примеча- ниг
α-Ми низкотемп.	α-Mn; куб. решетка	8.894			комн.	[1]
β-Мп среднетемп.	β-Mn; куб. решстка	6,30			комн.	[2], [3]
ү-Мп высокотемп.	ү-Мп; тетр. решетка	3.774 3,774	3,533 3,526	0,936 0,934	комн. комн.	[4]
Тсээ	гекс. плотн.	2,735	4,388A	1,604	комн.	
Re	гекс. плоти.	2,7553 2,765	4,4493 4,470	1,614 1,616	20	

[1] а-Мп получается при перегонке электролитического марганца или при кристаллизации расплавленного электролитического марганца.

[2] β-Мп получается закалкой. Некоторые авторы предлагают для β-Мп другую структуру с удноенным параметром ячейки: a=12,58. Ф. гр. Fd3m, Z=160; положения атомов: 8 (f), 8 (g), 48 (c) z=0,10 и 96 (e) x=y=0,33.

[3] Переход
$$a \xrightarrow{742-800^{\circ}} \beta \xrightarrow{7} \gamma$$
. Описание структур a -, β - и γ -Mn см. на стр.

225, 229, 230.

[4] ү-Модификация может быть получена электролизом. Структура близка к кубической плотнейшей. Имеется указание, что при высоких температурах ү-Мп-кубическая и становится тетрагональной только в результате закалки.

Простое вещество	Структурный тип	a	с	c/a	Темпера- тура °С	Примеча- ние
а-Fe низкотемп.	куб. центрир.	$\begin{array}{c c} 2,8608\\ 2,8603\\ 2,8611\\ 2,9004 \end{array}$			20 20 25 730	[1]
β-Fe	куб. центрир.	$2,9043 \\ 2,8995$			860 787	
ү- Fe среднотемп.	куб. плоти.	$3,649 \\ 3,6425 \\ 3,564$			950 900 20	[2]
б-Fe высокотемп.	куб. центрир.	2,9347			1400	
Ru	гекс. илоти.	2,6984 2,6987	4,2730 4,2740	1,5835 1,5837	20 18	[3]
Os	гекс. плоти.	2,7298 2,7304	4.3104 4,3099	1,5790 1,5785	20 18	[4]
α-Со низкотемп.	гекс. плоти.	2,507 2,514	4,072 A 4,105	1,624 1,633	комн.	
β-Со высокотемп.	куб. плоти.	$3,554 \\ 3,545$			комн.	[5], [6], [7]
Rh	куб. плотн.	3,7956 3,7966			18 18	[8]
Ir	куб. плотн	3.8312			18	
α-Ni	гекс. плотн.	2,40	4,08	1,64	комн.	
β-Ni	куб. плотн.	$3.5168 \\ 3,5172$			25 18	[9] [10]
Pd	куб. плоти.	3,8824 3,8817			18 20	
Pt	куб. плоти.	3,9158 3,9161			18 15	

Кристаллические структуры элементов VIII-а подгруппы

[1] Структура α -Fe не отличается от структуры β -Fe. Переход α в β происходит при температуре 770°, сопровождается потерей магнитных свойств и незначительным уменьшением размера решетки.

[2] Ilepexon $\alpha \xrightarrow{770^{\circ}} \beta \xrightarrow{920^{\circ}} \gamma \xrightarrow{1400^{\circ}} \delta$.

[3] Приведенные данные относятся к обычно встречающейся модификации Ru. Имеется указание на существование еще трех модификаций в интервале температур от 1035 до 1500°.

[4] Имсется указание на существование сще одной модификации.

[5] Переход а→β происходит при 350—470°.

[6] Некоторые препараты Со имеют смешанную упаковку (плотнейшая гексагональная чередуется с плотнейшей кубической).

[7] Существует еще высокотемпературная гексагональная модификация Со, устойчивая выше 1015° С.

[8] Возможно, существуют другие модификации Rh.

[9] а-Ni, повидимому, более устойчива при комнатной температуре. Однако обычна β-форма.

[10] Никель, распыленный в атмосфере азота, имеет структуру ү-Мп (см. стр 225); a=3,994, c=3,760, c/a=0,942. В 1950 г. установлено, что α -фаза в системе Ni-N, которая принималась вначале за гексагональную модификацию никеля, оказалась нитридом состава Ni₃N.

Простое вещество	Структурный тип	a	Температура °С
Cu	куб. плотн.	3,6077 3,6075 3,6080	18 20
Ag	куб. плоте.	4,0779 4,0778 4,0772	25 18
Au	куб. плотн.	4,0704 4,0700 4,0781 A	25 18

Кристаллические структуры элементов І-в подгруппы

Таблица 36

Кристаллические структуры элементов II-b подгруппы

Простое вещество	Структурный тип	a	с ИЛИ а	c/a	Темпе- ратура °С	Приме- чапие
Zn	близок к гекс. плотн.	⁻ 2,6595	4,9369	1,8563	25	[1]
Cd	близок к гекс. плотн.	2,9731 2,9838	5,6069 5,6498	1,8859 1,8940	25 189	[2]
Нg	Нg; ромбоэдр. решетка	2,999 3,009	70°32′ 70°33′			[3]

[1] С повышением температуры с/а увеличивается. [2] Имеются противоречивые мнения о существования других модификаций Zn и Cd.

[3] Описание структуры см. на стр. 225.

Простое веще- ство	Структурный тип	a	Ь	с	c/a	Темпс- ратура °С	Приме- чание
В	В; тетр. решетка	8,73		5,03	0,577		[1]
Al	куб. плотн.	4,0414				25	
Ga	Ga; ромбич. решетка	4,5167	7,6448	4,5107			[2]
In	ү-Мп; тетр. решетка	(3,244) 4,588 4,585 4,583		4,938 4,938 4,941 4,936	1,076 1,078 1,077	22 комн.	[3]
а-Tl низко- темп.	гекс. плотн.	3,4496 3,450		5,5137 5,520	1,598 1,609	комн.	
β-Т1 высоко- темп.	куб. плотн.	4,841				комн.	[4], [5]

Кристаллические структуры элементов III-b подгруппы

Описание структуры см. на стр 233.
 Описание структуры см. на стр 234.

[3] В скобках указана величина константы а для объемнодентрированной тетрагональной ячейки. Остальные значения даны для гранецентрированной псевдокуби-ческой ячейки. Описание структуры см. на стр. 225 [4] Есть указание, что при нагревании до 230° β-модификация частично приоб-ретает структуру центрированной кубической упаковки с a=3,874.

[5] Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при ~ 232°.

Простое вещество	Структурный тип	a	с ИЛИ а	c/a	Темпс- ратура °С	Приме- чанис
С алмаз	алмаза; куб. решетка	3,5597 3,55961			KOMII. KOMII.	[1]
С графит	графита; гекс. решетка	2,456 2,4562 2,458	6,696 6,6943 6,701	2,7254 2,726	14,6	[2]
С β-графит	β-графита; ромбоэдр. решетка	3,635 2,456	39°49′ 10,044	4,090		[3]
С аморфный						[4]
Si	алмаза; куб. решетка	5,4198 5,4198 5,4173			25 28 20	
Ge	алмаза; куб. решетка	5,647 5,62			2.0	
α-Sn сер∩е низкотемп.	алмаза; куб. решетка	6,46			18	
β-Sn белое	β-Sn; тетр. решетка	5,8197 5,8195 5,8188	3,1749 3,1750 3,1745	0,5455 0,5456 0,5455	25 23	-— [5] — [6]
РЬ	куб. плотн.	4,9396 4,9400			18 25	•

Кристаллические структуры элементов IV-b подгруппы

[1] В тридцатых годах было установлено существование друх типов алмаза, отличающихся по своим физическим и рентгеновским свойствам. Позднее была предложена следующая гипотеза. Атом углерода имеет симметрию тетраздра, поэтому возможны три взаимных ориентировки атомов, находящихся в структуре в положениях (000) и $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. При одинаковой ориентировке тетраздров получается тип T_d (точнее, два случая— T_{dI} и T_{dII} , физически идентичные). Если друг против друга тетраздры ориентированы вершинами, то образуется тип O_{hI} , если гранями —тип O_{hII} .

Реальных кристаллы алмаза являются весьма тонкими взаимопроникающими двойниками двух T_d и двух O_h структур друг с другом, что обусловливает их

промежуточные свойства. Отличаются оба типа по оптическим и рентгеновским свойствам. Тип T_d встречается в природе чаще, чем тип O_h . Его кристаллы гораздо более совершенсы. Кристаллы типа O_h —мозаичны. Первые изотропны, с характерной голубой флюоресценцией, непрозрачны для ультрафиолетовей части спектра, в инфракрасной части спектра имеют полосу поглощения в области 8µ. Вторыз — двупреломляющие, с величиной двупреломления порядка 0,0003—0,0006, не флюоресцируют, прозрачны для ультрафиолетовых лучей, в области 8µ абсорбции не имеют. На рентгенограммах, снятых с кристаллов типа T_d , имеются сильные диффузсые пятна, полностью отсутствующие на рентгенограммах, снятых с кристаллов типа O_h . Отношение интенсивности рентгеновских лучей $\frac{I_{222}}{I_{111}}$ для кристаллов T_d заметно выше, чем для кристаллов O_h .

[2] Сушествуст не только двуслойная структура (обычная форма графита), но и трехслойпая (β -графит) и другие многослойные с неправильным чередованием слоев, вы ывающих в некоторых случаях отсутствие строгой периодичности в структуре. Имеются указания на существование графита с удвоенным параметром по оси *a* по сравнению с обычным графитом. В 1950 г. Лукеш использовал прецизионную методику для исследования нескольких сот образцов кристаллов графита различного происхождения, в том числе и очень чистых синтетических. По этим данным, симметрия графита не выше *Fmmm*, что однозначно указывает на неэквивалентность и различие валентных углов всех трех связей атомов углерода в структуре графита. Однако каждый слой углеродных атомов является чения *a* в 15 раз по сравнению с константой *a* гексатональной ячейки классической структуры, что приводит к ромбической ячейке с *a* = 36,840; *b* = 4,254 и *c* = 6,696.

- [3] Описание структуры см. на стр. 235.
- [4] Описание структуры см. на стр. 235.
- [5] Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при 18°.

[6] При 161°β-Sn переходит в ромбическую модификацию. Описание структуры β-Sn см. на стр. 233.

Таблица 39

Простое веще- ство	Структурный тип	a	Ь	с	c/a	Темпе- ратура °С	Приме- чание
α-N ₂ низко- темп.	α-N ₂ ; куб. решетка	5,66 5,67				252 253	[1]
β-N ₂ высоко- темп.	водорода; гекс. решетка	4,034 4,039	<u> </u>	6,59 6,670	1,633 1,650	-234 -227	[2], [3]

Кристаллические структуры элементов V-b подгруппы

[1] Описание структуры см. на стр. 240.

[2] Структура построена из молекул N₂, центры которых располагаются по закопу гексагональной плотнейшей унаковки. Повидимому, молекулы вращаются около этих центров.

[3] Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при $-237,6^{\circ}$.

Таблица 39 (продолжение)

Простое веще- ство	Структурный тип	a	Ь	с ИЛИ а	c/a	Темпе- ратура °С	Приме- чание
Р желтый	куб. центрир.	18,8				-40	[4]
Р белый	не определен; куб. гране- центр. решетка	7,17				— 35 	
Р прасный	не определен; возможно, решетка монокл.						(5)
Р красный	пе определен; куб. решстка	11,31					[9]
Р черный	Р; черный, ромбич. решетка	3,31	10,50	4,38		комп.	[6]
Аз ссрый	As; ромбоэлр. решетка	4,123 4,1235		54°10′ 54°08′			(7)
Sb серый	As: ромбоэлр. решетка	4,4976 4,492		57°07′ 57°05′		25 комн.	[1]
Bi	Аs; ромбоэдр. решетка	4,7364 4,7356		57°14′ 57°14′		25 18,5	[8]

[4]Условия перехода и сосуществования модификаций фосфора не ясны. Рентгенографическое изучение чрезвычайно затруднительно, так как под действием рентгеновских лучей испытусмый образец претерпевает значительные изменения. В газообразном и жидком фосфоре найдены тетраэдрические молекулы с расстоянием P - P = 2,25. Структура построена из тетраэдрических молекул P_4 ; Z = 236, расстояние P - P = 2,6.

[5] Возможно, что красный фосфор не является определенной модификацией.
 [6] Описание структуры см. на стр. 236.
 [7] Кроме обычно встречающейся серой формы мышьяка и сурьмы с ромбоздри-

[7] Кроме обычно вотречающейся серой формы мыпьяка и сурьмы с ромбоздрической решеткой существуют другие полиморфные модификации. Описание структуры мышьяка см. на стр. 235.

[8] Полиморфизм Ві не изучен.

Кристаллические структуры элементов VI-b подгруппы

Простое веще- ство	Структурный тип	a	ь	с	с/а или а	Темпе- ратура °С	Приме- чание
а-О2 низко- темп.	ие определен; ромбич. решетка	5,50	3,82	3,44		-252	[1]
β-О2 средне- темп.	не определен; ромбоэдр. решетка	6,19			99,1°	238	
ү-О ₂ высоко- темп.	не определен; куб. решетка	6,83				-225	[2], [3]
α-S ромбич.	α-S; ромбич. решетка	10,48	12,92	24,55		комн.	[4]
β- S моно- клин.	β-S; монокл. реплетка	10,90	10,96	11,02	83°16′	103	[5], [6]
S ромбо- әдрич.	не определен	10,90		4,26	0,391		[7]
S пласти- ческая	ие определен; монокл. решетка	26,4	9,26	12,32	79°15′		[8]
Se серый	S2; гекс. решетка	4,3552 4,337 4,3535 (20°)		4,9494 4,944 4,9498 (15°)	1,1365 1,140 1,137	20 комп.	[9]
Se моно- клин- ный І	Se I; монокл. решетка	9,05	9,07	11,61	90°46′		1401
Se моно- клин- ный П	ие определен; монокл. решетка	12,74	8,04	9,25	93°04		נטן
Te	Se; гекс. решетка	4,4469 4,445		5 9149 5,912	1,3301 1,330	20	

Прэстое веще- ство	Структурный тип	a	ь	с	с/а ИЛИ а	Темпе- ратура °С	Приме- чапис
а-Ро низко- темп.	а-Ро; куб. решетка	3,345					
β-Ро высоко- темп.	β-Ро; ромбоэдр. решстка	3,359			98°13′		— [11] —

[1] Решетка центрировашная; Z=2 (O₂).

[2] Пространственная группа Раз. Структура, повидимому, представляет собой плотнейшую кубическую упаковку из пар О₂-молекул.

[3] Переход
$$\alpha \xrightarrow{-249.5^{\circ}} 3 \xrightarrow{-229.4^{\circ}} \gamma$$
.

[4] Описание структуры см. на стр. 237.

[5] Пространственная группа P2, c; Z=48 (6 S₃). Координаты атомов точно не определены.

[6] Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при 95,5°.

[7] Вид симметрии ромбоэдрический; Z=18; константы даны в гексагональной установке. Эта модификация не изоструктурна селену и теллуру. Модификация на поздухе неустойчива и быстро превращается в пластическую серу.

[8] Пространственная группа $P2_1$ или $F2_1/m$; Z=112. Предполагается, что структура построена из бесконсчных плоских зигзагообразных цепей, параллельных оси у. Координаты атомов не установлены.

[9] Обычная форма селена. Описание структуры см. на стр. 238 и сл.

[10] Обе моноклинные формы, переходящие в обычный серый селен при растирации и стоянии, называются красным селеном. Форма и размеры элементарных яческ красного селена сходны с определенным образом выбранной примитивной ячейкой ромбической серы, в которой $Z = \frac{1}{4}$ 128 = 32 (см. константы ее, указанные при описании структуры ромбической серы па стр. 237). Описание структуры Sel см. на стр. 238.

[11] Существуют две модификации полония. В результате радиоактивного распада температура специально не охлаждаемого полония оказывается значительно выше компатной (75° \pm 15° C). В этих условиях существует только \models -форма. Атомы в структуре этой модификации располагаются по узлам простой ромбоздрической решетки; ф. гр. $R\bar{3}m; Z=1$. При охлаждении до температуры 10° \pm 10° C β -фаза полностью превращается в а-фазу. Атомы в структуре этой модификации находятся в узлах примитивной кубической решетки. Структура, следовательно, имеет федоровскую группу симмстрии Pm3m; Z=1.

При обратном переходе α-фаза не полностью переходит в β-фазу. При этом константа α-фазы уменьшается до 3,286. Объяснение этому явлению не найдено. Определенная ранее для полония моноклинная структура неверна.

Таблица 41

Кристаллические структуры элементов VII-b подгрупны

Простое веще- ство	Структурный тип	a	b	c	c/a	Темпе- ратура °С	Приме- чание
Il2	H ₂ ; гекс. решетка	3,75		6,12	1,633	-271	[1]
F ₂	ие определен						

Таблица 41 (продолжение)

Престое вещество	Структурный тип	a	Ь	С	c/a	Темпе- ратура °С́	Приме- чание
Cl ₂	Ј₂; ромбич. решстка	8,21	4,50	6,29 A		- 160	[2]
Br ₂	Ј₂; ромбич. решстка	8,72	4,48	6,67		- 150	[2]
J ₂	J ₂ ; ромбич. решетка	9,78 9,7711	4,79 4,7761	7,26 7,2501		комн. 18	[2]

[1] Структура представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку молекул H₂. Вероятно, во всем интервале температур существования кристаллического водорода, вплоть до абсолютного нуля, в ней осуществляется вращение молекул H₂ около их центра тяжести.

[2] Описание структуры см. на стр. 239.

Таблица 42

Простое вещество	Структурный тип	a	с	c/a	Темпера- тура С	Примечание
He	гекс. плотн.	3,57	5,83	1,633	- 271	[1]
Ne	куб. плоти.	4,52			- 253	
Ar	куб. плоти.	5,43 5,42			253 233	
Kr	куб. плоти.	5,697 5,684			- 181 - 191	
Xe	куб. плотн.	6,24 6,18			- 185 - 170	

Кристаллические структуры элементов VIII-b подгруппы

[1] Кристаллы существуют только при высоком давлении.

Все благородные газы лишь формально геометрически имеют те же структуры, что и металлы. Этот тип структур объясняется тем, что остаточная связь, так же как и металлическая, является ненаправленной связью. Стремление каждого атома окружить себя в кристаллической решетке максимальным числом соседних атомов приводит к структурным типам плотнейших шаровых упаковок. Все физические свойства их, конечно, резко отличны от металлов и объясняются характером связн между структурными единицамп. По свойствам (например, по температурам плавления) кристаллы инертных газов близки к свойствам тех веществ, в которых структурные единицы также связаны ванлерваальсовскими силами (H₂, O₂, N₂ и др.). Поэтому кристаллические структуры благородных газов следует считать построенными из «одноатомных молекул».

* *

В последующих параграфах все структуры простых веществ сгруппированы по структурным типам. После описания каждого структурного типа перечислены константы принадлежащих к нему структур и структур, приближающихся к описанному типу. При этом указан характер и размер искажений в структурах этих веществ. В конце таблицы приведены структуры молекулярных простых веществ, если центры тяжести молекул расположены по тем же местам, по которым располагаются атомы в основном структурном типе. В таблицах, кроме значений констант решеток, даны отношения осей и величины межатомных расстояний. Приведенные, например, для γ -Mn величины $8d_1=2,58$ и $4d_2=2,67$ указывают, что каждый атом в структуре имеет в качестве ближайших соседей 8 атомов на расстоянии 2,58 и 4—на расстоянии 2,67 kX.

В описании структурных типов координаты атомов не приведены, а указаны их параметры в долях ячейки. Для определения всех координат необходимо пользоваться данными табл. З и 4 (стр. 19—95). Исключение допускается только в тех случаях, когда описание в тексте дано в иной системе координат, чем это принято при описании всех правильных систем точек в теории Федорова (см. гл. II).

§ 2. Структурный тип меди (кубической плотнейшей упаковки) и близкие к нему типы

Кубическая ячейка. Федоровская группа $Fm \, 3m \, (O_h^5); Z = 4.$ Положения атомов:

Описание структуры Си см. на стр. 99.

Вещество	a	12 d	Вещество	a	12 d
Li μιακό τεмπ. Na α-Ca Sr β-Sc β-La β-Ce β-Pr Yb Th γ-Fe	$\begin{array}{c} 4,41\\ 5,34\\ 5,56\\ 6,07\\ 4,53\\ 5,30\\ 5,14\\ 5,15\\ 5,47\\ 5,08\\ 3,65\end{array}$	3,12 3,78 3,93 4,28 3,20 3,75 3,63 3,64 3,87 3,59 2,58	β-Co Rh lr β-Ni Pd Pt Cu Ag Au Al β-Tl Pb	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c c} 2,51\\ 2,69\\ 2,74\\ 2,49\\ 2,74\\ 2,77\\ 2,55\\ 2,88\\ 2,87\\ 2,86\\ 3,42\\ 3,49\end{array}$

Молекуляр	оные структуры	
Ne	4,52	3,20
Ar	5,43	3,84
Kr	5,69	4,02
Xe	6,24	4,41
a-N ₂	5,66	
Р (белыи)	7,17	
γ - O_2	0,83	
Деформиров	анные структуры	
$\left. \begin{array}{c} \gamma - \mathbf{M} \mathbf{n} \\ \mathbf{H} \mathbf{g} \\ \mathbf{I} \mathbf{n} \end{array} \right\}$	см. стр. 225	

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе меди, см. на стр. 280.

Структурный тип ү-Мп (рис. 121)

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа I4/mmm $(D_{4h}^{17}); Z = 2$. Положения атомов:

Mn 2: (a)



Рис. 121 Структурный тип ү-Мп

В гранецентрированном аспекте параметры тетрагональной ячейки *а* и *с* близки по величине. Поэтому структуру γ-Mn можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку, несколько деформированную в направлении четверной оси.

Вещество	a'	с	c'_a'	$8d_1$	$4d_2$
γ-Mn	3,77	3,53	0,93	2,58	2,67
In	4,59	4,94	1,08	3,37	3,25

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе γ -Mn, см. на стр. 280.

Структурный тип Hg (рис. 122).

Ромбоэдрическая ячейка; a = 2,999; $a = 70^{\circ}32'$ (-46°С). Федоровская группа $R\overline{3}m(D_{3d}^5)$; Z = 1.

15 Бокий Г. Б.

Положения атомов: Нд 1: (a)

Структуру Нд можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку, сжатую вдоль тройной оси. При этом константы соответствующей ромбоэдрической ячейки ртути с центрированными гранями: a' = 4,581 и $a' = 98^{\circ} 13'$. $6d_1 = 3,47$ (в плоскостях (111)); $6d_2 = 3,00$ (между атомами соседних плоскостей (111)).



Структуры Se и Te также можно отнести к сильно сжатому вдоль тройной оси типу кубической плотнейшей упаковки. Выбрав в последней гексагональную ячейку с осью z, совпадающей с тройной осью, и c/a = 2,45 и сжав ее по оси z приблизительно вдвое, получают структуры Se и Te.

Вещество	a	c	cja
Se	$4,35 \\ 4,45$	4,95	1,14
Te		5,91	1,33

Подробные описания структур Se и Te см. на стр. 238 и сл.

§ 3. Структурный тип магния (гексагональной плотнейшей упаковки) и близкие к нему типы

Гексагональная ячейка. Федоровская группа C6/mmc (D_{6h}^4) ; Z = 2. Положения атомов: Mg 2: (c)

Описание структуры Mg см. на стр. 99.

Вещество	a, 6d	¢	c/a	6 <i>d</i> '
α-Be Mg β-Ca β-Sr α-Sc Υ α-La	2,283,203,984,313,303,663,75	3,58 5,20 6,52 7,05 5,24 5,81 6,06	1,57 1,62 1,65 1,64 1,59 1,59 1,61	2,22 3,20 3,99 4,32 3,24 3,57 3,72

Вещество	a, 6d	с	c/a	6 <i>d'</i>		
a-Ce a-Pr Nd Gd Tb Dy Ho Er Tu Lu α-Ti α-Zr Hf β-Cr Re Ru Os α-Co α-Ni α-Tl	3,65 3,66 3,65 3,58 3,58 3,58 3,551 2,92 2,72 2,72 2,70 2,731 2,495 3,45	5,96 5,91 5,89 5,66 5,66 5,62 5,566 5,566 4,62 5,566 4,62 4,27 4,271 4,271 4,271 4,271 4,078 5,51	$\begin{array}{c} 1,63\\ 1,61\\ 1,59\\ 1,58\\ 1,58\\ 1,58\\ 1,58\\ 1,58\\ 1,58\\ 1,58\\ 1,59\\ 1,59\\ 1,59\\ 1,59\\ 1,63\\ 1,61\\ 1,58\\ 1,62\\ 1,64\\ 1,60\\$	$\begin{array}{c} 3,65\\ 3,63\\ 3,62\\ 3,55\\ 3,51\\ 3,50\\ 3,48\\ 3,46\\ 3,45\\ 3,44\\ 2,90\\ 3,16\\ 3,14\\ 2,72\\ 2,71\\ 2,70\\ 2,64\\ 2,66\\ 2,50\\ 2,49\\ 3,40\\ \end{array}$		
	Деформиј	рованные стр	уктуры			
Zn Cd a-U	2,66 2,97	4,94 5,61 см. с	1,86 1,89 тр. 228	2,91 3,29		
Молекулярные структуры						
$\begin{array}{c} He \\ H_2 \\ \beta - N_2 \end{array}$	3,57 3,75 4,03	5,83 6,12 6,59	1,63 1,63 1,63			

Продолжение таблицы

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Mg, см. на стр. 285, 381.

Структурный тип Zn

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4); Z=2.$ Положения атомов:

Zn 2: (c)

Структуру можно рассматривать как структуру Mg, вытянутую вдоль шестерной оси. При такой деформации симметрия структуры, конечно, не меняется.

Вещество	a	с	c/a	$6d_1$	$6d_2$
Zn	$2,659 \\ 2,973$	4,936	1,856	2,659	2,906
Cd		5,607	1,886	2,973	3,286

Структурный тип а-U (рис. 123)

Ромбическая ячейка; a = 2,85; b = 5,86; c = 4,94. Федоровская группа Cmcm (D_{2h}^{17}) ; Z = 4. Положения атомов:

U 4: (c) y = 0,105

Структура а-U представляет собой несколько искаженную структуру плотнейшей гексагональной упаковки. Координационное число каждого, атома равно 12 = 2 + 2 + 4 + 4, где $2d_1 = 2,76$; $2d_2 = 2,85$; $4d_3 = 3,27$; $4d_4 = 3,36$.



Рис. 123. Структурный тип а-U (6). Рядом для сравнения дана проекция плотнейшей гексагональной упаковки

На рис. 123, *а* показана проекция двух слоев идеальной гексагональной плотнейшей упаковки, *б*—аналогичная проекция структуры α-U.

§ 4. Структурный тип α-Fe (кубической центрированной упаковки) и близкие к нему типы Ра, α- и β-Np, α-Mn

Структурный тип α-Fe

Кубическая ячейка. Федоровская группа Іт 3т (O_h); Z=2. Положения атомов:

Fe 2: (a)

Описание структуры α-Fe см. на стр. 99.

Вещество	a	8d
Li Na K Rb Cs Sr Ba Eu γ-U γ-Np β-Ti β-Zr V Nb	$\begin{array}{r} 3,50\\ 4,28\\ 5,33\\ 5,62\\ 6,08\\ 4,84\\ 5,01\\ 4,57\\ 3,43\\ 4,98\\ 3,32\\ 3,61\\ 3,03\\ 3,29\end{array}$	3,03 3,71 4,62 4,87 5,26 4,19 4,34 3,96 2,97 4,31 2,88 3,13 2,62 2,85

Вещество	a	8 <i>d</i>
Ta α-Cr Mo α-We β-Fe δ-Fe	3,30 2,88 3,14 3,16 2,86 2,90 2,93	2,86 2,50 2,72 2,74 2,48 2,51 2,54
Деформ	ированные стру	уктуры
Pa ¹ α-Np β-Np α-Mn	а=3,93 c=3,24 } см. стр. 230	3,22

Продолжение таблицы

¹ Тетрагональная объемноцентрированная решетка. Структура получается по центрированной кубической в результате деформации по оси четвертого порядка.

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе а-Fe, см. на стр. 288.

Структурный тип а-Mn (рис. 124)

Кубическая ячейка; a = 8,89. Федоровская группа $I\overline{4}3m(T_d^3); Z = 58$.



Рис. 124. Структурный тип а-Мп

Положения атомов:

Mn _I	2:	(a)		
Mn _{II}	8:	(c)	$x_{II} = 0,317$	
Mn _{III}	24:	(g)	$x_{III} = 0,356;$	$z_{III} = 0,042$
Mn _{IV}	24:	(g)	$x_{IV} = 0,089;$	$z_{IV} = 0,278$

Структура а-Мп близка к объемноцентрированной кубической структуре. Если в качестве исходной ячейки взять кубическую центрированную и утроить ее ребро, то получится большая кубическая ячейка, составленная из 27 малых кубов. Некоторые из вершин и центров малых кубов в структуре а-Мп остаются не занятыми, благодаря чему оставшиеся атомы смещаются и создается возможность помещения в ячейку четырех дополнительных атомов. В результате число атомов в элементарной ячейке а-Мп оказывается большим, чем число вершин и центров в 27 малых кубах: 58 вместо 54.

Каждый атом Mn имеет 12—16 соседних атомов на расстоянии 2,24— 3,00.

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе а-Mn, см. на стр. 294.

Структурный тип α-Np

Ромбическая ячейка; a = 4,72; b = 4,89; c = 6,66 А. Федоровская группа *Ртсп* (D_{2h}^{16}); Z = 8. Положения атомов:

Np_I 4: (c) ${}^{1}/{}_{4}yz$; ${}^{1}/{}_{4}$, ${}^{1}/{}_{2}-y$, ${}^{1}/{}_{2}+z$; ${}^{3}/{}_{4}yz$; ${}^{3}/{}_{4}$, ${}^{1}/{}_{2}+y$, ${}^{1}/{}_{2}-z$ $y_{I} = 0,208$; $z_{I} = 0,036$ Np_{II} 4: (c) $y_{II} = 0,842$; $z_{II} = 0,319$

Структура относится к сильно искаженному типу а-Fe. Искажение приводит к уменьшению координационного числа от 8 до 4. Длины связей 2,60—2,64.

Структурный тип β-Np

Тетрагональная ячейка; a = 4,90; c = 3,39 A (313°C). Федоровская группа $P42_1$ (D_4^2); Z=4. Положения атомов:

Структура β-Np сходна со структурой α-Np. Как и в структуре α-Np, каждый атом Np имеет четыре более коротких связи. Каждый атом Np_I находится в центре искаженного тетраэдра из атомов Np_{II}, а каждый атом Np_{II}—в вершине тетрагональной пирамиды, основание которой образуют атомы Np_I.

Для сравнения структур α -, β - и γ -Np и выявления сходства между ними ниже приводятся данные для сходных ячеек с Z = 8.

Вещество	a	Ь,	с	y_{I}	<i>z</i> 1	y _{II}	z ^{II}
α-Np (20°)	4,72	$4,89 \\ 4,90 \\ 4,85$	6,66	0,208	0,036	0,842	0,319
β-Np (313°)	4,90		6,78	0,250	0	0,750	0,313
γ-Np (600°)	4,85		6,86	0,250	0	0,750	0,250

§ 5. Структурные типы β-Мп, β-W и β-U

Структурный тип β-Mn (рис. 125)

Кубическая ячейка; a = 6,30. Федоровская группа $P4_33$ (O⁶) или $P4_13$ (O⁷); Z = 20. Положения атомов:

(Координаты атомов даны для ф. гр. P4₁3).

Каждый атом окружен 12 другими на расстоянии 2,36—2,67. Коојдинационное число 12 сближает структуру β-Мп со структурами типа плотнейшей кубической упаковки.



Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе β -Mn, см. на стр. 294.

Структурный тип β-W (рис. 126)

Кубическая ячейка; a = 5,04. Федоровская группа Pm3n (O_h^3) ; Z = 8. Положения атомов:

 W_{II} 2: (a) W_{II} 6: (c)

Атом W_I окружен 12 атомами W_{II}; 12 $d_1 = 2,82$. Атомы W_{II} образуют кристаллографический икосаэдр; к. ч. W_{II} равно 14 = 2 W_I + 4W_I + $+ 8W_{II}$; $2d_1 = 2,52$; $4d_2 = 2,82$; $8d_3 = 3,09$.

Высокие координационные числа в структуре β-W сближают ее со структурами типа плотнейшей кубической упаковки.

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе β-W, см. на стр. 293, 382.

Структурный тип β-U (рис. 127)

Тетрагональная ячейка; a = 10,52; c = 5,57.Федоровская группа P4nm $(C_{4\nu}^4); Z = 30.$ Положения атомов:

UI	2:	(a)	$z_{I} = 0,66$		
U_{II}	4:	(c)	$x_{II} = 0,11;$	$z_{II} = 0,23$	
U_{III}	4:	(?)	$x_{\rm III} = 0,32;$	$z_{\rm III} = 0$	
U_{IV}	4:	(c)	$x_{IV} = 0,68;$	$z_{\rm IV} = 0,50$	
Uv	8:	(d)	$x_{\rm V} = 0,56;$	$y_{\rm V} = 0,24;$	$z_{V} = 0,25$
U_{VI}	8:	(d)	$x_{\rm VI} = 0,38;$	$y_{\rm VI} = 0,04;$	$z_{\rm VI} = 0,20$

Структура состоит из слоев типа A, B и C, чередующихся в порядке ... ABAC... Слои типа B и C расположены на высоте 0,25 и 0,75. Слои



Рис. 127. Структурный тип β-U

аналогичны, но сдвинуты друг относительно друга. Атомы урана в этих слоях образуют слегка гофрированные шестиугольные кольца, сочлененные между собой ребрами и вершинами.

Слои типа A расположены на высоте 0; 0,5 и 1,0. Атомы урана в них расположены приблизительно над центрами колец слоев Bи C и друг друга не касаются. В направлении оси z они расположены друг над другом.

Атомы урана имеют 12, 14 или 15 ближайших соседей. В пределах слоев типа *В* и *С* кратчайшие расстояния между атомами урана колеблются от 2,66 до 3,27.

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе β-U, см. на стр. 293.

§ 6. Структурный тип простой кубической упаковки и близкие к нему типы

В структуре α -Ро атомы располагаются по узлам примитивной кубической решетки. Федоровская группа Pm3m $(O_h^1); Z = 1.$

Структура β -Ро получается из структуры α -Ро в результате небольшого сжатия по оси третьего порядка. Федоровская группа $R\overline{3}m$ $(D_{3d}^{5});$ Z = 1.

Формально можно считать, что структуры Р (черного), As, Sb, Bi, Se и Te имеют структуры, близкие к типу простой кубической упаковки. Однако наличие в этих структурах сильных ковалентных связей между атомами приводит к весьма резкому искажению «исходных» примитивных кубов.

Вещество	a	a	6 <i>d</i>
α-Ρο	3,35	90°	3.35
β-Ρο	3,36	98°13′	3,36

§ 7. Структурный тип бора

Тетрагональная ячейка; a = 8,73; c = 5,03.Федоровская группа $P\overline{4}n2$ $(D_{2d}^{*}); Z = 50.$ Положения атомов: B_I 2: (b) 00 $\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

$\begin{array}{c} \operatorname{B_{II}} \operatorname{B_{III}} \operatorname{B_{IV}} \\ \operatorname{B_{V}} \operatorname{B_{VI}} \operatorname{B_{VII}} \end{array}$	8: (<i>i</i>) $xyz; \frac{1}{yxz}, \frac{1}{z}$	$x_2 - x, \frac{1}{2}$ $x_2 + y, \frac{1}{2}$	$+y, \frac{1}{2}+z$ +x, $\frac{1}{2}-z$	$; \overline{x} \overline{y} \overline{z}; 1/$ $; \overline{y} \overline{x} \overline{z}; 1/$	$x_2 + x, \frac{1}{2}$	-y, 1/2 2-x, 1/2	+z; -z
	x	y	Z		x	y	s	
B_{II}	0,328	0,095	0,395	B_{V}	0,078	0,223	0,105	
B_{III}	0,095	0,328	0,395	B _{VI}	0,127	0,127	0,395	
B_{IV}	0,223	0,078	0,105	B_{VII}	0,250	0,250	-0,078	

Атомы В в общих положениях образуют почти правильные икосаэдры с центрами в точках $\binom{1}{4} \binom{1}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{1}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4} \binom{3}{4}$. Эти икосаэдры сочленяются друг с другом таким образом, что каждый атом В образует шесть связей, направленных к вершинам пентагональной пирамиды. Атомы В_I имеют только по четыре тетраэдрически направленных связи. Средние расстояния В — В = 1, 75 — 1,80. Структура бора характеризуется наличием больших пустот между икосаэдрами.

§ 8. Структурный тип алмаза и близкий к нему тип белого олова β-Sn

Структурный тип алмаза

Кубическая ячейка. Федоровская группа Fd3m (O_h^7); Z=8. Положения атомов:

C 8: (a)

Описание структурного типа см. на стр. 99.

Вещество	a	4 <i>d</i>
C Si Ge α-Sn β-Sn	3,56 5,42 5,65 6,46 см ниже	1,54 2,35 2,44 2,80

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе алмага сфалерита см. на стр. 320, 335, 344, 366 и 410.

Структурный тип белого олова β-Sn (рис. 128)

Тетрагональная ячейка; a = 5,82; c = 3,17 (25° C). Федоровская группа I4/amd (D_{4h}^{19}); Z = 4. Положения атомов:

Sn 4: (a)

Каждый атом Sn находится в центре искаженного, сильно сплюснутого тетраэдра из других атомов ($4d_1 = 3, 02$); следующие 2 атома находятся



несколько дальше $(2d_2 = 3, 17)$ в направлении оси z. Таким образом, полный координационный многогранник-искаженный октаэдр.

Структурный тип β-Sn получается из структурного типа алмаза, если последний сильно сжать по оси четвертого порядка, а затем горизоптальные оси ячейки выбрать под углом 45° к первоначальному расположению осей.

Р п с. 128. Структурный τиπ β-Sn

§ 9. Структурные типы графита, галлия, β-графита и «аморфного углерода»

Структурный тип графита (рис. 47)

Гексагональная ячейка; a = 2,46; c = 6,70; c/a = 2,72. Федоровская группа C6/mmc $(D_{a_1}^4); Z = 4.$ Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} {\rm C}_{\rm I} & 2; & (b) \\ {\cal C}_{\rm II} & 2; & (d) \end{array}$

Атомы С образуют гексагональные сетки; в пределах одной сетки расстояние С – С = 1,42; кратчайшее расстояние между атомами соселних сеток равно 3,39 (описание структуры графита см. также на стр. 103).

Структурный тип Ga (рис. 129).

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа Acam $(D_{21}^{16}); Z = 8.$



Рис. 129. Структурный тип Ga; рядом для сравнения даяа проекция (001) графита

Положения атомов:

 $(000; 0^{-1}/_2^{-1}/_2) +$ Ga 8: (1) $xy_0; \frac{1}{2}+x, \overline{y}, \frac{1}{2}; \overline{x}\overline{y}_0; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}$ $x = 0.0785; \quad y = 0.1525$

Атом Ga имеет 7 соседних атомов на расстояниях $1d_1 = 2,44$; $2d_{2} = 2,71; 2d_{3} = 2,74$ и $2d_{4} = 2,80$. Чередование слоев в направлении, перпендикулярном оси z, идет в порядке ... АВАВ... Слои A и B аналогичны, но сдвинуты друг относительно друга. Слои построены из несколько неправильных плоских шестиугольных колец из атомов Ga и сходны с гексагональными сетками в структуре графита. Поскольку у каждого атома имеется один ближайший соседний атом, то формально эту структуру можно считать и «молекулярной». Эта интерпретация структуры галлия сближает ее с молекулярными структурами пода и брома. Пиже приводятся константы решеток графита и галлия.

Вещество	цество а		с	
C Ga	$\substack{2,46\\4.52}$	7,64	6,70 4,51	

Структурный тип β-графита (рис. 130). Ромбоэдрическая ячейка; a = 3,635А; $a = 39^{\circ}49'$.

Федоровская группа $R\overline{3}m(D_{3d}^5); Z=2.$

Положения атомов: С

(c) 2: $x \approx 1/6$

гексагональном описании: a = 2,456; c = 10,044A. В

 $z \approx 1/6$ (c)С 6:

Отдельные слои в структурах обычного и β-графита построены одинаково. Различаются структуры величиной трансляции вдоль главной оси. В обычном графите она равна двум слоям, в β-графите-трем.

Кратчайшее расстояние С-С в слое 1,42; между слоями—3,35.

В обычном графите атомы углерода, находящиеся в положении (b), располагаются в соседних слоях друг над другом, тогда как атомы, находящиеся в положении (d), расположены над центрами шестиугольных колец соседних слоев. Таким образом, если обычную структуру графита обозначать через ... АВАВАВ,..., то новая форма будет описываться ... АВСАВС.... Это значит, что константа по оси х осталась прежней, а константа по оси z увеличилась в 1,5 раза: а=2,456 и с=10,044. В β-модификации элементарной ячейкой будет ромбоэдр.

Структура β-графита сходна со струкмышьяка (см. ниже). Различие турой заключается в том, что β-графит построен из плоских слоев, а As-из гофрированных.



Рис. 130. Структурный тип β-графита

Аморфный углерод

Обычные формы существования углерода-сажа, уголь, кокс-известны под названием «аморфный» углерод. Они построены из отдельных, связанных между собой гексагональных колец, расположенных некомпланарно. Структура этих веществ приближается, следовательно, к молекулярной. Кольца иногда образуют графитовые слои небольщой протяженности и даже участки с трехмерной графитовой структурой. Так, например, рентгенограммы некоторых углей весьма сходны с рентгенограммами мелкодисперсного графита.

§ 10. Структурный тип мышьяка (серого) (рис. 131).

Ромбоэдрическая ячейка. Федоровская группа $R\overline{3}m$ $(D_{3d}^5); Z = 2$. Положения атомов:

As 2: (c) x = 0,226

Структура слоистая. Каждый атом имеет три ближайших соседа и молекул, следовательно, не образуется.



Рис. 131. Структурный тип As (серого)

Со структурой мышьяка сходна вышеописанная структура β-графита, однако у последнего слои плоские, а у As, Sb и Bi—гофрированные.

Вещество				Кратчайшее расстояние между атомами		
		a		одного слоя	разных слоев	
As Sb Bi C (β-графит)	$\begin{array}{c} 4,123\\ 4,498\\ 4,736\\ 3,635\end{array}$	54°10' 57°07' 57°14' 29°40'	0,226 0,233 0,237 0,167	2,51 2,87 3,10 1,42	3, 15 3, 37 3, 47 3, 35	

§ 11. Структурный тип черного фосфора (рис. 132)

Ромбическая ячейка; a = 3,31; b = 10,50; c = 4,38. Федоровская группа Acam (D_{2h}^{18}) ; Z = 8. Положения атомов:

Черный фосфор получается при нагревании белого до 200°С под давлением 12000 ат. Черный фосфор обладает металлическим блеском и проводит электрический ток как металл, поэтому иногда его называют металлическим фосфором. В первых работах структура металлического фосфора оцисывалась как имеющая ромбоэдрическую решетку с a = 5,14 и $a = 34,7^{\circ}$. Эти данные неверны. Решетка черного фосфора ромбическая, с константами a = 3,31, b = 10,50 и c = 4,38.

Федоровская группа симметрии и положения атомов у черного фосфора и галлия одинаковы. Однако форма и размеры элементарных ячеек резко отличаются, результатом чего является образование в черном фос-





Рис. 133. Структурный тип S (ромбической)

форе перпендикулярно плоскости (010) двойпых слоев, находящихся на довольно большом расстоянии. В плоскости (001) можно проследить сильно вытяпутые кольца, аналогичные кольцам Ga.

В слое $2d_1 = 2,17$ и $1d_2 = 2,20$. Между слоями кратчайшее межатомное расстояние Р—Р равно 3,87.

§ 12. Структурный тип серы (ромбической) и селена (моноклинного)

Структурный тип серы (ромбической) (рис. 133) Ромбическая ячейка: a = 10,48; b = 12,92; c = 24,55.

Ромоическая яченка, a = 10,43, b = 12,52, c = 24,55. Федоровская группа *Fddd* (D_{2h}^{24}) ; Z = 128 (16 S₈) Положения атомов:

S_{I} , S_{II} , S_{III}	, S _{IV} 32: (h)		
	x	\boldsymbol{y}	Z
$\mathbf{s}_{\mathbf{i}}$	-0,017	0,083	0,072
s_{II}	-0,094	0,161	0,200
s_{III}	-0,167	0,105	0,125
s_{IV}	-0,094	0,028	0,250

Структура построена из восьмичленных гофрированных кольчатых молекул. Каждое кольцо имеет симметрию $\overline{8}2m$.

Расстояние между атомами S—S в кольце равно 2,10, валентный угол 105°, кратчайшее расстояние между атомами S—S соседних колец равно 3,30.

Моноклинная ячейка; a = 9,05; b = 9,07; c = 11,61; $\beta = 90^{\circ}46'$. Федоровская группа $P2_1/n$ (C_{2h}^5); Z = 32 (4Se₈).



Рис. 134. Структурный тип Se (моноклинного)

Положения атомов:

	Se ₁ Se ₁ v Se _{VII}	, Se ₁₁ , , Se _V , , Se _{VIII} ,	$\left\{\begin{array}{c} \operatorname{Se}_{\mathrm{III}}\\ \operatorname{Se}_{\mathrm{VI}} \end{array}\right\}$	4: (e)	$\frac{xyz}{xyz}; \ ^{1}/$	$x_{2} + x, \frac{1}{2}$	$x_2 - y, \ 1/2 + y, \ 1/2$	$z_2 + z;$ $z_2 - z$
	${ m Se}_{{f I}}$	$\mathrm{Se}_{\mathrm{II}}$	Se_{III}	$\mathrm{Se}_{\mathrm{IV}}$	Se_{V}	$\mathrm{Se}_{\mathrm{VI}}$	$\mathrm{Se}_{\mathrm{VII}}$	$\mathrm{Se}_{\mathrm{VIII}}$
$x \\ y \\ z$	$0,321 \\ 0,486 \\ 0,237$	0,427 0,664 0,357	0,317 0,637 0,535	0,134 0,820 0,556	0,081 0.686 0,521	-0,156 0,733 0,328	$-0,084 \\0,520 \\0,229$	0,131 0,597 0,134

Структура моноклинного Se построена из восьмичленных гофрированных колец с симметрией 82m (в пределах точности опыта), подобных кольцам ромбической серы. Валентный угол равен 105°. Среднее расстояние Se—Se в кольце равно 2,34. Кратчайшие расстояния между атомами соседних молекул колеблются в пределах 3,53—3,99.

§ 13. Структурный тип серого селена (гексагопального) (рис. 135)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C3_12$ (D_3^4) или $C3_22$ (D_3^6) ; Z=3. Положения атомов:

Se 3: (a) x = 0,217

(Координаты атомов даны для ф. гр. C3,2).



Рис. 135. Структурный тип Se(серого) а-общий вид; б-проекция (001)

Структура состоит из бесконечных зигзагообразных винтовых цепей, параллельных оси z. Сходство с кубической упаковкой см. на стр. 103.

Вещество	a	c	x	Кратчайшес расст	Валентный	
				в цени	между цепями	угол
Se (гекс.) Те	4,36 4,45	4,95 5,91	0,217 0,269	2,32 2,86	3,46 3,74	105° 102°

§ 14. Структурный тип J₂ (рис. 136)

Ромбическая ячейка. Федоровская группа Acam $(D_2^{s_h}); Z = 8 (4J_2).$



Рис. 136. Структурный тип J₂ Маленькими черными шариками поназаны центры тяжести молекул

Положения атомов:

(000;
$$0^{1}/_{2} {}^{1}/_{2}$$
) +
J 8: (f) $xy0; {}^{1}/_{2} + x, \overline{y}, {}^{1}/_{2}; \overline{xy}0; {}^{1}/_{2} - x, y, {}^{1}/_{2}$
 $x = 0,117; y = 0,150$

Федоровская группа и положения атомов J, и Ga аналогичны, но молекулы J, выражены более резко.

_

Вещество	a	ь	с	x	y	Пратчайшее расстоя- ние между атомами	
						в моле- куле	соседних молекул
Cl_2 (-160° C)	8,21	4,50	6,29	0,100	0,130	2,02	3,34
$\begin{array}{c} Br_2 \\ (-150^{\circ} C) \end{array}$	8,72	4,48	6,67	0,110	0,135	2,27	3,30
(18° [°] C)	9,78	4,79	7,26	0,117	0,150	2,70	3,54

§ 15. Структурный тип H₂

Выше мы указывали, что в кристаллической структуре водорода и β-азота молекулы располагаются по местам шаров плотнейшей гексагональной упаковки. Поскольку молекулы вращаются около положений их центров тяжести, атомам нельзя приписать в структуре какихлибо определенных координат. Исходя из этого, логичнее, может быть, было бы называть этот структурный тип не типом водорода, а типом гелия. Федоровская группа C6/mmc (D_{6h}^4) .

Вещество	a	с	c/a	
Не	3,57	5,83	1,633	
H ₂	3,75	6,12	1,633	
3-N2	4,03	6,59	1,633	

§ 16. Структурный тип а-N₂

Кубическая ячейка; a = 5,66. Федоровская группа $P2_13$ (T^4); Z = 8 (4N₂). Если атомы фиксированы, то они находятся в положениях:

 N_{II} 4: (a) $x_{II} = -0.04$ N_{III} 4: (a) $x_{III} = 0.07$

Молекулы N_2 расположены приблизительно по закону плотнейшей кубической упаковки. Оси молекул располагаются по четырем тройным непересекающимся осям. Центры молекул не совпадают с узлами решетки.

Расстояние N-N (в молекуле) равно 1,06.

Для других молекулярных простых веществ, которые в обычных условиях находятся в газообразном состоянии, координаты атомов не были определены, поэтому среди них еще нельзя выделить новых структурных типов.

16 Бокий Г. Б.

Глава XI

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. Предварительные замечания

В качестве основы для систематического обзора структур мы приняли развернутую форму Менделеевской таблицы (рис. 137). Эта форма удобна тем, что в левой части таблицы группируются элементы с типичными металлическими свойствами, а в правой—с неметаллическими. Распределение на подгруппы, принятое в таблице, наиболее обосновано как с точки зрения общности химических свойств элементов, так и с точки зрения кристаллохимических особенностей, что будет показано ниже.

Первый взгляд, брошенный на таблицу, убеждает читателя в том, что работа по определению кристаллических структур химических элементов в основном закончена. Число «белых пятен» в таблице очень невелико. Уже одно это обстоятельство само по себе должно побуждать исследователей к отысканию каких-то общих закономерностей.

Все многообразие типов структур химических элементов можно свести всего лишь к шестк основным случаям, указанным в условных обозначениях. Элементы левой части таблицы имеют простые структуры илотнейших шаровых упаковок и близких к ним, вследствие ненаправленности металлической связи. Кристаллические структуры элементов правой части таблицы значительно разнообразнее и сложнее, вследствие направленности и ограниченности числа ковалентных связей. Выделять среди них отдельные структурные типы нецелесообразно. В их многообразии трудно будет заметить общие черты.

Обозначения, принятые в таблице, объединяют структуры элементов в более крупные группы с общими важными структурными признаками.

С этой точки зрения первые три структурных типа следовало бы также объединить в одну группу структур типичных металлов. В этом случае число условных знаков сократилось бы до четырех. Однако поскольку самые структурные типы в этой группе весьма резко отличаются друг от друга и каждый структурный тип представлен многочисленными примерами, то нам казалось целесообразным дать в этой части таблицы болес детальное подразделение.

Некоторые значки элементов в таблице окружены двумя или даже тремя окружностями или многоугольниками. Эти условные обозначения относятся к полиморфным модификациям. Низкотемпературной модификации соответствует внутренний многоугольник или круг, высокотемпературной модификации—наружный.

Если для того или иного элемента известны несколько модификаций, но структуры окончательно установлены, скажем, только для двух, то



приводятся данные, относящиеся к этим двум модификациям. Кроме того, монотропные модификации не выделяются особо, а включаются в таблицу наряду с энантиотропными, если структура их надежно определена. В этих случаях относительное расположение многоугольшиков в одной клеткетаблицы становится, копечно, несколько произвольным.

Незаконченные исследования структур приводятся только тогда, когда нет литературных данных, по которым можно было бы судить о законченном исследовании структуры хотя бы одной модификации этогспростого вещества (см., например, исследование структуры кристаллического кислорода).

§ 2. Кристаллические структуры истинных металлов

Обратимся к левой части таблицы. Здесь наиболее распространенными типами структур являются: 1) тип гексагональной плотнейшей упаковки; 2) тип кубической плотнейшей упаковки; 3) тип кубической центрированной упаковки.

Процент заполнения пространства шарами для первых двух 74,05%, для третьей—68,01%.

Как для гексагональной, так и для кубической плотнейших упаковок координационное число равно 12, для центрированной кубической—8. Высокие координационные числа обусловлены ненаправленностью металлической связи, следствием чего является стремление металлических атомов окружить себя максимально возможным числом соседних атомов.

Элементы левой части таблицы, как правило, имеют структуру одного из указанных трех типов. Исключением являются β-W, α- и β-U, Pa, все три модификации марганца и α- и β-Np.

На примере β-вольфрама можно убедиться в том, что равноценность всех атомов в кристаллической структуре элемента не обязательна. В самом деле; 8 атомов W, приходящихся на одну ячейку, распадаются на две группы, или два «сорта». Атомов I сорта в элементарной ячейке 2 в вершинах и центре куба, атомов II сорта—6. Они располагаются парами на гранях элементарной ячейки. Никакими симметрическими преобразованиями нельзя совместить атом I сорта с атомом II сорта. Это обстоятельство позволяет предполагать, что электронное состояние у этих атомов тоже различное.

Как ни своеобразен структурный тип β-W, все же видно большое сходство его с нормальными структурами металлов: та же высокая симметрия (кубическая), те же большие координационные числа. Атом I сорта имеет координационное число 12, он окружен 12 атомами II сорта, а каждый атом II сорта—10 (6II + 4I). Большие координационные числа и кубическая симметрия указывают на значительное сходство этого структурного типа со структурным типом плотнейшей кубической упаковки. Условное обозначение в виде точечного пунктира отвечает сложным структурам. Однако, если такая сложная структура близка к какому-либо простому структурному типу, то форме фигуры, окружающей значок элемента, придается соответственно фигура этого структурного типа. В разобранном случае для структуры β-W условным обозначением будет пунктирный квадрат.

Аналогична только что разобранному случаю структура α-U, принадлежащая к ромбической сингонии. Она весьма близка к нормальной структуре гексагональной плотнейшей упаковки, что и отмечено пунктирным шестиугольником.

α-Mn кристаллизуется в кубической решетке. Структура его является усложненным структурным типом центрированной кубической решетки: ребро ячейки утроено, атомы, расположенные в ней, четырех сортов.

β-Мп кристаллизуется также в кубической решетке. Его структура весьма близка к структурному типу плотнейшей кубической упаковки. Атомы в структуре β-Мп двух сортов, но оба имеют координационные числа 12 с несколько различными расстояниями (от 2,36 до 2,67). К этому же структурному типу приближается структура γ-Мп. Ее решетка весьма близка к гранецентрированной кубической, но отличается от последней деформацией по оси четвертого порядка. Вследствие этой деформации симметрия структуры γ-Mn тетрагональная. Отношение осей c/a' = 0.93, то есть весьма близко к единице.

Разобрав структуры элементов, расположенных в левой части таблицы, можно сделать заключение о большом сходстве всех этих структур между собой. Имеющиеся отклонения от простейших трех типов не так значительны, чтобы повлиять на этот вывод.

§ 3. Особенности структурных типов ү-Мп, Hg и Zn

Структуру γ -Мп, несмотря на большое сходство ее со структурой плотнейшей кубической упаковки, необходимо считать новым структурным типом. При самой незначительной деформации куба, например, в направлении оси четвертого порядка, резко (скачком) меняется симметрия элементарной ячейки. В частности, в структуре γ -Мп пропадают две оси четвертого порядка и все оси третьего. Решетка из кубической превращается в тетрагональную. В тетрагональной же структуре по правилам Бравэ нужно выбирать не гранецентрированную ячейку, а объемноцентрированную вдвое меньшего объема. Описание структуры γ -Мп делается обычно в гранецентрированном аспекте только для того, чтобы подчеркнуть большое сходство этой структуры со структурой плотнейшей кубической упаковки.

К тому же структурному типу принадлежит In. Однако по сравнению со структурой γ -Мп знак деформации кубической решетки противоположный, вследствие чего отношение осей в гранецентрированном аспекте получается несколько больше единицы (c/a' = 1,08).

Очень интересна структура Hg. Ртуть кристаллизуется в ромбоэдрической решетке, которая, однако, весьма близка к кубической гранецентрированной. Элементарная гранецентрированная кубическая ячейка в качестве примитивного параллелепипеда имеет острый ромбоэдр с углом $\alpha = 60^{\circ}$. Любая деформация такого ромбоэдра (в данном случае речь идет о деформации вдоль главной оси) влечет за собой исчезновение целого ряда элементов симметрии решетки; в частности, пропадают ${}^{3}/_{4}$ осей третьего порядка и все оси симметрии четвертого порядка. Это обстоятельство влечет за собой выбор в качестве элементарной ячейки, по правилам Бравэ, уже не этого искаженного куба, превратившегося в ромбоэдра, а примитивного ромбоэдра, имеющего в этом случае ту же симметрию и вчетверо меньший объем. Структура ртути, таким образом, может быть получена из плотнейшей кубической упаковки, если последнюю деформировать (сжимать) по оси третьего порядка до тех пор, пока примитивный ромбоэдр не изменит своего угла с 60° до 70°32'.

Гораздо сложнее обстоит вопрос со структурами типа гексагональной плотнейшей кладки (упаковки). Деформация вдоль главной оси шестого порядка не влечет за собой изменения симметрии (отношение c/a, в частности, меняется у одного и того же вещества с температурой) и поэтому нет такого жесткого критерия, каким мы пользовались при описании структур, получающихся в результате деформации куба.

На рис. 138 показаны шаровая гексагональная плотнейшая упаковка и структуры элементов, у которых отношение осей с/а максимально отклоняется от этого идеала. Возникает вопрос, какими отклонениями с/а от идеального значения 1,633 можно пренебречь и какие отклонения следует считать уже выходящими за пределы данного структурного типа. Для ответа на этот вопрос обратимся к рис. 139, представляющему собой распределение по группам периодической системы тех элементов, которые кристаллизуются в подобных гексагональных структурах. По оси ординат отложены значения c/a. Параллельно оси абсцис проведена линия идеального отношения c/a=1,633.



Рис. 138. Идеальная гексагональная шаровая унаковка и максимально отклоняющиеся от нее структуры Ве и Cd

Легко видеть, что значения *c/a* для структур 28 элементов располасаются вблизи линии идеального значения, обычно несколько ниже ес. Соответственные значения для Zn и Cd расположены совершенно в стороне. Особенно хорошо это видно, если спроектировать все значения *c/a* на ось ординат и получить на ней пределы отклонений. Этот график дает возмож-



Рис. 139. Распределение элементов, кристаллизующихся в гексагональных структурах, по группам периодической системы

ность сделать вывод, что все элементы, указанные на рис. 139, за исключением Zn и Cd, принадлежат к одному структурному типу. Zn и Cd только приближаются к нему аналогично тому, как γ-Mn, In и Hg приближаются к структурному типу плотнейшей кубической упаковки.

Разобранные выше структуры ү-Мп, In и Hg, а также все рассмотренные гексагональные структуры могут быть удобно интерпретированы, если шары плотнейшей кладки (упаковки) заменить соответственно эллипсоидами вращения.

§ 4. Кристаллические структуры элементов в подгрупп

Перейдем теперь к рассмотрению кристаллических структур элементов правой части таблицы.

Руководящим принципом здесь является правило Юм-Розери (1930 г.) о координационном числе атомов в кристаллических структурах неметаллических элементов. Формулировать его можно так: к о о р д и н а ц ио н н о е ч и с л о K=8-N, где N—помер группы периодической системы элементов. Это правило является следствием тенденции атомов окружить себя октетом электронов за счет образования общих пар электронов с соседними атомами. Каждая пара электронов, принадлежащая одновременно двум соседним атомам, обусловливает ковалентную связь между ними.

Из этого следует, что координационное число атомов галогенов и водорода в кристаллической структуре должно быть равно единице. Действительно, мы имеем для хлора, брома и иода структуры, в узлах решеток которых располагаются двухатомные молекулы и, следовательно, каждый атом имеет одного ближайшего соседа. Расстояние Cl—Cl в кристаллической молекуле равно 2,02, в той же структуре расстояние между ближайшими атомами из разных молекул равно 3,34. Водород кристаллизуется в плотнейшей гексагопальной структуре, в узлах которой также располагаются двухатомные молекулы.

В VI-*b* подгруппе координационное число должно быть равно 2. Оно может быть осуществлено в замкнутых кольцеобразных молекулах или в бесконечных цепях. Оба варианта в действительности и наблюдаются: так, например, в ромбической сере и в моноклипных сере и селене в узлах решетки располагаются кольцевые восьмиатомные молекулы. Расстояние между соседними атомами в структуре ромбической серы равно 2,10, а между атомами из разных молекул 3,30. В структуре селена эти расстояния соответственно равны 2,34 и 3,53. Структуры гексагональных селена и теллура построены из бесконсчных цепей с расстоянием между соседними атомами у селена 2,32, у теллура—2,86, а между атомами соседних цепей соответственно 3,46 и 3,74. Обе структуры полония не удовлетворяют правилу K=8-N.

В V-b подгруппе координационное число должно быть равно 3. Это действительно имеет место в структурах P (черный), As, Sb и Bi. Все эти вещества имеют структуры, построенные из гофрированных слоев. Расстояние между атомами внутри одного слоя всегда меньше, чем расстояние между атомами, находящимися в соседних слоях.

	Р (чер- ный)	As	\mathbf{Sb}	Bi
Расстояние между атомами в слое Расстояние между атомами соседних слоев	2,17	2,51	2,87	3,10
	3,87	3,15	3,37	3,47

В V-b подгруппе могут быть также молекулярные структуры, но они должны быть построены из четырехатомных тетраэдрических молекул, чтобы удовлетворять правилу Юм-Розери. Это действительно имеет место для низкотемпературной модификации фосфора, представляющей собой плотнейшую кубическую упаковку таких молекул.

Типичным представителем элементов IV-*b* подгруппы является углерод, имеющий в модификации алмаза структуру с координационным числом 4. К тому же структурному типу принадлежат и остальные элементы
этой подгруппы (Si, Ge, Sn), за исключением свинца, который кристаллизуется в плотнейшей кубической структуре.

Структуры графита и белого олова построены сложнее, чем это требуется согласно правилу K=8—N.

Рассматривая с этих позиций структуры элементов подгрупп V-b, VI-b и VII-b, мы видим, что многие из них, удовлетворяя правилу K = = 8 - N, одновременно являются молекулярными. На рис. 137 этот факт отмечен тем, что левая половина окружности в условных обозначениях сплошная, а правая изображена черточным пунктиром, соответствующим структурам с K = 8 - N. Однако у некоторых элементов этих подгрупп число ковалентных связей меньше, чем можно было бы ожидать по правилу Юм-Розери. В этом случае структуры их молекулярные, но не подчиняющиеся этому правилу (см., например, кислород и азот).

Правило K=8-N можно распространить и на элементы VIII-b полгруппы и формально считать, что атомы благородных газов в кристаллических структурах имеют координационное число, равное нулю, то есть атомы в их молекуле не имеют ближайших соседей, связанных с ними ковалентными связями. Эти вещества имеют «одноатомные» молекулы, которые связаны друг с другом вандерваальсовскими силами. С этой точки зрения структуры благородных газов следует отметить в таблице так же, как и структуры VII-b подгруппы.

В таблице не выделяются специально молекулярные структуры типа плотнейших упаковок. Однако поскольку вандерваальсовские силы, как и металлические, являются ненаправленными, то мы вправе ожидать и действительно имеем среди молекулярных структур химических элементов такие структуры, в которых молекулы упакованы по одному из типов плотнейших упаковок. Такие структуры встречаются во всех группах, где имеются молекулярные структуры. В VII-b подгруппе таким примером является структура водорода, который кристаллизуется по типу гексагональной плотнейшей упаковки с идеальным отношением осей с/а= =1,633. Это, повидимому, является следствием вращения молекул в кристаллической решетке при любой температуре вплоть до абсолютного нуля. Типы кубической и гексагональной плотнейших упаковок молекул мы наблюдаем в кристаллических структурах кислорода, азота и даже фосфора, где низкотемпературная модификация, повидимому; представляет собой плотнейшую кубическую упаковку молекул Р₄, построенных тетраэдрически. В сводной таблице все подобные структуры показаны как молекулярные. В обозначениях указывается лишь наиболее существелный момент-подчиняется ли данная молекулярная структура правилу K=8-N или нет. Тип упаковки молекул плотнейшим способом, как второстепенный факт, нами специально не подчеркивается.

Структуры благородных газов, как выше было указано, можно рассматривать как молекулярные, с «одноатомными» молекулами, формально подчиняющиеся правилу K=8 N, и с этой точки зрения мы обозначаем их так же, как структуры галогенов.

Элементы III-b подгруппы должны были бы иметь по правилу K = -8 - N координационное число 5, но, как известно из теории кристаллических решеток, в структурах не может быть осей симметрии пятого порядка или многогранников с пятью тождественными вершинами. Поэтому, если бы даже тенденция атомов окружать себя пятью соседями была весьма сильной, то и в этом случае не могли образоваться столь правильные структуры, как в рассмотренных выше случаях для иных координационных чисел. Нужно также иметь в виду, что даже сильно искаженные структуры с координационным числом 5 из-за недостатка валентных электро-

нов не могут быть обусловлены только ковалептными связями. Кроме того, III-b подгруппа находится уже достаточно далеко от элементов с ярко выраженными неметаллическими свойствами, и поэтому здесь мы должны, наряду с ковалентными тенденциями, считаться и с сильно выраженным стремлением к образованию нормальных металлических структур. В результате «борьбы» этих противоположных тенденций в данной подгрупие имеются из ряда вон выходящие, единственные в своем роде «уродливые» структуры. Такими являются, например, галлий, индий, бор.

Структуры Al и Tl-нормальные металлические. О них будет сказано ниже.

Наконец, остаются элементы II-b подгрупны. Их структуры кратко были рассмотрены выше. По правилу K=8-N следует ожидать координационного числа 6. Правда, у этих элементов, как и в предыдущей групце, нехватает валентных электропов для образования нужного количества ковалентных связей, да и металлические тенденции выражены у них достаточно ярко. Поэтому их структуры весьма близки к нормальным структурам металлических элементов с координационным числом 12. Однако, как мы говорили выше, их все же нельзя отнести к структурным типам плотнейших шаровых упаковок—они лишь приближаются к ним. Вместо координационного числа 12 мы имеем здесь две группы соседних атомов: 6 на кратчайшем расстоянии и 6—на несколько большем.

Так, для Zn, Cd и Hg соответствующие значения межатомных расстояний будут: 2,66 и 2,91, 2,97 и 3,29 и, наконец, 3,00 и 3,47.

Это дает нам формальное право считать эти структуры удовлетворяющими правилу K = 8 - N.

Таким образом, подводя итог обзору структур химических элементов правой части Менделеевской таблицы, можно сказать, что большинство элементов, находящихся здесь, имеет молекулярные структуры или структуры, подчиняющиеся правилу K=8-N. Многие из этих структур элементов, удовлетворяя правилу Юм-Розери, одновременно являются молекулярными. Имеющиеся здесь несколько сложных структур не нарушают общей гармонии.

§ 5. Особенность элементов III-b и IV-b подгрупп, имеющих типичные структуры металлов

Четыре элемента, стоящие в правой части Менделеевской таблицы, имеют структуры типа плотнейших упаковок: Al, σ-и β-Tl, Pb, а также In, имеющий очень близкую к кубической плотнейшей упаковке тетрагональную структуру. Объясняется этот факт известной гипотезой, согласно которой указанные элементы в кристаллическом состоянии не отщепляют всех своих валентных электронов. Соли четырехвалентного свинца гораздо менее устойчивы, чем двувалентного. Соли трехвалентного таллия менее устойчивы, чем соли одновалентного. Атомы этих элементов, входя в кристаллическую структуру, отдают в общее пользование только часть валентных электронов, которых не может хватить на образование нужного количества ковалентных связей. Подтверждением неполного отщепления электронов у этих атомов могут служить аномальные межатомные расстояния в структурах простых веществ.

На рис. 140 по оси абсцисс отложены атомные номера элементов 3, 5 и 6 периодов таблицы Менделеева, по оси ординат—межатомные расстояния. Как видим, эти расстояния у Pb, Tl, Al и In больше, чем следовало бы ожидать по ходу кривой, соединяющей на диаграмме точки, отвечающие соответствующим значениям соседних с ними элементов. Недостаточное количество коллективизированных электронов в структурах Pb, Tl, In и Al по сравнению с соответствующим количеством у других элементов тех же подгрупп приводит к ослаблению связи. В результате межатомные расстояния получаются несколько завышенными (приблизительно на 0,15 kX) по сравнению с сосседними элементами, полностью отщепляющими в кристаллическом состоянии свои валентные электроны.



Рис. 140. Аномалия в межатомных расстояниях у Pb, Tl, Al и In

Кроме указанных выше ненормальных свойств алюминия, аномалию его можно видеть, по Юм-Розери, из сравнения температур плавления Al и соседних с ним элементов:

Na	Mg	A1	Si	
97°	650°	6 58°	1420°	

Увеличение температуры плавления Al по сравнению с магнием всего на 8° противоречит обычному повышению температур плавления элементов коротких периодов с увеличением валентности элемента.

§ 6. Распределение элементов по подгруппам периодической системы на основании кристаллохимических данных

В этом параграфс будет указана возможность использования общих закономерностей кристаллических структур простых веществ для обоснования распределения элементов по подгруппам периодической системы. Дело в том, что в нашей литературе фигурирует до 10 вариантов таблицы Менделеева, причем авторы не считают нужным обосновывать тот или иной вариант разделения на подгруппы. Одни и те же элементы у одних авторов оказываются в главных, у других—в побочных подгруппах. Кроме того, и объем каждой подгруппы не остается постоянным.

Эти варианты сводятся к различному расположению элементов коротких периодов над элементами длинных. Особенно часто «перестановкам» подвергаются элементы коротких периодов II, III и IV групп, а также водород. Иногда элементы коротких периодов размещают посередине между подгруппами элементов длинных периодов. Кроме того, обычно не выделяют подгруппу VIII-b, считая ее нулевой группой.

Все это создает большую путаницу в учебной литературе.

В 1942 г. нами была сделана первая попытка использовать кристаллохимические закономерности для обоснования варианта, изображенного на рис. 137. Появившиеся в литературе за последние годы описания новых экспериментальных работ по определению структур простых веществ целиком подтверждают правильность предложенного нами тогда распределения элементов на подгруппы. Преимущества предложенного распределения подтверждаются тем обстоятельством, что это уже третий путь, приводящий почти к тому же варианту, к которому из совершенно других соображений приводят также исследования Абега и Панета (1933 г.) и Б. В. Некрасова (1935 г.).

Полученный нами вариант отличается от варианта Б. В. Некрасова только наименованием подгруппы инертных газов. Мы считаем их VIIIв подгруппой, Б. В. Некрасов, как и многие другие, считает нужным выделить их в отдельную нулевую группу. С нашей точки зрения, для этого нет никаких оснований. Если на внешней оболочке атома находится один электрон, подгруппу называют первой, два—второй,, семь—седьмой, если же 8—то се следует называть восьмой, а не нулевой, как это обычно делают. Благородные газы заканчивают периоды, а не начинают новых. Некоторые авторы идут еще дальше и даже в самой нулевой группе различают две подгруппы. Это уже является принципиальной ошибкой.

Недостатком разделения элементов по подгруппам на основании физических методов исследования является то, что для разных свойств получаются разные варианты таблицы. Так, например, по своим спектральным свойствам водород аналогичен щелочным металлам, а гелий— щелочноземельным. Поэтому оба эти элемента в таблице периодической системы в работах, посвященных спектроскопическим исследованиям химических элементов, помещаются в первой и во второй группах, где по этим свойствам им надлежит быть. Однако нахождение гелия во второй группе при классификации, учитывающей не спектральные, а какие-либо другие физические свойства, оказывается совершенно неоправданным.

Общим недостатком обычных химических методов разделения элементов по подгруппам является то, что свойства каждого элемента изучаются в процессе реакции, т. е. во взаимодействии с другими элементами, а от характера этих последних и от внешних условий зависит поведение испытуемого элемента. Только кристаллохимический метод лишен этого недостатка. Этим методом изучены кристаллические структуры металлов и неметаллов в состоянии, когда атомы данного элемента находятся «во взаимодействии» только с атомами того же самого элемента, что представляет, конечно, определенное преимущество.

Кроме того, по сравнению с другими химическими методами, которые всегда изучают вещество в процессе превращения и поэтому могут быть названы «динамическими», этот метод является «статическим», так как он изучает вещество в состоянии покоя. Благодаря статичности полученпые из изучения структур простых веществ результаты весьма удобно использовать для целей классификации. Теперь можно перейти к самому распределению элементов по подгруппам.

VIII-*b* подгруппа включает все благородные газы. К VII-*b* полгруппе, кроме всех галогенов, бесспорно относится также и водород. В VI-b подгруппе находятся элементы, удовлетворяющие, как и в предылущих случаях, правилу K=8-N, а также О и Ро. Элементы V-b подгруппы характеризуются слоистыми структурами с расстояниями между атомами в слое меньшими, чем между атомами из разных слоев, или молекулярными структурами (N, P). Элементы V-а подгруппы-V, Nb и Ta, в отличие от вышеуказанных, кристаллизуются в объемноцентированных кубических структурах. IV-b подгруппу составляют C, Si, Ge, Sn и Pb с характерными алмазными структурами (координационное число 4) для большинства из них. Отнесение углерода и кремния, как это делается некоторыми авторами, к полгруппе Ti, Zr, Hf и Th, имеющих типичные металлические структуры с координационным числом 12, следует признать совершенно неправильным. Как было сказано выше, в подгруппу III-b по ряду кристаллохимических соображений мы относим B, Al, Ga, In и Tl. Эти элементы имеют в том или ином отношении аномальные кристаллические структуры. От них мы отделяем III-а подгруппу—Sc, Y, La.

Принадлежность В и Al к подгруппе Ga, а не Sc, можно подверлить также сходством наружной электронной оболочки, т. е. пользуясь методом, аналогичным методу Некрасова. В самом деле, строение наружной оболочки у B, Al и Ga будет $2s^22p^1$, $3s^23p^1$ и $4s^24p^1$, в то время как у Sc— $3d^14s^2$.

Соответствующей разницы у элементов II группы нет, поэтому этот критерий в данном случае не может быть принят во внимание. Во II группе Zn, Cd и Hg, как вещества, имеющие аномальные металлические структуры, удовлетворяющие до известной степени правилу K=8-N, составляют подгруппу b. Be, Mg, Ca, Sr и Ba составляют подгруппу a и характеризуются нормальными металлическими структурами.

I-b подгруппа (Cu, Ag и Au) характеризуется гранецентрированными кубическими структурами; I-a (Li, Na, K, Rb и Cs) в обычных условиях объемноцентированными. Минимальные межатомные расстояния у элементов подгруппы b (2,55; 2,88 и 2,87) также резко отличаются от соответствующих расстояний у элементов подгруппы a (3,03; 3,71; 4,62; 4,87 и 5,26), что, впрочем, характерно и для других групп. Однако в данном параграфе мы на этом вопросе не останавливаемся.

Таким образом, по структурным кристаллохимическим данным I-a, II-a, III-b, IV-b, V-b, VI-b, VII-b и VIII-b подгруппы являются главными, остальные—побочными.

§ 7. О классификации химических соединений

Прежде чем говорить о классификации химических соединений, необходимо сгруппировать химические элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, т. е. провести в таблице какие-то «границы» между знаками (или по знакам) элементов, которые объединили бы более близкие друг другу элементы и разделили бы более далекие.

Проведение любых границ в таблице, конечно, условно. В зависимости от внешних условий и от окружающей среды один и тот же элемент будет проявлять себя по-разному: в одних условиях он может быть близок к олним определенным элементам, в других условиях—к другим. Это неизбежный недостаток любой классификации. Может быть, по этой причине

۰

до сих пор в химии нет одной какой-либо общепринятой классификации химических соединений.

Однако выделение и совместное рассмотрение определенных групп соединений неизбежно. Отдельно рассматриваются всегда соединения металлических элементов с металлическими, отдельно рассматриваются и органические соединения.

Некоторые авторы предлагают класть в основу классификации тип химической связи. Недостатки этой системы были выше нами обсуждены (см. стр. 165). По этой причине мы, читая с 1946 г. курс кристаллохимии, не могли воспользоваться существующей классификацией соединений по типам химической связи и положили в основу классификации периодическую таблицу элементов Д. И. Менделеева. Тот факт, что некоторые из наших групп или областей соединений совпадают с группами, принятыми другими авторами, не может считаться недостатком или слабой стороной классификации. Напротив, поскольку целью всякой классификации являстся выделение и группировка сходных по свойствам химических соединений, то совпадение (частичное или полное) для определенных групп соединений вполне возможно.

Таблица Менделеева позволяет для подавляющего большинства соединений сразу находить область, в которую входит данное соединение, или же она допускает выбор одной из двух областей для переходных по свойствам соединений. Последнее обстоятельство лежит в самой природе элементов, составляющих эти соединения. Их «пограничное» положение обусловливает то, что они легче других реагируют на внешние воздействия и, в зависимости от условий и среды, проявляют свойства то одной области соединений, то другой. Ясно, что описывать такие соединения следует в одном месте (с одной групной соединений), но ссылка на это описание обязательно должна иметься и при описании другой группы соединений. Иногда удобно рассматривать группы переходных соединений отдельно, после описания значительно больших по объему групп типичных соединений.

При проведении границ в периодической таблице мы должны считаться с особенностями кристаллических структур простых веществ. Однако слишком формальным и поэтому неправильным было бы положить в основу классификации структурные типы. Один и тот же структурный тип может быть обусловлен различными причинами и поэтому один и тот же структурный тип может быть характерен для совершенно разных по своей природе простых или сложных веществ. Так, например, металлическая медь и аргон кристаллизуются в структурном типе плотнейшей кубической упаковки; NaCl и SnSb имсют весьма близкие структуры; одним и тем же структурным типом характеризуются CsCl, BeCu, LaCd и т. д. Правда, сходные между собой химические соединения кристаллизуются обычно в одинаковых или близких структурных типах, поэтому игнорировать структурные типы при классификации нельзя, но необходимо помнить, что число структурных типов во много раз меньше числа химических соединений и поэтому одни и те же структурные типы могут встречаться у различных по своей природе химических соединений. Ясно также, что сходные по своей природе химические соединения, особенно те, которые кристаллизуются в одинаковых или близких структурных типах, будут иметь, в частности, один и тот же или, по крайней мере, близкий тип химической связи. Но этот факт будет уже вторичным, подчиненным. Он будет являться следствием принятой классификации соединений, а не ее основой. Это не значит, конечно, что природа химической связи будет игнорироваться. Этому вопросу необходимо уделить при описании определенных областей или групп химических соединений должное внимание.

§ 8. Классификация двойных (бинарных) и более сложных химических соединский

Какие же границы можно провести в периодической таблице химических элементов? Какие имеются в таблице области, объединяющие наиболее близкие между собой химические элементы?

Важнейшая вертикальная граница в таблице проходит через элементы IV-b подгруппы (рис. 137). Структуры большинства IV-b подгруппы подчиняются правилу K=8-N, но, в отличие от элементов, стоящих от границы справа, структуры их гомолесмические и в этом отношении они сходны с металлическими элементами, находящимися слева от границы.

Итак, справа от границы располагаются элементы, имеющие гетеродесмические структуры, подчиняющиеся правилу K=8-N. Слева от нее располагаются элементы с гомодесмическими или почти гомолесмическими структурами, не подчиняющиеся строго правилу K=8-N. Сами же элементы IV-b подгруппы имеют черты тех и других: с одной стороны, их структуры являются гомодесмическими, с другой стороны, большинство из них подчиняются правилу K=8-N. Двойственность природы этих элементов сказывается, конечно, не только в структурах их простых веществ, но и в ряде других химических свойств. Так, например, в таких соединениях, как SnO₂ и PbO₂, кристаллизующихся в структурном типе рутила, или PbF₂—в структурном типе флюорита (CaF₂), элементы IV-b подгруппы играют электроположительную роль. В таких же соединениях как, например, Mg₂Sn или Mg₂Pb, кристаллизующихся в структурном типе антифлюорита (Na₂O), те же элементы IV-b подгруппы играют электроотрицательную роль.

Граница на уровне углерода обозначена пунктиром, так как для углерода гораздо более характерной будет структура графита, а не алмаза. Все же сказаннное выше относится к структуре алмаза. Справа от этой границы уже не встречается «металлических» структурных типов.

Следовательно, граница, проходящая через IV *b*-полгруппу, отделяет металлические элементы (металлы) от неметаллических (неметаллов). Установление одной вертикальной границы уже достаточно для проведения первого деления бинарных химических соединений на три больших области.

1) Область интерметаллических соединений, т. е. соединений элементов, находящихся слева от границы, между собой.

2) Область соединений металлических элементов с пеметаллическими. Эти соединения обычно подчиняются правилам валентности и составляют главный предмет изучения неорганической химии. Псэтому мы будем называть эти соединения неорганическими, пользуясь этим термином в более узком смысле слова, чем это обычно принято.

Объединение этих двух групп в одну, как это делается многими авторами, на том только основании, что все эти соединения не являются органическими соединениями, не выдерживает критики.

3) Третью область соединений по аналогии с предыдущими можно было бы составить из неметаллических элементов. Однако по свойствам эти элементы значительно резче отличаются друг от друга, чем металлы. Поэтому для выделения более однородных частей приходится провести еще «диагональную границу», идущую от бора к астату (\mathbb{N} 85). Справа от этой границы расположены элементы, у которых кристаллические структуры хотя бы для одной модификации молекулярные (или сложные, не подчиияющиеся правилу K=8-N, например, графит). Некоторые авторы называют их элементами-органогенами. Соединения этих элементов составляют область молекулярных, или органических соединений в более широком смысле слова, чем это обычно понимают, т.е. в эту область попадают соединения элементов-органогенов не только с углеродом, но и друг с другом. Область этих соединений мы будем называть областью органических соединений и их аналогов.

Для элементов, стоящих ниже диагональной границы (Sb, Bi, Te, Po), мы сохраняем старый термин—«полуметаллы». Соединения этих элементов друг с другом не составляют особой области соединений, так как по своим свойствам они приближаются то к первой, то ко второй, то к третьей групнам более типичных соединений. Рассматривать соединения полуметаллических элементов, так же как и элементов, через которые проходят «границы», удобнее отдельно, после того как рассмотрены области типичных соединений.

Для первой области соединений будет характерна металлическая связь. Вторая область будет характеризоваться постепенным переходом от типичных ионных связей (типа NaCl) к типичным ковалентным (типа PtS). Соединения третьей области обычно имеют гетеродесмические структуры с ковалентной связью внутри молекул и остаточной—между молекулами. Соединения полуметаллических элементов по своему характеру будут приближаться то к одной, то к другой, то к третьей из этих областей в зависимости от свойств соединяющихся элементов.

В свою очередь, в рамках отдельных областей могут быть выделены и более мелкие «семейства» элементов. Это особенно важно сделать для металлов, составляющих около трех четвертей всех элементов. Металлы удобно делить на А-металлы (M_a) и В-металлы (M_b) и отделять среди первых щелочные и щелочноземельные (M_s) от переходных (M_d) с выделением из последних лантаноидов и актиноидов (M_d) .

Менее важна вторая вертикальная граница, идущая между I-b и II-b подгруппами. Она отделяет истинные металлы от остальных.

Третья, еще менее важная граница, отделяет инертные газы от прочих неметаллических элементов.

Типичные неметаллические элементы мы будем обозначать буквой X или вообще последними буквами алфавита, полуметаллы—буквою T.

Самую простую систематику бинарных соединений, которая позволила бы обозреть все многообразие их, можно развить, если вынисать через равные промежутки на двух координатных осях символы всех химических элементов (например, в порядке атомных номеров) и разделить затем всю площадь координатного полуквадрата на клетки. Тогда каждая клетка будет отвечать определенной паре химических элементов. Эта пара элементов может вовсе не давать друг с другом химических соединений или же может иметь одно или несколько соединений. Если в каждой клетке выписать все бинарные соединения между соответствующими элементами, то мы получим полную и весьма простую систематику двойных соединений. Недостаток такой системы не только в ее громоздкости. Она нехороша и тем, что близкие по характеру строения и свойствам соединения окажутся разобщенными между собой. На площади координатного полуквадрата нельзя будет выделить областей близких между собой химических соединений.

Однако, если мы объединим заранее химические элементы так, как это предлагалось в начале параграфа, и будем выписывать их не в порядке атомных номеров, а по подгруппам (сверху вниз) периодической системы, то такая систематика будет в значительной мере лишена обоих указанных недостатков (см. табл. 43). В такой последовательности и целесообразно давать обзор соответствующих групп бинарных соединений с описанием их физико-химических свойств. Причем тройные и более сложные соединения элементов, приналлежащих одной области, будут иметь много общего с соответственными бинарными соединениями, и обзор их поэтому можно давать вслед за соответствующими бинарными соединениями, т. с. описание проводить не по строкам табл. 43, а по столбцам.

Таблица 43

	v				٨	W COT DO	
	Λ				л	щества	простые вег
	ХY			$\mathbf{A}\mathbf{X}$	AB	единения	Двойные со
2	XYZ		AXY	ABX	ABC	»	Тройные
YZ	WXY	AXYZ	ABX Y	ABCX	ABCD	»	Четверные
-	X YZ WX	AXYZ	AXY ABXY	ABX ABCX	ABC ABCD	» »	Тройные Четверные

Тройные соединения металлических элементов с неметаллическими следует разделить на две части: в первую войдут соединения с двумя металлическими и одним неметаллическим элементом, например, FeCuS₂, во вторую—с одним металлическим и двумя неметаллическими, например, BaSO₄.

Более сложные соединения типа Fe Cu₂SnS₄ или K₂VF₅O будут примыкать соответственно к указанным группам тройных и могут быть описаны сразу после них.

Отдельную группу составят, конечно, сложные соединения с нейтральными частицами, например, кристаллогидраты.

В каждой группе соединений описание можно вести по структурным типам, систематика которых была описана нами в VIII главе.

А. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Глава XII

ТИПЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ ДРУГ С ДРУГОМ

§ 1. Система «металлических» радиусов атомов

Величины «металлических» или атомных радиусов получаются делеиием пополам кратчайших межатомных расстояний в структурах чистых металлов, характеризующихся координационным числом 12. Если структура металла характеризуется иными координационными числами, то для получения величины атомного радиуса недостаточно знания половины кратчайшего межатомного расстояния. В это значение должна быть внесена поправка на координационное число. Величины поправок были указаны в табл. 13 на стр. 128.

В главе X были указаны все типы структур чистых металлов и величины межатомных расстояний. На основе значений этих величин составлена таблица атомных радиусов (Г. Б. Бокий, 1953 г.) для всех металлов подгруппы *а* и первых трех подгрупи *b* периодической системы элементов и для Pb (см. табл. 44).

Для металлов Al, Tl и Pb радиусы, вычисленные из межатомных расстояний их кристаллических структур, повидимому, завышены приблизительно на 0,15 kX вследствие того, что атомы этих элементов в чистом металле неполностью отщепляют свои валентные электроны. Однако в твердых растворах и интерметаллических соединениях они могут быть полностью ионизированы.

Данные для элементов IV—VI-b подгрупп и для Ga взяты из указанных выше справочников. Определение атомных радиусов полуметаллических элементов производится обычно на основании величии межатомных расстояний в соединениях этих элементов с металлами, если соответствующие структуры относятся к одному из структурных типов, характерных для иормальных интерметаллических соединений.

§ 2. Типы взанмодействия металлических атомов в двойных системах

Атомы разных металлов могут взаимодействовать между собой различным образом. В одном случае они могут химически не реагировать друг с другом ни в твердом, ни в жидком состояниях. Такая бинарная си-

Таблица атомных радиусов

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIIIa		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII
1																	Н 0,46	He 1,22
2	Li 1,55	Be 1,13											В 0,91	C 0,77	N 0,71	0	F	Ne 1,60
3	Na 1,89	Mg 1,60											Al 1,43	Si 1,34	P 1,3	S	Cl	Ar 1,92
4	К 2,36	Ca 1,97		Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,6	Br	Kr 1,98
5	Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Мо 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Те 1,7	J	Xe 2,18
6	Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Р ь 1,75	Bi 1,82	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac												·		1	<u> </u>

Î	Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	61	Sm	Eu 2,02	Gd 1,79	Тb 1,77	Dy 1,77	Но 1,76	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
Ĵ	Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	An	Ct			

стема будет представлять собой два несмешивающихся друг с другом жидких слоя. Другим крайним случаем будет образование определенного химического соединения между двумя взятыми мсталлами. Между этими предельными случаями будут располагаться системы, в которых два металла, смешиваясь в жидком состоянии, образуют эвтектику в твердом, и системы, в которых мсталлы образуют непрерывный ряд твердых растворов. Таким образом, если распределить системы в порядке увеличения химического взаимодействия компонентов, получится следующий ряд: а) металлы не взаимодействуют друг с другом ни в твердом, ни в жидком состояниях; б) металлы смешиваются в жидком состоянии, а в твердом образуют эвтектику; в) металлы образуют друг с другом твердые растворы во всем интервале составов; г) металлы образуют между собой одно или несколько интерметаллических соединений.

Между этими случаями, конечно, не существует резких границ. Металлы могут не реагировать при одних условиях, но реагировать при других или же реагировать друг с другом только в более или менее узкой области составов. Твердые растворы могут быть не только непрерывными, но охватывать более широкую или узкую область составов. Интерметаллические соединения могут быть устойчивыми или же образовываться в результате распада твердых растворов (сверхструктуры). Интерметаллические фазы могут иметь узкую область гомогенности и в этом отношении быть весьма сходными с обычными неорганическими соединениями или же иметь очень широкую область гомогенности, т. е. давать широкую область твердых растворов с обоими компонентами или с одним нз них.

Все эти случаи стирают резкие границы между указанными выше тинами взаимодействия. Тем не менее методически удобнее рассмотреть их раздельно, иллюстрируя сказанное типичными примерами и указывая на возможные отклонения, на постепенные переходы к другим типам и их перекрывание между собой.

§ 3. Системы металлов, образующих два жидких слоя или эвтектику

Металлы двойных систем, не смешивающиеся друг с другом ни в твердом, ни в жидком состояниях, или же смешивающиеся в жидком состоянии, но в твердом не дающие ни твердых растворов, ни соединений, а только эвтектику, обычно имеют р е з к о о т л н ч а ю щ и е с я п о р а з м ер а м а т о м ы. Если радиусы атомов металлов близки, то это способствует образованию твердых растворов. Так, например, К и Li образуют два жидких слоя, а К с Rb и Cs дает непрерывный ряд твердых растворов ($r_{\rm Li}=1,55$; $r_{\rm Na}=1,89$; $r_{\rm K}=2,36$; $r_{\rm Rb}=2,48$; $r_{\rm Cs}=2,68$). Магний (r=1,60) дает в широких пределах твердые растворы с Li, а в системах с Na и K образует два жидких слоя.

Резкая разница в электронном строении двух атомов также препятствует образованию твердых растворов и способствует появлению двух жидких слоев или эвтектик. Так, например, в системах медь—V, Cr, Mo, W образуются два жидких слоя, в системе Cu—Ti эвтектика. Аналогично меди ведет себя серебро с вышеперечисленными металлами. Та же картина наблюдается в системах Cu и Ag с не соседними с ними металлами VIII-а подгруппы.

Существенную роль играет также разность температур плавления металлов.

Элементы, не полностью отщепляющие свои валентные электроны (Tl, Pb), вследствие особенности электронного строения чаще образуют с другими металлами эвтектики или два жидких слоя. Так, например, в системах, содержащих свинец и металл последних подгрупп *a* (VI-*a*—VIII-*a*) и первых подгрупп *b*, часто наблюдаются два жидких слоя (Pb с Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и др.) или эвтектика (Pb c W, Ag, Cd и др.).

С металлами первых подгрупп *a*, вследствие их сильной электроположительности, свинец образует много прочных интерметаллических соединений, структуры которых передко принадлежат к обычным структурным типам бинарных неорганических соединений—NiAs, CaF, и др.

§ 4. Структурная характеристика твердых растворов и интерметаллических соединений

На рис. 141 изображена схема, показывающая различные случаи сочетаний двух типов атомов в кристалле. Относительное количество «белых» и «черных» атомов на всех рисунках одинаково, но расположение их раз-



Рис. 141. Схема различных случаев распределения двух атомов в кристалле а-полностью исупорядоченная структура; б-структура с ближним порядком; «-неполностью упорядоченная структура; г-полностью упорядоченная структура

лично. В случае *a*) распределение атомов совершенио произвольно, вероятность встретить «белый» и «черный» атом в любой точке кристаллической структуры пропорциональна относительному количеству тех и других атомов. Этот рисунок соответствует полной неупорядоченности. Предполагалось ранее, что этот случай будет характеризовать истинный твердый раствор. От него резко отличается случай полностью упорядоченного взаимного расположения атомов в пространстве (г). Таковы структуры многих неорганических соединений. Однако между этими двумя случаями можно расположить еще два промежуточных.

В случае б) имеется упорядоченность в ближайших координационных сферах—упорядоченность ближнего порядка. На рисунке не найдется пи одной пары «черных» атомов, располагающихся на кратчайшем друг к другу расстоянии *а* или же на расстоянии $a\sqrt{2}$. Все имеющиеся сведения о тонком строении твердых растворов указывают на то, что именно такое расположение характеризует подавляющее количество твердых растворов.

Случай (в) характеризуется не только ближним порядком, в нем наблюдается и дальний порядок. Однако он не достигает 100%. Большинство интерметаллических соединений характеризуется именно такой степенью упорядоченности, причем ее часто выражают определенным процентом от идеальной упорядоченности.

Из сказанного ясно, что не существует резких границ между твердым раствором и соединением. Упорядоченные твердые растворы и неполностью упорядоченные в дальних порядках интерметаллические соединения являются теми самыми случаями, которые реализуются в природе и в лаборатории.

Глава XIII

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

§ 1. Двойные металлические системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Металлы с металлами дают непрерывные твердые растворы почти исключительно типа з а м е щ е н п я. Твердые растворы в н е д р е н и я наблюдаются у металлов с неметаллическими элементами, характеризующимися весьма малыми размерами атомов (H, B, C, N). Твердые растворы в ы ч и т а н и я обычно наблюдаются у металлов с некоторыми неметаллическими элементами, например, с серой, селеном и, гораздо реже, между двумя металлическими элементами, например, в системе Ni—Al. Об этом типе твердых растворов подробно будет сказано позже.

В настоящем параграфе будет разобран самый типичный для металлов случай—твердые растворы замещения. Необходимым условием образования непрерывных твердых растворов является принадлежность кристаллических структур обоих металлов к одному структурному типу или, в исключительных случаях, к двум очень близким, например, In и Tl. Кроме этого условия необходима близость размеров атомов. Отклонение значений атомных радиусов не должно превышать 10—12%¹. Тппы диаграмм состояния непрерывных твердых растворов представлены на рис. 142.

Примером для случая *a*) являются системы Ag—Au, Co—Ni, Co—Pd, Co—Pt, Co—Rh. Тип диаграммы *б*) наблюдается в системах Fe—Pt, Co—Fe, Ni—Pt и др. Среднее отклонение значений атомных радиусов в обоих типах непрерывных твердых растворов порядка 5% (см. табл. 45).

Промежуточный между случаями *a*) и *б*) тип диаграммы имеется в системах Ir—Pt, Zr—Hf и т. д. (табл. 45).

Для всех примеров систем с непрерывными твердыми растворами, помимо вышеупомянутых двух условий, накладывается и третье—условие химической близости элементов, образующих твердый раствор (Н. С. Курнаков). Оба элемента, образующие непрерывные твердые растворы, обычно находятся в одной подгруппе периодической системы элементов или в одном периоде, причем обычно в соседних подгруппах.

¹ Во всех последующих расчетах больший раднус атома принимается за 100%.

Система	Величина отклоне- ния атомных раднусов, %	Система	Величина отклоне- ния атомных радиусов, %
Со —Ni Co —Pd Co —Pt Rh—Pt Ni —Cu Pd—Ag Pd—Au Ag—Au	1,0 9,0 9,5 3,0 3,0 5,0 5,0 0	Mo -W $Mn - Fe$ $Fe -Co$ $Fe -Ni$ $Fe -Pt$ $Ni -Pt$ $Mg -Cd$ $Pd -Cu$ $Pt -Au$ $InT1$ $InPb$	$ \begin{array}{c} 1,0\\ 3,0\\ 1,0\\ 1.5\\ 8,5\\ 10,0\\ 2,5\\ 6,5\\ 4,0\\ 3,0\\ 5,0\\ \end{array} $
		Отклонение	от 1 до 10%
K —Rb K —Cs Rb—Cs V —Fe Cr —Fe Mn—Co Mn—Ni Fe —Pd Cu —Au	5,012,07,56,01,04,04,58,011,0	$\begin{array}{c} \text{Ca} & -\text{Sr} \\ \text{Ti} & -\text{Zr} \\ \text{Zr} & -\text{Hf} \\ \text{Fe} & -\text{Rh} \\ \text{Fe} & -\text{Ir} \\ \text{Rh} - \text{Pd} \\ \text{Ir} & -\text{Pt} \\ \text{Pd} & -\text{Pt} \end{array}$	2,0 8,5 0,5 6,0 6,5 2,0 2,0 0,5
		Отклонение	от 0,5 до 8,5%
Отклонение	от 1 до 12%		

Условия образования непрерывных твердых растворов

Большой химической близостью индия и таллия можно объяснить образование между ними сплошных твердых растворов с непрерывным переходом от тетрагональной структуры индия к кубической структуре



Рис. 142. Типы диаграмм состояния с непрерывными твердыми растворами

таллия. Твердые растворы In—Tl были изучены методом рентгеноструктурного анализа Е. С. Макаровым.

Диаграмма с минимумом (рис. 142, в) встречается в системах К-Rb, Co-Cr, Co-Mn, Ni-Pd, Fe-Cr, Fe-V и др. Среднее отклонение значений атомных радиусов порядка 6% (см. табл. 45). Повидимому, системы с таким типом диаграмм приближаются к системам с ограниченными твердыми растворами или к системам с эвтектикой. В эту группу попадают системы с максимальным значением отнощения радиусов атомов: К—Сs (12%) и Си—Аu (11%). В эту же группу попадают две известные системы с непрерывными твердыми растворами, в которых оба элемента не принадлежат соседним подгруппам, но находятся в одном периоде V—Fe и Cr—Fe.

Интересно отметить, что T—элементы никогда не образуют непрерывных твердых растворов с M_b и, тем более, с M_a -металлами.

Необходимость химической близости элементов для образования непрерывных твердых растворов (Н. С. Курнаков) подтверждается также фактом наличия твердых растворов в системах Pt—Au, Pd—Au и Ni—Cu и отсутствием их в системах Co—Cu и Fe—Cu, несмотря на близость размеров атомов Fe, Co и Cu. Только с соседним по периоду элементом—никелем медь дает непрерывные твердые растворы.

Резюмируя все сказанное, можно сформулировать следующие три правила, необходимые для образования непрерывного ряда твердых растворов:

1. Оба металла должны принадлежать к одному структурному типу (или, как исключение, к двум весьма близким структурным типам).

2. Относительные размеры атомов обоих компонентов не должны превышать 10-12%.

3. Оба элемента, образующие непрерывные твердые растворы замещения, должны быть химически близкими друг к другу.

§ 2. Влияние полиморфизма металлов на тип диаграммы с твердыми растворами. Твердые растворы железа с другими металлами

Первым условием возможности образования непрерывных твердых растворов между двумя металлами является принадлежность их к одному структурному типу. Однако, если один из компонентов (или оба) в зависимости от температуры (или других термодинамических факторов) может существовать в двух или более структурных типах, то это обстоятельство может существенно изменить характер диаграмм, простейшие случаи которых были рассмотрены в предыдущем параграфе.

Учитывая возможные случан полиморфизма (аллотропни) металлов, все металлические системы можно подразделить на три следующих категории:

1. Высокотемпературные модификации обоих металлов принадлежат к одному структурному типу, например, Co—Ni, Ag—Au, Ti—Zr, Cr—Fe и др.

2. Одна из модификаций одного компонента принадлежит к тому же структурному типу, который имеет одна из модификаций другого компонента. Эти модификации обоих металлов не должны быть высокотемпературными, т. е. система не должна принадлежать к первому типу, например, Fe—Mn.

3. Оба элемента не имеют ни одной модификации с одинаковым типом, например, Ru—Pt, V—Co и др. Очевидно, что в таких системах могут быть широкие области твердых растворов, но непрерывными они быть не могут.

Большой промышленный интерес представляют системы железа с другими металлами. Железо, как известно, имеет 4 полиморфных модификации из которых α, β и δ принадлежат к одному структурному типу, а γ-к другому.

Все бинарные системы железа с металлами можно разделить на 4 категории:

1. Системы с непрерывными твердыми растворами на базе α-,β-и δ-модификаций: V—Fe, Cr—Fe (рис. 143).



Рис. 143. Системы с непрерывным твердым раствором на базе а-, 3- и д-Fe раздельно



Рис. 144. Система с непрерывным твердым раствором на базе у-Fe

2. Системы с непрерывными твердыми растворами на базе ү-модификации: Fe—Pd, Fe—Pt и др. (рис. 144).

3. Системы с ограниченными твердыми растворами, в которых α-, βи δ-модификации объединены в одну фазу: Ті—Fe, Мо—Fe и др. (рис. 145).

4. Системы с ограниченными твердыми растворами, в которых α- и βмодификации разобщены с δ-модификацией: Zr—Fe и др. (рис. 146).

Системы железа с металлами подробно рассмотрены в монографии И. И. Корнилова (1951 г.), к которой мы и отсылаем читателя.

§ 3. Изменение констант решеток твердых растворов

Поскольку структура непрерывного ряда твердых растворов замещения двух металлов такая же, как у чистых компонентов, то естественно ожидать равномерного изменения констант решетки твердого раствора от состава. Простейшая зависимость величины константы решетки от состава выражается прямой линией. Эта зависимость часто называется п р а в ил о м Вегарда.





Рис. 146. Система с ограниченным твердым раствором, в которой а-и β- Fe разобщены с д-модификацией

266

Константа а твердого раствора какого-либо промежуточного состава равна:

$$a = rac{a_1c_1 + a_2c_2}{100}$$
 ,

где a_1 и a_2 —константы решеток чистых компонентов, а c_1 и c_2 —молярные концентрации в процентах обоих компонентов в сплаве.

К такому идеальному случаю приближаются системы Pt—Au, Pd—Au и др. Обычно же кривая реальных значений

констант решеток отклоняется от прямой и проходит выше нее (Cu—Pd, Cu—Au) или ниже (Ag—Au). Первый случай соответствует положительному отклонению, второй—отрицательному.

На рис. 147 изображено несколько кривых, показывающих зависимость констант решеток твердых растворов от состава.

Как правило, сплавы с выпуклой липией ликвидуса дают отрицательные отклонения, а сплавы с вогнутой линией ликвидуса—положительные отклонения.

Если известна кривая зависимости константы решетки от состава, то можно легко определить состав сплава, используя результаты рентгенографического измерения. Этим методом часто пользуются в металлографии для определения границ растворимости твердых растворов.



Рис. 147. Зависимость величины константы решетки от состава

§ 4. Ограниченные твердые растворы

Как было сказано выше, для образования непрерывных твердых растворов между двумя металлами необходимы три условия: кристаллы обоих компонентов должны принадлежать к одному структурному типу (или к двум очень близким); относительные размеры атомов компонентов не должны превышать величину в 10—12%; оба элемента должны быть химически близкими.

Несоблюдение одного из этих трех условий приводит к тому, что между компонентами образуются только ограниченные твердые растворы. Ширина области существования твердых растворов может варьировать в очень широких пределах. Причины большей или меньшей растворимости компонентов друг в друге будут разобраны ниже.

Примерами систем, в которых оба компонента принадлежат к разным структурным типам, но имеют более или менее благоприятный объемный фактор и химическое сходство, могут служить Li—Mg, Os—Pd, Cd—Hg, Ag—Cd, Ag—Hg, Cu—Zn, Zn—Al. Все они характеризуются широкой областью существования твердых растворов. Неблагоприятный объемный фактор отрицательно влияет на образование твердых растворов. Если отклонение размеров атомов лежит в пределах 10—15%, то области твердых растворов еще достаточно широки. В качестве примера см. данные для систем, содержащих железо (табл. 46). Дальнейшее увеличение разницы в атомных размерах приводит к резкому снижению взаимной растворимости компонентов.

Система	Величина отклонения атомных радиусов (%)	Максимальная растворимость в железе (%)
Fc—Sc Fc—Ti Fc—Ti Fc—Th Fc—Ta Fc—Mo Fc—W Fc—W Fe—Au Fe—Au Fe—Au	$\begin{array}{c} 23\\ 13,5\\ 24\\ 30\\ 13\\ 13,5\\ 9.5\\ 10\\ 12,5\\ 12 \end{array}$	нет 6,9 <1 нет 8,2 2,0 23 13 4,76 52,8

Влияние объемного фактора на растворимость (одинаковые структурные типы)

Влияние химической близости элементов на образование между ними твердых растворов можно проследить по данным табл. 47. В ней собраны растворимости металлов I-a, II-a и I-b подгрупп в металлах IV-b подгруппы. Исно, что химическая близость у металлов подгрупп b будет большей, и при прочих приблизительно равных условиях область существования твердых растворов будет большей, чем в системах $M_s - M_b$.

Таблица 47

Влияние химической близости	элементов н	іа раство	римости
-----------------------------	-------------	-----------	---------

Тип металлов	Системы	Объемный фактор, %	Максимальная раство- римость элементов IV-b подгруппы, ат.%
$M_{s} - M_{b}$	Li —Pb	11,5	<1 Pb
	Mg—Sn	1,0	3,5 Sn
	Mg—Pb	8,5	3,9 Pb
$M_b - M_b$	Cu—Si	4,5	14,0 Si
	Cu—Ge	8,0	12,0 Ge
	Cu—Sn	19,0	9,26 Sn
	Ag—Ge	3,5	6,5 Ge
	Ag—Sn	9,0	12,2 Sn

Влияние относительной валентности можно проследить по данным табл. 48. Здесь выбраны системы $M_s - M_b$ и $M_b - M_b$, так как валентность элементов M_d в металлическом состоянии далеко не всегда ясна.

Данные этой таблицы, за редким исключением, подтверждают ту мысль, что атому с высшей валентностью легче «имитировать» атом с низшей валентностью, чем наоборот,. Более вероятно, что атом с высшей валентностью не будет использовать всех своих валентных электронов для образования металлической связи, чем то, что атом с низшей валентностью будет образовывать связь за счет невалентных электронов.

Таблица 48

Типы металлов	Система	Объемный фактор, %	Граница раство- римости в метал- ле с низшей валептностью, ат.%	Граница раствори- мости в металле с высшей валент- ностью, ат.%
$M_{s} - M_{b}$	Be —Cu Be —Ag Mg—Cu Mg—Ag	11,5 21,5 20,0 10,0	16,6 Be 3,5 Be 6,5 Mg 30,0 Mg	<2,0 Cu 10 Ag 0,01 Cu 3,9 Ag
$M_b = M_b$	$\begin{array}{c} Cu-Zn\\ Cu-Cd\\ Cu-Al\\ Cu-Si\\ Cu-Sn\\ Ag-Zn\\ Ag-Cd\\ Ag-Cd\\ Ag-Sn\\ \end{array}$	8,0 18.0 10,5 4,5 19,0 3,5 8,0 0,8 9,0	38,4 Zn 1,7 Cd 20,4 Al 14,0 Si 9,26 Sn 37,8 Zn 42,5 Cd 20,4 Al 12,2 Sn	2,3 Cu 0,12 Cu 2,5 Cu < 2,0 Cu 0,4 Cu 6,3 Ag 6,2 Ag 18,7 Ag < 0,1 Ag

Влияние относительной валентности на растворимость

Предел образования ограниченного твердого раствора определяется электронной концентрацией подразумевается отношение числа свободных валентных электронов кчислу атомов. С нею связана величина свободной энергии кристалла, которая минимальна, если сплав находится в состоянии равновесия. Каждой кристаллической решетке сплава отвечает свое специфическое зонное строение. Зона Бриллюэна может вместить только определенное количество электронов. При заполнении зоны наступает момент, когда дальнейшее прибавление электронов приводит к очень резкому увеличению энергии. В этот момент может наступить изменение кристаллической структуры сплава. Новая структура по своему зонному строению будет более благоприятная для большей электронной концентрации. Так, для гранецентрированной решетки первая зона имеет форму кубооктаэдра. Эта структура остается устойчивой до значения электронной концентрации, равной приблизительно 1,4.

Таблица 49

Влияние	валентности	на	предельную	растворимость
---------	-------------	----	------------	---------------

Предельная растворимость (в атомных процентах)							
Растворитель	Zn	Ga	Ge	As			
Cu	$\begin{array}{c} 40\\ 40\end{array}$	20 20	13,3 12	10 7	рассчитанная экспериментальная		
	Cđ	In	Sn	Sb			
Ag	40 40 .	20 20	13,3 12	10 7	рассчитанная экспериментальная		

Справедливость сказанного выше можно проверить сопоставлением предельных значений растворимости металлов с разной валентностью в одном металле. Очевидно, чем выше валентность растворяемого элемента, тем меньшее количество его может быть растворено. Для примера возьмем сплавы меди с Zn, Ga, Ge, As и серебра с Cd, In, Sn, Sb. Зная предельную величину электронной концентрации для гранецентрированной кубической решетки (1,4), можно рассчитать пределы растворимости вышеуказанных поливалентных элементов (табл. 49).

Вполне удовлетворительное совпадение рассчитанных и определенных из опыта величин предельной концентрации твердых растворов подтверждает справедливость приведенных выше соображений.

§ 5. Явление «отарения» сплавов

Некоторые сплавы обладают способностью заметно изменять физические свойства во времени. Это явление носит название «старения».

Хорошим примером могут служить сплавы алюминия с медью (основа так называемого дюралюминия). При высоких температурах алюминий растворяет медь. Максимальное содержание меди при 548° равно 5,65%. При комнатной температуре эта величина падает приблизительно до 0,2%. Однако с помощью закалки можно сохранить большое содержание меди и при низких температурах. При этом выяснилось, что если закалка проведена при температурах ниже 100°, то такой сплав начинает со временем изменять свои свойства. Прочность его возрастает.

Детальные исследования этого процесса показали, что в этих условиях по плоскости куба кристаллов твердого раствора начинают собираться атомы меди, образующие участки толщиной в один-два слоя и протяженностью в несколько десятков ангстрем. Эти «двумерные» участки создают в сплаве каркас и обусловливают повышенную прочность.

В нормальных условиях процесс на этом заканчивается, хотя получающаяся структура сплава в термодинамическом отношении не является стабильной.

Можно искусственно создать условия, позволяющие проследить дальнейшие изменения в сплаве на пути к достижению термодинамического равновесия. Так, закалка при 200° дает начало существованию новой метастабильной фазы θ' , имеющей состав CuAl₂ и структуру типа CaF₂. Размеры ячейки этой фазы таковы, что плоскости, в которых располагаются атомы Al, по форме и размерам соответствуют плоскостям из атомов Al в твердом растворе. Таким образом, твердый раствор может непрерывно переходить через общие плоскости из атомов Al в θ' -фазу. Эта фаза самостоятельно существовать не может и если связь с твердым раствором нарушается, то она превращается в стабильную форму CuAl₂, имеющую специфическую структуру, описываемую ниже (стр. 311).

§ 6. Твердые растворы вычитания

Твердые растворы в ы ч и т а н и я в интерметаллических фазах подробно изучены в системах Co—Al и Ni—Al. Фаза NiAl, имеющая область гомогенности от 40 до 55 ат.% Al, кристаллизуется в структурном типе CsCl. В области с содержанием Al менее 50 ат.% эта фаза представляет собой нормальные твердые растворы замещения. Атомы Ni, находящиеся в фазе сверх 50%, статистически замещают атомы Al. Если исследовать в этой области константы решетки твердых растворов и их плотности в зависимости от состава (рис. 148), то, как и следует ожидать, по мере увеличения содержания Al константа решетки будет возрастать ($r_{A1}=1,43$ и $r_{N1}=1,24$), а плотность падать (ат. вес. Al—26,97, Ni—58,69). Плавный ход кривых нарушается вблизи состава 50%. На кривой параметров решетки обнаруживается максимум, а на кривой плотностей—резкий излом. Кривая в этом месте идет гораздо круче вниз, чем экстраполяционная кривая (на рис. 148 пунктирная линия), вычисленная в предполо-

кении, что в области от 50 ат.% Al и выше существуют твердые растворы замещения. Такой ход кривых однозначно указывает, что в области высоких концентраций алюминия имеют место твердые растворы вычитания. При избыточном (сверх 50%) количестве Al структура делается дефектной—часть мест, которые должны были бы быть заняты в соединении NiAl атомами Ni, остаются пустыми. Эти пустоты статистически распределяются по всему объему кристалла.

Как показал С. Т. Конобеевский, для твердых растворов вычитания остается справедливым правило пределов электронной концентрации, если последнюю относить не к числу атомов, а подсчитывать число электронов, приходящихся на каждую ячейку. В самом деле, если по вершинам ячейки расположены атомы алюминия, а в центре—



Рис. 148. Зависпмость константы решетки (а) и плотности (б) твердого раствора NiAl от состава

атом никеля, то электронная концентрация будет ${}^{3}/_{2}$, так как валентность Al равна трем, а никеля—нулю. Если же ячейка пустая, то на одну такую ячейку все равно приходится три электрона.

Пустоты в дефектных структурах не всегда распределяются статистически—они могут быть упорядочены. В этом случае элементарная ячейка и симметрия кристаллов могут измениться. Как впервые указали Р. Эвальд и К. Герман (1931 г.), структуры ү-фаз (см. ниже) являются, по существу, дефектными упорядоченными сверхструктурами типа CsCl.

В системе Ni—Al в области, прилегающей к точке состава 60 ат. % Al, имеется фаза Ni₂Al₃. В структуре ее $^{1}/_{3}$ «никелевых» мест остается незанятой. Все эти незанятые места определенным образом располагаются в плоскостях (111). Структура из кубической (NiAl) становится тригональной (Ni₂Al₃).

Глава XIV

ДВОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. Двойные металлические системы с тремя и с большим количеством твердых фаз

Если в двойной металлической системе из расплава кроме компонентов может кристаллизоваться третья твердая фаза — химическое соединенис¹, то соответствующие диаграммы относятся к одному из основных двух типов (рис. 149, а, б). Случай б) отличается от случая а) тем, что соединение состава A_mB_n на диаграмме плавкости имеет скрытый максимум (пунктирная кривая) в отличие от явного максимума в случае а). Промежуточное соединение A_m B_n может образовать твердые растворы с обонми компонентами или с одним из них, тогда соответственные диаграммы состояния примут вид в) и г). На этих рисунках показаны также ограниченные твердые растворы компонентов. Случай в) отличается от г) тем, что в последнем случае вся область существования третьей твердой фазы дежит за пределами ординаты химического соединения A_mB_n. Н. С. Курнаков рассматривает две возможных трактовки этого случая $-\partial$) и e; экспериментальные кривые в обоих случаях одинаковы. Разница между ними заключается только в пунктирных (теоретических) кривых. В первом случае третью фазу он трактует как твердый раствор компонента А в соединин Am Bn. Во втором случае—как твердый раствор компонента A в неосуществляющейся в чистом виде на опыте В'-модификации компонента В.

Таким образом, вовсе не обязательно, чтобы третья фаза представляла собой химическое соединение. Она может быть твердым раствором с кристаллической структурой, отличной от структур чистых компонентов. Этот случай мы имеем в системах Cu—Zn, Cu—Ga, Cu—Ge, когда вследствие достижения предельного значения электронной концентрации наряду с твердым раствором меди с другим компонентом (α -фаза) появляется новый твердый раствор— β -фаза с иной кристаллической структурой (в приведенном примере—объемноцентрированной кубической). Между двумя твердыми растворами α и β располагается двухфазная область ($\alpha + \beta$). Естественно, конечно, что в двухкомпонентных системах таких промежуточных фаз постоянного и переменного состава может быть несколько.

¹ Такие соединения называются интерметаллическими или металлическими.

также из одного, двух или нескольких твердых растворов (см. диаграммы состояния Си—Ац (рис. 150), Ni-Au 151) и (рис. Pt-Ag (рис. 152)). Выпадающие новые твердые фазы могут или сохранить в основном структурный тип «матетвердого ринского» раствора (Си.Ац, рис. 153), или дать слегка искаженную, связанную с понижением симметрии, структуру (CuAu рис. 159) или могут принадлежать другому структурному типу к (NiAu).

§ 2. Особенности строения интерметаллических соединений. Отношения между интерметаллическими соединениями и твердыми растворами

Для неорганических соединеаий характерна весьма высокая степень упорядоченности. Так, в структуре NaCl трудно себе представить, что в каком-то участке атом хлора окажется окруженным атомами хлора. Вследствие ионного характера связи в кристалле поваренной соли попавший «не на свое место» ион будет в процессе кристаллизации вытолкнут одноименными ионами. Поэтому структуру NaCl можно представить построен- 50 ной из строго чередующихся между ионов противоположного собой знака, и упорядоченность ее долж- 3600 на быть равна 100%.

В интерметаллических соединениях картина иная. Очень часто ближайшими соседними атомами в структуре могут оказаться одноименные атомы. Так, например, в структурном типе Cu₃Au (рпс. 153) даже в идеальном случае у каждого атома меди из двенадцати ближайших соседних атомов восемь будут атомами меди и только четыре — атомами золота. Поскольку



Рис. 149. Типы двойных мсталлических систем с тремя твердыми фазами



Cu—Au

в системе Cu—Au имеют место непрерывные твердые растворы, то при составе 75 ат. % Cu и 25 ат. % Au каждый атом меди будет окружен в среднем девятью атомами меди и тремя атомами золота. Проявление химизма между медью п золотом приводит, очевидно, к тому, что в структуре соединения понижается число однородных атомов в первой координационной сфере.

Меньший антогонизм между одноименными атомами в соединениях с металлической связью по сравнению с соединениями с монной



Рис. 151. Диаграмма состояния системы Ni-Au



Рис. 152. Днаграмма состояния системы Pt—Ag

связью приводит к тому, что даже в химическом соединении не исе места одной правпльной системы точек в структурном типе оказываются занятыми атомами одного химического элемента. Так, например, места в центрах граней в структуре Cu₃Au заняты не на 100% атомами меди, а приблизительно на 80—90%. Аналогично, не все места в вер-



шинах элементарных параллелепинедов заняты атомами золота. В реальной структуре часть атомов золота располагается в центрах граней ячейки и, соответственно, часть атомов меди располагается в ее вершинах. Степень упорядоченности не достигает 100%, а составляет лишь бо́льшую или меньшую часть. Степень упорядоченности зависит от нескольких причин: от химической близости компонентов, от скорости кристаллизации соединения и т. п. Если интерметаллическая твердая фаза образовалась из расплава, то при прочих равных условиях упорядоченность в ней будет более высокой, чем у фаз, образующихся из твердых растворов.

Можно ли при описании подобных случаев говорить о наличии интерметаллических соединений? Многие авторы предпочитают пользоваться термином «упорядоченные твердые растворы», «сверхструктуры» или нейтральным термином «интерметаллическая фаза», избегая слова «соединение». Нам кажется вполне возможным использование термина «соединсние». В этом отношении мы согласны с взглядами Д. А. Петрова, который в качестве аналогии приводит диаграмму диссоциации воды (рис. 154). Выше 4706° К в газовой фазе состава 66²/₃ ат. % H₂ и 33¹/₃ ат. % O₂ присутствуют только молекулы водорода и кислорода. При понижении температуры появляются молекулы H₂O. Никто не станет отрицать появления

здесь химического соединения. Три вещества образуют газовую фазу. При дальнейшем понижении темцературы мы можем при известных условиях прийти к тому, что вся фаза (на 100%) окажется состоящей из газообразных молекул H_2O . Точно так же, фаза состава 75 ат.% Си и 25 ат.% Аи может состоять из соединения Cu₃Au и твердых растворов—(Cu, Au), (Cu₃Au, Cu), (Cu₃Au, Au). В зависимости от условий, процентное отношение соединения и твердых растворов может и будет, конечно, меняться. По ниже какой-то температуры (395° C) вряд ли можно отрицать наличие в фазе интерметаллического соединения Cu₃Au.

Примером соединения с малой упорядоченностью, но со структурой иной, чем у компонентов, может служить фаза NiAu (рис. 151).

Из разобранных примеров видно, что ист и ие может быть проведено резкой границы между понятиями твердый раствор и интерметаллическое соединеиие. Это—разные случаи проявления химизма между двумя элементами. И ист поэтому ничего удивительного в том, что в ряде случаев одна фаза охватывает область от интерметаллического соединения до одного



Рис. 155. Диаграмма состояния системы Ni—Al

из его компонентов. Примером может служить диаграмма состояния сястемы Ni—Al (рис. 155). Ниже температуры 1100° однородная фаза распадается на два твердых раствора а' и а", осуществляющихся на основе алюминия и Ni₃Al. Выше этой температуры существуют непрерывные твердые растворы между соединением и одним из компонентов.

§ 3. Процесс упорядочения в интерметаллических фазах

Детальные исследования твердых фаз в системе Cu—Zn показали, что в области высоких температур β -фаза CuZn, относящаяся к структурпому типу α -Fe, полностью неупорядочена. В области же низких температур упорядоченность достигает весьма высоких значений и вполнс целесообразно относить ее к структурному типу CsCl. Упорядоченная фаза CuZn обычно обозначается как β' . Процесс перехода неупорядоченпого состояния в упорядоченное и обратно осуществляется в определенной области температур, а не при одной температуре, как обычно осуществляются фазовые переходы, связанные, например, с полиморфизмом вещества. На рис. 156 схематически показаны полностью неупорядоченная структура (a) п полностью упорядоченная (b). Вероятность найти, например, «белый» атом в вершинах элементарных параллелепипедов или в центрах их одинакова и равна 50% для случая (a). Для случая (b) опа равна 100% для вершин параллелепипедов и 0%—для их центров.

На каждом рисунке одно из мест в структуре оставлено пустым (крсстик). Такие «пустоты» в некотором количестве всегда имеются в реальных кристаллах. Если вычислить энергию перескока соседнего с пустотой «белого» атома в случае (a) и (б), то окажется, что в случае неупорядоченного состояния энергия меньше, чем в случае упорядоченного состояния. Чем меньше упорядоченность, тем легче она нарушается. Высокий порядок препятствует возникновению беспорядка. Если постепенно повышать температуру, то сначала можно наблюдать медленное и незначительное увеличение беспорядка. По мере его увеличения дальнейшее разупорядочение происходит все быстрее, лавинно нарастая,



Рис. 156. Схема полностью неупорядоченной (a) и полностью упорядоченной структур (б)

и, наконец, почти внезапно упорядоченность исчезает в сравнительно узкой области температур. Так, например, интенсивное разупорядочение фазы CuZn начинается при температуре около 390° и заканчивается в интервале 20°. (Детальные рентгенографические исследования процессов упорядочения в системе Cu—Au были проведены H. B. Arecвым.



Рис. 157. Четыре эквивалентные положения в ячсйке

Количественная теория упорядочения твердых растворов была развита Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем.)

Структурную сторону процесса упорядочения в системе Fe—Al очень детально исследовали Бредлей и Джей (1932 г.)

На рис. 157 изображена ячейка с четырьмя эквивалентными положениями — a, b, c, d. Если все эти положения занимают одинаковые атомы (например, атомы железа), то рисунок будет изображать 8 элементарных ячеек структуры a-Fe. При составе 50 ат. % Fe и 50 ат. % Al атомы Fe занимают положения a и b, а атомы Al—c и d. В этом случае рисунок изображает 8 элементарных ячеек интерметаллического соединения FeAl, кристаллизующегося в структурном типе CsCl. Если к чистому железу постепенно прибавлять все большее и большее количество алюминия, то

в закаленных сплавах (соответствующих состоянию сплава при высоких температурах) в интервале от 0 до 25 ат. % АІ наблюдается чисто статистическое распределение атомов алюминия в структуре железа, т. е., иначе говоря, имеет место типичный твердый раствор. Вероятность встретить атом Аl в положениях a, b, c или d пропорциональна количеству растворенного алюминия. На рис. 158 эта зависимость изображается прямой линией (1, 2). По оси абсцисс отложен состав сплава в атомных процентах Al; по оси ординат- вероятность нахождения атомов Al в какомлибо положении—a, b, c или d, выраженная в процентах. Сплавы, содержащие 25 ат. % Al, представляют собой твердые растворы Al в α -Fe. Дальнейшее прибавление алюминия приводит к упорядочению твердого раствора. Атомы алюминия начинают занимать положения *с* и *d* (кривая 3), вытесняя из них атомы железа в положения *a* и *b*. Этот процесс заканчивается при составе 50 ат. % Al, при котором получается структура FeAl с упорядочением, близким к 100 %. Таково поведение атомов в структуре α -Fe при высоких температурах.

Если аналогичные исследования производить с отожженными сплавами, т. е. создавать условия, благоприятные для упорядочения, то процесс упорядочения начнется значительно раньше. В отожженных сплавах, начиная уже с состава 18 ат. % Al, происходит резкое упорядочение. Атомы Al начинают занимать одно из положений (c), вытесняя атомы железа (кривая 4). При составе 75ат. % Fe и 25ат. % Al получается новый структурный тип Fe₃Al. Однако степень упорядоченности не достигает 100%. Часть



Рис. 158. Процесс упорядочения в системе Fe-Al

положений d еще занимают атомы железа. Дальнейшее прибавление алюминия приводит к полному вытеснению атомов железа из этого положения. Однако 100%-ное заполнение положения d атомами алюминия осуществляется только при составах, значительно более богатых Al, чем состав Fe₃Al. Начиная с 25 ат. % Al, атомы алюминия начинают занимать также положение d (кривая 5), покидая при этом позицию c (кривая 6). При 38 ат. % Al вероятность найти атомы Al в положениях c и d одинакова. В области выше 38 ат. % Al отожженные сплавы не отличаются от закаленных.

§ 4. Структурные типы бинарных интерметаллических соединений

Одни и те же по составу сплавы могут в одних условиях иметь упорядоченные структуры, в других — неупорядоченные. Описывать элементарные ячейки структурных типов приходится в идеализированном виде, т. е. так, как будто бы упорядоченность достигает 100%. В свете всего вышесказанного о процессе и степени упорядочения интерметаллических фаз нам кажется, что такое описание не вызовет путаницы представлений о природе этих соединений. Для структурных типов интерметаллических соединений иногда характерна чрезвычайная близость и друг к другу и к некоторым структурным типам чистых металлов. Целесообразно поэтому при описании отдельных типов объединять их в группы—«семейства». Часто детали структурного типа для отдельных соединений остаются не до конца определенными. В этом случае можно говорить о принадлежности определяемой структуры только к данному семейству, не уточняя вопроса о принадлежности к определенному структурному типу. Описание семейств начнем с таких, у которых в качестве родоначального структурного типа будет структурный тип чистого металла.

§ 5. Структурные типы «семейства» меди

Среди структур чистых металлов имеются представители, очень незначительно отличающиеся от структурного типа меди (кубической плотнейшей упаковки). Они получаются в результате незначительной, но заметной деформации. Эти структурные типы также целесообразно объединить в одно семейство. Так, например, структурный тип γ-Mn может быть



Рис. 159. Структурный тип CuAu

получен из структурного типа меди в результате небольшого сжатия по оси четвертого порядка, а структурный тип Hg — в результате небольшого сжатия по тройной оси. В этих структурных типах могут кристаллизоваться неупорядоченные бинарные фазы, причем составы их могут заходить за пределы составов 1:1. В случае упорядочения фазы из одного исходного структурного типа может быть получено несколько новых, в зависимости от состава и симметрии се кристаллов. Причем одна элементарная ячейка новой структуры может соответствовать или одной ячейке старой структуры (см. Си и Cu₃Au), или нескольким.

Так, из структурного типа Си получается структурный тип Cu₃Au (рис. 153). Тетрагональный аналог этого структурного типа — SrPb₃ воспроизводится аналогичным образом из структурного типа — SrPb₃ по тетрагональной решеткой характеризуется и структурный тип CuAu (рис. 159). Удвоенную ячейку по сравнению со SrPb₃ с иным мотивом упорядочения имеет структурный тип TiAl₃ (рис. 160). Учетверенная ячейка будет у структурного типа ZrAl₃ (рис. 161); кроме того, атомы Zr слегка сдвинуты из идеального положения. Структура PtCu₃ аналогична структуре SrPb₃, но принадлежит к ромбической сингонии; такого структурного типа для простого вещества нет. Структурный тип PtCu получается из структурного типа Hg за счет удвоения ячейки вдоль каждого ребра и упорядочения, как показано на рис. 162. Итак, структурные типы семейства меди могут быть представлены в виде следующей схемы:

	Кубический ряд	Тетрагональ- ный ряд	Ромбоэдриче- ский ряд
Одна ячейка новой структуры соответствует одной ячейке исход- ной структуры	Cu Cu ₃ Au	γ-Mn CuAu SrPb ₃	Hg
Одна ячейка новой структуры соответствует нескольким ячейкам исходцой структуры	Pt ₇ Cu	TiAl ₃ ZrAl ₃	PtCu

Структурный тип Си

Описание структуры Си см. на стр. 99 и 224. Статистическое распределение атомов.

Вещество	a	Примечание		
γ' -Li ₃ Cd α -MnZn ₂ PtAg ₃ α_1 -Au ₃ Zn AuCd ₃	2,79 3,849 3,90 4,111	Широкая область гомогенности <250° С — Широкая область гомогенности >550° С		

Простые вещества, кристаллизующиеся в структурном типе Cu, см. на стр. 224.

Структурный тип Си_зАи (рис. 153).

Кубическая ячейка; a = 3,75Федоровская группа $Pm3m(O_h^1)$; Z = 1. Положения атомов:

> Au 1: (a) Cu 3: (c)

Атомы Au находятся в вершинах ячейки, атомы Cu—в центрах граней. Атомы Au расположены в центрах кубооктаэдров из атомов Cu. Структура построена из этих кубооктаэдров и равного им количества пустых октаэдров. В направлении оси четвертого порядка кубооктаэдры располо-

жены точно друг над другом.

	i i	
TiPt ₃ MnNi ₂ FeNi ₃ FePd ₃	3,89 	
Ni ₃ Pd		
$Ni_{a}Pt$		
3-NaPb1,85-9,77	4,873	
$\beta' - MgIn_3$	4,60	
β″-MgIn	, 	
CaTl ₃	4,794	
Ca ₂ Si	4,73	75,4 ar.% Tl

280

П родолжение

Вещество	a	Примечание	
$CaSn_3$ $CaPb_3$ LaSn ₃ LaPb ₃	4,732 4,891 4,772 4,893	75,3 ат.% Sn 75,2 ат.% Рb	
CeSn ₃ CePb ₃ P1Sn ₃ PrPb ₃	4,711 4,864 4,704 4,857	75,2 ат.% Sn 72,8 ат.% Рb	
UAl ₃ USn ₃ USi ₂	4,278 4,62 —	Высокая степень упорядоченис- сти;область гомогенности узкая	
$\begin{array}{c} US1_{2} \\ Ti_{3}Au \\ TiZn_{3} \\ MnZn_{2,4^{-2,9}} \\ Rh Cu_{3} \\ Rh_{3}Cu \\ a' - Ni_{3}Al \\ Ni_{3}Si \\ Ni_{3}Ge \\ PdCu_{3} \\ Pd_{3}Sn \\ Pd_{3}Sn \\ Pd_{3}Pb \\ PtCu_{3} \\ \gamma - Pt_{3}Ag \\ PtAg_{2,3^{-5,7}} \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\ 3,023 \\ 3,849 \\ 3,80 \\ 3,79 \\ 3,56 \\ 3,56 \\ 3,56 \\ 3,56 \\ 3,65 \\ \{3,97 \\ 4,00 \\ 4,013 \\ 3,71 \\ 3,885 \\ 3,885 \\ 3,887 \end{array}$	 21,1 ат.% Rh 85 ат.% Pt Сильное сокращение константы ре- шетки упорядоченной фазы по сравнению с твердым раствором; при темп. >800° С. a=4 037 	
PtAu _{2,7-8} , 1 Pt Sn ₃ Pt ₃ Sn	4,00		
Pt ₃ Pb Cu ₃ Au AuCd ₃	4,044 3,75 4,113	Повидимому, упорядоченная структура ~75 ат.% Си Структура незначительно иска-	
a"-Au ₃ Cd Hg ₃ Tl	4,113 4,66	жена	

Структурный тип ү-Мп

Описание структуры ү-Мп см. на стр. 225. Статистическое распределение атомов.

Вещество	a	c	c/a	Примечание
Ni _{1,78} Ga	3,75	3,38	0,90	<685° C
β-Pd ₃ ln	4,06	3,79	0,94	
InPb ₂ ·	4,85	4,51	0,93	

II ростые вещества, кристаллизующиеся в структурном типе ү-Мп, см. на стр. 225.

Структурный тип CuAu (I) (рис. 159)

Тетрагональная ячейка.

Федоровская группа $P4/mmm(D_{4h}^{1}); Z = 1.$

Положения атомов:

Cu 1: (a)

Au 1: (d)

.

Значения *а* и *с* даются для псевдокубической ячейки (гранецентрированный аспект).

Вещество	a'	с	c/a'	Примечание
FePd CoPt NiMn	3,852 3,785 3,658	3,723 3,667 3,540	0,961 0,969 0,96	51,9 at.% Pd 48 bec.% Mn
NiPt	$\left\{ \begin{array}{c} 3,815\\ 3,806\\ 3,821 \end{array} \right.$	3,582 3,597 3,580	0,939 0,943 0,937	40—55 ат. % Рt (400°С) 40 ат. % Рt 55 ат. % Рt
d-TiCu TiAl B-MnAu	3,99	4,07	1,02	55 ar.% Al
β ^σ -MgIn RhCu Ni An	4,58 3,79	4,44 3,79	0,97 1,0	51,7 ат.% Rh
NiZn PdZn PdCd PtZn	3,87 4,09 4,31 4 14	3,21 3,33 3,65 3,50	0,83 0,816 0,847 0,866	52 ar.% Zn
PtCd CuAu _{0,7} -1,2	4,24 3,98	3,91 3,72	0,922 0,935	Переход от упорядоче- иия к неупорядоче- нию постспенный

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе СиАи (I), см. на стр. 349.

* *

Все тетрагональные структурные типы и, в частности, тип CuAu, получающиеся вследствие деформации кубических типов, можно рассматривать как в гранецентрированном, так и в центрированном аспекте. См. схему, приведенную ниже.

Структурный	В тетрагональной установке			
тип	гравецентрир. аспект	цептрирован аспект		
Си	c/a=1,00	c/a=1,41		
a-Fe	c/a==0,71	c/a=1,00		

Структурный тип CuAu (II)

Ромбическая ячейка; $a \approx 10a$ (CuAu(I)), $b \approx a$ (CuAu(I)), $c \approx c$ (CuAu(I)). Существует при 370—400°С.

Структурный тип SrPb₃

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $P4/mmm(D_{4h}^1); Z = 1.$ Положения атомов:

Структура сходна со структурой Cu₃Au; отличается деформацией по оси четвертого порядка.

Вещество	a	с	c/ a	Примечание
$\frac{\rm SrPb_3}{\rm MnAu_3}$	4,955 — (4 107	5,025 — 4 138 A	1,014 	22 8 at % Cd
α'-Au ₃ Cd	{ 4,118	4,130 A	1,003	25,5 at.% Cd



Структурный тип TiAl₃ (рис. 160)

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $I4/mmm(D_{4h}^{17}); Z = 4.$ Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} {\rm Ti} & 2: & (a) \\ {\rm Al}_{\rm I} & 2: & (b) \\ {\rm Al}_{\rm II} & 4: & (d) \end{array}$

Атомы Ті находятся в центрах кубооктаэдров из атомов Al. В отличие от Cu₃Au в направлении оси четвертого порядка третий слой из кубооктаэдров накладывается на «Пі OAl квадратные сечения срезанных октаэдров.

Рис. 160. Структурный тип TiAl₈

Вещество	a'	c	c/a'	Примечание
Ti Fe ₃ Ti Al ₃ Ti Ga ₃ Zr Ga ₃ VAl ₃ NbAl ₃ TaAl ₃ Au ₃ Zn In ₃ Sn	5,17 5,424 5,548 5,605 5,334 5,427 5,427 5,422 5,567 4,89-4,94	8,12 8,574 7,917 8,692 8,309 8,584 8,536 8,306 8,306 8,90-8,74	$\begin{array}{c} 1,57\\ 1,580\\ 1,460\\ 1,551\\ 1,558\\ 1,558\\ 1,582\\ 1,574\\ 1,492\\ 1,82{}1,77\end{array}$	18,5 пес.% Ті 14,6 ат.% Sn

Структурный тип ZrAl₃ (рис. 161)

Тетрагональная ячейка; a = 4,00; c = 17,29; c/a = 4,32. Федоровская группа I4/mmm (D_{4h}^{17}) ; Z = 4. Положения атомов:

Атомы Zr находятся в центрах кубооктаэдров из атомов Al. В отличие от структур Cu₃Au (стр. 280) и TiAl₃ (стр. 282) в направлении оси четвертого порядка каждый четный слой кубооктаэдров накладывается на

крышки кубооктаэдров, а каждый нечетный—на квадратные сечения срезанных октаэдров.

Атом Zr окружен 4+4+4 атомами Al на расстоянии 2,91, 2,99 и 3,14 соответственно. Каждый





Рис. 161. Структурный тип ZrAl₃ Рис. 162. Структурный тип PtCu На рисупке начало координат совмещено с центром тяжести одного из атомов Cu (xxx)

атом Al окружен 4+4 атомами Al и 4 атомами Zr на расстоянии 2,83, 2,85 и 2,80.

Типы $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ можно также рассматривать как производные от α -Fe, а не от Cu. Тогда их ячейки будут ближе к удвоенному и учетверенному кубу.

Структурный тип Нд

Среди интерметаллических соединений структурный тип Hg со статистическим распределением атомов пока не найдеи. Сверхструктуры этого типа с упорядоченным распределением атомов см. ниже.

Структурный тип PtCu (рис. 162)

Ромбоэдрическая ячейка; a = 5,30; $\alpha =$ Федоровская группа $R\overline{3}m$ (D_{3d}^5) ; Z = 4. Положения атомов:

$$\begin{array}{ccccc} {\rm Cu}_{\rm I} & 1: & (a) \\ {\rm Cu}_{\rm II} & 3: & (e) \\ {\rm Pt}_{\rm I} & 1: & (b) \\ {\rm Pt}_{\rm II} & 3: & (d) \end{array}$$
Структура представляет собой плотнейшую кубическую упаковку из атомов Cu и Pt, причем в направлении оси третьего порядка слои из атомов Cu чередуются со слоями из атомов Pt.

Каждый атом в структуре находится в центре кубооктаэдра из шести атомов того же сорта, образующих шестнугольник, и шести атомов другого сорта, образующих трехгранную призму.

Псевдокубическая ячейка PtCu имеет a = 7,56, $\alpha = 90°54'$ и Z = 32.

Кубическая ячейка. Федоровская группа Fm3m (O_h^5); Z = 4. Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} {\rm Cu} & 4: & (a) \\ {\rm Pt}_{\rm I} & 4: & (b) \\ {\rm Pt}_{\rm II} & 24: & (d) \end{array}$

Атомы Cu и Pt образуют плотнейшую кубическую упаковку. Атомы Cu занимают центры половины кубооктаэдров из атомов Pt, остальная половина кубооктаэдров занята атомами Pt. Кубооктаэдры занимают положения атомов Na и Cl в структуре NaCl.

Вещество	a	Примечание
Pt7Cu	5,30	19,2 Pt+4,8Cu статистически
Pt2,64Cu	5,30	размещены в положении 24 (d)

Структурный тип WNi4

Тетрагональная ячейка.

Федоровская группа $I4/m(C_{4h}^5); Z=2.$ Положения атомов:

W 2: (a) Ni 8: (h) x = 0,400; y = 0.200

Атомы Ni и W образуют плотнейшую кубическую упаковку. Атомы W находятся в центрах кубооктаэдров из атомов Ni. Кубооктаэдры и полуоктаэдры выполняют все пространство.

Вещество	a	С	c/a
MoNi4	$5,720 \\ 5,730$	3,564	0,623
WNi4		3,533	0,620

§ 6. Структурные типы семейства магния и TiNi₃

Структурные типы, близкие по строению к гексагональной плотнейшей упаковке, составляют семейство магния. Описание структурного типа Mg было дано на стр. 99 и 226.

Большое количество интерметаллических соединений, относящихся к семейству магния, характеризуется полностью неупорядоченной структурой, например, Ag₅Al₂, AuZn₈, FeZn₇, Cu₃Sn и др. Соединения типа Мс, Ме' часто имеют упорядоченные структуры. Один слой такого состава изображен на рис. 163. Видно, что константа a' для такого слоя в два раза больше константы а исходной гексагональной плотнейшей упаковки. Если при этом константа с остается такой же,

как в структуре плотнейшей гексагональной унаковки, то получается структурный тип Mg.Cd (рис. 164).

Отдельные слои могут по-разному ориентироваться друг относительно друга и составлять







рядоченной структуры Me₃Me⁷

Mg₂Cd

Рпс. 163. Слой упо- Рпс. 164. Структурный тип Рис. 165. Структурный тип TiŅi.

На рисунке начало поординат совмещено с центром тліжести одного из атомов Cd $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{1}{4}\right)$

упаковки различной слойности. Четырехслойные упаковки с тем же илоскостным мотивом имеет структурный тип TiNi, (рис. 165). Для него a' = 2a и c' = 2c.

Структурный тиц Мg

Описание структуры Мg см. на стр. 99 и 226. Статистическое распределение атомов.

Вещество	a	с	c/a	Примечание
** MoNi ₃ * ε-MnFe _{3.3-7} ,3 *β'-LiZn _{2.6-1} ,0 *β'-LiCd _{2.4-5} ,) ** LaTl ₃ UHg ₃	2,54 2,541 2,782 3,45 3,320	4,194,1064,3855,524,878	1,65 1,616 1,60 1,469	89,5 ат. % Zn Узкая область гомогеиности
ε-Mn _{).7-8,1} Zu * Ni₀Su	2,757	4,436	1,609	20,1 at.% Mu
*e-CuZn 3.6-6.7	2,730-2,760	4,287—4,289	1,570-1,554	
** Cu _{3,2-4} , Ga	2,593	4,228	1,630	
$x-Cu_{6,3}^{5,3-6,7}$ Si	2,554	4,227	1,635	79 ат.% Си
**3-Cu _{1,7-6-2} Ge	-	_		85,5 at % Cu
*e-Cu _{2,93,2} Ge	—		—	552° C
*ô-AgZn _{2,0-6,5}	 2,819—2,805	4,474-4,390	1,587—1,565	

Вещество	a	c	c/a	Примечание
* $AgCd_{1,8-4,3}$ ** ζ - $AgCd_{1,0-1,1}$ ** β - $Ag_{1,2-14}Hg$ ζ - Ag Al	3,06 2,983 2,964 ∫ 2,855	4,81 4,811 4,831 4,653	1,58 1,693 1,629 1,630	74,2 ar.% Cd] 51,4 ar.% Cd 57,6 ar.% Ag
$ζ^{-1}g_{1,3-2,7}$ A1 ** $γ$ -Ag ₃ Ga ** $γ$ -Ag _{2,1-2,9} In ** $β$ -Ag _{3,8-7,1} Sn ε-AuZn _{5,2-8,1} α ₂ -Au _{1,5-2,9} Cd β-Au _{2,3-4,0} Hg Au ₅ Al ₃ β-Au _{3,8-4,6} In ** $β$ -Au _{5,7-7,4} Sn β-Zn _{1,5-1,9} Hg γ-Zn _{2,3-3,0} Hg	$\begin{array}{c} 2,865-2,879 \\ \\ 2.983-2,948 \\ 2,953-2,925 \\ 2,809-2,809 \\ 2,922-2,908 \\ \\ 2,908 \\ 2,908 \\ 2,908 \\ 2,908 \\ 2,932-2,896 \\ \\ 2,70 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4,656-4,583\\\\ 4,789-4,794\\ 4,771-4,779\\ 4,377-4,368\\ 4,838-4,772A\\ 4,791\\\\ 4,777\\ 4,762-4,775\\\\ 5,43\end{array}$	1,625-1,588 $$ $1,606-1,626$ $1,616-1,634$ $1,558-1,555$ $1,655-1,637$ $1,647$ $$ $1,643$ $1,624-1,649$ $$ $2,01$	75 ат.% Аи

* Соединения с электронной концентрацией ⁷/4. ** Соединения с электронной концентрацией ³/2.

В этом же структурном типе кристаллизуются следующие соединения металлических элементов с полуметаллическими: Cu₃As, Cu_{3-5.4}Sb, Ад_{5.6-9.0}Sb и Pb₂₋₃Bi (см. стр. 381).

Простые вещества и соединения, кристаллизующиеся в структурном mune Mg, см. на стр. 226 и 381.

Гексагональная ячейка.

Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4); Z = 2.$ Положения атомов:

Mg 6: (h)
$$x = \frac{5}{6}$$

Cd 2: (c)

Вещество	a	с	c/a	x
MoCo ₃ WCo ₃ LiHg ₃	5,11 5,120 6,240	4,12 4,120 4,794	0,806 0,807 0,768	0,844
δ -MgCd ₃ β-Mg ₃ Cd Ti ₃ Sn Ti ₃ Pb(¹) Mn Co	6,86 6,26 5,916 5,973 5,336	5,53 5,07 4,764 4,836 4 265	0,944 0,810 0,805 0,809 0,809	0,833
$\beta'-Mn_{3,25}$ Sn	5,674-5,665	4,537-4,533	0,800-0,800	~0,833
$\beta''-Fe_3Sn$	4,548	4,361A	0,799	0,840
$\gamma - N_{1_3} In \beta - N_{1_3} Sn \gamma' - Ag_3 In$	5,32 5,275 —	4,24A 4,234 —	0,797 0,803	0,833

¹ 62,5 вес. % Ті. 1,6 Рb и 0,4 Ті размещены статистически в положении 2 (с).

Каждый атом Cd находится в центре кубооктаэдра из атомов Mg. Структура построена из равного количества кубооктаэдров и пустых октаэдров.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Mg₃Cd, см. на стр. 381.

Структурный тип TiNi₃ (рис. 165)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа C6/mmc (D_{6h}^4); Z = 4. Положения атомов:

Структура состоит из чередующихся плотноупакованных слоев. Период по оси z равен четырем слоям. Каждый атом Ті расположен в центре кубооктаэдра из атомов Ni. Структура построена из равного количества кубооктаэдров и пустых октаэдров.

	Ŭ	, c/u
5,096 5,475 5,633	8,304 8,958 9,210	1,630 1,636 1,635
-	5,096 5,475 5,633	5,096 8,304 5,475 8,958 5,633 9,210

Структуры NbNi₃, TaNi₃, TiCu₃, TiAu₃, Cu₃Sn, Ag₃Sn имеют плотнейшую упаковку с упорядоченностью.

§ 7. Структурные типы семейства а-железа

Аналогично структурному типу меди можно представить в виде схемы и структурные типы семейства а-железа:

	Кубиче- ский ряд	Тетраго- нальный ряд	Ромби- ческий ряд	Тригональ- ный ряд
Одна ячейка новой структуры соответствует одной ячейке исходной структуры	α-Fe CsCl	Pa MnAu		
Одна ячейка новой структуры соответствует нескольким ячей- кам исходной структуры	NaTl Fe ₃ Al	β-Cr₂Al	AuCd	Ni ₂ Al ₃

Упорядоченные п неупорядоченные структуры типа α-Fe—CsCl были нами рассмотрены на примере фазы CuZn (стр. 275). Упорядочение в системе Fe—Al и образование интерметаллического соединения Fe₃Al (рис. 167) также было подробно рассмотрено в § 3.

Структуры NaTl и β-Cr₂Al изображены на рис. 166 и 168. Для этих структур, так же как и для других структур интермсталлических соединений, характерны большие координационные числа (в данном случае 8)

и наличие в первой координационной сфере атомов, одинаковых с центральным. К этому же структурному типу следовало бы отнести и упорядоченные дефектные сверхструктуры типа ү-латуни, а также фазы ү, ү₁ и ү₂ в системе Cu—Al. Все они характеризуются постепенным уменьшением числа атомов в элементарной ячейке и соответственно увеличением свободных мест. В элементарной ячейке γ-фазы 52 атома, в ү₁-фазе—от 52 до 51 и в ү₂-фазе—от 51 до 50. Теория упорядоченных дефектных структур такого рода была развита в 1943 г. С. Т. Конобеевским.

Структурный тип α-Fe

Описание структуры α-Fe см. на стр. 99 и 228. Статистическое распределение атомов.

Вещество	a	Примечание
$\begin{array}{c} \beta\text{-BeCu}_{1,13}\text{-}2,33} \\ UHg_4 \\ MnCo_{0,9^{-1},0} \\ \beta\text{-}Mn_{1,35^{-1},26}Zn \\ Mn_{3}Si \\ *\beta\text{-}CuZn_{3,7^{-1},4} \\ *\beta\text{-}Cu_{2,8^{-4};0}Ai \end{array}$	2,79 3,62 3,716—3,545A 3,05 2,85 2,94 3,47	60,2 ат. % Мп Фаза неустойчива при низких температурах
* β -Cu _{2,5-4,0} Ga * β -Cu _{3,2-4,5} In * Cu _{4,9-6-1} Si * β -Cu _{5,0-6,7} Sn * β -Ag _{0,7-1,5} Zn * β -Ag _{0,7-1,3} Cd * β -Ag _{3,0-3,1} Al * β -Ag _{3,0-3,2} In β -Au _{3,3-1,0} Al	$ \begin{array}{c c} 3,008\\ 2,97\\ 3,16\\ 3,3363.317\\ 3,295\\ 3,23 \end{array} $	Фаза неустойчипа при низких температурах

* Соединения с электронной концентрацией 3/2.

Простые вещества, кристаллизующиеся в структурном типе а-Fe, см. на стр. 228.

Структурный тип CsCl

Описание структуры CsCl см. на стр. 104.

Вещество	a	Примечание
* BeCo β -BeNi BePd MgSr MgLa MgCe MgPr TiFe TiRu TiOs TiCo TiNi CrMn FeCo FePt	2,606 2,603 2,813 3,900 3,965 3,898 3,880 2,969 2,988 2,980 2,878 A 3,87	

П родолжение

Вещество	a	Примечание
LiAg	$\begin{cases} 3,168\\ 3,225\\ 3,168 \end{cases}$	48—52 ат. % Ад При 52 ат.% Li; (48—65,8 ат.% Li) 53 ат.% Li; фаза устойчива при пизких температурах
LiHg LiTl β'-LiPb *γ-BeCu _{1,04-1,13} *β-Mg _{0,9-1,5} Ag *β-Mg ₀	3,287 3,424 3,522 2,698 3,323-3,308	50,9 ат.% Li 49,7 ат.% Li
'-MgHg MgTi '-CaTl SrTl LaAg LaZn LaCd LaHg LaTl CeAg CeZn CeCd CeHg CeTl PrAg PrZn PrZn PrCd PrHg PrTl NdHz NdAl	3,259 3,442 3,628 3,847 4,024 3,760 3,750 3,897 3,837 3,897 3,837 3,91 3,731 3,697 3,857 3,808 3,89 3,73 3,67 3,82 3,791 3,86 3,772 A 3,73	50,8 ar. % Mg 49,8 ar. % Mg 48,3 ar. % Ca 51,8 ar. % Sr
CrAl MnZn MnAl * $β_2$ -FeAl β-CoZn * γ -CoAl	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	50 ат.%Со
NiAu *3-NiZn NiHg ₃ *3-NiAl *3-NiGa ò-NiIn	2,91 3,00 2,88A 2,873 3,09	49,79 ат. % Ni Фаза устойчива при
PdCu _{1,0} -1,6 Pd ₂ Zn PdCd _{1,2} -1,8 *PdAl *PdIn * ^{\$'} -Cu _{1,2} -1,5	2,988 3,05 3,25 3,031 3,25 2,945	высоких температурах Высокотемпературная модификация

Продолжение

Вещество	a	Примечание
* $Cu_{3,5^{-6},4}Sn$ * $\beta' - AgZn_{1,0^{-1},2}$ * $\beta - Au_{3,6^{-1},6}Zn$ $\beta - AuCd_{1,6^{-1},2}$	2,97 3,156 3,146 3,322—3,318 A	Сверхструктура неустой- чива при комнатной тем- пературе

* Сосдинения с электронной концентрацией 3/2.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CsCl, см. на стр. 349.

Структурный тип MnAu

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа P4/mmm $(D_{4h}^1); Z = 1.$ Положения атомов:

Au 1: (a) Mn 1: (d)

Тетрагонально искаженная структура CsCl.

Отличается от структурного типа ČuAu только деформацией по оси четвертого порядка (см. стр. 280).

Вещество	a	с	c/a
MnAu	3,28	3,14	0,955
NiZn _{3,8-1,2}	2,745	2,925	1,167
CdHg _{0,5-2,0}	3,964—3,926	2,8492,906	0,7188—0,7401

Структурный тип AuCd

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа Pmcm $(D_{2h}^5); Z = 2.$

Положения атомов:

Cd 2: (f) $\frac{1}{2}y\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\overline{y}\frac{3}{4}$; $y_{cd} = 0,325$ Au 2: (e) $0y\frac{1}{4}$; $0\overline{y}\frac{3}{4}$; $y_{Au} = -0,188$

Ромбически искаженная структура CsCl.

Структура является переходной от структуры типа CsCl к гексагональной плотнейшей упаковке со сверхструктурой.

Вещество	a	ь	с	Примечание
β'-AuCd { MgCd(1)	$3,141 \\ 3,164 \\ 3,2217$	4,879 4,855 5,2700	4,767 4,768 5,0051 A	46,3 ат.% Cd 48,1 ат.% Cd 50,3 ат.% Cd

(1) Атомы Cd расположены в 2(е) у_{Cd}=0,177; Mg-в 2(f) у_{Mg}=0,682.

Структурный тип Ni₂Al₃

Ромбоэдрическая ячейка.

Федоровская группа $C\overline{3}m(D_{3d}^3); Z = 1.$ Положения атомов:

Ni	2:	(d)	$z_{\rm Ni} = 0,149$
Al_{I}	1:	(a)	
Al_{II}	2:	(d)	$z_{\rm A1} = 0,648$

Атомы Al образуют искаженные кубы. ²/₃ мест в центрах кубов заняты атомами Ni, остальные места остаются пустыми. Эти пустоты распределены равномерно в плоскостях, перпендикулярных тройным осям.

Вещество	a	с	c/a	^z A	^z B
$\begin{array}{c} \delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3\\ \text{Ni}_2\text{Ga}_3\\ \delta'\text{-Ni}_2\text{In}_3\\ \text{Pd}_2\text{Al}_3\\ \text{Pd}_2\text{In}_3\\ \text{Pd}_2\text{Ga}_3\\ \text{Pt}_2\text{Ga}_3\\ \text{Pt}_2\text{In}_3. \end{array}$	$\begin{array}{c} 4,028\\ 4,05\\ 4,39\\ 4,21\\ 4,52\\ 4,22\\ 4,52\\ 4,52\end{array}$	4,89 4,89 5,20 5,09 5,49 5,17 5,50	1,214 1,207 1,18 1,21 1,22 1,23 1,125	0,149 0,138 0,135 0,138 0,138 0,160	0,648 0,625 0,641 0,625 0,633

Структурный тип NaTl (рис. 166)

Кубическая ячейка. Федоровская группа Fd3m $(O_h^7);$ Z=8.

Положения атомов;

Tl 8: (a) Na 8: (b)

Структура NaTl является сверхструктурой в структуре а-Fe.



Рис. 166. Структурный тип NaTl

Вещество	a	Вещество	a
δ"-LiZn γ-LiCd β-LiAl LiGa	6,209 6,687 6,360 6,195	LiIn η-NaIn β _I -NaTl	6,786 7,297 7,472

Структурный тип BiF₃

Описание структуры BiF₃ см. на стр. 428.

На рис. 166 изображена структура Fc₃Al. Структуру можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку из атомов Al, в которой все октаэдрические и тетраэдрические пустоты заняты атомами Fe.

Веще- ство	Mg₃La	Mg ₃ Ce	Mg ₃ Pr	Li ₃ Hg	Fe ₃ Al	Fe ₃ Si	Cu₃Al
a	$7,465~\mathrm{A}$	7,423 A	7,373	6,55	5,78	5,64	5,84

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе BiF₃, см. на стр. 385, 428.

Структурный тип β-Cr₂Al (рис. 168)

Тетрагональная ячейка; a = 2,998; c = 8,630; c/a = 2,878. Федоровская группа I4/mmm (D_{4h}^{17}) ; Z = 2. Положения атомов:

Al 2: (a) Cr 4: (e) z = 0,319





Рис. 168. Структурный тип Сг₂АІ

Ячейка состоит из трех поставленных друг на друга объемноцентрированных псевдокубических ячеек. Атомы Al находятся в вершинах такой утроенной ячейки и в центре ее.

Структура представляет собой сверхструктуру в структуре а-Fe.

Структурный тип UCo

Кубическая ячейка; a = 6,355. Федоровская группа $I2_13(T^5)$; Z = 8. Положения атомов:

U 8: (a) $x_{\rm U} = 0.0347$ Co 8: (a) $x_{\rm Co} = 0.294$

Структура представляет собой искаженную структуру типа CsCl. Для идеальной структуры типа CsCl расстояния U — 8Co = 2,75 и U — 8U = 3,18. На самом деле 8 атомов Со находятся на расстояниях 2,65 (1 атом); 2,81 (3 атома); 2,86 (1 атом) и 2,88 (3 атома). Три из шести атомов U находятся на расстоянии 2,77 и еще 3—на расстоянии 3,64.

§ 8. Структурные типы, родственные сложным структурам чистых металлов (β-U, β-W, α- и β-Mn)

Выше мы рассмотрели большие группы структурных типов, родственные трем простейшим структурам чистых металлов (Сu, α-Fe и Mg). В этом параграфе познакомимся со структурными типами, родственными сложным структурам чистых металлов.

Структура а-Мп была разобрана выше (стр. 229); тогда же было указано, что атомы в ней четырех сортов: Z = 58 = 2 + 8 + 24 + 24. Некоторые бинарные соединения, например, $2 (Mg_{17}Al_{12})$, кристаллизуются в этом структурном типе и имеют упорядоченность, при которой атомы Mg располагаются преимущественно в позициях 2,8 и 24, а атомы Al — в одной 24-кратной позиции.

В структуре β -Мп (рис. 125) атомы двух сортов: Z = 20 = 8 + 12. В этом структурном типе кристаллизуются многие интерметаллические соединения: AlAu₃, AlAg₃, Cu₅Si и др.

В структуре β -W (рис. 126) атомы также двух сортов: Z = 8 = 2 + 6. В этом структурном типе кристаллизуются силициды переходных металлов, например, Cr₃Si, V₃Si.

Структурой β-Ü характеризуются фазы в системах Fe – Cr и Co – Cr.

Структурный тип β-U

Описание структуры β-U см. на стр. 231.

К этому структурному типу, повидимому, принадлежат с-фазы систем Fe – Cr, Co – Cr и, возможно, с-фазы других систем.

Для структуры σ -CrFe a = 8,790; c = 4,559. Федоровская группа P4/mnm, P4mn или $P\bar{4}n2$.

Структурный тип β-W

Описание структуры β-W см. на стр. 231.

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $Pm3n(O_h^3)$; Z=2.

В структурном типе β-W кристаллизуются интерметаллические фазы состава AX₃.

Каждый атом X находится в центре неправильного тетраэдра из атомов А. Каждый атом A окружен 12 атомами X, образующими кристаллографический икосаэдр (комбинация пентагондодекаэдра с октаэдром).

Вещество	a	Вещество	a
${f Ti_3Pt}\ V_3Co}\ ZrMo_3\ Ti_3Au}\ V_3Si$	5,033 4,942 5,096 4,712	V₃Ge Cr₃Si Cr₃Ge Mo₃Si Mo₃Ge	4,759 4,555 4,614 4,890 4,923

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе β-W, см. на стр. 382.

Структурный тип β-Mn

Описание структуры β-Mn см. на стр. 230.

Интерметаллические фазы со структурами типа β-Мп характеризуются статистическим распределением атомов.

Вещество	a	Примочание
* CoZn ₃ * γ-Cu ₅ Si *β'-Ag _{2,2-3} , Al (¹) β'-Au ₄ Al (²)	6,356 6,210 6,91 6,902	75 ar.% Zn 17 ar.% Si

(¹) Повидимому, ф. гр. P2₁3(T⁴).

- $\hat{z}^{(2)}$ Упорядоченная фаза; ф. гр. $\hat{P}\hat{z}_{13}$ (T^4); Au_I 12: (b) x_1 =0,485; y_1 =0,050; z_1 =0,385; Au_{II} 4 : (a) x_{II} =0,690; Al 4: (a) x_{A1} =0,050.
- * Соединения с электронной концентрацией ³/2.

Описание структуры а-Мп см. на стр. 224. В структурном типе а-Мп кристаллизуется γ -Мg₁₇Al₁₂. Кубическая ячейка; a = 10,54. Федоровская группа I43m (T_d^3); Z = 58.

Положения атомов:

В область гомогенности этой фазы попадают также сплавы с составом Mg_3Al_2 и Mg_4Al_3 .

Как было сказапо выше, структуру а-Mn можно рассматривать как дефектную структуру типа а-Fe – CsCl с полным упорядочением пустот и с большей или меньшей степенью упорядоченности в распределении атомов обоих компонентов. Все сказанное в равной мере относится также к семейству структурных типов ү-латуни (см. ниже).

§ 9. Структурный тип ү-латуни и родственные ему структурные типы

Структура γ-фаз очень близка к структуре α-Mn (см. стр. 229). Она получается при утроснии ребра куба объемноцентрированной ячейки (рис. 169, *a*) и сдвига всех атомов в результате того, что вершины и центр новой большой ячейки остаются не занятыми атомами (рис. 169, *б*). Структуры γ-фаз часто бывают упорядоченными.

В табл. 50 показано размещение атомов у различных структур, родственных ү-латуни, при условии сходного выбора ячеек. Каждое из положений ү-латуни разбито на два, так как одно и то же положение может быть заиято разными атомами. В случае γ_2 -Cr₅Al₈ очерчены положение и атомы, в нем находящиеся.

Структурный тип ү-Сu₇Нg₆

Кубическая лчейка; a = 9,406 (42 — 47 ат. % Hg). Федоровская группа $I\overline{4}3m(T_a^3)$; Z = 4. Положения атомов:

Hg 24: (g) $x_{\text{Hg}} = 0.280;$ $z_{\text{Hg}} = 0.110$ Cu_I 8: (c) $x_{\text{I}} = 0.097$

Таблица 50

	(xxx xx.;	$(x; x\bar{x}\bar{x}; \bar{x}\bar{x}x) +$	$\left(\underbrace{\overline{[xxx]}}_{xxx}; x \right)$	$(\underbrace{ \overline{xxx} }; \overline{xxx}; \overline{xxx}; \overline{xxx}; \overline{xxx}; \overline{xxx}; \overline{xxx}; \overline{xxx}) +$		$\frac{(x00; 0x0; 00x;}{ \bar{x}00; 0\bar{x}0; 00\bar{x} })+$		$(xxz; \overline{xxz}; x\overline{xz}; x\overline{xz}; x\overline{xz}; x\overline{xz}; x\overline{xz}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; x\overline{zx}; \overline{zxx}; \overline{zxx}; \overline{zxx}; \overline{zxx}) +$	
	000	¹ / ₂ ¹ / ₂ ¹ / ₂	000	1/2 1/2 1/2	000	1/2 1/2 1/2	000	¹ / ₂ ¹ / ₂ ¹ / ₂	
$\begin{array}{c} \gamma \text{-} Cu_7 Hg_6 \\ \gamma \text{-} Cu_5 Zn_9 \\ \delta \text{-} Cu_5 Cd_8 \\ \gamma_2 \text{-} Cr_5 Al_8 \\ \gamma \text{-} Cu_9 Al_4 \\ \gamma \text{-} Li_{10} Pb_3 \\ Fc_3 Zn_{10} \\ \zeta \text{-} Cu_{10} Sn_3 \\ \Gamma \text{-} Ni_5 Zn_{21} \end{array}$	Cu Zn Cu Cr+ +3Cr Al Li Zn	Cu Zn Cu Cr+3Ct Cu Li Zn	Cu Cu Cu IAI +3Cr Cu Li Zn	Cu Cu Cu IAII+Cr Cu Li Zn	$\begin{array}{c} Cu\\ Cu, Cd\\ 3Cr+\\ + \boxed{[3AI]}\\ Cu\\ Li\\ Fe \end{array}$	Cu Cu, Cd 3Cr+ +[<u>3Ai]</u> Cu Li Fe	Hg Zn Cu, Cd 3A1+ 3A1+6A1 Cu Pb Zn	Hg Zn Cu, Cd 3Al+ 3Al+6Al Al Li Zn	





 $\begin{array}{cccc} {\rm Cu}_{\rm II} & 8; & (c) & x_{\rm II} = - \ 0,145 \\ {\rm Cu}_{\rm III} & 12; & (e) & x_{\rm III} = 0,285 \end{array}$

Структурный тип γ -Си₅Zn₈ (γ -латуни) (рис. 169) Кубическая ячейка. Федоровская группа $I\overline{4}3m(T_d^3); Z = 4.$ Положения атомов:

Cu _I	8:	(<i>c</i>)	$x_{I} = -0,172$	
CuII	12:	(e) .	$x_{II} = 0,355$	
Zn _I	8:	(c)	$x'_{1} = 0,110$	
Zn _{II}	24:	(g)	$x'_{11} = 0,313;$	$z'_{II} = 0,036$

Вещество	a	Примечание
	9,18	Дефектная структура
*γ-Cu₅Zn₃	8,85-8,89	61—67 ат.% Zn
*γ-Ag₅Zn₅	9,327	60,4—66,9 ar.% Zn
*γ-Ag₅Cd₃	$\left\{ \begin{array}{c} 9,982 \\ 9,968 \end{array} \right.$	67,1 ат.% Cd 63,7 ат.% Cd
*γ-Ag₅Hg₃	10,015	61 ат.% Нд
$*\gamma_1$ -Au ₅ Zn ₈	$\left\{\begin{array}{c}9,268\\9,223\end{array}\right.$	64—68 ar.% Zn

Структурный тип δ-Cu₅Cd₈*

Кубическая ячейка; a = 9,635 (52,3 — 64,2 ат. % Cd). Федоровская группа $I43\overline{m}(T_d^3)$; Z = 4. Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} \text{Cu}_{\text{I}} & 8: & (c) & x_{\text{I}} = 0,097 \\ \text{Cu}_{\text{II}} & 8: & (c) & x_{\text{II}} = 0,161 \\ 4\text{Cu}_{\text{III}} + 32\text{Cd} \begin{cases} 12: & (e) & x = 0,352 \\ 24: & (g) & x = 0,300 \end{cases} \quad z = 0,055 \end{array}$

4 Атома Сипп и 32 атома Cd размещены статистически.

Структурный тип ₇₂-Cr₅Al₈

Ромбоэдрическая ячейка; a = 7,789; $a = 109^{\circ}07'$. Федоровская группа $R3m(C_{3v}^5)$; Z = 2. Положения атомов:

Cr _I	1:	(a)	$x_{I} = 0,097$	
Cr_{II}	3:	(b)	$x_{\rm II} = -0,103;$	$z_{II} := 0,106$
CrIII	3:	(b)	$x_{III} = 0,170;$	$z_{\rm III} = -0,172$
CrIV	3:	(b)	$x_{IV} = 0,003;$	$z_{IV} = 0,352$
Alı	1:	(a)	$x'_{\rm I} = -0,164$	
Al_{II}	3:	(b)	$x'_{\rm II} = 0,006;$	$z'_{\rm II} = -0,352$
Al_{III}	3:	(b)	$x'_{\rm III} = 0,291;$	$z'_{III} = 0.058$
Al_{IV}	3:	(b)	$x'_{IV} = -0,322;$	$z'_{IV} = 0,044$
Al_V	6:	(c)	$x'_{\rm V} = 0,330;$	$y'_{\rm V} = -0,297; \ z'_{\rm V} = -0,042$

Структура γ_2 -Сг₅Al₈ является ромбоэдрическим искажением структуры γ -латуни с несколько иным упорядочением. Псевдоячейка с 52 атомами имеет следующие константы: a = 9,033; $a = 89^{\circ}16'$.

Структурный тип ү-Сu₉Al₄

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $P\overline{4}3m(T_{d}^{1}); Z = 4.$ Положения атомов:

Cu _I	6:	(f)	$x_{I} = 0,356$
CuII	6:	(g)	$x_{\rm II} = 0.856$
CuIII	4:	(e)	$x_{III} = 0,501$

* Соединения с электронной концептрацией 21/13.

Cu _{IV}	4:	(e)	$x_{IV} = -0,172$
Cuv	4:	(e)	$x_{\rm V} = 0,331$
Cuvi	12:	(i)	$x_{\rm VI} = 0,312; \ z_{\rm VI} = 0,036$
Al_{I}	4:	(e)	$x'_{\rm I} = 0,112$
Al_{II}	12:	(i)	$x'_{\rm II} = 0,812; z'_{\rm II} = 0,536$

Структурный тип γ -Сu₉Al₄ близок к структурному типу γ -латуни. Ячейка γ -Сu₉Al₄ в отличие от ячейки γ -латуни является примитивной, и каждое из положений γ -латуни разбивается на два почти или полностью «эквивалентных». С повышением содержания Al до ~19 вес.% атомы Al замещают атомы Cu, а затем происходит образование дефектной структуры за счет удаления атомов Cu из решетки. В результате симметрия понижается.

Три фазы ү, ү' и ү" системы Cu—Al отличаются числом атомов в элементарной ячейке. В ү-фазе их 52, в ү'-фазе — от 52 до 51 и в ү" — от 51 до 50.

Вещество	a	Примечание	
*γ-Cu ₉ Al ₄ *δ-Cu ₉ Ga ₄ *γ-Cu ₉ In ₄ ε-Ag ₂ In	8,704—8,680 8,710 18,11 9,885	31—35 ат.% Al 29,7—37,8 ат.% Ga 28,9—30,3 ат.% In	

* Соединения с электронной концентрацией ²¹/13.

Структурный тип ү-Li₁₀Pb₃

Кубическая ячейка; a = 10,082. Федоровская группа $P\overline{4}3m(T_d^1)$; Z = 4. Положения атомов:

4:	(e)	$x_{I} = 0,101$
4:	(e)	$x_{II} = 0,601$
4:	(e)	$x_{\rm III} = -0,172$
4:	(e)	$x_{IV} = 0,331$
6:	(f)	$x_{\rm V} = 0,356$
6:	(g)	$x_{\rm VI} = 0.856$
12:	(i)	$x_{\rm VII} = 0.812; \ z_{\rm VII} = 0.536$
12:	(i)	$x_{\rm Pb} = 0,312; z_{\rm Pb} = 0,036$
	4: 4: 4: 6: 12: 12:	$\begin{array}{cccc} 4: & (e) \\ 4: & (e) \\ 4: & (e) \\ 4: & (e) \\ 6: & (f) \\ 6: & (g) \\ 12: & (i) \\ 12: & (i) \end{array}$

Структурный тип Fe₃Zn₁₆

Кубическая ячейка; a = 8,93. Федоровская группа $I\overline{4}3m(T_d^3)$; Z = 4. Положения атомов:

Fe	12:	(e)	$x_{\rm Fe} = 0,355$
Zn _I	8:	(c)	$x_{\rm I} = -0.172$
ZnII	8:	(c)	$x_{II} = 0,110$
Zn _{III}	24:	(g)	$x_{\text{III}} = 0,313; \ z_{\text{III}} = 0$

Структура определена недостоверно.

Структурный тип ζ-Си₁₀Sn₃

Гексагональная ячейка; a = 7,316; c = 7,854; c/a = 1,073Федоровская группа $C\overline{3}1m(D_{3d}^{1})$; Z = 2. Положения атомов:

$\operatorname{Sn}_{\mathbf{I}}$	2:	(c)	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$
Sn_{II}	4:	(h)	1/3 2/3 z; 2/3 1/3 z; 2/3 1/3 z; 1/3 2/3 z
			$z_{\rm Sn} = 1/3$
Cu _I	2:	(e)	$00z; 00\overline{z} z_{\rm I} = {}^{1}/{}_{3}$
CuII	6:	(k)	$x0z; 0xz; \overline{xxz}; \overline{x0z}; 0\overline{xz}; x\overline{xz}$
			$x_{\rm II} = \frac{1}{3}; \ z_{\rm II} = \frac{1}{9}$
CuIII	6:	(k)	$x_{\rm III} = \frac{1}{3}; \ z_{\rm III} = \frac{4}{9}$
Cu_{JV}	6:	(k)	$x_{\rm IV} = \frac{1}{3}; \ z_{\rm IV} = \frac{7}{9}$

Параметры x и z атомов даны приблизительно: не учтено смещение атомов. Не исключена возможность их статистического размещения.

Фаза ζ -Cu₁₀Sn₃ характеризуется очень узкой областью гомогенности (\sim 21,8 ат. % Sn).

Структурный тип Г-Ni₅Zn₂₁

Кубическая ячейка.

Вещество	a	Иримсчание
* Be ₂₁ Ni ₅	7,56	81,9-82,5 at.% Be
* Be ₂₁ Pt ₅	_	80,8 ат.% Ве
Γ -Mn ₅ Zn ₂₁	9,142	18,5 ат.% Mn
$\Gamma - Fe_5 Zn_{21}$	8,962-8,992	7177 aτ.% Zn
*Γ-Co ₅ Zn ₂₁ * Co ₅ Cd ₂₁	{8,882 {8,965 —	73 ar.% Zn 84,7 ar.% Zn 80,8 ar.% Cd
* Rh₅Zn ₂₁		80,8 ar.% Cd
* Rh ₅ Cd ₂₁		80,8 ат.% Cd
*Γ-Ni ₅ Zn ₂₁	8,904	78—84,9 ат.% Zn
$*_{\gamma}$ -Ni ₅ Cd ₂₁	9,761	82,5 ат.% Cd
* Pd ₅ Zn ₂₁	9,089	80,8 ar.% Zn
* Pd5Cd21	9,91—9,94	
* Pt_5Zn_{21}	18,079	80,8 ат. % Zn; в исевдо-
*γ-Pt5Cd21	-	лчеике a==9,039 80,8 at.% Cd

* Соединения с электронной концентрацией ²¹/13.

Помимо вышеописанных фаз, существует ряд других, относящихся к структурным типам, близким к ү-фазам, однако детали их строения еще не выяснены:

Вещество	a	Примечание
β-PdIn ₃ δ-Cu _{3 8-4,0} Sn γ-Au _{2.6-2,7} Al *δ-Au ₉ In ₄ ε-Ga ₄ In Ga ₇ In ₃	9,42 17,91 9,80 8,41 9,80	79,5 ат. % Си; в псевдоячейке а=8,96 Дефектная структура

* Соединения с электронной концентрацией ²¹/₁₃.

§ 10. Другие структурные типы с высокими координационными числами

Структурные типы, рассматриваемые в этом параграфе, характеризуются большими координационными числами и той особенностью, что

атомы хотя бы одного из компонентов имеют в первой координационной сфере атомы того же компонента. Меньшее координационное число не ниже 6. В этом отношении они сходны со структурными типами, рассмотренными в предыдущих параграфах, однако отличаются от пих тем, что не могут быть выведены из структурного типа чистого металла (простого вещества). Многие из них характеризуются большим процентом выполнения пространства, чем плотисйшие упаковки (74,05%).



Рис. 170. Структурный тип MgCu₂

I. Структурные тины с координационным числом 12 и многогранником в форме притупленного тетраэдра (лавесовского полиэдра)

Большинство структур этого типа обладает тетраэдрической вязью одного из компонентов.

Структурный тип β-MgCu₂ (рис. 170)

Кубическая ячейка. Федоровская группа $Fd3m(O_h^7); Z = 8.$ Положения атомов:

> Mg 8: (a) Cu 16: (d)

Атомы Mg в структуре располагаются по алмазному закону. В каждом оставшемся пустым октанте расположен правильный тетраэдр из атомов Cu, причем ребра каждого маленького тетраэдра параллельны ребрам большого из атомов Mg, а центры тяжести маленьких тетраэдров находятся в центрах октантов.

Атом Mg окружен 12 атомами Cu, образующими лавесовский полиэдр (рис. 93,*u*), и 4 атомами Mg; атом Cu окружен 6 атомами Cu и 6 атомами Mg.

Для большинства этих фаз характерна узкая область гомогенности.

Вещество	a	Вещество	a
$Be_{2}Ti$ $\varepsilon - Be_{5}Fe$ $Mg_{2}La$ $Mg_{2}Ce$ $LaNi_{2}$ $CeFe_{2}$ $CeCo_{2}$ $CeNi_{2}$ $CePt_{2}$ $PrNi_{2}$ $GdMn_{2}$ $GdFe_{2}$ UMn_{2} UFe_{2} UCo_{2} $\alpha - TiCo_{2}(^{1})$	$\begin{array}{c} 6,435\\ 5,878\\ 8,77\\ 8,71\\ 7,26\text{ A}\\ \hline 7,160\text{ A}\\ 7,192-7,204\text{ A}\\ 7,714\text{ A}\\ 7,20\text{ A}\\ 7,735\\ 7,43\\ 7,163\\ 7,059\\ 6,992\\ 6,691\\ \end{array}$	$ \begin{array}{c} ZrCr_{2}(^{2}) \\ ZrW_{2} \\ ZrFe_{2} \\ ZrFe_{2} \\ ZrCo_{2} \\ NbCo_{2} \\ TaCr_{2} \\ TaCo_{2} \\ \beta-NaAu_{2}(^{3}) \\ Be_{2,35}Cu(^{4}) \\ Be_{2,$	7,21 A 7,61 7,039 6,887 6,745 6,745 6,745 6,747 7,787 5,°40 6,287 7,003—7,066 8,022 8,115 8,039 {7,811 A {7,74 7,91

(1) При низких температурах устойчива только при избытке титана.
 (2) 59 вес. % Сг.
 (3) 38,1 ат. % Na.

(4) Статистическое распределение атомов.

(⁵) 24-60 at. % Mg.

Другие соединения, кристаллизующиеся 6 структурном типе MgCu., см. на стр. 362.

Структурный тип Ве₅Аи

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $F\overline{4}3m(T_d^2); Z=4.$ Положения атомов:

> 4: (a)Au 4: (c)Ber $x \simeq 0.625$ Be₁₁ 16: (e)

Структура AuBe₅ сходна со структурой MgCu₂, что можно видеть из сопоставления формул Mg₂Cu₄ и AuBeBe₄. Положения половины атомов Мд, находящихся в узлах гранецентрированной решетки структуры МgCu, заняты атомами Au, остальные положения заняты атомами Be. Атом Au окружен 16 атомами Ве, атом Ве—4 атомами Ац и 12 атомами Ве.

Вещество	a
Be₅Pd	5,982
UNi₅	6,783
Be₅Au	6,685
UCu₅	7,033—7,083

Структурный тип MgZn₂

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4); Z = 4.$ Положения атомов:

 $\begin{array}{rll} \text{Mg} & 4: & (f) & z = 0,062 \\ \text{Zn}_{\text{I}} & 2: & (a) & \\ \text{Zn}_{\text{II}} & 6: & (h) & x = -0,170 \end{array}$

Этот структурный тип является гексагональным аналогом структурного типа MgCu₂ (см. выше).

Атомы Zn_{II} образуют сетки из гексагональных колец, сочлененных вершинами. Сетки параллельны плоскости (001), находятся на расстоянии 1/2c и чередуются в порядке ... *АВАВ*... Сетки типа *A* и *B* построены одинаково, но смещены относительно друг друга. Атомы Zn_I располагаются между треугольниками, повернутыми друг относительно друга на 60° и отстоящими на 1/2c. В результате образуются проходящие через всю структуру цепи из тетраэдов, сочлененных поочередно то вершинами, то гранями. Между треугольниками, отстоящими друг от друга на расстоянии *c*, на осях третьего порядка находятся пары из атомов Mg, параллельные оси *z*.

Атом Mg окружен 12 атомами Zn, образующими усеченный тетраэдр (лавесовский полиэдр). Атомы Zn_I и Zn_{II} окружены 6 атомами Zn и 6 атомами Mg каждый.

Вещество	a	c	c/a	x	Z
$Li_{2}Ca$ $Na_{2}K$ $Bc_{2}V$ $Bc_{2}Cr$ $Bc_{2}Mo$ $Bc_{2}Mo$ $Bc_{2}Me$ $Bc_{2}Re$ $Bc_{2}Fe$ $Mg_{2}Ca$ $Mg_{2}Sr$ $Mg_{2}Ba$ UNi_{2} $TiCr_{2}(1)$ $TiMn_{2}$ $TiFe_{2}$ $ZrCr_{2}$ $ZrMn_{2}$ $ZrRu_{2}$	$\begin{array}{c} 6,248\\ 7,48\\ 4,385\\ 4,239\\ 4,434\\ 4,434\\ 4,434\\ 4,231\\ 4,345\\ 4,212\\ 6,22\\ 6,426\\ 6,636\\ 4,966\\ 4,922\\ 4,81\\ 4,77\\ 5,277\\ 5,127\\ 5,029\\ 5,251\\ 5,131\\ \end{array}$	10,23 12,27 7,130 6,919 7,275 7,27 6,909 7,087 6,834 10,10 10,46 10,65 8,252 7,945 A 7,88 7,79 8,650 8,373 8,212 8,576 8,492	$1,637 \\ 1,64 \\ 1,629 \\ 1,632 \\ 1,641 \\ 1,64 \\ 1,632 \\ 1,631 \\ 1,623 \\ 1,623 \\ 1,623 \\ 1,623 \\ 1,628 \\ 1,663 \\ 1,663 \\ 1,638 \\ 1,633 \\ 1,655 $	0,167 0,167 0,165	0,063 0,056 0,061
$\begin{array}{c} ZrOs_2\\ ZrIr_2\\ NbCr_2\\ NbMn_2\\ NbFe_2\\ TaMn_2\\ TaFe_2\\ MoFe_2\\ \varepsilon-WFe_2\\ \varphi-MgZn_2\\ CaMg_{n_1}Ag_{1,9}(^2)\\ \end{array}$	5,179 4,915 4,865 4,861 4,80 4,73 4,73 5,17 5,717 5,984	8,509 $8,046$ $7,96$ $7,87$ $7,94$ $7,84$ $7,72$ $7,70$ $8,50$ $9,346$ $6,226$	1,643 $1,637$ $1,635$ $1,632$ $1,634$ $1,633$ $1,633$ $1,644$ $1,644$ $1,644$	1/6 0,170	0,062

(1) Высокотемпературная модификация.

(2) CaAg₂ образуется лишь в присутствии Mg.

Гексагональная ячейка; a = 10,66; c = 17,16; c/a = 1,609; Z = 48. Положения атомов даны лля ячейки, которая получается при удвоении ребер a и c ячейки MgCu₂:

Zn 48:
$$\pm (xx^{1/_{8}}; \frac{1/_{2} + x, x, 1/_{8}}{1/_{2} + x, \overline{x}, 5/_{8}}; \frac{x, 1/_{2} - x, 1/_{8}}{1/_{2} + x, \overline{x}, 5/_{8}}; \frac{1/_{2} + x, x, 1/_{2} - x, 1/_{8}}{1/_{2} + x, \overline{x}, 5/_{8}}; \frac{1/_{2} + x, 1/_{2} - x, 1/_{8}}{1/_{2} - x, 5/_{8}}; \frac{1/_{2} + x, 1/_{2} - x, 5/_{8}}{1/_{2} - x, 5/_{8}}; \frac{1/_{2} + x, 1/_{2} - x, 5/_{8}}{1/_{2} - x, 5/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{8}}{1/_{2} + x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} + 2x, 1/_{2} + x, 3/_{8}}{1/_{2} + x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} + x, 1/_{2} + 2x, 1/_{8}}{1/_{2} + x, 1/_{2} + 2x, 1/_{8}}; \frac{x, 1/_{2} + 2x, 1/_{2} + 2x, 1/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}{1/_{2} - x, 1/_{2} - 2x, 3/_{8}}; \frac{1/_{2} - x, 1/_{2} - x, 1/_{2}$$

Структура MgZn сходна со структурой MgZn₂. Она получается в результате замещения атомов Zn_I в структуре MgZn₂ на атомы Mg. Эти атомы (Mg_{II}) сдвинуты из высокосимметричных положений. Ячейка удвоена по оси x и z. Каждый слой из атомов Zn находится между двумя слоями из атомов Mg. Такие тройные пачки повторяются в направлении оси z. Атом Mg_I окружен (3 + 6) Zn + (3 + 3 + 1) Mg; атом Mg_{II}--(3 + 3) Zn +

+(3+3+1+1) Mg; atom Zn-(2+2+4) Mg+4Zn.

Структурный тип MgNi₂

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4)$; Z = 8. Положения атомов:

Mg_{I}	4:	(c)	$z_{I} = 0,094$
Mg_{II}	4:	(f)	$z_{II} = 0,844$
Ni	6:	(g)	
Nin	6:	(h)	$x_{\rm Ni} = \frac{1}{6}$
NiIII	4:	(f)	$z_{\rm Ni} = 0,125$

Этот структурный тип аналогичен структурным типам $MgZn_2$ п $MgCu_2$. $MgZn_2$ характеризуется гексагональной (двуслойной) упаковкой, $MgCu_2$ кубической (трехслойной), а $MgNi_2$ — четырехслойной упаковкой лавесовских полиэдров.

Координация атомов Ni вокруг атомов Mg аналогична координации в структуре MgCu₂ и MgZn₂.

Вещество	a	с	c/a
MgNi ₂ β-TiCo ₂ Zr _{0.81} Fe _{2.19} Nb _{0.81} Co _{2.19} Ta _{0.81} Co _{2.19}	$\begin{array}{c} 4.805 \\ 4,715 \\ 4,952 \\ 4,725 \\ 4,722 \end{array}$	15,77 15,37 16,13 14,40 14,36	3,283 3,260 3,256 3,262 3,262 3,260

Структурный тип W₆Fe.

Ромбоэдрическая ячейка.

Федоровская группа $R\overline{3}m(D_{3d}^5); Z = 1.$ Положения атомов:

Fei	1:	(a)	
Fe_{II}	6:	(h)	$x_{\rm Fe} = 0.09; \ z_{\rm Fe} = 0.59$
W_1	2:	(c)	$x_{\rm I} = \frac{1}{6}$
WII	2:	(c)	$x_{II} = 0,346$
W_{III}	2:	(c)	$x_{III} = 0,448$

Атомы Fe_{II} образуют сетку из шестиугольников, сочлененных вершинами. Сетки параллельны плоскости (111) и находятся на расстоянии 3,94; 4,65; 12,57; 4,65; 3,94 и т. д. Между сетками, находящимися на наибольшем расстоянии, на осях третьего порядка находятся 2 атома W_{II} и 2 атома W_{III} в последовательности W_{II} – W_{III} – W_{III} – W_{II}. Атомы W_I и Fe_I находятся между сетками, отстоящими на расстоянии 4,65 и 3,94 соответственно. Структура родственна структуре MgZn₂.

Вещество	a	α	Примечание
ε-Mo ₆ Fe ₇ Mo ₆ Co ₇	8,97 8,98	30°39′ 30°48′	Образует твердые раст-
$\begin{array}{ c c } \zeta - W_6 Fe_7 \\ W_6 Co_7 \end{array}$	9,02 8,99	30°30′ 30°40′	воры с Со

II. Структурные типы с координационным числом, большим 12

Структурный тип NaZn₁₃

Кубическая ячейка. Федоровская группа $Fm3c(O_h^s); Z=8.$ Положения атомов:

> Na 8: (a) Zn_{I} 8: (b) Zn_{II} 96: (j) y = 0,178; z = 0,122

Атомы Zn_I расположены в вершинах, в центрах граней, ребер и в центре ячейки; атомы Na—в центрах 8 малых кубов, на которые разбивается ячейка. Каждый атом Zn_I находится в центре кристаллографического икосаэдра из 12 атомов Zn_{II}.

Атом Na окружен 24 атомами Zn_{II} ; $Zn_{II} - (10Zn + 2Na)$

Вещество	a	y	z	Примечание
$\begin{array}{c} NaZn_{13} \\ KZn_{13} \\ KCd_{13} \\ RbCd_{13} \\ CsCd_{13} \\ Be_{13}Ce \\ Be_{13}Th \\ Be_{13}U \\ \eta-Be_{13}Zr \end{array}$	$\begin{array}{c} 12,27\\ 12,36\\ 13,77\\ 13,88\\ 13,89\\ 10,375\\ 10,395\\ 10,256\\ 10,047\\ \end{array}$	0,178 0,178 0,178	0,122 0,122 0,112	7,1 ar. % Na 7,7 ar. % K 8,43 ar. % K 7,57 ar. % Rb 6,9 ar. %Cs

Структурный тип BaCd₁₁

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа I4/amd $(D_{4h}^{19}); Z = 4$. Положения атомов:

> Ba 4: (a) Cd_I 4: (b) Cd_{II} 8: (d) Cd_{III} 32: (i) x = 0,123 y = 0,205 z = 0,308

Атомы Cd образуют каркас, в пустотах которого находятся большие атомы Ва. Координационный многогранник вокруг атома Ва образуют 22 атома Cd.

Вещество	a	с
$\begin{array}{c} BaCd_{11}\\ SrCd_{11}\\ La \varDelta n_{11}\\ Ce Zn_{11}\\ Pr Zn_{11} \end{array}$	12,02 12,02 10,68 10,66 10,65	7,74 A 7,69 A 6,87 A 6,86 A 6,85 A

Структурный тип Mg₂Zn₁₁

Кубическая ячейка; а = 8,552 А.

Возможные федоровские группы Pm3 (T_h^1) и P23 (T^1) . Первая более вероятна, так как приводит к более правдоподобной структуре.

Положения атомов:

Zn _I	1:	(b)	-
Zn _{II}	6:	(g)	$x_{II} = 0,16$
Zn _{III}	6:	(e)	$x_{III} = 0,235$
Zn _{IV}	8:	(i)	$x_{IV} = 0,222$
Znv	12:	(k)	$y_{\rm V} = 0,243; \ z_{\rm V} = 0,343$
Mg	6:	(f)	$x_{\rm Mg} = 0,32$

Структуру можно рассматривать как систему двух чередующихся пачек, параллельных плоскости (001). Октаэдры из атомов Zn_{III}, находящиеся в вершинах ячейки, и атомы Zn_{IV}, расположенные над центрами граней октаэдров и на равном расстоянии от их вершин, образуют «вершинные группы». Атомы Zn_{II} и Mg образуют ромбы, связывающие «вершинные группы» в направлениях [100], [010] и [001]. Совокупность «вершинных групп» и ромбов составляет одну пачку, находящуюся между z = 0.32 и $z = \pm 0.32$.

Вторая пачка находится между $z = \frac{1}{2} - 0.34$ п $z = \frac{4}{2} + 0.34$. Расположенные в ней 12 атомов Zn_V занимают вершины трех пересекающихся прямоугольников, расположенных в плоскостях симметрии. В центре ячейки (точке пересечения прямоугольников) находится атом Zn_I. Атомы Zn_V и Zn_I образуют «центральную группу». «Центральная» и «вершинные» группы соединяются через общие атомы Zn_{IV}, находящиеся на равном расстоянии от трех атомов Zn_V.

Структурный тип BaAl₄ (рис. 171)

Тетрагональная ячейка.

Федоровская группа $I4/mmin (D_{4h}^{17});$ Z = 2.

Положения атомов:

Ba 2: (a) Al_I 4: (e) z = 0,380Al_{II} 4: (d)

Структура построена из тетрагональных федоровских параллелоэдров (18-тивершинников) из атомов Al, в центрах которых находятся атомы Ba.

Атом Ва окружен $8Al_{I}(3,47) + 8Al_{II}(3,59) + 2Al_{I}(4,21) + 4Ba (4,53); атом Al_{I}-1Al_{I}(2,67) + 4Al_{II}(2,87) + 4Ba(3,47); а (тетраэдры).$



Рис. 171. Структурный тип BaAl₄

атом
$$Al_{II} - 4Al_{I}(2,87) + 4Ba(3,59)$$

Вещество	a	с	c/a	z
$\begin{array}{c} \operatorname{CaAl}_4\\ \beta\text{-}\operatorname{SrAl}_4(^1)\\ \operatorname{BaAl}_4\\ \operatorname{LaAl}_4\\ \operatorname{CeAl}_4\end{array}$	$\begin{array}{c} 4,353\\ 4,45\\ 4,530\\ 4,422\\ 4,365\end{array}$	$ \begin{array}{r} 11,07\\ 11,05\\ 11,14\\ 10,21\\ 10,09 \end{array} $	2,542 2,48 2,460 2,308 2,313	0,38 0,38 0,380 0,376 0,376

(1) Область гомогенности 15-25,7ат. % Sr (700° C).

Структурный тип UAl_a

Ромбическая ячейка; a = 4,41; b = 6,27; c = 13,71. Федоровская группа Ітта (D_{2h}^{28}); Z = 4. Положения атомов:

U 4: (e) $z_U = 0,411$ Al_I 4: (e) $z_I = -0,111$ Al_{II} 4: (b) Al_{III} 8: (h) $y_{III} = -0,033; z_{III} = 0,314$

Координационное число Al_{I} равно 13, $Al_{II} - 12$, $Al_{III} - 11$, U - 13.

Структурный тип СаСи₅ (рис. 172)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6/mmm(D_{6h}^1)$; $\mathbf{Z} = 1$.

20 Бокий Г. Б.

Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} Ca & 1: & (a) \\ Cu_{I} & 2: & (c) \\ Cu_{II} & 3: & (g) \end{array}$

Атомы Cu_I образуют сетки из шестиугольных колец, сочлененных вершинами, а атомы Cu_{II}-графитоподобные сетки с атомами Ca в центрах



колец. Сетки параллельны плоскости (001), отстоят на 1/2c и чередуются. Атомы Си_I образуют с атомами Си_{II} тетраэдры, которые, сочленяясь друг с другом поочередно то вершинами, то гранями, образуют цепи, проходящие через всю структуру параллельно оси z. Атомы Са образуют колонки, проходящие через центры гексагональных колец слоев параллельно оси z.

Рис. 172. Структурный тип СаСи₅ Си₁-

Атом Са окружен (12 + 6) Сu; атом Cu_I - 3Ca + (6 + 3) Cu; атом Cu_{II} - 4Ca+ + 6Cu.

Интерметаллические соединения AB_5 могут иметь структуру CaCu₅ при $r_A/r_B \leq 1.6$. Для всех приводимых ниже фаз r_A/r_B колеблется в пределах 1.37—1.58. Однако ряд систем с подходящим значением r_A/r_B не имеет фаз такого состава. К этим системам относятся: Na — Zn, Li — K, Be — Tl, Be — Pb, Ca — Co, Ca — Fe, Ce — Fe, Th — Fe, Th — Cu, K – Sb, Be — Sb.

Вещество	a	с	c/a
$\begin{array}{c} CaNi_5\\ LaNi_5\\ CeCo_5\\ CeNi_5\\ PrNi_5\\ ThCo_5\\ ThNi_5\\ BaPt_5\\ CaCu_5\\ CaZn_5\\ SrAg_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4,960\\ 4,962\\ 4,955\\ 4,874\\ 4,948\\ 4,950\\ 4,921\\ 5,494\\ 5,107\\ 5,416\\ 5,664\end{array}$	$\begin{array}{c} 3,948 \text{ A} \\ 4,008 \text{ A} \\ 4,055 \text{ A} \\ 4,004 \text{ A} \\ 3,973 \text{ A} \\ 4,039 \text{ A} \\ 3,990 \text{ A} \\ 4,329 \\ 4,073 \text{ A} \\ 4,191 \text{ A} \\ 4,605 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,796\\ 0,808\\ 0,818\\ 0,822\\ 0,803\\ 0,816\\ 0,811\\ 0,788\\ 0,798\\ 0,774\\ 0,813\\ \end{array}$
$\begin{array}{c} BaAg_{5} \\ BaAu_{5} \\ La_{1,2}Cu_{4,3} \\ LaZn_{5} \\ Ce_{1,2}Cu_{4,8} \\ GdNi_{5} \\ Th_{0,6}Zn_{5,4} \end{array}$	5,708 5,66 5,169 5,427 5,141 4.91 5,248	4,635 4,567 4,116 A 4,226 A 4,132 A 3,98 A 4,451 A	0,812 0,807 0,796 0,779 0,804 0,813 0,846

III. Структурные типы с координационным многогранником в форме тригональной призмы

К этому разделу относятся структуры с координационными числами (, 7, 8, 9, 10 и 11 в зависимости от центрировки граней тригональной призмы.

Структурный тип Na₃As

Описание структуры Na₃As см. на стр. 383.

Вещество	a	с	c/a	5
Mg₃Au	4,63	8,44	1,82	0,56
Mg₃Hg	4,868	8,656 A	1,78	

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Na₃As. см. на стр. 383.

Структурный тин Со, АІ,

Гексагональная ячейка; a = 7,656; c = 7,593; c/a = 0,992. Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4); Z = 4.$ Положения атомов:

Сог 2: (d)6: (h) $x_{Co} = 0,128$ Corr Al_{I} 2: (a) $Al_{II} = \vec{0}; \quad (h) \quad x_{II} = 0,467$ Al_{III} 12: (k) $x_{III} = 0,196; z_{III} = 0,061$

В структуре $\operatorname{Co}_2\operatorname{Al}_5$ на высоте z = 0 н 1/2 н z = 1/4 н 3/4 расположены попарно одинаковые слои. Атомы Al_I в первых двух слоях паходятся в центрах правильных, но слегка гофрированных шестнугольников из атомов Al_{III} (2,62). Несколько ближе к Al_I, сверху и снизу от него, находятся два треугольника из атомов Co_{II} (2,54). С ними атом Al_{I} образует две пирамиды, повернутые друг относительно друга на 60° . Каждый треугольник принадлежит 2 атомам Al_I, находящимся над и под треугольником.

Атомы Со_I из слоев на высоте $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$, расположенные на перпендикулярах к центрам треугольников из атомов А1₁₁₁ (2,33), находятся в плоскости базиса на высоте 1/2 и образуют с ними две нирамиды, которые, однако, не свернуты друг относительно друга. Атомы Соп, находящиеся в этом же слое, расположены в искаженном тетраэдре из 2 атомов Al_I (2,54) и двух атомов Al_{II} (2,41). Еще два атома Al_{III} находятся над и под этими атомами, оба почти на равном расстоянии, по ROCO.

Структурный тип Со₂Аl₉

Моноклинная ячейка; a = 8,557; b = 6,29; c = 6,213 A; $\beta = 94^{\circ}46'$. Федоровская группа $P2_1/a(C_{2h}^3); Z=2.$

Положения атомов:

$$\begin{array}{c} \operatorname{Al}_{\mathrm{I}} & 2: (a) & 000; & \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ \operatorname{Co}, \operatorname{Al}_{\mathrm{II}}, \operatorname{Al}_{\mathrm{III}} \\ \operatorname{Al}_{\mathrm{IV}} \operatorname{Al}_{\mathrm{V}} \end{array} \right\} & 4: (e) & xyz; & \overline{xyz}; & \frac{1}{2} + x, & \frac{1}{2} - y, & z; & \frac{1}{2} - x, & \frac{1}{2} + y, \\ & x & y & z \\ \operatorname{Co} & 0,3335 & 0,6149 & 0,2646 \\ \operatorname{Al}_{\mathrm{II}} & 0,2682 & 0,9619 & 0,4044 \\ \operatorname{Al}_{\mathrm{III}} & 0,2309 & 0,2899 & 0,0889 \\ \operatorname{Al}_{\mathrm{IV}} & 0,9986 & 0,1931 & 0,3891 \\ \operatorname{Al}_{\mathrm{V}} & 0,0417 & 0,6148 & 0,2159 \end{array}$$

Атомы Al расположены почти в одной плоскости, образуя слои, параллельные плоскости (100) с x = 0 и $\frac{1}{4}$. Атомы Со расположены между слоями; каждый из них окружен 9 атомами Al. Координационное число атомов Al равно: для трех атомов — 9, для одного—11 и еще для одного — 12. Расстояние Al — Al = 2,84; Co — Al = 2,47.

Структурный тип ζ-AgZn

Гексагональная ячейка; a = 7,636; c = 2,820; c/a = 0,369. Федоровская группа $C\overline{3}(C_{3i}^1)$; Z = 9 (атомам). Положения атомов:

 Zn_{I} 1: (a) Zn_{II} 2: (d) $z_{Zn} = 0,750$ 75%Ag + 25%Zn 6: (g) x = 0,350; y = 0,032; z = 0,750Фаза устойчива ниже 280° С.

Положения (a) и (d) почти целиком заняты атомами Zn. Атомы Zn, находящиеся в 1(a), испытывают значительные тепловые колебания в ваправлении кристаллографических осей.

ζ-Фаза родственна β-фазе AgZn (тип CsCl). Если выбрать в объемноцентрированной решетке гексагональную ячейку с осью z, совпадающей с телесной диагональю куба ($c = \frac{1}{2} a_0 \sqrt{3}$, где $a_0 - длина$ ребра куба), в осями x, совпадающими с диагоналями граней куба ($a = a_0 \sqrt{6}$), то образующаяся ячейка будет содержать 9 атомов. В случае β-фазы AgZn ее размеры будут: a = 7,729; c = 2,733. Некоторое смещение в расположения 9 атомов и сверхструктура приводят к структуре ζ-фазы.

Структурный тип CoSn

Гексагональная ячейка.

Федоровская группа $C6/mmm(D_{6h}^{1}); Z = 3.$ Положения атомов:

Sn _I	1:	(a)
SnTT	2:	(d)
Co	3:	(f)

Атомы Со образуют сетку из гексагональных колец, сочлененных вершинами, в центрах которых находятся атомы Sn_I. Эти сетки чередуются с графитоподобными сетками из атомов Sn_{II}.

Атом Sn_I окружен 6Co (2,63) + 12Sn_{II}(3,71); атом Sn_{II}-6Co(2,61) + 3Sn_{II}(3,04); атом Co-2Sn_I(2,63) + 4Sn_{II}(2,61) + 4Co(2,63).

Вещество	. <i>a</i>	с	c/a
β-FeSn	5,298	4,446	0,839
CoSn	5,278	4,257	0,806
ε-NiIn	4,54	4,34	0,96
PtTl	5,605	4,639	0,828

IV. Структурные типы с координационным многогранником в форме антипризмы (томсоновского куба)

— Структурный тип Mg₂Cu

Ромбическая ячейка; a = 5,273; b = 9,05; c = 18,21. Федоровская группа $Fddd(D_{2h}^{24})$; Z = 16. Положения атомов:

Cu	16:	(g)	$z_{\rm Cu} = 0,128$
Mg_{I}	16:	(g)	$z_{I} = 0,411$
Mg_{II}	16:	(f)	$y_{II} = 0,161$

Структура построена на несколько искаженных томсоновских кубах из атомов Mg, внутри которых располагаются атомы Cu.

Атом Cu окружен $2Cu(2,62) + 2Mg_I(2,69) + 2Mg_I(2,73) + 2Mg_{II}(2,69) + 2Mg_{II}(2,75).$

Структурный тип Mg,Ni

Гексагональная ячейка; a = 5,18; c = 13,19; c/a = 2,54. Федоровская группа $C6_22(D_6^4)$; Z = 6. Положения атомов:

Структура родственна типу Mg_2Cu и $CuAl_2$. Каждый атом Ni окружен 8 атомами Mg, образующими томсоновский куб, и 2 атомами Ni (Ni – 8Mg = 2,7; Ni – 2Ni = 2,6).

Структурный тип Ir₃Sn₇

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $Im3m (O_h^9); Z = 4.$ Положения атомов: Ir 12: (e) $x_{Ir} = 0.342$ Sn_I 12: (d)

 Sn_{II} 16: (f) $x_{Sn} = 0,155$

Структура построена из федоровских кубооктаэдров из атомов Sn. Внутри этих полиэдров находятся кубы из атомов Sn. Каждая грань этого куба с противолежащей ей квадратной гранью кубооктаэдра являются оспованиями антипризмы. В центре каждой из 6 антипризм федоровского кубооктаэдра находится атом Ir.

Вещество	a	x_{Λ}	^{<i>x</i>} в
$\operatorname{Ru_3Sn_7}_{\operatorname{Ir_3Ge_7}}$ $\operatorname{Ir_3Ge_7}_{\operatorname{Ir_3Sn_7}}$ $\operatorname{Pd_3Ga_7}_{\operatorname{Pt_3Ga_7}}$ $\operatorname{Pt_3Ga_7}_{\operatorname{Pt_3In_7}}$	9,351 A 8,735 9,360 A 9,416	0,3420,3420,3420,342	$0,156 \\ 0,156 \\ 0,155 \\ \\ 0,158$

Структурный тип ε-NiAl₃

Ромбическая ячейка; a = 6,598; b = 7,352; c = 4,802. Федоровская группа *Pnma* (D_{2h}^{16}); Z = 4. Положения атомов:

Структура представляет собой упаковку, промежуточную между объемноцентрированной и плотнейшей кубической. Каждый атом окружен 11 соседними атомами. Атомы Ni и 4 атома Al расположены в плоскости зеркального отражения и образуют искаженную гексагональную сетку. Остальные 8 атомов Al паходятся почти посередине между этими плоскостями.

Структурный тип PtSn₄

Ромбическая ячейка. Федоровская группа $Aba(C_{2v}^{17}); Z = 4.$ Положения атомов:

> Pt 4: (a) $z_{Pt} = 0$ Sn_I 8: (b) $x_I = 0,173$; $y_I = 0,327$; $z_I = 0,125$ Sn_{II} 8: (b) $x_{II} = 0,327$; $y_{II} = 0,173$; $z_{II} = -0,125$

Структура сходна со структурой CuAl₂ (стр. 308). Атом Pt окружен 8 атомами Sn.

Вещество	a	ь	с
PdSn ₄	6,38	6,41	11,47
PtSn ₄	6,375	6,406	11,334
AuSn ₄	6,433	6,474	11,576

Структурный тип PtPb₄

Тетрагональная ячейка; a = 6,653; c = 5,966; c/a = 0,897. Федоровская группа $P4/nbm(D_{4h}^3)$; Z = 2. Положения атомов:

Pt 2: (a) Pb 8: (m) $\dot{x=0,175}; z=0,255$

Структура родственна типу CuAl₂ (стр. 311).

Структурный тип U₆Mn

Тетрагональная ячейка.

Наиболее вероятна федоровская группа I4/mcm (D_{4h}^{18}); Z=4. Положения атомов:

Атомы Mn образуют цепочки, параллельные оси z, причем каждый из них паходится в центре квадратной антипризмы из атомов U. Атомы U_{II} находятся в центрах кубов из атомов $4U_{I}$ и $4U_{II}$. Координационное число U_{II} равно 11. Атомы U стремятся образовать тетрагональный слой, который атомы Mn искажают. В основе структуры лежит сильно искаженное размещение атомов по закону объемноцентрированной упаковки.

	u	c	$c_r a$
U ₆ Mn	10,29	5,24	0,509
U ₆ Fe	10,31	5,24	0,508
U ₆ Co	10,36	5,21	0,503
U ₆ Ni	10,37	5,21	0,502

Здесь рассмотрены только те структурные типы с томсоновскими кубами, которые по другим признакам не могут быть отнесены в другие разлелы книги.

§ 11. Структурные типы с инзкими координационными числами

В этом параграфе будут описаны такие структурные типы, у которых атомы одного из компонентов имеют координационное число не выше 6 (папример, NiAs, CaF, CuAl, и др.).

Для этих соединений характерен направленный тип связи, т. е. переход от металлической связи к ковалентной.

Структурный тип »-СиАІ, (рис. 173)

Тетрагональная ячейка.

Федоровская группа $I4/mcm(D_{4h}^{18}); Z = 4.$ Положения атомов:

Al 8: $(h) \quad x = 0,158$

Атомы Al образуют несколько искаженные тетраэдры, атомы Си находятся в наибольших пустотах между тетраэдрами и окружены 8 атомами Al, образующими томсоновский куб (антипризму). Атомы меди



•Al $\bigcirc \mathcal{L}\mu$

Рис. 173. Структурный тип CuĀl₂. На рисунке начало координат совмещено с центром тижести одного 113 atomon Cu $(90 - \frac{1}{4})$.

образуют цепочки, параллельные оси z. Каждый атом Си имеет 4 атома Си и 1 атом Al на более близком расстоянии. Тетраэдры из атомов Al, сочленяясь по ребрам, также образуют цепи, параллельные оси z.

Вещество	a	c	c/a	x
γ-Na2Au	7,402	5,511	0,745	0,160
6-MnSn ₂	6,659	$5,436\Lambda$	0,816	0,159
Felie ₂ Foge	0,899	4,943	0,838	0.400
rcon ₂ CoSn	6 364	5,526A	0,010	0,160
\mathbf{BhSn}	6 412	5 656	0.882	$\sim 0,107$
(BMCOKOTEME)	0,415	0,000	0,002	0,101
RhPb ₂	6,651	5,853	0,880	
PdPb,	6,835	5,822	0,852	
$AuPb_2$	7,310	5,643	0,772	
v-CuAl ₂	6,054	4,864	0,832	0,158
φ -AgIn ₂	6,87	5,60	0,825	
β-Ta₂B	5,778	$4,864\Lambda$	0,842	
$\gamma - Mo_2 B$	5,543	$4,735\Lambda$	0,853	0,170
$\gamma - W_2 B$	0,004	4,740A	0,852	0,170
s-Mn ₂ B	5,148	4,208A	0,817	1
ге ₂ Б Со В	5,109	4,249A	0,022	
λ-Ni-B	4 990	4,220A	0.854	
5 (11 <u>21</u> 5	1,000	, 210A	0,001	

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CuAl₂, см. на стр. 362.

Структурный тип CoGe₂

Ромбическая ячейка. Федоровская группа $Aba(C_{2v}^{17}); Z = 8.$ Положения атомов:

Co ₁ 4:	<i>(a)</i>	$z_{I} = -0.012$	2	
Co _{II} 4:	(a)	$z_{II} = -0,238$	3	
Ge _I 8:	(b)	$x'_{\rm I} = 0,342$:	$y_1 = 0,158;$	$z'_{\rm I} = -0,125$
Ge11 8:	(b)	$x'_{II} = 0,250;$	$y'_{II} = 0,250;$	$z'_{II} = 0,125$

Вещество	a=b	с.
CoGe ₂ RhSn ₂ (низкотема.) PdSn ₂	5,650 6,319 6,478	10,800 11,971 12,155

α		•		0 0
ιл	VКTV	пныи	THI	Chitra.
~ ^ P	,	PILDLIL	T TT TT	aucoug

Тетрагональная ячейка; a = 2,830; c = 5,835; c/a = 2,062. Положения атомов:

Cu 1: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z; z_{Cu} = 0.27$ Ga 2: 000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z; z_{Ga} = 0.70$

```
Структурный тип CaF<sub>2</sub>
```

Описание структуры СаF, см. на стр. 366.

Вещество	a	Вещество	a
Be ₂ C	4,33	PtAl ₂	5,910
Mg ₂ Si	6,338	PtGa ₂	5,911
Mg ₂ Ge	6,380	PtIn ₂	6,353
Mg ₂ Sn	6,762	PtSn ₂	6,425 Л
Mg ₂ Pb	6,799	CuAl ₂	см. выние
CoSi ₂	5,356	AuAl ₂	6,00
NiSi ₂	5,395	AuGa ₂	6,063
IrSn ₂	6,338	AuIn ₂	5,502

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CaF_2 , см. на стр. 367.

Структурный тип Pt₂Sn₃

Гексагональная ячейка; a = 4,337; c = 12,96; c/a = 2,99. Федоровская группа C6/mmc (D_{6h}^4); Z = 2. Положения атомов:

 $\operatorname{Sn}_{\mathbf{I}}$ 2: (b)

SnII	4:	(f)	$z_{\rm Sn} = -0.070$
Pt	4:	(\tilde{f})	$z_{\rm Pt} = 0.143$

Структура является переходной между типом CaF₂ и NiAs.

Плотно упакованные слон из атомов Sn чередуются в порядке ... *АВСАСВ*... Пустоты между слоями, кроме пустот между слоями *BC* и *CB*, заняты атомами Pt. Атомы Pt образуют пары.

ATOM Pt OKPYRCH1Pt(2,78)+3Sn(2,86)+3Sn(2,67); aTOM Sn_I -6Pt(2,78)++6Sn(3,44); aTOM Sn_{II} -3Pt(2,76)+3Sn(3,09)+3Sn(3,44).

Описание структуры NiAs см. на стр. 353.

Фазы AB со структурой типа NiAs обладают довольно широкой областью гомогенности, простирающейся у большинства фаз в сторону большего содержания А. При этом дополнительные атомы входят в сдвоенные тетраэдрические пустоты $\pm (1/3 \ 2/3 \ 1/4)$, при полном заполнении которых образуется структура типа Ni₂In (см. стр. 181).

В случае увеличения содержания компонента В по сравнению с А образуется твердый раствор вычитания, и структура приближается к типу CdJ₂ (см. стр. 370).

Вещество	a	с	c/a
$\begin{array}{c} Mn_{1,74-2,05}Sn\\ Fe_{1,76}Ge\\ \gamma-Fe_{1,27}Sn\\ Co_2Ge\\ \gamma'-Co_{1,38^{-1},44}Sn(^1)\\ Rh_3Sn_2\\ IrSn\\ IrPb\\ \gamma-Ni_{1,77}Ga\\ \gamma'-Ni_{1,44}Ga(^2)\\ \beta-Ni_{1,81^{-2},0}In\\ Ni_2Si\\ Ni_{1,70^{-1},86}Ge\\ \gamma-Ni_{1,38}n_{1,56}Sn(^1)\\ Pd_{3,0^{-3},3}Sn_2\\ Pd_{2,0^{-3},2}Ph_2\\ PtSn\\ PtPb\\ \gamma_1'-Cu_{1,81}In\\ \gamma_1''-Cu_{1,2^{-1},3}Sn\\ AuSn\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 4,4014,378\\ 4,031\\ 4,234\\ 3,910\\ 4,111\\ 4,340\\ 3,988\\ 3,985\\\\\\ 4,1784,171\\ 3,797\\ 3,8413,947\\ 4,0484,145\\ 4.3884,389\\ 4,4924,456\\ 4,103\\ 4,250\\ 4,269\\ 4,190\\ 4,314\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 5,468 \\ -5,486 \\ -5,023 \\ 5,214 \\ \Lambda \\ 5,024 \\ 5,179 \\ \Lambda \\ 5,555 \\ \Lambda \\ 5,555 \\ -1 \\ -1 \\ 5,151 \\ -5,320 \\ 4,898 \\ 4,911 \\ -5,036 \\ 5,123 \\ -5,213 \\ 5,643 \\ -5,698 \\ 5,744 \\ -5,685 \\ 5,241 \\ 5,087 \\ 5,512 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,242-1,250\\ 1,246\\ 1,232\\ 1,285\\ 1,259\\ 1,280\\ 1,396\\ 1,394\\\\\\ 1,233-1,276\\ 1,290\\ 1,279-1,276\\ 1,266-1,258\\ 1,286-1,298\\ 1,279-1,276\\ 1,323\\ 1,284\\ 1,227\\ 1,214\\ 1,278\\ \end{array}$

(1) Сверхструктура наблюдается при низких температурах.

(2) Фаза устойчива при 685-940° С. Наблюдается сверхструктура.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе NiAs, см. на стр. 335, 353, 410, 422.

Структурный тип МnР

Описание структуры MnP см. на стр. 354.

Вещество	a	b	с	x_A	y_A	x_B	$y_{\rm B}$
lrGe Ni2Ga NiGc PdSi PdGe PdSn PtSi PtGe AuGa	6,268 5,799 6,121 6,246 6,32 5,920 6,076 6,384	5,600 5,370 5,588 5,770 6,13 5,584 5,724 6,254	3,483 3,421 3,374 3,374 3,474 3,87 A 3,596 3,694 3,414	$\begin{array}{c} 0,192 \\ \\ 0,190 \\ 0,190 \\ 0,188 \\ 0,182 \\ 0,195 \\ 0,195 \\ 0,195 \\ 0,184 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,010\\ 0,005\\ 0,007\\ 0,005\\ 0,007\\ 0,010\\ 0,010\\ 0,010\\ 0,010\\ \end{array}$	0,590 0,583 0,570 0,575 0,590 0,590 0,590 0,590	0, 185 0, 188 0, 190 0, 190 0, 190 0, 182 0, 195 0, 195 0, 195

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе MnP, см. на стр. 355.

Структурный тип Ni_sSn₄

Моноклинная ячейка. Федоровская группа $C2/m(C_{2h}^3); Z=2.$ Положения атомов:

Ni_I 2:	<i>(a)</i>		
Ni _{II} 4:	(i)	$x_{\rm Ni} = 0,220;$	$z_{\rm Ni} = 0,350$
Sn _I 4:	(i)	$x_{I} = 0,428;$	$z_1 = 0,675$
Sn_{II} 4:	(i)	$x_{II} = 0,180;$	$z_{II} = 0,800$

Структура сходна с типом NiAs.

Вещество	a	b	c	3	Примечание
Ni ₃ Sn ₄	$ \left\{\begin{array}{c} 12,20\\ 12,29 \end{array}\right. $	4,056 4,054	5,215 5,170	105°3′ 103°48′	42,8 ат.% Ni; устойчив при низких температурах 45 ат.% Ni; устойчив при высоких температурах

Структурный тип Mn₅Ge₂ (высокотемпературная модификация) близок к NiAs.

§ 12. Природа интерметаллических соединений

а) Электронные соединения. Выше мы говорили о большой роли электронной концентрации при образовании промежуточных фаз переменного состава. Указывалось, что превышение известных пределов электронной концентрации приводит к изменению структурного типа. Так, например, увеличение электронной концентрации в твердом растворе (Cu, Zn) за счет прибавления цинка к меди может происходить только до концентрации 1,4. Следовательно, в интервале электронных концептраций от 1 до 1,4 устойчивой будет α -фаза твердого раствора со структурным типом плотнейшей кубической упаковки. Увеличение концентрации сверх значения 1,4 приводит к смене структурного типа. В спстеме образуется β -фаза, имеющая структуру кубической центрированной упаковки со статистическим распределением атомов. Этот структурный тип обладает другим зонным строением, позволяющим принять в первую зону большее число электронов. В некоторых системах вместо структуры кубической центрированной упаковки появляются структуры типа 3-Mn со статистическим распределением атомов. Подсчет, проведенный Джонсом, показал, что при концентрации 1,5 структура кубической центрированной упаковки делается неустойчивой, что, в свою очередь, приводит к новой смене структурного типа: β-фаза сменяется γ-фазой. Если электронная концентрация в системе продолжает увеличиваться, то при значениях, близких к 1,62, происходит новая смена структурного типа: γ-фаза заменяется з-фазой, имеющей структуру гексагональной плотнейшей упаковки со статистическим распределением атомов. Эту закономерную смену структурных типов в зависимости от электронной концентрации Г. В. Курдюмов предлагает называть «копцентрационной аллотропией» (полиморфизмом).

Все перечисленные выше промежуточные фазы имеют специфическое для них зонное строение и характеризуются следующими электронными концентрациями: β -фаза—3:2=1,5; γ -фаза—21:13=1,62 и ε -фаза—7:4=1,75. В таблицах электронные соединения отмечены звездочкой. При подсчете электронной концентрации надо иметь в виду, что в разных соединениях один и тот же элемент может иметь различную валентность. Так, например, элементы VIII-а подгруппы обычно имеют валентность, равную нулю, но в некоторых соединениях они одновалентны (например, ВеСо, Ni₃Sn и др.) и даже двувалентны.

б) Соединения, определяющиеся объемным фактором. Ненаправленность металлической связи обусловливает стремление каждого атома окружить себя максимальным числом соседних, что приводит к структурам с большими координационными числами. Было давно установлено, что соединения состава AB_2 имеют структурные типы с тетраэдрической вязью одного из компонентов (см. § 10) в тех случаях, когда объем атома А приблизительно в два раза больше объема атома В; отношение радиусов атомов обонх компонентов $\sqrt[3]{2:1} = 1,260$. П. В. Белов установил, что каждый атом компонента А занимает в структуре этих соединений сразу два места плотнейшей упаковки и обладает специфическим координационным многогранником типа притупленного тетраэд ра (лавесовского полиэдра) (рис. 92, и).

К этой категории соединений относятся и некоторые интерметаллические фазы, кристаллизующиеся в структурном типе CsCl. Для этого структурного типа характерно отношение $r_a: r_x = 0,73 - 1,37$ или, считая всегда размер меньшего атома за 1, возможные отношения размеров будут колебаться от 1 до 1,37. Принимая, однако, во внимание, что в двойных металлических системах при отношении радиусов атомов, близком к 1 (до 1,10), образуются твердые растворы, то соединений со структурой типа CsCl следует ожидать в интервале 1,10 - 1,37. Этот предел почти совпадает с пределом для соединений AB₂ 1,09 - 1,34. Таким образованию в системе соединений AB и AB₂ с указанными структурными типами.

в) Соединения, обусловленные наличием в структуре ковалентных сил. Структуры соединений с ковалентными связями характеризуются низкими координационными числами. Эти соединения нередко имеют структуры, типичные для неорганических соединений — CaF₂ и NiAs. В структурном типе NiAs оба сорта атомов имеют координационное число 6. Однако атомы более электроположительного элемента занимают места с координационным многогранником в форме октаэдра, т. е. многогранника, часто встречающегося как в соединениях с направленными (ковалентными) связями, так и с ненаправленными (понными, металлическими). Более электроотрицательный элемент занимает место, у которого координационный многогранник имеет форму тригональной призмы, характерной только для атомов, образующих ковалентные связи. Интересно, что именно эту позицию занимают наименее электроположительные металлы, расположенные в IV-b и III-b подгруппах—Ge, Sn, In. Этот факт является лишним подтверждением наличия у этих соединений ковалентных связей между атомами.

В структурном типе CaF₂, в котором кристаллизуются некоторые интерметаллические соединения, характерным является то, что элемент, более способный образовывать ковалентные связи (т. е. стоящий правее в периодической системе), всегда имеет координационное число 4 (см. PtAl₂, AuAl₂, AuGa₂, AuIn₂).

г) Соединения, обусловленные наличием в струк-туре ионных сил. Тот же структурный тип CaF₂ может быть обусловлен попной природой сил. Для интермсталлических соединений это может иметь место у соединений самых электроположительных металлов M_s с наиболее электроотрицательными M_{IVb} (см. Mg_sSi, Mg_sGe, Mg,Sn, Mg,Pb). В этих случаях сохраняются даже нормальные правила валентности. Однако это не обязательно. Поскольку интерметаллические соединения, в отличие от неорганических, почти всегда являются проводниками, а не изоляторами, и имеют, следовательно, свободные электроны, то, очевидно, нельзя ожидать образования в атомах устойчивых групп электронов, удовлетворения правил валентности и сочетаний атомов друг с другом в определенных кратных отношениях. Так, например, в системе Mg—Au в области составов, близких к 50%, образуется фаза, имеющая структуру CsCl и обусловленная электростатическим притяжением между положительно заряженными атомами Мg и отрицательными атомами золота, хотя предиоложение о существовании в ней ионов типа Mg²⁺ и особенно Au²⁻ совершенно не выдерживало бы критики. Еще в начале XX в. А. А. Байков указывал, что медь в металлических сплавах со щелочными и щелочноземельными металлами играст роль, аналогичную галогенам в неорганических соединениях. Очевидно, речь идет о соединениях разобранного выше типа МgAu.

Металлы I-b подгруппы могут дополнять свою электронную s-оболочку до устойчивой двухэлектронной конфигурации с приобретением отрицательного заряда. На роль электростатического притяжения между атомами в интерметаллических соединениях систем, содержащих b-металлы (в частности, в системе Mg—Al), неоднократно имелись указания в литературе.

В настоящем параграфе мы разобрали основные четыре типа интерметаллических соединений: а) электронные соединения; б) соединения, обусловленные объемными соотношениями составляющих их атомов; в) соединения с ковалентными связями и г) соединения с ионными связями. Неправильно было бы думать, что этими четырьмя группами исчерпываются все типы интерметаллических соединений и что существуют резкие границы между этими типами соединений. Все эти факторы могут играть более важную или более второстепенную роль при образовании соединения и, как правило, присутствуют одновременно. Учет одного из них и пренебрежение остальными может привести к односторонности и несовершенству представлений о природе интерметаллических соединений.

Один и тот же структурный тип может быть обусловлен разными факторами. Этот факт, к сожалению, понят далеко не всеми, работающими в области структуры металлов. Так, структурный тип CsCl встречается среди электронных соединений (CuZn), среди соединений, определяющихся, в первую очередь, объемными факторами (MgSr), среди соединений, существование которых обусловлено понными силами (MgAu). Тип CaF₂ может встречаться как у «понных» соединений (Mg₂Ge), так и у «ковалентных» (AuIn₂).

Сказанного достаточно, чтобы понять пеправильность отождествления типов интерметаллических соединений со структурными типами, что часто можно видеть в книгах по металлографии. Структурные типы и типы соединений должны обязательно излагаться отдельно.

О структурном типе CsCl и представителях его говорили уже при описании структурных типов семейства а-Fe. Этот структурный тип более характерен для интерметаллических фаз, чем для обычных неорганических соединений, число представителей которых не превышает 15, причем некоторые из них существуют только в необычных состояниях, например, при высоких температурах или давлениях. Вероятно, целесообразнее было бы для интерметаллических фаз называть этот структурный тип не CsCl, а например, CuZn.

Особая упорядоченность Fe₃Al была нами описана в § 3. Формально в этом случае мы приходим к структурному типу BiF₃, в котором все места плотнейшей упаковки заняты атомами алюминия, а атомы железа занимают все тетраэдрические и октаэдрические пустоты.

Из других структурных типов неорганических соединений среди интерметаллических фаз осуществляется тип NiAs и близкие к нему (см. стр. 353).

Структурные типы ZnS, NaCl, TiO₂ и слоистые не имеют представителей среди интерметаллических соединений.

Те немногочисленные интерметаллические соединения, которые кристаллизуются в структурных типах боридов и силицидов, указаны лишь в нижеследующем разделе.

Б. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ХАРАКТЕРА МЕЖДУ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ

Большинство металлов, соединяясь с неметаллическими элементами (в том числе и с полуметаллами), образуют фазы постоянного состава, удовлетворяющие правилам валентности. Однако, если исследовать соединения металлов с наиболее тяжелыми полуметаллами, расположенными в периодической таблице близко к вертикальной границе, с такими, например, как висмут, то оказывается, что они имеют структуры и свойства интерметаллических фаз. Естественно поэтому было бы эти соединения объединить с интерметаллическими.

Вторую группу соединений промежуточного характера между интерметаллическими и пеорганическими образуют металлы с легкими неметаллами. Особенно разнообразные структуры получаются у металлов с элементами, стоящими на границах (см. рис. 137), таклми, как бор и кремний. Многообразие и сложность структур обусловлены тем, что атомы этих элементов могут образовывать связи между собой, что приводит к появлению ценочечных, слоистых и каркасных структурных типов.

Малые по размеру атомы неметаллических элементов (такие, как водород и азот) могут размещаться в структуре в промежутках между атомами металла; в результате образуются фазы переменного состава, называемые обычно с т р у к т у р а м и в и е д р е и и я. Атом углерода по размеру занимает промежуточное положение между атомами азота и бора. Поэтому, если размеры атомов металла велики, то карбиды его будут аналогичны другим фазам внедрения, если же атомы металла малы, то соответствующие карбиды уже не являются фазами внедрения и структуры их будут аналогичны боридам.

С некоторыми металлами, особенно наиболее электроположительными, водород, азот и другие легкие неметаллические элементы образуют пормальные валептные соединения со структурами, типичными для неорганических соединений (например, LiH принадлежит к типу NaCl). Само собой разумеется, что подобные соединения помещены в соответствующих разделах неорганических веществ.

Глава XV

структуры боридов и силицидов

§ 1. Классификация структурных типов боридов

Атомы бора в структурах боридов могут быть изолированными друг от друга или валентно связанными. В последнем случае они образуют цепи, (простые или сдвоспные), двумерные слои или трехмерный каркас. Поэтому классификацию структурных типов боридов удобно проводить в соответствии со структурными мотивами из атомов бора.

В тех случаях, когда бориды относятся к обычным типам неорганических соединений, они помещаются в соответствующих таблицах. С дру гой стороны, те не-бориды, которые имеют структурные типы боридов, помещены вместе с последними.

§ 2. Структурные типы с изолировалными атомами бора

Структурный тип д-Мл₄В

Ромбическая ячейка; a = 14,53; b = 7,293; c = 4,209. Федоровская группа $Fddd(D_{2h}^{24})$; Z = 8. Положения атомов:

Mn_I	16:	(e)	x = 0,083
Mn _{II}	16:	(f)	y = 0,333
8B	16:	(<i>e</i>)	$x_{\rm B} = 0.375.$

Структура образована тетраэдрами из атомов Mn. Атомы В располагаются статистически в наибольших пустотах между тетраэдрами. Структура является дефектным типом Mg₂Cu (стр. 308).

Структурный тип CuAl₂ относится к этому же классу; в нем кристаллизуются многие бориды (см. стр. 311). Изолированные атомы бора занимают в нем положения атомов Cu.

Структурный тип ZnS (сфалерита) Описание структуры ZnS см. на стр. 356.
Вещество	a
TiB _{0,9⁻1,5}	4,202

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе сфамрита, см. на стр. 335, 344, 356, 410.

§ 3. Структурные типы с цепями из атомов бора

Структурный тип ТаВ (рис. 174)

Ромбическая ячейка. Федоровская группа $Cmcm(D_{2h}^{17})$; Z = 4. Положения атомов:

Ta 4: (c)
$$y_{Ta} = 0,146$$

B 4: (c) $y_B = 0,440$

Структура построена из трехгранных призм, образованных атомами Та. В центрах половины из них находятся атомы Та. Сквозь остальные призмы параллельно оси z проходят зигзагообразные цепи из атомов В. Можно



Рис. 174. Структурный тип ТаВ

сказать, что атомы Та образуют искаженную плотнейшую гексагональную упаковку. В отличие от атомов As в структуре NiAs, атомы В касаются друг друга.

Атом Та окружен 4Ta (2,90) + 2Ta (2,98) + 2Ta (3,16) + 2Ta (3,28). Расстояние Та -B = 2,40; B - B = 1,91.

Вещестпо	a	b	с	${y}_{ m Me}$	$y_{\rm B}$
γ-NbB γ-TaB ζ-CrB β-MoB WB	3,298 3.276 2.969 3,19	8,724 8,669 7,858 8,40	3, 166 A 3, 157 A 2, 932 A 3, 07 A	0,146 0,146 0,146 0,146	0,440 0,440 0,440
CaSi	4,59	10,795	3,91 A	0,14	0,43

Структурный тип FeB (рис. 175) Ромбическая ячейка. Федереререр Вири (D¹%): 7 — 4

Федоровская группа $Pbnm(D_{2h}^{16}); Z = 4.$ Положения атомов:

Fe 4: (c)
$$xy^{1/4}$$
; $\overline{xy}^{3/4}$; $\frac{1}{2} - x$,
 $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{3}{4}$;
 $x_{\text{Fe}} = 0,125$; $y_{\text{Fe}} = 0,180$
B 4: (c) $x_{\text{B}} = 0,610$; $y_{\text{B}} = 0,036$

Структура FeB отличается от структуры ТаВ несколько иным размером призм и их размещением. Цепи из атомов В параллельны оси z (B-B=1,77).

Атом Fc окружен (6 + 4) Fe + 7B; атом B - (2B + 7Fe).



Рис. 175. Структурный тип FeB

B

Вещество	a	Ь	c	$x_{ m Me}$	y _{Me}	x _B	y _B
ζ-MnB FeB CoB USi	4,145 4,061 3,956 5,66	5,560 5,506 5,253 7,67	2,977 A 2,952 A 3 043 A 3,91 A	0,125 0,125	0,180 0,180	0,610 0,611	0,036 0,028

Структурный тип МоВ (рис. 176).

Тетрагональная ячейка.



Рис. 176. Структурный тип МоВ

Федоровская группа I4/amd $(D_{4h}^{1}); Z = 8.$

Положения атомов:

Mo 8: (e) $z_{Mo} = 0,197$ B 8: (e) $z_B = 0,352$

Структура МоВ, так же как и структуры ТаВ и FeB, состоит из трехгранных призм из атомов Мо, в центрах половины которых размещаются атомы Мо. Через остальные призмы проходят цепи из атомов В. В отличие от структур FeB и ТаВ призмы расположены слоями, причем в одном

слое боковые грани призм параллельны оси x, в следующем—оси y. Поэтому цени из атомов В проходят параллельно осям x и y.

Вещество	a	с	c/a	Примечание	^z Me	^z B
ð-MoB δ-WB	$ \left\{\begin{array}{c} 3,119\\ 3,105\\ \begin{cases} 3,120\\ 3,096 \end{array}\right. $	16,92 A 16,97 A 16,92 A 16,96 A	5,425 5,461 5,424 5,476	51,5 at. % B 48,8 at. % B 50,5 at. % B 48.0 at. % B	0,197 0,197	0,352 0,352
		. ,		2 20		

§ 4. Структурный тип со сдвоенными цепями из атомов бора

Структурный тип Та₃В₄ (рис. 177)

Ромбическая ячейка. Федоровская группа $Immm(D_{2h}^{25}); Z=2.$ Положения атомов:

Структура состоит из сдвоенных рядов трехгранных призм двух типов. Боковые грани призм типа I (меньших) параллельны оси x, а типа II — оси y.



Рис. 177. Структурный тип Та₃В₄

Через призмы типа I и половину призм типа II проходят сдвоенные цепи из атомов В. Другая половина призм типа II заполнена атомами Та. В – В (в полуцепи) = 1,85; В – В (между полуцепями) = 1,72.

Призмы типа І можно проследить и в структурных типах ТаВ, FeB и МоВ. Собственно, через них-то и проходят цепи из атомов В.

Структуру Ta_3B_4 также можно представить состоящей из призм только типа I. В данной структуре эти призмы образуют двойные слои, тогда как в первых трех вышеупомянутых типах слои одинарные, разделенные промежутками.

Атомы Та (g) окружены (2 + 4) атомами Та; атомыТа (c) - (4 + 2 + 2) Та.

Вещество	a	b	c
δ -Nb ₃ B ₄	3,305	14,08	3,137
δ-Ta₃B₄ η-Cr₃B₄	$3,29 \\ 2,984$	14,0 13,02	3,13 2,953
r_{1} -Mn ₃ B ₄	3,032	12,86	2,960

§ 5. Структурные типы с сетками из атомов бора

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6/mmm(D_{6h}^1); Z = 1.$ Положения атомов:

Структура построена из трехгранных призм. Атомы В, находящиеся в центрах этих призм, образуют графитоподобные сетки (H), перпендикулярные оси z. Слои (A) из атомов Al чередуются со слоями (H) из атомов B в порядке ...AHAH...



Рис. 178. Структурный тип AlB₂

Атом B окружен 6 атомами Al; расстояния AI - 12B = 2,37; B - 3B = 1,73.

Вещество	(ł	c	$c_i^* a$
$\begin{array}{c} CaGa_{2} \\ LaGa_{2} \\ CeGa_{2} \\ PrGa_{2} \\ UHg_{2} \\ UB_{2} \\ J^{2}USi_{2} \\ 7 \\ TiB_{2} \\ ZrB_{2} \\ VB_{2} \\ \epsilon -NbB_{2}^{(1)} \\ \epsilon -TaB_{2}^{(1)} \\ \gamma - CrB_{2}^{(2)} \\ MoB_{2} \\ AlB_{2} \\ In_{2}Bi^{(3)} \\ TlBi_{1,27-1,57} \end{array}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4,314 4,396 4,307 4,284 A 3,23 4,06 3,221 A 3,530 A 3,057 A 3,303 A 3,265 A 3,066 A 3,113 3,24 3,291 A 3,372	$\begin{array}{c} 1,00\\ 1,02\\ 1,00\\ 1,00\\ 0,646\\ \hline \\ 1,06\\ 1,07\\ 1,11\\ 1,02\\ 1,07\\ 1,06\\ 1,03\\ 1,02\\ 1,08\\ 0,598\\ 0,597\\ \end{array}$

(1) Широкая область гомогенности.

(2) Узкая область гомогенности.

(3) Неупорядоченное распределение атомов.

Структурный тип W₂B₅

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4)$; Z = 2. Положения атомов: W 4: (f) $z_W = 0.139$

$$\mathbf{B}_{\mathbf{I}}$$
 2: (b)

Атомы B_I и B_{II} , находящиеся между слоями AA и BB, расположены в центрах тригональных призм и образуют графитоподобные сетки ll(ср. с AlB_2 , см. выше). Точно под атомами B_I между слоями A и B располагаются атомы B_{IV} , находящиеся в центрах слегка гофрированных колец из атомов B_{III} , в результате чего возникают бесконечные слегка гофрированные сетки K из атомов бора. Общий мотив чередования слоев будет ...AHAKBHBK...

Атом W окружен $(1B_{IV} + 1B_{III} + 1B + 6W + 1W + 1W)$; атом $B_{I} - 1B_{II}$; атом $B_{III} - (1B_{III} + 1B_{IV})$.

Структура нефектная. Состав реально существующей фазы соответствует формуле WB_{2,0-2,1}.

Вещество	a	с	c/a
Ti2B5	2,98	13,98	4,691
ε-W2B3	2,982	13,87	4,651

Структурный тип є-Мо, В5

Ромбоэдрическая ячейка; a = 7,190; a = 24°10'. Федоровская группа $R\overline{3}m(D_{3d}^5)$; Z = 3. Положения атомов:

(Координаты атомов даны в гексагональном аспекте.)

Структура ε-Mo₂B₅ отличается от структуры ε-W₂B₅ (см. выше) иным типом чередования слоев из атомов W.

Атомы В образуют такие же, как и в структуре є-W₂B₅, сетки типа II и К. Общий мотив чередования слоев ... AHAKBHBKCHCK...

Структура дефектная. Состав реально существующей фазы отвечает формуле МоВ_{2,33}.

§ 6. Структурные типы с каркасом из атомов бора

Структурный тип UB₄

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $P4/mbm(D_{4h}^{5}); Z = 4.$ Положения атомов:

Атомы U образуют слои с чередованием типа ... АА... Однако, в отличие от AlB₂ (см. выше), атомы U образуют как трехгранные, так в четырехгранные призмы. В центрах первых находятся отдельные атомы B,

а в каналах, проходящих через четырехгранные призмы, размещаются октаэдры из атомов В, причем октаэдры не имеют общих вершин. Атомы В из квадратных сечений октаэдров и атомы В в призмах образуют плоские сетки из четырехчленных и семичленных колец.

Структуру можно также представить, если в структуре AlB₂ вынуть отдельные ряды из атомов Ме, параллельные оси z. В результате атомы Ме смещаются, образуя четырехгранные призмы. При этом создается возможность внедрения двух дополнительных атомов бора с образованием октаэдров.

Каждый атом U окружен 5U + 2U.

Вещество	a	r	c/a
CeB4	7,205	4,090 A	0,877
ThB4	7,256	4,113 A	0,877
UB4	7,075	3,979 A	0,875

Структурный тип СаВ₆ (рис. 179)

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $Pm3m(O_h^1); Z = 1$. Положения атомов:

- Ca 1: (a)
- B 6: (d) x = 0,207

Атомы Са находятся в узлах кубической примитивной решетки. Пначе говоря, слои из атомов Са чередуются в порядке ... АА... с образо



Рис. 179. Структурный тип GaB₆



Рис. 180. Структурный тип UB₁₂

ванием кубов, через которые проходят каналы в направлениях [100], [010] и [001]. В центрах кубов размещаются октаэдры из атомов В. Структуру CaB₆ можно рассматривать как структуру типа CsCl. Вместо атомов Cs расположены атомы Ca, вместо атомов Cl—октаэдры из атомов В. В плоскостях, проходящих через центры кубов параллельно (100), (010) и (001), атомы В образуют плоские сетки из восьмичленных и четырехчленных колец (ср. с UB₄, см. выше).

Атомы Са находятся в центрах кубооктаэдров из атомов В и окружены 24 атомами В каждый.

Вещество	a	Вещество	a
$\begin{array}{c} CaB_6\\ SrB_6\\ BaB_6\\ YB_6\\ LaB_6\\ CeB_6\end{array}$	4, 153	PrB ₆	4, 129
	4, 20	NdB ₆	4, 126
	4, 29	GdB ₆	4, 13
	4, 08	ErB ₆	4, 110
	4, 153	YbB ₆	4, 14
	4, 137	ThB ₆	4, 16

Структурный тин UB₁₂ (рис. 180)

Кубическая ячейка; a = 7,473. Федоровская группа $Fm3m(O_h^5)$; Z = 4. Положения атомов:

U 4 : (a) B 48: (i) $x = \frac{1}{6}$

Структуру UB₁₂ можно сравнить со структурой NaCl. В положении атомов Na находятся атомы U, в положении атомов Cl—архимедовы кубооктаэдры из атомов В (кубооктаэдр образован квадратами (100) и треугольниками (111)). Атомы U, кроме того, можно представить находящимися в центрах федоровских кубооктаэдров из атомов В (кубооктаэдр образован шестиугольниками (111) и квадратами (100)).

Структуру можно рассматривать, таким образом, как упаковку из уссченных тетраэдров и двух сортов кубооктаэдров.

Те же кубооктаэдры и усеченные тетраэдры встречаются в структурком типе $\operatorname{Gr}_{23}C_6$ (см. стр. 339).

Каждый атом В окружен 5В (1,76) + 2U (2,79).

Структурный тип В₄С (В₁₂С₃)

Ромбоэдрическая ячейка; a = 5,17; a = 65°45'. Федоровская групца $R\overline{3}m(D_{3d}^{5})$; Z = 1. Положения атомов:

B_{f}	6:	(h)	$x_{\rm I} = \frac{1}{6};$	$z_{I} = 0,360$
B_{II}	6:	(h)	$x_{II} = 0,106;$	$z_{II} = 0,110$
C_{I}	1:	(b)	, ,	/
C_{II}	2:	(c)	$x_{\rm C} = 0,38$	

Структура представляет собой структуру типа NaCl, деформированпую в направлении тройной оси. Атомы В образуют трехмерный каркас, в наибольших пустотах которого находятся атомы С, которые, в свою очередь, образуют линейные группы C₃. Для гексагональной ячейки c/a = 2,16 (в случае NaCl это значение равно 2,45).

Атом B_I окружен ($3B_{II} + 2B_I + 4C_{II}$); атом B_{II} —($3B_I + 3B_{II}$); атом C_{II} —($3B_I + 4C_{II}$); атом C_I —($3B_I + 4C_{II}$); атом C_I —2 C_{II} .

П. В. Беловым внесено некоторое изменение в координаты атомов С. В результате этого расстояние между атомами углерода равно 1,34, что говорит о существовании двойной связи между атомами С. Последнее довольно странно, так как карбид инертен, но, с другой стороны, объясняется прямолинейность цепочки С-С-С.

§ 7. Классификация структурных типов силицидов

Силициды во многих отношениях напоминают бориды, поэтому в классификации структурных типов силицидов могут быть выделены те же группы, что и в боридах. Однако между силицидами и боридами есть существенная разница, связанная с нахождением бора и кремния в разных группах таблицы Менделеева и значительным различием в размерах атомов этих элементов—атомы кремния больше атомов бора. Элементы IV-*b* подгруппы и кремний, в частности, способны образовывать изолированные группы из двух атомов, входящих как особый структурный элемент в структуры некоторых карбидов и силицидов.

Большой размер атомов кремния по сравнению с атомами бора и углерода и бо́льшая металличность кремния обусловливают наличие в структурах некоторых силицидов плотнейших слоев из атомов кремния и атомов какого-либо металла. Эти группы структурных типов целесообразно рассматривать отдельно.

В тех случаях, когда силициды относятся к обычным типам неорганических соединений, они помещаются в соответствующих таблицах. С другой стороны, те не-силициды, которые имеют структурные типы силицидов, помещены вместе с последними.

§ 8. Структурные типы с изолированными атомами кремния

Структурный тип Сu₁₅Si₄

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $I\bar{4}3d(T_d^*); Z = 4.$ Положения атомов:

Si 16: (c) $x_{Si} = 0,208$ Cu_I 12: (a) Cu_{II} 48: (e) $x_{Cu} = 0,12$ $y_{Cu} = 0,16$ $z_{Cu} = -0,04$

Атомы Si находятся на тройных осях в центрах треугольных граней многогранников, образованных 12 атомами Cu.

Вещество	a	x	x_{11}	y_{II}	² 11
Na ₁₅ Pb ₄	$13,29 \\ 9,694$	0,208	0,12	0,16	0,04
Cu ₁₅ Si ₄		0,208	0,12	0,16	0,04

Структурный тин U₃Si

Тетрагональная ячейка; a = 6,017; c = 8,679; c/a = 1,44. Федоровская группа I4 / mcm (D_{4h}^{18}); Z = 4. Положения атомов:

- U_{I} 4: (a)
- U_{II} 8: (*h*) x = 0,231
- Si 4: (b)

Структура относится к несколько искаженному типу Cu₃Au (см. стр. 279).

Атом U_I окружен 4 атомами Si и 8 атомами U_{II}; атом U_{II}—(2+2)Si + $+4U_I + U_{II}$; атом Si— $4U_I + (4+4)$ U_{II}.

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $P2_13(T^4); Z = 4.$

Положения атомов:

Fe 4: (a) $x_{\rm Fe} = 0.137$

Si 4: (a) $x_{Si} = 0.842$

Структуру образуют семивершинники из атомов Si, в центрах которых находятся атомы Fe.

Атом Fe окружен (1+3+3) Si + 6Fe; атом Si-(1+3+3) Fe + 6Si.

Вещество	a	x_{Λ}	x _B
β-AuBe (¹) ε-CrSi CrGe ε-MnSi ε-FcSi ε-CoSi RhSn PdGa PtGa	$\begin{array}{c} 4,668A\\ 4,620\\ 4,780\\ 4,548\\ 4,489A\\ 4,438\\ 5,122\\ 4,88\\ 4,90\\ \end{array}$	$0,450 \\ 0,136 \\ 0,138 \\ 0,137 \\ 0,140$	0,844 0,846 0,846 0,842 0,843

¹ Порядок написания элементов в формуле противоположен принятому в книге.

Структурный тип USi₂

Кубическая ячейка; a = 4,053 А.

Ичейка содержит 1,07 атома U и 2,14 атома Si. Повидимому, атомы U (Z = 1) занимают вершины куба, а 2,14 атома Si и 0,07 атома U статистически размещены в центрах граней. Таким образом, структура относится к дефектному, частично неупорядоченному типу Cu₃Au (см. стр. 279).

§ 9. Структурные типы с изолированными парами атомов кремния

Тетрагональная ячейка; a = 7,315; c = 3,893; c/a = 0,533. Федоровская группа P4 / mbm (D_{4h}^5); Z = 2. Положения атомов:

 $\begin{array}{rrrr} {\rm U_I} & 2; & (a) \\ {\rm U_{II}} & 4; & (h) & x_{\rm U} \,{=}\, 0,181 \\ {\rm Si} & 4; & (g) & x_{\rm Si} \,{=}\, 0,389 \end{array}$

В структуре пары из атомов Si параллельны плоскости (001). Атомы U образуют слои, чередующиеся в порядке ... AA... с образованием тригональных и тетрагональных призм (ср. с UB₄, стр. 324). В центрах тетрагональных призм находятся атомы U, в центрах тригональных — пары из атомов Si.

Атом U_I окружен 4Si (2,96) + 8U_{II} (3,32); атом U_{II} – 2Si (2,90) + 4Si (2,93) + 4U_I (3,32); атом Si – 1Si (2,30) + 2U_{II} (2,90) + 4U_{II} (2,93) + 2U_I (2,96).

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа P4/mmm $(D_{4h}^1); Z = 1.$ Положения атомов:

Fe 1: (a) Si 2: (h) z = 0,250

Ячейкой структуры является прямоугольный параллелепипед, который можно также представить как два поставленных друг на друга «куба». Атомы железа располагаются по вершинам параллелепипеда, атомы кремния — в центрах «кубов».

> *a c c/a* 2,687 5,127 1,908 (54 ar. % Si) 2,679 5,120 1,911 (73,5 ar. % Si)

§ 10. Структурные типы с цепочками из атомов кремния

Структурный тип Со₂Si

Ромбическая ячейка; a = 7,095; b = 4,908; c = 3,730. Федоровская группа $Pbnm(D_{2h}^{1e})$; Z = 4. Положения атомов:

Coı	4:	(c)	$xy_{1/4}; 1/2 - $	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}; \overline{xy} \frac{3}{4}$
			$x_{I} = 0,103$	$y_{I} = 0,090$
Com	4:	(<i>c</i>)	$x_{II} = 0,772$	$y_{II} = 0,193$
Si	4:	(c)	$x_{\rm Si} = 0,440$	$y_{\rm Si} = 0,070$

Атомы Со и Si образуют сильно искаженную (вследствие относительно небольшого размера атомов Si) кубическую плотнейшую упаковку. Атомы Si размещены так, что они образуют в направлении оси z зигзагообразные цепи.

Атом Si окружен 2Si (2,16) + 2Si (3,73) + 3Co_I (2,38, 2,39, 2,57) + +2Co_I(2,76) + 1Co_{II}(2,43) + 2Co_{II}(2,50) + 2Co_{II}(2,72) + 1Co_{II}(2,76); атом Co_I - 2Si (2,38) + 2Si (2,76) + 1Co_{II} (2,42) + 2Co_{II} (2,45) + 2Co_{II} (2,48) + 2Co_I(2,54).

Структурный тпп Мn₅Si₃

Гексагональпая ячейка. Федоровская группа $C6 / mcm(D_{6h}^3); Z = 2.$ Положения атомов:

Атом Mn_I окружен $2Mn_{II} + 6Mn_{II} + 6Si$, причем Mn_{II} и Si образуют искаженные октаэдры; атом $Mn_{II} - (2 + 1 + 2) Si + (2 + 4) Mn_{II} + 4Mn_I$; атом $Si - 4Mn_I + (2 + 4) Si + 3Mn_{II}$.

Атомы Mn_I образуют октаздры около пустых точек (000) и (001/2).

Вещество	u	с	c/a	x _A	x _B
${}^{z-Mg_{3}Hg_{3}}_{Ti_{3}Si_{3}}$ ${}^{Ti_{3}Si_{3}}_{Ti_{5}Ge_{3}}$ ${}^{Ti_{5}Sn_{3}}_{Mn_{5}Si_{3}}$ ${}^{\eta}$ -Fc ₅ Si ₃	8,260 7,465 7,537 8,049 6,898	5,931 A 5,162 5,223 5,454 4,802 	0,718 0,692 0,693 0,678 0,696	0,26 0,23 0,23 0,23 0,23 0,23	0,615 0,60 0,60 0,60 0,60

§ 11. Структурные типы силицидов с плотнейшими слоями из атомов обоих компонентов

Структурный тип MoSi, (рис. 181)

Тетрагональная ячейка.

🖕 Mo 🔿 Si

Федоровская группа $I4 \mid mmm(D_{hh}^{17}); Z = 2.$ Положения атомов:

Mo 2:

(a)4: (e) $z = \frac{1}{3}$ Si

Пространственная группа и положения атомов такие же, как у СаС, (см. стр. 339). Однако атомы Si окружены 5 атомами Si на равных расстояниях, поскольку расстояние между парами Si равно кратчайшему расстоянию между атомами Si разных пар. Атомы Si образуют каркас. В пустотах каркаса находятся атомы Мо. Таким образом, в направлении оси z двуслойные пачки из атомов Si чередуются со слоями из атомов Мо.

Структуру можно также рассматривать состоящей из слоев, параллельных плоскости (010), с плотнейшей гексагональной унаковкой. Слом чередуются в порядке...АВАВ..., где смой В смещен в направлении x на 1/, a.

Вещество ca 3 a c3,830 τ_1 -MgHg₂ 8,782 2,293 3,200 MeSi₂ 7,860 2.457 $\frac{1}{3}$ WSi2 3,212 7,880 2,4531/3 RcSi₂ 3,1237,6592,452

Структурный тип CrSi,

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6_{2}2(D_{5}^{4}); Z = 3.$ Положения атомов:

> Cr 3: (d)6: (*j*) $x = \frac{1}{a}$ Si



Рис. 181. Структурный

тип MoSia

Структура построена из плотноупакованных гексагональных слоев, таких же, как у MoSi₂, причем атомы Cr второго и третьего слоев располагаются над точками 1 и 3 соответственно (см. рис. 182).

Атом Cr окружен (6 + 4)Si + 4Cr; атом Si – (2 + 4)Cr + 4Si.

Вещество	a	c	c/ a
VSi ₂	$\begin{array}{c} 4,562\\ 4,42\\ 4,785\\ 4,957\\ 4,773\\ 4,948\end{array}$	6,200	1,359
γ-CrSi ₂		6,351	1,44
NLSi ₂		6,575	1,374
NbGc ₂		6,770	1,366
TaSi ₂		6,552	1,373
TaGc ₂		6,738	1,362

Структурный тип ТiSi, (рис. 182).

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа $Fddd(D_{2h}^{24}); Z = 8.$ Положения атомов:

Ti 8: (a)

Si 16: (e) $x = \frac{1}{3}$

Атомы Si и Ti образуют слои с плотнейшей унаковкой, причем каждый атом Ti в слое окружен 6 атомами Si, а каждый атом Si – 3 атомами Ti. Слои наложены друг на друга так, что центр атома Ti во втором слое находится над точкой *I*, в третьем – над точкой *2*, в четвертом – над точкой *3*.



Атом Ті окружен 10 атомами Si, каждый атом Si-5 атомами Ті.

Вещество	a	Ь	c
TiSi2	8,236	$4,773 \\ 5,020$	8,523
TiGe2	8,577		8,846

§ 12. Структурные типы со слоями из атомов кремния

Структурный тип ZrSi₂

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа $Cmcm(D_{2h}^{17}); Z = 4.$

Положения атомов:

Zr	4:	(c)	$y_{\rm Zr} = 0,106$
Si1	4:	(c)	$y_{II} = 0,750$
Si _{II}	4:	(c)	$y_{II} = 0,355$

Слон из атомов Si и атомов Zr параллельны плоскости (010). Можно проследить цепи из атомов Si, проходящие параллельно осям x и z.

Вещество	a	ь	С
ZrSi_2 ZrGe_2	3,72 3,804	$\begin{array}{c} 14,61\\ 15,01 \end{array}$	$3,67 \\ 3,764$

Ромбическая ячейка.

Положения атомов:

Ca

Sir

Sim

порядке

двенадцатислойную

Структурный тин СаSi₂

Федоровская группа $R3m(D_{3d}^5); Z = 2.$

2: (c) $x_{C_2} = 0.083$ 2: (c) $x_1 = 0.185$

2: (c) $x_{\rm H} = 0.352$

геккегеккегкк... Если слои из атомов Са обозначить L, M и N, то чередование слоев Са и Si

будет ... ALBCMACMABNCBNCALB...

Гофрированные слои из атомов Si чередуются со слоями из атомов Са. Слои атомов Si чередуются ...ABCACABCBCAB....,

плотнейшую

образуя

упаковку...

•Si 🔿Th

Рис. 183. Структурный тип ThŠi₂

Вещество	a	α
CaSi ₂	10,4	21°30′
CaGe ₂	10,49	21°42′

§ 13. Структурные типы с каркасом из атомов кремния

Структурный тип ThSi, (рис. 183)

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $I4/amd(D_{4h}^{1_9}); Z = 4.$ Положения атомов:

в

Th 4: (a) (e) z = 0.417Si 8:

В структуре можно проследить зигзагообразные цени из атомов Si, проходящие через призмы из атомов Th параллельно осям x и y на разных высотах. Выступы этих цепей направлены навстречу друг другу. Расстояние между атомами Si в выступах равно расстоянию между атомами Si в цепи. Таким образом создается трехмерный каркас.

Каждый атом Th окружен 12 атомами Si (3, 15); атом Si – (6Th + 3Si). Расстояние Si-Si равно 2,39.

Вещество	a	с	c/ a
$\begin{array}{c} LaSi_2\\ CeSi_2\\ PrSi_2\\ PrGe_2\\ NdSi_2\\ SmSi_2\\ \alpha-USi_2\\ ThSi_2\\ NpSi_2\\ PuSi_2\end{array}$	$\begin{array}{r} 4,37\\ 4,15\\ 4,14\\ 4,253\\ 4,11\\ 4,05\\ 3,97\\ 4,126\\ 3,96\\ 3,97\end{array}$	$\begin{array}{c} 13,56\\ 13,87\\ 13,52\\ 13,940A\\ 13,45\\ 13,34\\ 13,71\\ 14,3\\ 13,67\\ 13,55\end{array}$	3, 10 3, 34 3, 27 3, 278 3, 28 3, 29 3, 46 3, 476 3, 45 3, 40

В этом параграфе можно также рассматривать и структурные типы § 11.

* *

Рентгенограммы, полученные с силицидов RuSi₂, RuGe₂, OsSi₂ и OsGe₂, указывают на их изоструктурность.

Глава XVI

ФАЗЫ ВНЕДРЕНИЯ

§ 1. Основные понятия и обозначение структур внедрения

Как было сказано выше, неметаллические элементы с самыми малыми по размеру атомами H, N и C (радиусы соответственно равны 0,46; 0,71 и 0,77), растворяясь в переходных металлах, образуют фазы внедрения. Их атомы в структурах располагаются в пустотах между атомами металла.

Для структур внедрения может быть введен очень удобный способ описания.

Условимся плотнейшие кубическую и гексагональную упаковки металлов обозначать 12K и 12Γ , объемноцентрированную кубическую — 8Kи примитивную гексагональную — 8Γ . Следующей за ними цифрой обозначим тип пустот, который заполняется пеметаллическими атомами. Тогда символ $12\Gamma6$ для структуры внедрения TaN указывает, что атомыметалла упакованы по закону плотнейшей гексагональной унаковки, а атомы азота запимают в структуре октарлические пустоты.

Структуры внедрения определяются предельными отношениями атомных радиусов. Наибольшее отношение (0,59) получается при замещении нустот в примитивной гексагональной упаковке. Кажущийся размер неметаллических атомов, внедряющихся в структуру, зависит от их относительного количества. Чем меньше относительное количество растворенного неметалла, тем меньше кажущийся размер его атомов. Иногда металл в структуре внедрения имеет иное расположение атомов, чем в простом веществе. Так, панример, металлический тантал кристаллизуется в центрированной кубической структуре, а фаза внедрения ТаС имеет структуру 12К6.

Часто фазы внедрения только приближаются к четырем пдеальным типам кубических и гексагональных структур. Реальные структуры нередко бывают тетрагональными или ромбическими. В гексагональных структурах отношение осей часто значительно отклоняется от идеального — 1,63. При большом содержании неметалла атомы последнего могут внедряться парами (см., например, ZrH₂).

Поскольку структуры внедрения при заполнении пустот определенного типа в тех или иных упаковках становятся такими же, как известные структуры неорганических соединений типа NaCl (12*K*6), NiAs (12*F*6), CaF₂ и сфалерита (12*K*4) или вюртцита (12*Г*4) и др., то те из них; для которых формально соблюдаются валентные отношения, внесены в соответствующие таблицы неорганических соединений (см. стр. 348 и 364 (UN₂))

Фазы внедрения АХ

a 51	лиц	аб	1
a 51	лиц	аб	1

Фаза	$r_a : r_x$	Струк- турный тип	Симметрия	Копстанты решетки
3-TiH	0.32	12 <i>K</i> 4	Кубическая	4.397
δ-ZrH	0,29	12K4	»	4,765-4,768
NbH(1)	0,32	12K4	Ромбическая	a=3,40; b? c?
ТаН`	0,32	8K4	»	a=3,41; b=3,38; c=3,43
CrH	0,36	12 F 4	Гексагональная	
PdH	0,34	12 <i>K</i> 4	Кубическая	4,02-4,04
ScN	0,43	12K6	»	4,44
TiN	0,49	12K6	»	4,23
ZrN	0,44	12K6	»	4,59
VN	0,53	12K6	*	4,13
NbN	0,49	12K6	Бубическая	4,41
NbN	0,94	$12\Gamma 4$	Гексагональная	a=3,017; c/a=1,84
TaN	0,49	$12\Gamma 6$	Гексагональная	a=3,05; c/a=1,62
CrN	0,56	12K6	Бубическая	4,140
ô-Mol	0,51	816	Гексагональная	a=2.86; c/a=0.98
WN	0,51	12K6	Кубическая	4,118
$MnN \dots$	0,55	12 <i>K</i> 6	Тетрагональная	a=4,194-4,207;
170	0.70	49 700	TC C	c/a=0,96-0,98
	0,50	1280	куоическая	4,901 A
$110 \dots 10$	0,53	1240	»	4,204,310
$\frac{\Delta \mathbf{r}_{\mathrm{G}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{G}}}$	0,48	12R0 49RG	»	4,609
$\mathbf{v} \mathbf{U} \dots \mathbf{v}$	0,57	12AU 49EB	»	4,100 7 770 7 789
	0,00	12RU 49KG	*	4,4404,404
	0,00	8 <i>T</i> 6		4,430-4,442
	0,00	8 7 6	тексагональная	a=2,001, 0/a=0,900
WC	0,00	010	<i>»</i>	u=2,301, c/a=0,310

(¹) По некоторым данным, имеется фаза состава NbH, кристаллизующаяся в структурном типе NaCl с a = 4,38.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе NaCl (12K6), см. на стр. 337, 350—51, 393, 420; NiAs (12Г6)—313, 353—54, 410, 422; сфалерита (12К4)—319, 344,356,410; вюртцита (12Г4)—336,357, 410. Карбиды этой таблицы внесены также в таблицы на стр. 337, 338.

Таблица 52

Фаза	<i>r_a</i> : <i>r_x</i>	Струк- турный тип	Симметрия	Константы решетки
$\begin{array}{c} Thll_2\\ TiH_2\\ ZrH_2\\ CrH_2\\ LaC_2\\ CeC_2\\ PrC_2\\ NdC_2\\ SmC_2\\ ThC_2\\ UC_2\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,26\\ 0,32\\ 0,29\\ 0,36\\ 0,41\\ 0,42\\ 0,42\\ 0,42\\ 0,42\\ 0,43\\ 0,43\\ 0,50\\ \end{array}$	12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 4 12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 12 <i>K</i> 12 <i>K</i>	Тетрагопальная Кубическая Тетрагопальная Кубическая Тетрагональная » » » » » » » » » » » » »	$\begin{array}{c} a = 5,789; \ c/a = 0,869 \\ 4,460 \\ a = 4,964; \ c/a = 0,894 \\ 3,860 A \\ a = 5,54; \ c/a = 1,18 \\ a = 5,48; \ c/a = 1,18 \\ a = 5,44; \ c/a = 1,17 \\ a = 5,41; \ c/a = 1,15 \\ a = 5,31; \ c/a = 1,18 \\ a = 5,85; \ c/a = 0,903 \end{array}$

Фазы внедрения АХ₂

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе вюртцита (12Г4), см. на стр. 335, 357, 410.

Карбиды этой таблицы внесены также в таблицы на стр. 340.

Таблица 53

Фаза	$r_a:r_x$	Струк- турный тип	Симметрия	Константы решетки
$\begin{array}{c} Ti_{2}H\\ \gamma-Zr_{2}H\\ \beta-Ta_{2}H\\ Cr_{2}H\\ Ni_{2}H\\ Nb_{2}N\\ Cr_{2}N\\ Mo_{2}N\\ Cr_{2}N\\ Mo_{2}N\\ \zeta-Fe_{2}N^{(1)}\\ Hf_{2}C\\ V_{2}C\\ Ta_{2}C\\ Mo_{2}C\\ W_{2}C\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,32\\ 0,29\\ 0,32\\ 0,36\\ .0,37\\ 0,49\\ 0,56\\ 0,51\\ 0,56\\ 0,51\\ 0,56\\ 0,51\\ 0,55\\ 0,55\\ 0,55\\ 0,55\\ \end{array}$	12 <i>Г</i> 4 12 <i>Г</i> 4 12 <i>Г</i> 4 12 <i>Г</i> 4 12 <i>Г</i> 6 12 <i>Г</i> 6	Гексагональная » » » » Тетрагопальная Ромбическая Гексагональная » » » »	$\begin{array}{c} a{=}3,11;\ c/a{=}1,61\\ a{=}3,335;\ c/a{=}1,625\\ a{=}3,094;\ c/a{=}1,591\\ -\\ -\\ a{=}2,643;\ c/a{=}1,63\\ a{=}3,017;\ c/a{=}1,85\\ a{=}2,747{-}2,770;\ c/a{=}1,016\\ a{=}4,180;\ c/a{=}0,961\\ a{=}5,523;\ b{=}4,830;\ c{=}4,425\text{A}\\ a{=}2,853{-}3,339;\ c/a{=}1,64\\ a{=}2,853{-}2,861;\ c/a{=}1,583{-}\\ -1,589\\ a{=}3,091;\ c/a{=}1,595\\ a{=}2,993{-}3,000;\ c/a{=}1,580\\ a{=}2,986;\ c/a{=}1,578\\ \end{array}$

Фазы внедрения А₂Х

(1) Октаэдрические пустоты заняты через одну в направлении оси z. 8 атомов Fe находятся в положениях (000; $\frac{1}{2}$ 00; $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ 0; $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ 0; 0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}$ $\frac{5}{6}$ $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{5}{6}$ $\frac{1}{2}$); 4 атома Ni—в ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{6}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{6}$ $\frac{3}{4}$; 0 $\frac{2}{3}$ $\frac{3}{4}$).

Карбиды этой таблицы внесены также в таблицу на стр. 338.

Таблица 54

Фазы внедрения А₄Х

Фаза	$r_a:r_x$	Структур- ный тип	Симметрия	Константы решетки
$\beta - Zr_4H$ $\epsilon - Mn_4N$ $\gamma' - Fe_4N^{(1)}$ Nb_4C	0,29	12K4	Кубическая	4,664
	0,55	12K6	Тетрагональная	a=3,765; c/a=0,968
	0,56	12K6	Кубическая	3,798-3,804
	0,53	12K6	»	4,405-4,433

(1) Атомы азота находятся только в положении (1/2, 1/2, 1/2).

Глава XVII

СТРУКТУРЫ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ

§ 1. Классификация структурных типов карбидов

Углерод находится в периодической системе рядом с бором и кремнием, поэтому он проявляет в кристаллических структурах карбидов сходство с этими двумя элементами. Классификация карбидов во многих отношениях сходна с классификацией, принятой нами для боридов и силицидов. Так как размер атома углерода меньше размера атома кремния или бора, то он может, и часто образует, структуры внедрения, рассмотренные нами в предыдущем параграфе, куда и были помещены соответствующие карбиды.

В этой главе будут рассмотрены также нитриды, которые не попали в другие разделы книги.

§ 2. Структурные тнпы с изолированными атомами углерода

Структурный тип NaCl

Описание структуры NaCl см. на стр. 103 и 350.

Вещество	a
ScC ThC UC PuC TiC _{0,28-1.0} ZrC HfC VC NbC _{0,72-0.92} TaC	$\begin{array}{c} & \overline{5,325} \\ & 4,961 \ \Lambda \\ & 4,910 \\ & 4,260-4,316 \\ & 4,669 \\ & 4,458 \\ & 4,159 \\ & 4,448-4,462 \\ & 4,442 \end{array}$

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе NaCl, см. на стр. 335, 350—51, 393, 422.

Некоторые из этих карбидов внесены также в табл. 51, стр. 335.

22 Бокий Г. Б.

Структурный тип МоС

Гексагональная ячейка.

Федоровская группа $C\overline{6}m2(D_{3h}^1); Z = 1.$

Положения атомов:

Mo 1: (a)

C = 4: (f)

Вещество	a	C'	c/a
MoC	2,901	2,768	0,960
WC	2,901	2,831	0,9 7 6

Эти карбиды внесены также в табл. 51 на стр. 335.

Структурный тип Мо₂С

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C\overline{3}m(D_{3d}^3); Z = 1.$ Положения атомов: Mo 2: (d) z = 0.250

C 1: (a)

Атомы Мо образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Атомы С расположены, повидимому, в половине октаэдрических пустот таким образом, что образуется структура типа CdJ, (см. стр. 370).

Вещество	ä	c	c/a
$\begin{array}{c} 3-V_{2}C\\ Ta_{2}C\\ Mo_{2}C(1)\\ \alpha-W_{2}C\end{array}$	2,86	4,55	1,59
	3,091	4,93	1,595
	3,012	4,735	1,572
	2,986	4,712	1,578

(1) По другим данным, Мо₂С является дефектной структурой типа МоС.

Структура Со₂С, вероятно, близка к типу Мо₂С, но искажена так, что симметрия ее становится ромбической: a = 2,885; b = 4,454; c = 4,360 A; ϕ . гр. *Pbcn* (D_{2h}^{14}); Z = 2; Со: 4 (с) y = 0,158. Положение атомов углерода не определено.

Эти карбиды внесены также в табл- 53, стр. 336.

Структурный тип Fe₃C

Ромбическая ячейка. Федоровская группа $Pbnm(D_{2h}^{1_6}); Z = 4.$ Положения атомов:

J

Fe_I 4: (c) $xy_{1/4}^{1/2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \overline{x} \ \overline{y} \ \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$ $x_{I} = -0,167; \ y_{I} = 0,040$

Fe_{II} 8: (d)
$$xyz; x, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - z; \frac{xyz}{xyz}; \overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \overline{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \overline{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, x_{II} = 0,333; y_{II} = 0,175; z_{II} = 0,065$$

C 4: (c) $x_{C} = 0,43; y_{C} = -0,13$

Атомы Fe образуют трехгранные призмы, в центре которых находится атомы C.

Вещество	a	Ь	с
Mn ₃ C Fe ₃ C Co ₃ C Ni ₃ C	4,524 4,52 —	5,088 5,08 —	6,743 6,73 —

Структурный тип Cr₂₃C₆

Кубическая ячейка. Федоровская группа $Fm3m(O_h^5)$; Z = 4. Положения атомов:

> Cr_{T} 4: (a) CrII 8: (c) $x_{\rm III} = 0,165$ 48: (h)Crut 32:(f) $x_{IV} = 0,385$ Criv 24: $x_{\rm C} = 0.275$ С (e)

Структура $Cr_{23}C_6$ построена из федоровских и архимедовых кубооктаэдров и усеченных тетраэдров из атомов Cr. Центры архимедовых кубооктаэдров и притупленных тетраэдров заняты атомами Cr. Внутри федоровских кубооктаэдров находятся кубы из атомов Cr; в возникающих при этом антипризмах помещаются атомы C.

Те же многогранники встречаются в структурном типе UB₁₂ (см. стр. 326).

Вещество	a
Cr ₂₃ C ₆ Mn ₂₃ C ₆	10,638

§ 3. Структурные типы с изолированными парами атомов углерода

Структурный тип СаС₂ (рис. 184).

Тетрагональная ячейка.

Федоровская группа I4/mmm $(D_{4h}^{17});$ Z=2.



Рис. 184. Структурный топ СаС₂ Положения атомов:

Ca 2: (a)
C 4: (e)
$$z = 0.41$$

Структуру можно сравнить с пиритом. Разница состоит в том, что решетка CaC_2 не кубическая и все группы C_2 параллельны оси z. Если групу C_2 считать одной структурной единицей, то структуру CaC_2 можно рассматривать как тетрагонально искаженный тип NaCl.

Вещество	a	с	c/a [:]	Z
$\begin{array}{c} CaC_{2} \\ SrC_{2} \\ BaC_{2} \\ LaC_{2} \\ CeC_{2} \\ PrC_{2} \\ NdC_{2} \\ SmC_{2} \\ UC_{1,35-2,3} \\ VC_{2} \end{array}$	$\begin{array}{c c} 3,88\\ 4,11\\ 4,40\\ 3,92\\ 3,88\\ 3,85\\ 3,85\\ 3,85\\ 3,85\\ 3,535\\ -3,512\\\\\\ \end{array}$	6,37 6,68 7,06 6,55 6,48 6,38 6,23 5,970—5,968 A —	1,64 1,63 1,60 1,67 1,67 1,66 1,63 	0,41 0,41 ~0,4

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CaC₂, см. на стр. 394.

Некоторые из этих карбидов внесены также в табл. 52, стр. 335.

Структурный тип ThC, (рис. 185)

Тетрагональная ячейка; a = 4,14; c = 5,29; c/a = 1,27.



Рис. 185. Структурный тип ThC₂

Федоровская группа $P4 / mnm(D_{4h}^{14}); Z = 2.$ Положения атомов:

 Th
 2:
 (a)

 C.
 4:
 (f)
 x = ?

)

В структуре CaC₂ группы C₂ расположены параялельно оси четвертого порядка, а в структуре ThC₂ – перпендикулярно.

Вещество	a	с	c/a
MgC ₂ ⁽¹⁾	5,55	5,03	0,906
ThC ₂ 68	5,86	5,29	0,903

(1) Предполагается, что группы C_2 в положении (1/200; 01/20) орнентированы по [110], а в (1/2 1/2 1/2; 00 1/2)—по [110].

Константы решеток даны в гранецентрированном аспекте. К этому же структурному типу относятся ThH₂ и ZrH₂ (см. стр. 335).

Структурный тип Рu₂C₃

Кубическая ячейка; a = 8,129. Федоровская группа $I\overline{4}3d(T_d^c)$; Z = 8. Положения атомов:

Pu 16: (c) $x_{Pu} = 0,050$ C 24: (d) $x_{C} = 0,280$

Если бы x_{Pu} было равно 0, то атомы Pu располагались бы по узлам объемноцентрированной решетки.

Атомы С образуют пары (С—С=1,54). Каждый атом Ри окружен 3C(2,48) + 3C(2,51) + 3C(2,84).

§ 4. Структурные типы с цепями из атомов углерода

Структурный тип Cr₃C₂

Ромбическая ячейка; a = 11,46; b = 5,52; c = 2,821. Федоровская группа $Pbnm(D_{2h}^{16})$; Z = 4. Положения атомов:

CrI	4:	(c)	$xy^{1}/_{4}; \ \overline{xy^{3}}/_{4}; \ 1/_{2} - x, \ 1/_{2} + y, \ 1/_{4}; \ 1/_{2} + x, \ 1/_{2} - y, 3/_{4}$	4
			$x_{\mathbf{I}} = 0,406; \qquad y_{\mathbf{I}} = 0,03$	
Cr_{II}	4:	(c)	$x_{\rm II} = -0.230; y_{\rm II} = 0.175$	
Cr_{III}	4:	(c)	$x_{\rm III} = -0.070; y_{\rm III} = -0.150$	
Cı	4:	(c)	$x'_{\mathbf{I}} = 0,109; y'_{\mathbf{I}} = -0,100$	
C_{II}	4:	(c)	$x'_{\rm II} = -0.057; \ y'_{\rm II} = 0.217$	

В структуре Cr₃C₂, как и в структуре FeB (см. стр. 321), атомы неметалла находятся почти в центре трехгранной призмы из атомов металла и образуют зигзагообразные цепи, тявущиеся в Cr₃C₂ параллельно оси z.

Структурный тип Cr₂C₃

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6mc(C_{6v}^4); Z = 4.$ Положения атомов:

Cr _I	2:	(b)			$z_{\mathbf{I}}$	=0,750
CrII	6:	(c)	x_{II}	=0,06;	z_{II}	=0,50
CrIII	6:	(c)	x_{III}	$= \frac{1}{c}$	z_{III}	=0,750
C_{IV}	6:	(c)	\dot{x}_{IV}	=0,23;	z_{IV}	=0,250
Crv	6:	(c)	$x_{\mathbf{V}}$	= 0,27;	$z_{ m V}$	=0,750
Crvi	6:	(c)	x_{VI}	=0,56;	$z_{\rm VI}$	= 0

CrvII	12:	(d)	$x_{\rm VII} = 0,27;$	$y_{\rm VII} = 0.04;$	$z_{\rm VII} = 0,50$
CrvIII	12:	(d)	$x_{\text{VIII}} = 0,44;$	$y_{\rm VIII} = 0.06;$	$z_{\rm VIII} = 0,50$
CI	6:	(c)	$x'_{\rm I} = 0, 10;$		$z'_{I} = 0$
CII	6:	(c)	$x'_{\rm II} = 0,40;$		$z'_{II} = 0$
CIII	12:	(d)	$x'_{\rm III} = 0,40,$	$y'_{111} = 0,10;$	$z'_{\rm III} = 0,50$
		•			

Вещество	a	с	
$\operatorname{Cr}_7\operatorname{C}_3$ $\operatorname{Mn}_7\operatorname{C}_3$	$13,98 \\ 13,87$	$\substack{4,523\\4,53}$	

Структурный тин Al₄C₃

Ромбоэдрическая ячейка; a = 8,53; $a = 28,28^{\circ}$. (В гексагональном аспекте: a = 3,325; c = 24,94; c/a = 7,5; Z = 3). Федоровская группа $R\overline{3}m (D_{3d}^5)$; Z = 1. Положения атомов:

Структуру можно представить как плотнейшую упаковку из атомов Al с атомами C в сдвоенных тетраэдрических пустотах, несколько сдвинутых из центра.

§ 5. Структурные типы с сетками из атомов углерода (графитиды)

Структурный тип КС8

Гексагональная ячейка.

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & 32: & 0 \ 0 \ 0; \ 1/_2 \ 0; \ 0 \ 1/_2 \ 0; \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_2 \ 0; \ 1/_6 \ 1/_3 \ 0; \ 1/_6 \ 5/_6 \ 0; \ 2/_3 \ 1/_3 \ 0; \ 2/_3 \ 5/_6 \ 0; \\ & 0 \ 0 \ 1/_4; \ 1/_2 \ 0 \ 1/_4; \ 0 \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_3 \ 1/_6 \ 1/_4; \ 1/_3 \ 2/_3 \ 1/_4; \ 5/_6 \ 1/_6 \ 1/_4; \\ & 5/_6 \ 2/_3 \ 1/_4; \ 0 \ 0 \ 1/_2; \ 1/_2 \ 0 \ 1/_2; \ 0 \ 1/_2 \ 1/_2; \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_2 \ 1/_3 \ 1/_6 \ 1/_4; \ 5/_6 \ 1/_6 \ 3/_4; \ 1/_3 \ 1/_6 \ 1/_4; \ 1/_2 \ 3/_4; \ 1/_2 \ 3/_4; \ 1/_3 \ 1/_6 \ 3/_4; \\ & 5/_6 \ 1/_6 \ 3/_4; \ 1/_3 \ 2/_3 \ 3/_4; \ 5/_6 \ 2/_3 \ 3/_4 \\ & \text{K} & 4: & 1/_6 \ 5/_6 \ 1/_8; \ 2/_3 \ 5/_6 \ 3/_8; \ 2/_3 \ 1/_3 \ 5/_8; \ 1/_c \ 1/_3 \ 7/_8 \end{array}$$

Ячейка состоит из 8 графитовых ячеек и удлинена в направлении оси z. Атомы К не находятся точно посередине между слоями C, а несколько вдвинуты в кольца из атомов C.

Вещество	a	c	c/ a
KC _e	4,94	21,345	4,32
RbC _s	4,94	22,73	4,60
CsC ₈	4,94	23,76	4,81

Гексагональная ячейка.

Структура получается из структуры КС₈, если вынуть каждую вторую плоскость из атомов К, перпендикулярную направлению [0001].

Вещество	a	с	c_a
КС ₁₆	4,94	17,45	3,55
RbС ₁₆	4,94	17,95	3,69
CsC ₁₆	4,94	18,51	3,77

§ 6. Структурные типы карбидов кремния

Известно 8 исследованных типов карбидов. Они отличаются разной упорядоченностью в размещении слоев. Кроме указанных восьми типов карбидов имеются дапные о гексагональных карбидах с 267-, 273- и 594-слойным периодом. Для последнего с ≈ 1500 А.

	Слой-	Истипная ячейка			Гексагональная ячейка		
Модифика- ция	поеть упаковки	a	ς, α	Z	a'	c'	Z
α-SiC I α-SiC II α-SiC III α-SiC IV α-SiC VI β-SiC (структура типа сфалерита)	15 6 4 21 54 33 87 3	$\begin{array}{c} 12,73\\ 3,080\\ 3,080\\ 17,718\\ 42,84\\ 27,759\\ 73,053\\ 4,358\end{array}$	13°55′ 15,098 10,081 9°58′ 4°07′ 6°21,5′ 2°25′	5 6 4 7 17 11 4 4	3,080 3,080 3,080 3,079 2,079 3,079 3,079	37,817 15,098 10,081 52,89 128,43 83,105 219,094	15 6 4 21 51 33 87

Структуры модификаций α-SiC I, α-SiC IV, α-SiC V, α-SiC VI, α-SiC VII

Федоровская группа R3m (C⁵_{3v}). Положения атомов (в гексагональном аспекте):

3: (a) 0 0 z; $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{3$ Si C 3: (a)a-SiC I: $z_{\rm C} = 0, \frac{2}{15}, \frac{6}{15}, \frac{9}{15}, \frac{13}{15};$ $z_{n (Si)} = z_{n (C)} + \frac{1}{20}$ (15 сл.) $z_{\rm Si} = 0, \ ^{4}/_{21}, \ ^{6}/_{21}, \ ^{9}/_{21}, \ ^{12}/_{21}, \ ^{15}/_{21}, \ ^{17}/_{21}$ a-SiC IV $z_{n (C)} = z_{n (Si)} + \frac{1}{28}$ (24 сл.) $z_{\rm Si} = 0, \ {}^2/_{51}, \ {}^6/_{51}, \ {}^8/_{51}, \ {}^{12}/_{51}, \ {}^{14}/_{51}, \ {}^{18}/_{51}, \ {}^{21}/_{51}, \ {}^{24}/_{51}, \ {}^{27}/_{51}, \ {}^{30}/_{51},$ a-SiC V $\frac{33}{51}$, $\frac{37}{51}$, $\frac{39}{51}$, $\frac{43}{51}$, $\frac{45}{51}$, $\frac{49}{51}$ (51 сл.) $z_{n(C)} = z_{n(Si)} + \frac{1}{68}$

Структуры модификаций а-SiC II и а-SiC III Федоровская группа $C6mc(C_{6v}^1)$.

a-SiC II (6 сл.) 2: $(b) \quad z_{11} = \frac{1}{6} \, \mathrm{m}^{-5}/6$ Cu a-SiC III 2: (a) $z_{II} = \frac{3}{16}$ 2: (b) $z_{II} = \frac{7}{16}$ (4 сл.) SiI $(b) \quad z_{\rm II} = {^7/_{16}}$ Si_{II} 2: (a) $z'_{I} = 0$ C 2: (b)CII $z'_{11} = \frac{1}{4}$

 β -SiC имеет структуру типа сфалерита; ф. гр. $F\overline{4}3m(T_d^2)$. Положения атомов:

- C 4: (a)
- Si 4: (c)

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе сфамрита, см. на стр. 319, 335, 356, 410.

* *

Все эти структуры можно рассматривать как совокупность слоев из атомов Si (или C), различно смещенных друг относительно друга, по чередующихся таким образом, что образуется либо кубическая (к), либо гексагональная (г) плотнейшие унаковки. Если в соответствии с принятым обозначением слоев в плотнейших упаковках обозначить слои в SiC буквами A, B и C, то чередование этих слоев п, соответственно, типов упаковки в разных модификациях будет следующее:

β-SiC		$\ldots ABC \ldots$
		ККК
α -SiC	ш	ABAC
		К Е К Е
α-SiC	Π	ABCACB
		2 KK 2 K K
a-SiC	I	ACABCBABCACBCAB
a-SiC	IV	ACBCABACBABCACBACABCB
		ККРККРКККРККРКККККК,
α-SiC	VI –	ACABCBACABCBABCACBABCACBCACBACBCAB
		кеккеккеккеккеккеккеккеккекке
α -SiC	V	ACABCBACABCBACABCBABCACBABCACBABCACBCAC
		ACBCAB
		<i>к) к 2 к к 2</i>

a-Sic VII . . . ACABCBACABCBACABCBACABCBACABCBABCACBABCACBABC ACBABCACBABCACBCABACBCABACBCABACBCABACBCAB

Интересно отметить, что ни в одной из модификаций в формуле не встречается подряд двух букв гг.

Все структуры карборундов полярны.

Модификации I, II, III принадлежат к тем же структурным типам, что и структуры ZnS с соответствующим числом слоев (см. примечание ⁽²⁾ на стр. 357).

§ 7. Структурные типы нитридов

Структурный тип є-Fe₃N

Гексагональная ячейка.

Федоровская группа $C6_{3}2$ $(D_{s}^{6}); Z = 2.$ Положения атомов:

Структура є-Fe₃N представляет собой следующую сверхструктуру: атомы Fe образуют гексагональную плотнейшую упаковку, в октардрических пустотах которой упорядоченно распределены атомы N. При этом $a = a' \sqrt{3}$ н c = c' (где a' н c' – константы, которые были бы при неупорядоченном расположении атомов).

. Вещество	a	с	c/a
$\begin{array}{c} V_{3}N_{1,11^{-1},29}(^{1})\\ \hline z-Fe_{3}N_{1,48}\\ Ni_{3}N\\ Co_{3}N_{1,05^{-1},11} \end{array}$	2,837-2,841	4,5424,550	1,602—1,602
	2,765	4,420 A	1,599
	2,665	4,344	1,630
	2,658-2,666	4,351-4,359	1,637—1,635

(1) Соединение при составе $V_3 N_{1,14}$ имест, повидимому, сверхструктуру такую же, как и все остальные соединения.

В. КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классификация бинарных соединений постоянного состава проще всего может быть сделана на основе учета относительного количества атомов одного и другого элемента, входящих в данное соединение.

Так, можно рассматривать в определенной последовательности следующие ряды соединений:

АВ, AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 , AB_6 , AB_7 , AB_8 и т. д. A_2B_3 , A_2B_5 , A_2B_7 , A_2B_9 и т. д. A_3B_4 , A_3B_5 , A_3B_7 , A_3B_8 и т. д. A_4B_5 , A_4B_7 , A_4B_9 и т. д. и т. д.

Однако не все эти сочетания возможны. Ограничения в эти ряды вносятся теорией структуры кристаллов и теорией валентности.

По теории Федорова, в 230 группах симметрии возможны правильные системы точек только с определенным отношением кратностей:

 $A_1B_1, \ A_1B_2, \ A_1B_3, \ A_1B_4, \ A_1B_6, \ A_1B_8,$

 $A_1B_{12}, A_1B_{16}, A_1B_{24}, A_1B_{48}$

 A_2B_3 , A_3B_4 , A_3B_8

Теория валентности исключает из этих тринадцати отношений четыре (средняя строка). Это обстоятельство необходимо иметь в виду, поскольку в данном разделе мы предполагаем рассматривать только неорганические соединения в узком смысле этого слова, а к большинству из них приложимы правила валентности. Однако реально среди «невалентных» соединений такие случан встречаются. Выше (стр. 326) мы рассматривали структуру UB₁₂ и установили, что атомы урана занимают в структуре одну правильную систему точек с кратностью 4, а атомы В — вторую правильную систему с кратностью 48.

Отсутствие электроположительной валентности, более высокой, чем 8, и электроотрицательной — более высокой, чем 4, исключает из первоначальной таблицы еще ряд формул; в результате приходим к следующему ряду:

AB, AB₂, AB₃, AB₄, (AB₅), AB₆, (AB₇), AB₈, A₂B₃, (A₂B₅), (A₂B₇), A₃B₄, (A₃B₅), (A₃B₇), A₃B₈

В скобках поставлены формулы с таким соотношением, при котором атомы по крайней мере одного из элементов не могут занимать точки одной правильной системы. Это значит, что такие бинарные химические соединения кристаллизуются в структурном типе одного из тройных соединений и со структурной точки зрения, строго говоря, и должны были бы рассматриваться среди структур тройных соединений, а не двойных. Возьмем, иапример, PBr₅. В структуре этого соединения имеются тетраэдрические комплексы PBr₄⁺ и отдельно расположенные ионы Br⁻. Формулу такого бинарного соединения следовало бы писать как тройного, т. е. [PBr₄] Br.

Другой случай, когда бинарное соединение имеет структуру тройного, получается, если в формуле по крайней мере один из элементов имеет различную валентность, например, Fe₂O₄. Правильно написанная формула должна выглядеть так: Fe''Fe, O₄. Структуры подобных соединений будут принадлежать к одному из структурных типов тройных соединений; во взятом примере — к типу шпинели $MgAl_2O_4$. Соединение типа A_3B_1 могло бы кристаллизоваться в структурном типе бинарного соединения только в том случае, если бы оно составлялось из элементов с валентностью три и четыре. Исключением из этого правила могут служить только соединения, имеющие дефектные структуры. Не следует, однако, думать, что даже простейшие соединения, скажем, типа АВ,, обязательно кристаллизуются в таком структурном типе, в котором атомы элемента А располагаются по точкам одной правильной системы, а атомы элемента В – по другой, с кратностью вдвое большей, чем у первой. Уже при изучении структур простых веществ мы встречались с элементами, атомы которых располагались в кристаллах по нескольким правильным системам (наиример, α- и β-Mn, β-W и др.). Тем более, такие случан возможны в бинарных и более сложных соединениях.

Таким образом, это будет третьим случаем, когда двойное соединение будет иметь структуру тройного. Если первые два случая мы можем заранее определить из отношения коэффициентов в формуле и из валентности входящих в нее элементов, то третий случай устанавливается только после определения кристаллической структуры. В принятой нами систематике соединений мы руководствуемся правилами валентности, а поэтому соединения, стоящие в последнем ряду в скобках, будем рассматривать вместе с остальными. Их очень пемного и отдельно их рассматривать нецелесообразно.

В начале каждого раздела, посвященного соединениям определенного типа, например, AX_2 , дана таблица с указанием структурных типов (при этом под общей формулой AX_2 подразумеваются соединения AX_2 , A_2X и $(AX_2)_n$). При обозначении в таблицах структурных типов цифрами в какой-то мере учитывается координационное число одного из компонентов. Однако эти цифры следует рассматривать скорее как условное обозначение и не делать из них поэтому каких-либо заключений. Далее следует описание отдельных структурных типов с перечислением всех изоструктурных соединений, расположенных в порядке валентности входящих в них элементов; в конце приводятся вещества с неясной валентностью. Для каждого соединения приводятся константы решеток и другие числовые характеристики их структур.

Глава XVIII

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ АХ

1. Распределение соединений АХ по структурным типам

Таблица 55

Обозначения	Структурный тип		0	S	Se	Te		N*	Р	As	Sb	Bi
8 7 6 6' 6'' 5 4 4 4' 4' 4' 4' 4' 4' 4' 4' 4' 4' 4' 4'	тин CsCl TlJ (желтый) NaCl NiAs MnP NiS ZnS (сфалерит) ZnS (шортцит) PtS PbO разные буквы u указы- кение структур- Cl Br J 6 - 6 - 6 - 6 - 6 - 6 - 6 - 6 - 6 - 6 -	Be Mg Sr Ba Ce Eu Yb Th Pu Mn Ti V Nb Cr Mn Fco Nid Hg Ge Sn Pb	4' 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	4 6 6 6 6 6 6 6 6 4 7 6 6 5 6 4 7 6 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7	$\begin{array}{c} 4\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 4\\ 4\\ 6\\ 6\\ 7\\ 5\\ 4\\ 4\\ 4\\ 4\\ 6\end{array}$	$\begin{array}{c} 4\\ 4'\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6\\ 6'\\ 6'\\ 6'\\ 6'\\ 6'\\ 6'$	B** Se La Ce Pr Nd Th U Np Pu Ti Zr V Nb Ta Cr Mo W Mn Fe Co Rh Ni Pd A1 Ga In Tì	66666666666666664 44 44 66 6 6 44 44	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	6 6 6 6 6 " 6" 6 " 6" 4 4 4	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	6 6 6' 6' 6' 6' 8 ^u 8

* Большинство интридов является фазами внедрения. Те соединения, для которых этот факт установлен, собраны в табл. 51, на стр. 335. ** Описание структуры ВN см. на стр. 435.

§ 2. Структурный тип CsCl

Структурный тип CsCl

Кубическая ячейка.

Федоровская группа $Pm3m(O_h^1); Z = 1.$ Положения атомов:

- Cs 1: (a)
- Cl 1: (b)

Описание структуры CsCl см. также на стр. 104.

Вещество	a	Примечание
KCl(¹) KBr(¹) KJ(¹) α-RbCl RbBr(¹) RbJ(¹) CsCl CsBr	3,742 	(-190 °C)
$\begin{array}{c} CsJ \\ TlCl \\ TlBr \\ TlJ \\ TlSb(^2) \\ TlBi(^2) \end{array}$	4,562 3,834 3,97 4,198 3,84 3,98	(избыток Tl)

(¹) Данные соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CsCl, существуют лишь при высоком давлении.

(²) По другим дашным—структурный тип а-Fe.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CsCl, см. на стр. 289—90.

Структурный тип CuAu (I)

Описание структуры CuAu (I) см. на стр. 280. Структура относится к тетрагонально искаженному типу CsCl.

Вещество	a	a'	С	c/a'
α-LiBi	3,61	4,74	4,24	0,895
NaBi	3,46	4,88	4,80	0,983

Тип а-LiBi является промежуточным между типами CsCl (c/a = 1; c/a' = 0,71) и CuAu (I) $(c/a \equiv 1,41; c/a' = 1)$ (см. выше стр. тип CsCl). Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CuAu (I).

см. на стр. 281.

Структурный тип ү-InBi

Тетрагональная ячейка; a = 5,015; c = 4,781A; c/a = 0,953. Федоровская группа $P4/nmm(D_{4h}^2)$; Z = 2. Положения атомов:

In 2: (a) Bi 2: (c) z = 0,38

Этот структурный тип является искаженным типом CsCl. Если в последнем выбрать оси так же, как в γ -InBi, то c/a окажется равным 0,71, a z = 0,5. Тип γ -InBi сходен также со структурным типом PbO



сходен также со структурным типом РбО (см. стр. 359). Однако у последнего отнопение c/a = 1,3, т. е. больше 1. Кроме того, нараметр z у РbО меньше 1/4 (0,24).

§ 3. Структурный тип ТІЈ (желтой) (рис. 186).

Ромбическая ячейка; a = 4,57; b = 12,92; c = 5,24.

Федоровская группа $Cmcm(D_{2h}^{17}); Z = 4.$ Положения атомов:

> T1 4: (c) $y_{T1} = 0,392$ J 4: (c) $y_J = 0,133$

Рис. 186. Структурный тин TlĴ

Атомы J образуют плоские сетки из прямоугольников, перпендикулярные оси *у*. Сетки одинаковы, по смещены друг относительно друга и чередуются в порядке:.. АВСD... Ато-

мы Tl расположены над или под центрами прямоугольников. Атом Tl окружен 7 атомами J; J — 7Tl.

§ 4. Структурный тип NaCl и близкие к нему типы Кубическая ячейка. Федоровская группа $Fm3m(O_h^5); Z = 4.$ Положения атомов:

Na 4: (a)Cl 4: (b)

Описание структуры NaCl см. также на стр. 103.

Вещество	a	Вещество	a
	Соединения однов	алентных элементов	
LiH LiD LiF LiCl LiBr LiJ NaH NaF NaF NaF NaJ KH KF KCl KBr KJ RbH	$\begin{array}{c} 4,085\\ 4,065\\ 4,067\\ 4,017\\ (25\ ^\circ C)\\ 5,129\\ 6,000\\ 4,88\\ 4,620\\ (25\ ^\circ C)\\ 5,6287\\ (18\ ^\circ C)\\ 5,961\\ (25\ ^\circ C)\\ 6,462\\ 5,70\\ 5,34\\ 6,278\\ 6,586\\ 7,052\\ 6,04\\ \end{array}$	RbF RbCl RbBr RbJ CsH CsF CsCl(¹) CsCl(²) CsBr(²) CsJ(²) AgF AgCl AgBr AgJ TiCl(²) TiBr(²) TlJ(²)	5,64 6,54 6,854 7,326 6,37 6,008 7,02 6,94 7,23 7,66 4,92 5,547 5,768 (при 3700 am v 25°C) 6,30 6,58 6,94

П родолжение

Вещество	a	Вещество	a				
Соединения двувалентных элементов							
MgO MgS MgSe CaO CaS CaSe CaTe SrO SrS SrSe SrTe BaO BaS BaSe BaSe BaSe EuSe EuSe EuSe EuSe EuSe FuS YbSe YbTe ThS	$\begin{array}{c} 4,203\\ 5,191\\ 5,451\\ 4,799\\ 5,684\\ 5,91\\ 6,345\\ 5,140\\ 6,008\ A\\ 6,232\ A\\ 6,47\\ 5,523\\ 6,35\\ 6,62\\ 6,986\\ 5,766\\ 3,957\\ 6,173\\ 6,572\\ 5,867\\ 6,340\\ 5,671\\ \end{array}$	РаО UO US NpO PuO PuS AmO TiO _{0,758} ^{-1,33} (³) VO _{0,75} O(³) MnO(⁵) MnS(3еленый) MnSe FeO(⁶) CoO(⁷) NiO(⁸) CdO GeTe(⁹) SnTc PbS PbSe β -PbTe	$ \left\{ \begin{array}{c} 4,961 \Lambda \\ 4,93 \\ 5,473 \\ 5,00 \\ 4,948 \\ 5,525 \\ 4,95 \\ 4,184-4,152 \\ 4,11-4,10 \\ 4,402 \\ 4,434 \\ 5,212 \\ 5,448 \\ (198,9C) \\ 4,332 \\ 4,24 \\ 4,194 \\ \Lambda \\ 4,689 \\ \{ \begin{array}{c} 5,998 \\ 5,998 \\ (1) \\ 5,980 \\ (11) \\ 6,285 \\ 5,923 \\ 6,14 \\ 6,34 \end{array} \right\} $				
	Соединения трехва	лентных элементов					
ScN LaN LaP LaAs LaSD LaBi CeN CeP CeAs CeSb CeBi PrN PrP PrAs PrSb PrBi NdN	4,44 5,275 6,013 6,125 6,475 6,565 5,011 5,897 6,060 6,399 6,487 5,155 5,860 5,997 6,353 6,448 5,141	$ \begin{array}{c} NdP \\ NdAs \\ NdSb \\ GdN \\ ThN \\ ThP_{0'75} \\ UP(^{10}) \\ UBi \\ NpN \\ PuN \\ Ti_{1,0-0,58}N \\ ZrN \\ 7-VN_{0'7} \\ 1\cdot0 \\ NbN(^{11}) \\ 7-CrN \\ WN \end{array} $	5,826 5,958 6,309 4,986 5,818 4,890 5,589 6,364 A 4,905 4,213-4,235 4,61 4,071-4,134 A 4,41 4,140 -				
	Соединения с нея	асной валентностью ∥	1				
SnAs	5,681	β -SnSb(12)					

(1) Соединение существует при температуре выше 445° С.

(2) Образуются при осаждении на плоскостях спайности некоторых кристаллов.

(3) Статистическое распределение пустот. (4) Атомы Nb расположены в $(1/2 \ 1/2 0!/2; \ 0!/2 \ 1/2)$; распределение пустот, повидимому, упорядоченное.

 (⁵) Ниже -100° С решетка становится ромбоэдрической (угол *a*<60°).
 (⁶) Величина а зависит от содержания железа и температуры закалки. Здесь приведено значение для содержания 50 ат. % Fe. Для большинства образцов а лежит в пределах от 4,28 до 4,30 kX. При —70° С решетка становится ромбоэдрической.

Другие соединения кристаллизующиеся в структурном типе NaCl, см. на стр. 335, 337, 393, 422.

Ромбическая ячейка; a = 5,180; b = 5,495; c = 6,080. Федоровская группа $Fmmm(D_{2h}^{2i})$; Z = 4.

Положения атомов:

Tl 4: (a) F 4: (b)

Структура представляет собой искаженный тип NaCl.

Структурный тип GeS (рис. 187)

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа $Pbnm(D_{2h}^{16}); Z = 4.$



Рис. 187. Структурный тип GeS

Положения атомов:

Ge 4: (c)
$$xy \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \overline{xy^3}_4; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$$

 $x_{Ge} = 0,167; y_{Ge} = 0,375$
S 4: (c) $x_S = 0,111; y_S = 0,139$

Структура представляет собой сильно искаженный тип NaCl. Атомы Ge и S находятся в центрах искаженных октаэдров из атомов S и Ge соответственно (Ge – S = 2,47 – 3,09).

Для SnS расстояния Sn - S = 2,60 - 3,40.

(7) Ячейка меняется в зависимости от температуры:

	a	С	c/a	
20°C	4,249			кубическая
— 70°C			0,995	тетрагональная
−180°C	4,255	4,206	0,988	тетрагональная

(3) В действительности решетка NiO является ромбоэдрической:

	a(A)	α
—183°C	2,946	60°12′
18°C	2,952	60°4,2'
275°C	2,966	60°

(*) I получено при 460° С на границе насыщения германием, II—при 390° С на границе насыщения теллуром. При охлаждении I образуется структура типа As со сверхструктурой; при охлаждении II—сложная структура, сходная по строению со структурой типа NaCl.

(10) По другим данным a=5,889.

(¹¹) Описана гексагональная форма NbN (стр. 357); неясно, существуют ли обе формы.

(12) SnSb имест ромбоэдрическую ячейку с a=6,214 a=89,4° (при 52,4 ar. % Sb).

Вещество	a	Ь	с	x	y	x _S	$y_{ m S}$
GeS	4,29	10,42	3,64	0,167	0,375	0,111	0,139
SnS	4,33	11,18	3,98	0,115	0,118	0,478	0,150

Структурный тип HgS

Гексагональная ячейка; a = 4,16; c = 9,54. Федоровская группа $C3_12(D_3^4)$; Z = 3. Положения атомов:

Hg 3: (a) $x_{\text{Hg}} = 0.33$ S 3: (b) $x_{\text{S}} = 0.21$

Структура представляет собой искаженный тип NaCl. Атомы S смецены таким образом, что находятся в октантах, расположенных по тетраэдру, т. е. структура является переходной к типу сфалерита.

Атом Hg окружен 6 атомами S (сильно искаженный октаэдр); S – 6Hg (сильно искаженный октаэдр, атом S находится не в центре).

§ 5. Структурный тип NiAs (рис. 52)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4); Z=2.$ Положения атомов:

- Ni 2: (a)
- As 2: (c)

Атомы As образуют плотнейшую гексагональную упаковку, все октаэдрические пустоты которой заняты атомами Ni. Атом Ni окружся: 6 атомами As, атом As – 6Ni (описание см. также на стр. 105).

Вещество	a	с	c/a				
Соединения двувалентных элементов							
Ti _{0.79-0 56} S	3,40	5,67-5,69	1,67				
Ti _{1 0-0 5} Se	3,541-3,559	5,984-6,22	1,690-1,748				
Ti _{1 0-0 5} Te	3,745-3,834	6,498-6,389	1,735-1,666				
V _{1.0-0.83} S	3,360	5,813	1,730				
$V_{0.96-0.75}Se$	3,580 ·	5,977	1,670				
VTe	3,805	6,120	1,608				
a-CrS	3,448	5,754	-,				
a-CrSe	3,684	6,019					
a-CrTe	3,981	6,211					
MnTe	4,124	6,698					
Fe _{1,0-2,86} S	3,453-3,43	5,670-5,68					
Fe1.0-0.68Se	3,637-3,51	5,958-5,55					
FeTe	3,800	5,651					
CoS	3,367	5,160					
CoSe	3,614	5,278					
СоТе	3,886	5,360					
β-NiS	3,42	5,30	1,55				
β-NiSe	3,66	5,33	1,46				
N1 _{1,0-9,5} Te	3,903,80	5,35-5,30	1,35-1,37				
PdTe	4,127	5,663					
Pt ^r e	-	-					

П родолжение

Вещество	a	c	c a				
Соединения трехвалентных элементов							
TiSb TiBi β-CrSb MnSb MnBi ε-FcSb CoSb RhB _i NiAs γ-NiSb β-NiBi PdSb PtSb PtBi	$\begin{array}{c} 3,97\\ 4,072\\ 4,107\\ 3,716\\ 4,120\\ 4,26\\ 4,06\\ 3,866\\ 4,075\\ 3,602\\ 3,94\\ 4,070\\ 4,070\\ 4,070\\ 4,070\\ 4,130\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 6,15\\ 5,345\\ 5,468\\ 5,704\\ 5,784\\ 6,12\\ 5,13\\ 5,188\\ 5,656\\ 5,009\\ 5,14\\ 5,332\\ 5,582\\ 5,582\\ 5,472\\ -\end{array}$	1,55 1,44 1,26 1,388 1,30 1,31				

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе NiAs, см. на стр. 313, 335, 410, 422.

§ 6. Структурный тип MnP (рис. 188)

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа $Pbnm(D_{2h}^{16}); Z = 4.$ Положения атомов:

Mn 4: (c)
$$xy \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \overline{xy^{3}}_{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$$

 $x_{Mn} = 0,20; y_{Mn} = 0,005$
P 4: (c) $x_{P} = 0,57; y_{P} = 0,19$

Структурный тип MnP является ромбическим искажением типа NiAs (см. выше). Координаты атомов Ni и As в случае выбора ромбической ячейки будут $x_{Ni} = 0.25$; $y_{Ni} = 0$; $x_{As} = 0.583$; $y_{As} = 0.25$.



Атомы Р распределены менее равномерно, чем атомы As в NiAs, и образуют зигзагообразные цепи, параллельные оси z. Атомы Mn также образуют зигзагообразные цепи, но параллельные оси y. Каждый атом Р окружен 6 атомами Mn, образующими, в отличие от NiAs, неправильную тригональную призму. Атом Mn находится в центре искаженного октаэдра из атомов P и, кроме того, окружен по тетраэдру 4 атомами Mn (в случае NiAs—двумя).

Вещество	a	b	С	$x_{ m A}$	$y_{\rm A}$	x _B	
CrP CrAs WP MnP MnAs (¹) FeP 7-FeAs CoP CoAs (¹) RhSb' NiSi	5,936,2105,9056,365,7826,0165,5885,966,3205,62	5,355 5,730 5,249 5,63 5,177 5,428 5,066 5,15 5,940 5,18	3,12 3,479 3,167 3,62 3,089 3,336 3,274 3,51 3,868 3,34	0,19 0,20 0,192 0,184	0,01 0,005 0,010 0,010 0,006	0,58 0,57 0,590 0,580	0,20 0,19 0,195 0,170

(1) Возможен тип структуры NiAs.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Mn Г, см. на стр. 314.

§ 7. Структурный тип ү-NiS (рис. 189)

Ромбоэдрическая ячейка. Федоровская группа $R3m(C_{3v}^{5}); Z=3.$

Положения атомов:

Ni 3: (b) $x_{Ni} = 0;$ $z_{Ni} = 0,264$ S 3: (b) $x_{S}^{*} = 0,714;$ $z_{S} = 0,361$

Структура построена из трехгранных призм из атомов Ni. Призмы, поставленные основаниями одна на другую, образуют цепи. Последние



Рис. 189. Структурный тип NiS

смещены относительно друг друга по высоте. Атомы S располаваются таким образом, что окружены пятью атомами Ni. Каждый атом Ni окружен также пятью атомами S.
Вещество	a	α, c
γ-NiS γ-NiSe	$\left\{\begin{array}{c} 5,655\\ 9,62\\ 9,84\end{array}\right.$	116°36 3,14 3,18

§ 8. Структурные типы сфалерита и ZnSb

Структурный тип сфалерита ZnS (рис. 50) Кубическая ячейка.

Федоровская группа $F\overline{4}3m(T_d^2); Z = 4.$

Положения атомов:

Zn 4: (a)

 S_{1} 4: (c)

Структура представляет собой плотнейшую кубическую упаковку из атомов S, половина тетраэдрических пустот которой занята атомами Zn (описание структуры см. также на стр. 105).

Вещество	a	Вещество	a				
	Соединения одно	валентных элементов					
CuF CuCl CuBr	- 4,255 5,406 5,681	CuJ AgJ	6,043 6,473				
	Соединения двув	алентных элементов					
BeS BcSe BeTe MnS (красный) MnSc ZnO (¹) ZnS (²) ZnSe	4,85 5,07 5,54 5,600 5,82 5,412 5,65	ZnTe CdS (³) CdSe CdTe HgS HgSe HgTe	6,07 5,82 6,04 6,41 5,84 6,07 6,36				
	Соединсния трехвалентных элементов						
AlP AlAs AlSb GaP GaAs	5,42 5,62 6,13 5,436 5,635	GaSb InP InAs InSb	6,118 5,861 6,036 6,461				

(1) Существует в тонких окисных пленках.

⁽²⁾ См. примечание (²) на стр. 357.

(3) Существует болсе двух модификаций.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе сфалерити, см. на стр. 319, 335, 344, 410.

Структурный тип ZnSb

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа $Pbca(D_{2h}^{15}); Z = 8.$ Положения атомов:

Zn 8: (c) $x_{Zn} = 0.461$; $y_{Zn} = 0.103$; $z_{Zn} = -0.122$ Sb 8: (c) $x_{Sb} = 0.142$; $y_{Sb} = 0.081$; $z_{Sb} = 0.111$

Структура ZnSb является сильно деформированной структурой типа алмаза. Каждый атом окружен по тетраэдру тремя атомами того же элемента и четвертым—другого.

Ν.

Вещество	a	ь	c	x	y	z	x _{Sb}	y_{Sb}	^z sb
ZnSb	6,218	7,741	8,115	0,461	0,103	-0,122	0,142	0,081	0,111
γ-CdSb	6,471	8,253	8,526	0,456	0,119	-0,128	0,136	0,072	0,108

§ 9. Структурный тип вюртцита ZnS (рис. 51)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа $C6mc(C_{6v}^4); Z = 2.$ Положения атомов:

Zn 2: (b) $z_{Zn} = 0$

S 2: (b) $z_{\rm S} = 0.375$

Структура представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку из атомов S, половина тетраэдрических пустот которой занята атомами Zn (описание см. также на стр. 105).

Вещество	a	с					
Соеди	Соединсния одновалентных элементов						
CuH AgJ (1)	2,893 4,580	4,614 7,494					
Сосдинения двувалентных элементов							
BeO MgTe MnS (розорый) MnSe ZnO ZnS (2) CdS CdSe	2,695 4,53 3,976 4,12 3,243 3,811 4,131 4,30	4,39 7,38 6,432 6,72 5,195 6,234 6,691 7,02					
Ссед	инения трехвалентных э	лементов					
NbN (3) TaN - AIN GaN InN	3,017 3,05 3,104 3,180 3,533	5,580 4,94 4,965 5,166 5,693					

(¹) При -180°С.

⁽²⁾ Известны еще три модификации ZnS, отличающиеся числом слоев в упаковке из атомов S. Онп тождественны модификациям SiC с соответствующим

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе вюртцита, см. на стр. 335, 336, 410.

§ 10. Структурный тип PtS и др. с квадратной координацией

Структурный тип PtS (рис. 190)

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $P4/mmc(D_{4h}^9); Z = 2$. Положения атомов:

> Pt 2: (c) S 2: (e)

Структуру можно рассматривать как тип CsCl, в которой атомы Pt переместились из центра в середину одной из граней.



Каждый атом Pt находится в центре прямоугольника (почти квадрата). Каждый атом S окружен атомами Pt по тетраэдру. Ленты из квадратов, сочлененных по ребрам, проходят друг над другом под углом 90° ; пх плоскости перцендикулярны. При значении c/a=1,41 (в данном случае c/a=1,76) атомы Pt паходились бы в положениях плотнейшей кубической упаковки, а атомы S—в тетраэдрических пустотах, находящихся на одном из диагональных сечений кубической гранецентрированной ячейки.

числом	слоев (см.	стр. 343—44).			
		a	3,814	3,821	3,830
			12,46	18.73	46,88
		число слоев	4	0	19
		в упаковке			

(³) Если эта форма действительно существует, то это единственный случай кристаллов со структурой типа вюртцита с с/а далеким от 1,63 (в данном случае 1,84).

Вещество	a	с	c/a
PdO	3,03	5,33	1,76
PtO	3,04	5,34	1,75
PIS	3,47	6,10	1,76

Структурный тип PdS

Тетрагональная ячейка; a = 6,34; c = 6,63. Федоровская группа $P4_2/m(C_{4h}^2)$; Z = 8. Положения атомов:

Pd_I 2: (e) Pd_{II} 2: (c) Pd_{III} 4: (j) $x_{Pd} = 0.48; y_{Pd} = 0.25$ S 8: (k) $x_S = 0.19; y_S = 0.32; z_S = 0.23$

Координация атомов в PdS сходна с координацией атомов в структуре PtS.

Структурный тип CuO

Моноклинная ячейка; a = 4,653; b = 3,410; c = 5,108; $\beta = 99^{\circ}29'$. Федоровская группа C2/c (C_{2h}°); Z = 4. Положения атомов:

Cu 4: (d) O 4: (e) y = 0.584

Структура сходна со структурой PtS. Атом Си находится в центре почти квадрата из атомов О (d=1,95), а каждый атом О—в центре искаженного тетраэдра.

§ 11. Структурный тип РbO

Структурный тип PbO (рис. 191)

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $P4/nmm(D_{4h}^7); Z=2.$ Положения атомов:

> Pb 2: (c) z = 0,2385O 2: (a)

Структуру можно представить себе следующим образом. Если в структуре CaF₂ в положения атомов Ca поместить атомы Pb, а в положения атомов F—атомы O, причем четыре тетраэдрических пустоты в плоскости, параллельной



Рис. 191. Структурпый тип РbО

одной из сторон куба, оставить свободными, а затем несколько сместить атомы, то получится структура PbO. Вследствие специфического размещения атомов О, решстка растянута в направлении двух осей больше, чем в направлении третьсй оси, чем и обусловлена тетрагональность PbO. Атомы О образуют квадратные сетки, над или под центрами которых находятся атомы Pb. Каждый атом О находится в центре тетраэдра из атомов Pb, каждый атом Pb—в вершине тетрагональной пирамиды, в основании которой лежит квадрат из атомов О.

Вещество	a	с	2
SnO	3,804	4,826 A	0,236
PbO	3,972	5,023 A	0,233

Структурный тип HgO

Ромбическая ячейка; a = 3,296; b = 3,513; c = 5,504. Федоровская группа $Pmmn(D_{2h}^{13})$; Z = 2. Положения атомов:

Hg 2: (a) $z_{\text{Hg}} \approx 0.25$ O 2: (a) $z_0 = 0$

Структура представляет собой искаженный тип PbO. Атомы Hg образуют искаженную плотнейшую кубическую упаковку.

Для HgO существуют еще две другие равновероятные структуры. Которая из трех истинная—неизвестно.

Структурный тип PbO (ромбический)

Ромбическая ячейка; a = 5,476; b = 4,743; c = 5,76 А. Федоровская группа *Pbma* (D_{2h}^{11}) или *Pca* (C_{2v}^{5}); Z = 4. Положения атомов:

Pb 4: (a)
$$xyz$$
; \bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, \bar{z} ; $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, z ; $\frac{1}{2} + x$, y , \bar{z}
 $x_{Pb} = 0,014$; $y_{Pb} = 0,250$, $z_{Pb} = 0,231$
O 4: (a) $x_0 = 0,150$; $y_0 = 0,358$; $z_0 = -0,111$

Структура сходна со структурой тетрагонального PbO, по атомы О смещены из тетраэдрических пустот так, что каждый атом Pb связан лишь с 3 атомами O.

§ 12. Структурный тип а-АдJ

Высокотемпературная модификация, переход $a \rightarrow 3$ при 176° С. Кубическая ячейка; a = 5,034; Z = 2. Положения атомов:

J: 000;
$$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

Ag: $I(\frac{1}{2}00, \bigcirc; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \bigcirc);$ II $(\frac{1}{2}\frac{3}{4}0, \bigcirc; \frac{1}{2}\frac{1}{4}0, \bigcirc);$
III $(xx^{-1}/2, \bigcirc; xx^{-1}/2, \bigcirc; xx^{-1}/2, \bigcirc) x = 0,125$

Атомы Ј располагаются по узлам объемноцентрированной кубической решетки. Атомы серебра статистически размещены по положениям I, II, III.

§ 13. Структурные типы TlSe и CuS

Структурный тип TlSe

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $I4/mcm(D_{4h}^{18}); Z=8.$ Положения атомов:

Структура сходна со структурой $CuAl_2$ (стр. 311), по в данном случае атомы Tl заполняют не только томсоновские кубы, но также и тетраэдры из атомов Se.

Структуру можно рассматривать как сильно искаженную структуру типа CsCl, в которой атомы Se находятся внутри параллеленипедов из атомов Tl.

Атом Tl_{II}^{3+} окружен 4Se (2,68); $Tl_{I}^{1+} - 8$ Se (3,42).

Вещество	a	c	c/a
TlS	7,79	6,80	0,88
TlSe	8,02	7,00	0,88

Структурный тип CuS (ковеллин)

Гексагональная ячейка.

Федоровская группа $C6/mmc(D_{6h}^4); Z = 6.$ Положения атомов:

Атомы S образуют параллельно плоскости (001) слои, чередующиеся в порядке ... AABAAB... Атомы Cu_{II} находятся между слоями A и B, B и A—в тетраэдрических пустотах, атомы Cu_I—в слое B в треугольных пустотах. Атом Cu_I окружен 3 S (2,19); атом Cu_{II} – 3 S_{II} (2,31) + 1 S_I (2,35); атом S_I – 3Cu_I (2,19; равносторонний треугольник) + 2Cu_{II} (2,35); атом S_{II} – 1S_{II} (2,05) + 3 Cu_{II} (2,31).

Две трети атомов серы сгруппированы парами и образуют молекулярные ионы S_2^{2-} с расстоянием S—S=2,05, т. с. меньшим, чем в пирите (2,14).

Формула ковеллина должна быть написана в виде Cu₂ Cu[.] (S₂)" S". Атомы двувалентной меди имеют координационное число 3, одновалентной—4.

Все атомы Си расположены приблизительно по местам гексагональной плотнейшей упаковки. Группы S₂ занимают часть октаэдрических пустот, а S—часть сдвоенных тетраэдрических пустот.

Вещество	a	с	c/a
CuS	3,80	16,4	4,32
CuSe	3,94	17,26 A	4,38

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ

§ 1. Распределение соедине

Обоза	начени	е Ст	Структурный тип			П	2 F	° ₂ C	l ₂ I	Br ₂	J_2
9)		PbCl ₂		Bo	Ī		4 11	1		
ې د)'')''				De			-1 0			•
ہ 2	3		CaF.		мg			6	0°C	60	60
6	5		TiO ₂ (py	тил)	Ca		6c <i>u</i>	8	6 u	6 u	6c
6	lc		CdJ ₂	,	\mathbf{Sr}		6c <i>u</i>	8	8	9u	
6	6'c		$CdCl_2$		Ba		6c <i>u</i>	8	9	9	9
6	5''c		CdJ ₂ (4-	сл.)	Ra			8			
5 6	о́́́с		CdJ ₂ (6-	сл.)	\mathbf{Sm}			1	9		
6	, с к	•	CuCl.		Fu			8	9		
4	к		PdCl ₂		Vh						0.
4	c		HgJ ₂ (ĸ	расная)) <u>YD</u>				-		bc
4	ł		SiO_2^*		Th						6c
4	i'		Cu ₂ O		Ti				6c		6c
2	r V		HgCl ₂		v					6c	6c
4	1		разные		Mn			6	6'c	6с	6c
					Fe			6	6'c	6c	6с
Доб	авлени	е буквы	и указы	пает	Co			6	6'c	6c	6c
на ис	скажен	ие струн	турного	типа	Ni			6	6'c	6'c	6'c
	0	S	Se	Те	Pd			6	415	[
Li2	8	8	8	8	Cu			8	6ĸ	6к	
Na ₂	8	8	8	8	Zn			6	6'c		
K2	8	8	8	8	Cd			8	6'c	6'c	6c,6′′c,6′′′c
Rb_3	8	8			Hg			8	2	6''cu	4c,6'''cu
Cs_2	6'c				Ge						6c
Cu ₂	4'	8, X	8	X	Pb			8,9	9	9	6c
Ag ₂	4'	4'	4′	8		[
Tla		6c <i>u</i>									

* Существует несколько структурцых типов SiO₂ (см. стр. 374-75)

XIX

СОЕДИНЕНИЙ АХ₂

ний АХ₂ по структурным типам

Te_2 Se_2 02 S_2 Ce 8 \mathbf{Pr} 8 Th 8 9 Pa 8 U 8 Np 8 ₽ŋ 8 8 Am 6, X, X Ti 6c 6c 6c Zr 8, 8u 6c 6c Ηf 8 V 6 6c Nb 6 Та 6c \mathbf{Cr} 6 6′′′′c 6′′′′c Mo 6′′′′c 6u6′′′′c 6′′′′c W 6′′′′c 6*u* Mn 6 Re 6c Ru 6 Os 6 6c 6c Cο Ir 6 Pd 6c Pt 6c 6c 6c Si * X Ge 6,4 X \mathbf{Sn} 6 6c Pb 6

Таблица 56

	Р	As	Sb
Cr ₂		9''	
Mn ₂	9′	9''	<u>۶</u> ′′
Fe ₂	9′	9''	
Co2	9		
\mathbf{Rh}_2	8		
Ir ₂	8		
Ni ₂	9′		
Cu₂			9''

Соединения с разной и неясной

валентностями:

353

§ 2. Соединения, кристаллизующиеся в структурных типах интерметаллических соединений

Структурный тип MgCu,

Описание структуры MgCu₂ см. на стр. 299.

Вещество	а
KBi2	9,501
Au2Bi	7,942

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Mg Cu₂, см. на стр. 300.

Структурный тип CuAl₂

Описание структуры CuAl₂ см. на стр. 311.

Вещество	a	с	c/ a
$\begin{array}{c} TiSb_2 \\ VSb_2 \end{array}$	6,653	5,805	0,8726
	6,542	5,624	0,8596

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе $CuAl_2$, см. на стр. 341.

§ 3. Структурный тип PbCl₂ и близкий к нему SrBr₂

Структурный тип PbCl₂ (рис. 192).



Ромбическая ячейка.

Федоровская группа Pbnm (D_{2h}^{1a}); Z = 4. Положения атомов:

Pb 4: (c)
$$xy \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4};$$

 $\overline{xy_{i}}^{3}/_{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$
 $x_{Pb} = -0,095; y_{Pb} = 0,246$
Cl_I 4: (c) $x_{I} = -0,07; y_{I} = 0,85$
Cl_{II} 4: (c) $x_{II} = -0,17; y_{II} = 0,45$

364

Атомы Cl образуют сильно искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Атом Pb находится в центре общей грани двух сочлененных октаэдров и окружен 9 атомами Cl. Три пары атомов Cl образуют трехгранную призму. Еще три атома Cl находятся в одной плоскости, перпендикулярной граням призмы, и образуют треугольник с атомом Pb в центре, повернутый приблизительно на 60° по отношению к треугольникам призмы.

Вещество	a	ь	с	x	y	x _I	y_{I}	x_{II}	y_{II}
$\begin{array}{c} B \partial Cl_2 \\ B a Br_2 \\ B a J_2 \\ SmCl_2 \\ EuCl_2 \\ \alpha - PbF_2 \\ PbCl_2 \\ PbBr_2 \\ ThS_2 \end{array}$	9,333 9,838 10,566 8,973 8,914 7,648 9,030 9,518 8,600	7,823 8,247 8,862 7,532 7,499 6,441 7,608 8,038 7,249	4,705 4,948 5,268 4,497 4,493 3,897A 4,525 4,717 4,259	0,103 -0,095 0,087 -0,125	-0,244 0,246 0,265 0,250	0,085 -0,07 0,07 -0,068	0,142 0,85 0,86 -0,150	- 0,314 0,17 -0,17 0,320	0,051 0,45 0,48 -0,035
			Соедине	ния с не	ясной ва	лентност	ыо		
Co ₂ P	6,638	5,670	3,520	0,900	0,250	0,930	0,862	0,333	0,970

Структурный тип SrBr₂

Федоровская группа и положения атомов как у PbCl₂ (см. выше)

Вещество	a	b	с	x	y	x.I	y_{I}	x _{II}	y_{II}
SrBr ₂	9,20	11,42	4,3	0,111	0,189	0,119	0,103	0,158	0,644

§ 4. Структурные типы Fe₂P и Fe₂As

Структурный тип Fe₂P

Ромбоэдрическая ячейка. Федоровская группа $C32(D_3^2); Z = 3.$ Положения атомов:

 $\begin{array}{rrrr} {\rm P_{I}} & 1: & (b) \\ {\rm P_{II}} & 2: & (d) & z_{\rm P} \simeq 0,125 \\ {\rm Fe_{I}} & 3: & (e) & x_{\rm I} = -0,26 \\ {\rm Fe_{II}} & 3: & (f) & x_{\rm II} = 0,40 \end{array}$

Атомы Fe образуют сильно деформированную гексагональную упаковку. Атомы P_{II} находятся в октаэдрических пустотах, а атомы P_I в центрах граней, по которым сочленены октаэдры.

Атом Fe_I окружен $4P(\sim 2,27) + 8Fe(2,63)$; атом Fe_{II} – 6Fe(2,63) + 2P(2,19) + 1P(2,34); атом P_I – $9Fe(\sim 2,32)$; атом P_{II} – $6Fe(\sim 2,24)$.

Вещество	a	с	c/a
Mn₂P	6,08	3,45	0,567
Fe₂P	5,852	3,453	0,590
Ni₂P	5,85	3,36	0,575

Структурный тип Fe₂As

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа Р4/ $nmm(D_{4h}^7)$; Z = 2. Положения атомов:

 Fe_I 2:(a) Fe_{II} 2:(c) $z_{Fe} = 0.33$ As2:(c) $z_{As} = -0.265$

Структуру можно рассматривать как структуру внедрения или как переходную от координационной к слоистой. При v/a=1,41 и некотором смещении атомов атомы As образовали бы плотпейшую кубическую упаковку, атомы Fe_I занимали бы тетраэдрические пустоты через слой, а атомы Fe_{II}—все октаэдрические (ср. со структурой Fe₃Al, стр. 292).

В структуре Fe₂As, как и в интерметаллических соединениях, химически одинаковые и химически разные атомы находятся на одинаковых или почти одинаковых расстояниях.

ATOM Fe_I OKPYKEH $4As(2,40) + 4Fe_{II}(2,39) + 4Fe_{I}(2,57)$; atom Fe_{II} - $4As(2,60) + 1As(2,41) + 4Fe_{I}(2,39)$; atom As - 5Fe(2,40) + 4Fe(2,60).

Вещество	a	с	c/a	^z A	^z B
$\begin{array}{c} Cr_2As\\ \beta-Mn_2As\\ \delta-Mn_2Sb\\ Fc_2As\\ \gamma-Cu_2Sb\\ Cu_{2-x}Te\end{array}$	3,613 3,761 4,08 3,627 3,992 3,98	6,333 6,265 6,56 5,973 6,091 6,12A	1,752 1,666 1,62 1,646 1,525 1,54	0 33 0,33 0,27 0,33 0,27 0,27	$\begin{array}{c} -0,265\\ -0,265\\ -0,30\\ -0,265\\ -0,30\\ -0,285\end{array}$

§ 5. Структурный тип CaF₂ и близкие к нему типы

Структурный тип СаF₂ (рис. 57).

Кубическая ячейка. Федоровская группа $Fm3m(O_h^5)$; Z = 4. Положения атомов:

Ca 4: (a)

F 8: (c)

Атомы Са образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой атомы F занимают все тетраэдрические пустоты. Атом Са окружен 8 атомами F; F-4Ca.

Эту структуру можно рассматривать также как структуру типа CsCl, в которой половина атомов Cs отсутствует (описание структуры CaF_2 см. также на стр. 109).

Вещество	a	Вещество	a			
Сосдинения од	Соединения одновалентных элементов с двувалентными					
$\begin{array}{c} \text{Li}_{2}\text{O} \\ \text{Li}_{2}\text{S} \\ \text{Li}_{2}\text{S}\text{e} \\ \text{Li}_{2}\text{T}\text{e} \\ \text{Na}_{2}\text{O} \\ \text{Na}_{2}\text{S} \\ \text{Na}_{2}\text{S}\text{e} \\ \text{Na}_{2}\text{S}\text{e} \\ \text{Na}_{2}\text{T}\text{e} \\ \text{Na}_{2}\text{T}\text{e} \\ \text{K}_{2}\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} 4,619\\ 5,708\\ 6,005\\ 6,504\\ 5,55\\ 6,526\\ 6,809\\ 7,314\\ 6,436\end{array}$	$ \begin{array}{c} K_2S \\ K_2Se \\ K_2Te \\ Rb_2O \\ Rb_2S \\ Cu_2S^{(1)} \\ Cu_2Se^{(1)} \\ Ag_2Tc^{(1)} \end{array} $	7,391 7,676 8,152 6,74 7,65 5,564 (~170° C) 5,840 (~170° C) 6,572 (~250° C)			
Соед	инения двувал с одновале:	іентных элем нтными	ентов			
$\begin{array}{c} \operatorname{CaF}_2\\\operatorname{SrF}_2\\\operatorname{SrCl}_2\\\operatorname{BaF}_2\\\operatorname{RaF}_2\\\operatorname{RaF}_2\end{array}$	5,451 5,784 7,00 6,187 6,368	$ \begin{array}{c} $	5,796 5,400 5,40 5,54 5,54 5,942			
Соедин	Сосдинения четырехвалентных элементов с двувалентными					
$\begin{array}{c} CeO_2 \\ PrO_2 \\ ThO_2 \\ PaO_{2\cdot 2} \\ UO_2 \end{array}$	5,41 5,36 5,59 5,45 5,470	NpO ₂ PuO ₂ AmO ₂ ZrO ₂ (³) HfO ₂	5,425 5,386 5,377 5,07 5,115			
Соединен	ия с разной и	неясной вал	сентностями			
UN ₂ Rh ₂ P	5,32 5,505	Ir ₂ P	5,536			

(1) В действительности структуры этих соединений более сложные.

Модификация Cu_2S образуется лишь в том случае, если на 1 атом S приходится больше 2 атомов Cu.

(2) Высокотемпературная модификация, темп. перехода > 200°.

(3) Соединение устойчиво выше 1400° С. При пормальной температуре получается закалкой в присутствии MgO.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CaF₂, см. на стр. 312.

Структурный тип ZrO₂

Моноклинная ячейка; a = 5,21; b = 5,26; c = 5,37; $\beta = 80°32'$. Федоровская группа $P2_1/c$ (C_{2h}^5); Z = 4. Положения атомов:

Zr_I 2: (a) Zr_{II} 2: (d) O 4: (e) x = 0,288; y = 0,750; z = 0,210

Структура относится к сильно искаженному типу $CaF_2(Z_{\Gamma} - 80 = 1,95 - 2,65).$

§ 6. Структурный тип рутпла TiO₂ п близкие к нему типы

Структурный тип рутила TiO_2 (рис. 58) Тетрагональная ячейка. Федоровская группа $P4/mnm(D_{4h}^{14})$; Z = 2. Положения атомов:

- Ti 2: (a)
- 0 4: $(f) \quad x \cong 0.33$

Атомы О образуют несколько искаженную плотнейшую гексагональиую упаковку, половина октаэдрических пустот которой занята атомами Ті по мотиву: ряд заселенных, ряд пустых, как в слое, перпендикулярном псевдооси третьего порядка, так и в направлении, перпендикулярном слою. Цепи из заполненных октаэдров параллельны оси z (описание структуры см. также на стр. 109).

Вещество	a	с	x
Соединения дву	валентных элем	иентов с однов	алентными
MgF ₂ MnF ₂ FeF ₂ CoF ₂ NiF ₂ PdF ₂ ZnF ₂	4,66 4,865 4,670 4,69 4,710 4,931 4,715	3,08 3,284 3,297 3,19 3,118 3,367 3,13	0,31
Соединения четы	осхвалентных э.	лемецтов с дву	валентными
$\begin{array}{c} {\rm TiO}_2\\ ({\rm рутил})\\ {\rm VO}_2\\ {\rm NbO}_2\\ {\rm CrO}_2\\ {\rm MnO}_2(^1)\\ {\rm Ruo} \end{array}$	$\left\{\begin{array}{c} 4,492\\ 4,584\\ 4,54\\ \{4,77\\ 4,84\\ 4,41\\ 4,44\\ 4,44\end{array}\right.$	2,893 2,953A 2,88 2,96 2,99 2,86 2,89 3,44	0,33
$\begin{array}{c} \operatorname{Ru}O_2\\ \operatorname{Os}O_2\\ \operatorname{Ir}O_2\\ \operatorname{GeO}_2\\ \operatorname{Sn}O_2\\ \operatorname{PbO}_2\end{array}$	4, 51 4, 51 4, 49 4, 390 4, 72 4, 931	3,11 3,19 3,14 2,859 3,17 3,367	0,26

(1) «Ромбический» пиролюзит состоит из тетрагональных кристаллов MnO₂, определенным образом уложенных.

Структурный тип МоО₂

Моноклинная ячейка. Федоровская группа $P2_1(C_2^2); Z = 4.$

Все атомы находятся в положении 2(a):

	x.	y	z
Mot	-0,035	0,500	0,232
MoII	0,465	0	0,232
01	-0,16	0.18	0,39
011	0,12	-0,22	0,11
0111	0,34	0,28	0, 39
0 _{IV}	0,62	-0,30	0,11

Структура сходна со структурой рутила. Октаэдры MoO₆, попарно сочленяясь ребрами, образуют цепи MoO₂ в направлении [101] (в структуре рутила цепи параллельны [001]). В цепях MoO₂ атомы Мо находятся поочередно то на более близком, то на более далеком расстоянии, в результате чего образуются пары Mo—Mo, а октаэдры из атомов О деформируются.

Вещество	a	Ъ	c	β
${ m MoO_2} m WO_2$	5,610	4,843	5,526 A	119,62°
	5,560	4,884	5,546 A	118,93°

Атомы О в WO₂, повидимому, размещены так же, как в MoO₂.

Структурный тип CaCl,

Ромбическая ячейка. Федоровская группа $Pnnm(D_{2h}^{12}); Z = 2.$ Положения атомов:

> Ca 2: (a) Cl 4: (g) x = 0,275; y = 0,325

Структура является искаженным типом рутила. Она была бы таковой при a = b и x = y. Искажение является результатом смещения атомов галогенов. Атомы Са находятся в центрах искаженных октаэдров из атомов Cl (Ca—Cl = 2,70—2,76).

Вещество	a	Ь	c
CaCl ₂	6,24	6,43	4,20
CaBr ₂	6,55	6,88	4,34

§ 7. Структурный тип брукита и анатаза

Структурный тип брукита TiO₂

Ромбическая ячейка; a = 9,166; b = 5,436; c = 5,135. Федоровская группа $Pbca(D_{2h}^{15})$; Z = 8. Положения атомов:

Ti 8: (c) $x_{\text{Ti}} = 0,127; y_{\text{Ti}} = 0,113; z_{\text{Ti}} = -0,127$

 O_{I} 8: (c) $x_{I} = 0,010; y_{1} = 0,155; z_{I} = 0,180$

$$O_{II}$$
 8: (c) $x_{II} = 0.230$; $y_{II} = 0.105$; $z_{II} = -0.465$

Атомы О образуют искаженную плотнейшую упаковку с чередованием слоев тица ... ABCB... Атомы Ті находятся в октаэдрических пустотах (Ti-60=1,92-1,98; кратчайшее расстояние O-O=2,51). Зигзагообразные цепочки из заселенных октаэдров чередуются с зигзагообразными цепочками из незаселенных октаэдров. Каждый октаэдр TiO₆ сочленен с другими по трем ребрам.

24 Боний Г. Б.

Структурный тип анатаза TiO₂

Тетрагональная ячейка; a = 3,777; c = 9,501 А. Федоровская группа $I4/amd(D_{4h}^{19})$; Z = 4. Положения атомов:

Ti 4: (a)

0 8: (e) z = 0,204

Атомы О образуют искаженную плотнейшую кубическую упаковку. Атомы Ті находятся в октаэдрических пустотах. Зигзагообразные цепочки из заселенных октаэдров ТіО₆ чередуются с незаселенными. Каждый октаэдр сочленен с другими по четырем ребрам(Ti-60=1,91-1,95).

Два наиболее коротких расстояния Ô-Ô равны 2,43.

§ 8. Структурный тип CdJ₂ и близкие к нему типы

Структурный тип CdJ₂ (рис. 74).

Гексагональная ячейка.

Федоровская группа $C\overline{3}m(D_{3d}^3); Z = 1.$

Положения атомов:

Cd 1: (a)

J 2: (d) $z \simeq 0.25$

Структура представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку атомов иода с заполнением атомами кадмия половины октаэдрических пустот по мотиву: слой заполнен, слой пустой (описание см. также на стр. 129).

Вещество	a	с	z		
Соединения двувалентных элементов с одновалентными					
MgBr ₂	3,81	6,26	0,25		
MgJ ₂	4,14	6,88	0,25		
CaJ ₂	4,48	6,96	0,25		
YbJ_2	4,48	6,96			
ThJ ₂	4,13	7,02A			
TiCl	3,561	5,875A			
TiJ ₂	4,110	6,820			
VBr,	3,768	6,180			
VJ, Š	4,000	6,670			
MnBr.	3,82	6,19	0,25		
MnJ₀ [*]	4,16	6,82	0,25		
FéBr,	3,74	6,17	0,25		
FeJ。	4,04	6,75	0.25		
CoBr,	3,68	6,12	0.25		
CoJ,	3,96	6,65	0.25		
CdJ_{a}	4.24 ·	6,84	-, -		
GeJ	4.13	6.79	0.25		
PbJ_{2}	4,54	6,86			
Соединсния четырехвалентных элементов					
	с двувалент	ными			
TiSa	3,397	5.691			
$\widetilde{\mathrm{TiSe}}_{2}^{2}$	3.533	5,995			
TiTe	3.774	6.539			
$Z_1 S_2$	3.68	5,85			
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	.,	0,00			

П родолжение

Вещество	a	с
$ZrSe_2$ $VSe_2$ $TaS_2$ $R(S_2$ $CcSe_2$ $CoTe_2$ $PdTe_2$ $P(S_2$ $P(Se_2$ $PtSe_2$ $PtTe_2$ $SnS_2$	3,79 3,348 3,395 3,61 3,784 4,028 3,537 3,724 4,010 3,639	6,18 6,122 5,902 5,28 5,403 5,118 5,019 5,062 5,201 5,868
Соединения с	неясной вален	тностью
NiTe2 Ag2F	3,861 3,989	5,297 5,710

Структурный тип Tl₂S

Ромбоэдрическая ячейка; a = 13,61;  $a = 82^{\circ}$ (в гексагональном аспекте: a = 12,20; c = 18,17; c/a = 1,49). Федоровская группа  $R3(C_{4}^{\circ})$ ; Z = 27.

Все атомы занимают положение 9(b):

	$\mathrm{Tl}_{\mathbf{I}}$	$Tl_{II}$	$TI_{III}$	$Tl_{IV}$	$Tl_{V}$	$Tl_{VI}$	$S_{I}$	$S_{II}$	SIII
x	0,12	0,12	0,12	0,23	0,23	23	¹ /3	² /3	0
y	0,20	0,20	0,20	0,09	0,09	0,09	1/3	0	² / ₃
z	0	¹ / ₃	² / ₃	0,152	0,482	0,822	0,243	0,576	0,909

Структура слоистая и представляет собой слегка искаженную структуру типа CdJ₂.

Структурный тип AuTe₂ (калаверит)

Моноклинная ячейка; a = 7,18; b = 4,40; c = 5,07;  $\beta = 90^{\circ}$ . Федоровская группа  $C2/m(C_{2h}^3)$ ; Z = 2. Положения атомов:

Au 2: (a) Te 4: (i) x = 0.69; z = 0.29

Структура представляет собой искаженный тип  $CdJ_2$  (2-сл.) (см. выше). В структуре можно выделить линейные молекулы  $AuTe_2$  (Au-2Te==2,67). Молекулы повернуты под углом приблизительно 45° к осям z и x и лежат в плоскостях, перпендикулярных оси y.

Федоровская группа и положения атомов как у PbCl₂ (см. стр. 362). Атомы Са образуют почти плотнейшую гексагональную упаковку; ось у-псевдогексагональная ось. Положения атомов Н ( $x_I$ =0,430,  $y_I$ = = -0,240;  $x_{II}$ =0,742,  $y_{II}$ =-0,004) подтвердить рентгенографически невозможно. Структура очень близка к типу CdJ₂ (см. выше).

Вещество	a	Ь	c	x	y
CaH ₂ SrH ₂ BaH ₂	6,838 7,343 7,829	5,936 6,364 6,788	3,600 3,875 4,167	0,010	-0,240

#### § 9. Структурный тип CdCl₂ (рис. 75)

Ромбоэдрическая ячейка.

Федоровская группа  $R\overline{3}m(D_{3d}^5); Z = 1.$ 

Cd 1: (a)

Cl 2: (c) x = 0.25

Структура представляет собой плотнейшую кубическую упаковку ионов хлора с заполнением половины октаэдрических пустот по мотиву: слой заполнен, слой пустой (описание см. также на стр. 129).

Вещество		a		a	Вещество		a	a
	Соед	пнения с	однов '	алентных	к элементов с д	вувал	ентными	
$\mathrm{US}_2\mathrm{U}(1)$	 Соед	0,74 ипения д	 (вува:	оогоо исптных	 элементов с од	новал	ентными	
MgCl ₂ MnCl ₂ FeCl ₂ CoCl ₂ NiCl ₂		6,22 6,20 6,20 6,16 6,13		33°36′ 34°35′ 33°33′ 33°26′ 33°36′	NiBr ₂ NiJ ₂ ZnCl ₂ CdCl ₂ CdBr ₂		6,465 6,92 6,31 6,23 6,63	33°20 32°40 34°48 36°02 34°42

(1) Возможна структура типа куприта Cu₂O (см. стр. 376).

# § 10. Структурный тип четырехслойной модификации CdJ₂ и близкие к нему типы

Гексагональная ячейка; a = 4,24; c = 13,67; c/a = 3,224. Федоровская группа  $C6mc(C_{6v}^{4})$ ; Z = 2. Положения атомов:

Cd 2: (b) 
$$z_{Cd} = 0$$
  
 $J_I 2:$  (b)  $z_I = -3/8$   
 $J_{II} 2:$  (a)  $z_{II} = 5/8$ 

Атомы J образуют плотнейшую четырехслойную (топазовую) упаковку с чередованием слоев типа ... ABAC... Атомы Cd располагаются в октаздрических пустотах по мотиву: слой заполнен, слой пустой.

Ромбическая ячейка. Федоровская группа  $Cmc(C_{2n}^{12}); Z = 4.$  Положения атомов:

Hg	4:	(a)	$y_{ m Hg} = 0,334;$	$z_{Hg} = 0$
$\operatorname{Br}_{\mathbf{I}}$	4:	(a)	$y_1 = 0,056;$	$z_{I} = 0,132$
$\mathrm{Br}_{\mathbf{II}}$	4:	<i>(a)</i>	$y_{II} = 0,389;$	$z_{II} = 0,368$

Слоистая структура, сходная со структурой типа CdJ₂ (четырехслойной). Атомы Br образуют искаженную упаковку типа ...*ABAC*... со слоями, перпендикулярными оси z. Атомы Hg размещаются в октаэдрических пустотах по мотиву: слой заполнен, слой пустой.

Вещество	a	ь	с
HgBr ₂ HgJ ₂ (желтап)	4,624 4,674	6,798 7,32	12,445 13,76

#### § 11. Структурный тип шестислойной модификации CdJ₂

Гексагональная ячейка; a = 4,24; c = 20,50 А. Федоровская группа  $C\bar{3}m(D^3_{3d})$ ; Z = 3. Положения атомов:

Атомы J образуют плотнейшую упаковку типа ... ABCACB... Атомы Cd расположены в октаэдрических пустотах по мотиву: слой заполнен, слой пустой.

#### § 12. Структурный тип MoS₂ (рис. 76)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа  $C6/mmc(D_{6h}^4); Z = 2$ . Положения атомов:

Mo 2: (c) S 4: (f) z = 0,379

Структура слоистая. Атомы Мо находятся в центрах тригональных призм из атомов S. K. ч. атомов S равно 3.

Вещество	a	с	c/ <b>a</b>	Z
$\begin{array}{c} \mathrm{McS}_2\\ \mathrm{McSe}_2\\ \mathrm{MoTe}_2\\ \mathrm{WS}_2\\ \mathrm{WSe}_2\\ \mathrm{WSe}_2\\ \mathrm{WTe}_2 \end{array}$	3,15  3,18 3,29 	12,30  12,5 A 12,97 A 	3,90 	0,379  0,375 

·· 1



§ 13. Структурный тип HgJ₂ (красной) (рис. 193)

Тетрагопальная ячейка; a = 4,356; c = 12,34; c/a = 2,84.

Федоровская групца  $P4/nmc(D_{4h}^{15}); Z=2.$ Положения атомов:

Hg 2: (a)  
J 4: (d) 
$$z = 0.14$$

Атомы J образуют искаженную плотнейшую кубическую упаковку (она была бы плотнейшей при c/a=2,828 и z=0,125. Атомы Hg находятся в тетраэдрических пустотах, занимая лишь 1/4 их. В результате возникает слоистая структура.

#### § 14. Структурные типы модификаций SiO₂

Рис. 193. Структурный тип HgJ₂ Структурный тип SiO₂ — β-кварца (высокотемпературная модификация) (рис. 194)

Гексагональная ячейка; a=5,01; c=5,47; c/a=1,09 (при  $\sim 600^{\circ}$ C).



Рис. 194. Структурный тип SiO₂ (β-кварца) Дано расположение атомов кремнии



Рис. 195. Структурный тип SiO₂ (а-кварца) Дано расположение атомов кремния

Федоровская группа  $C6_{2}2(D_{3}^{1})$  или  $C6_{4}2(D_{3}^{5})$ ; Z=3. Положения атомов:

- Si 3: (c)
- 0 6: (j) x = 0,197

Структура состоит из тетра<br/>эдров  $SiO_4$  (Si — O = 1,62), сочлененных вершинами.

Структурный тип SiO₂ — а-кварца (низкотемпературная модификация) (рис. 195)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа  $C3_12(D_3^4)$  или  $C3_22(D_3^6)$ ; Z=3. Положения атомов:

Si 3: (a)  $x_{Si} = 0,465$ O 6: (c)  $x_0 = 0,415; y_0 = 0,272; z_0 = 0,120$ 

Структура представляет собой несколько искаженную структуру высокотемпературного кварца. При нагревании выше 575°С монокристалл низкотемпературного кварца без разрушения приобретает структуру высокотемпературного.

Вещество	a	с	c/a
SiO ₂	4,903	5,393	1,099
GeO ₂	4,972	5,648	1,135

Структурный тип SiO₂ – β-тридимита (высокотемпературная модификация) (рис. 196).

Гексагональная ячейка; a = 5,03; c = 8,22; c/a = 1,61 (> 200°С). Федоровская группа  $C6/mmc(D_{6h})$ ; Z = 4. Положения атомов:

 $\begin{array}{rrrr} O_{I} & 2: & (c) \\ O_{II} & 6: & (g) \\ Si & 4: & (f) & z = 0,44 \end{array}$ 

Структура построена из кремнекислородных тетраэдров. Оси трех таких тетраэдров параллельны оси z.

В высокотемпературном тридимите атомы кислорода расположены так же, как атомы Zn и S в структуре вюртцита. Он отличается от высокотемпературного кристобалита как вюртцит от сфалерита.

Структурный тип SiO₂—β-кристобалита (высокотемпературная модификация) (рис. 59)



• Si 🛛 🔿 Ø

Рис. 196. Структурный тип SiO₂ (высокотемпературного тридимита)

Кубическая ячейка; a = 7,16.

Федоровская группа  $Fd3m(O_h^7); Z = 8.$ Положения атомов:

- Si 8: (a)
- O 16: (c)

Структура построена из тетраэдров SiO₄. Атомы кремния расположены по алмазному закону, атомы О находятся посредине между каждыми двумя Si.

Для высокотемпературного кристобалита предложена также несколько иная структура с ф. гр. P2₁3 (T⁴); Z = 8.

Полежения атомов:

К структурному типу высокотемпературного кристобалита относится также BeF₂ с тетрагональной ячейкой (a=6,60; c=6,44; c/a=0,97; Z=8).

Структурный тип SiO₂—а-кристобалита (низкотемпературная модификация) (рис. 197)

Тетрагональная ячейка; a = 4,96; c = 6,92; c/a = 1,40. Федоровская группа  $P4_12_1(D_4^4)$ ; Z = 4. Положения атомов:

Si 4: (a)  $x_{Si} = 0.30$ O 8: (b)  $x_0 = 0.245$ ;  $y_0 = 0.40$ ;  $z_0 = 0.475$ 

Структура является несколько искаженной структурой высокотемпературного кристобалита. Для псевдокубической ячейки  $a' = a\sqrt{2} = 7,02$ ; c' = c = 6,92.

#### § 15. Структурный тип Си₂О (рис. 198).

Кубическая ячейка.

Федоровская группа  $Pn3m(O_h^4)^{(1)}; Z = 2.$ Положения атомов:

- O 2: (a)
- Cu 4: (b)

Атомы О находятся в вершинах и в центре ячейки, а атомы Си располагаются по тетраэдру в центрах октантов. Атом Си окружен двумя атомами О, атом О—четырьмя атомами Си.







Рис. 197. Структурный тип SiO₂ (низкотемпературного кристобалита)

Рис. 198. Структурный тип Cu₂O

Структуру можно также рассматривать как плотнейшую унаковку из атомов Сu с атомами О в двух (из восьми) тетраэдрических пустотах на одной из осей третьего порядка.

Вещество	a	Примечание						
$\begin{array}{c} Cu_2O\\ Ag_2O\\ Ag_2S^{(2)}\\ Ag_2Se^{(2)}\end{array}$	4,252 4,72 4,88 4,983	(~250° C) (~250° C)						
Соединения с неясной валентностью								
Pb <b>₂</b> O	5,38							

(1) По другим дапным  $\phi$ . гр.  $O_h^7$  и Z=16 (при комп. темп. и при 400^c C).

(2) В действительности структуры этих соединений более сложные.

#### § 16. Структурный тип SiS₂

Структурный тип SiS, (рис. 199)

Ромбическая ячейка; a = 9,55; b = 5,65; c = 5,54. Федоровская группа *Ibam*  $(D_{2h}^{26})$ ; Z = 4.

Положения атомов:

- Si 4: (a)
- S 8: (*j*) x = 0,117; y = 0,217

Структура построена из цепочек SiS₄-тетраэдров, сочлененных друг с другом противолежащими ребрами. Тетраэдры несколько искажены. Цепи из тетраэдров параллельны оси z. Si-4S=2,14.



Рис. 199. Структурный тип SiS₂ На рисупке начало координат совмещено с центром тяжести одного из атомов Si (00 - 1/4)

Структурный тип GeS₂

Ромбическая ячейка; a = 11,66; b = 22,34; c = 6,86. Федоровская группа  $Fdd(C_{2v}^{1\circ})$ ; Z = 24. Положения атомов:

Атомы Ge находятся в центрах несколько деформированных тетраэдров, которые, сочленяясь вершинами, образуют пространственную вязь.

#### § 17. Структурные типы PdCl₂ и CuCl₂

Структурный тип  $PdCl_2$  (рис. 200) Ромбическая ячейка; a = 3,81; b = 11,0; c = 3,34. Федоровская группа  $Pnnm(D_{2h}^{12})$ ; Z = 2. Положения атомов:

Pd 2: (b) Cl 4: (g) x = 0,173; y = 0,132 Атомы Cl находятся в углах почти квадратов ( $\angle$  Cl – Pt – Cl=87°). Каждый квадрат сочленен ребрами с двумя другими, в результате чего образуются бесконечные цепи, параллельные оси z. Цепи повернуты друг



относительно друга. Структуру PdCl₂ можно получить

из структуры рутила, если утроить ось х и произвести другие незначительные изменения.

Структурный тип CuCl₂

Моноклинная ячейка.

Федоровская группа C2/m ( $C_{2h}^{s}$ ); Z=2.

Положения атомов:

Cu 2: (a) Cl 4: (i)  $x \cong \frac{1}{2}; z = \frac{1}{4}$ 

Структура состоит из бесконечных цепей, образованных пз плоских четырехугольников из атомов Cl с атомом Cu в центре, сочлененных ребрами (Cu—4Cl=2,29). Такие же цепи имеются в структуре  $PdCl_2$ , но в CuCl₂ они расположены таким образом, что на расстоянии 2,98 от атома Cu располагаются еще два атома Cl. Атомы Cu находятся в искаженных октаэдрах.

Структура CuCl₂ сходна со структурой CdCl₂ (стр. 372).

Вещество 138	a	Ь	с	ц
CuCl ₂	6,85	3,30	6,70 A	121°
CuBr ₂	7,18	3,46	7,14 A	121°15′

§ 18. Структурные типы Cu₂S и Cu₂Te

Структурный тип Cu₂S (гексагональный)

Гексагональная ячейка; a = 3,89; c = 6,68; c/a = 1,72. Федоровская группа  $C6/mmc(D_{6h}^4)$ ; Z = 2. Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} S & 2: & (c) \\ Cu_{I} & 2: & (b) \\ Cu_{II} & 2: & (d) \end{array}$ 

Cu₂S устойчива выше 105°С.

Атомы S образуют несколько искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Атомы Cu располагаются в треугольных пустотах, т. е. расположены так же, как атомы C в структуре графита.

Гексагональпая ячейка; a=4,237; c=7,274; c/a=1,717. Федоровская группа C6/mmm  $(D_{6h}^1)$ ; Z=2. Положения атомов:

Cu 4: (*h*)  $z_{Cu} = 0,160$ Te 2: (*e*)  $z_{Te} = 0,306$  Атомы Те образуют трехгранные призмы, внутри которых размещаются пары из атомов Си по мотиву: слой призм заполнен, слой пустой. В результате возникает структура, переходная от слоистой к координационной. Слои гофрированные. Среднее к. ч. равно 7.

В литературе имеется описание структуры а- $Ag_{12}Te_7$ . Гексагональная ячейка; a = 13,429; c = 8,4508. Ф. гр. C6/mmm ( $D_{6h}^1$ ) или C62 ( $D_6^1$ ); Z = 3. Это вещество, повидимому, является дефектной структурой состава  $Ag_{2-x}Te$ .

#### § 19. Структурный тип HgCl₂

Фелоровская группа и положения атомов как у PbCl₂ (стр. 362). Структура образована слоями из линейных молекул HgCl₂. Слои перпендикулярны оси z.

Кратчайшее расстояние Cl – Cl равно 3,35.

Вещество	a	Ь	c	x	y	x ^I	$y_{I}$	$x_{II}$	y _{II}
HgCl ₂	4,325	12,735	5,963	0,053	0,126	0,375	0,267	0,778	0,492

#### § 20. Структурный тип AuTe₂

Структурный тип AuTe₂ (креннерит)

Ромбическая ячейка; a = 16,51; b = 8,80; c = 4,45. Федоровская группа *Рта*  $(C_{2v}^{t})$ ; Z = 8. Положения атомов:

 $Au_T 2:$ (a)  $z_{I} = 0$  $y_{II} = 0,32;$  $Au_{II}$  2: (c) $z_{II} = 0,01$  $z_{\rm III} = 0,50$  $Au_{III}$  4: (d) $x_{\rm III} = 0,12;$  $y_{\rm III} = 0.67;$ Te_I 2:  $y'_{I} = 0.03; \quad z'_{I} = 0.04$  $y'_{II} = 0.63; \quad z'_{II} = 0.04$ (c)Te_{II} 2: (c) $x'_{III} = 0;$  $x'_{IV} = 0,13$ Te_{III} 4: (d) $y'_{\rm III} = 0,30;$  $z'_{\rm III} = 0.04$ Te_{1v} 4:  $y'_{\rm IV} = 0.37; \quad z'_{\rm IV} = 0.50$ (d) $Te_{v}$  4:  $x'_{\rm V} = 0.12; \quad y'_{\rm V} = 0.97;$  $z'_{\rm v} = 0.50$ (d)

Структура состоит из линейных молекул  $AuTe_2$ ; расстояние Au - 2Te = 2.65.

# Глава XX

# СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ АХ₃

### § 1. Распределение соединений АХ₃ по структурным типам

Таблица	57
---------	----

Обозначение Структурный		$H_3$	$\mathbf{F}_{3}$	$\mathrm{Cl}_3$	Br ₃	$J_3$		$O_3$	
$\begin{array}{c} & \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	Sc Y La Ce Pr Nd S5m Ac U Np Pu Am Ti V Ta Cr Mo Fe Co Rh Pd Al	β-W	6u 8 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 1	6" c 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 6" c 6" c 6" c 6" c	9 9 8' 8' 9 9,8' 8' 8' 6"c 6"c	8' 8' 8' 8'	U Cr Mo W Re	X 6" 6 6	

 $\begin{array}{ll} Mn_3As & - & X\\ Cu_{3-5,4}Sb & - Mg\\ Pb_{2-3}Bi & - & Mg\\ Ti_4Sb & - & Mg_3Cd \end{array}$ 

.

#### § 2. Структурные типы Mg, Mg₃Cd и Ag₃Sb

#### Структурный тип Мg

Описание структуры Mg см. на стр. 100 и 226.

Вещество	a	c c/a		Примечание
Сu ₃ As (альгодонит) ε-Cu _{3-5,4} Sb ε-Ag _{5,6-9,0} Sb β-Pb ₂₋₃ Bi	2,581 2,683 2,956 3,477—3,483	4,220 4,319 4,785 5,77—5,78	1,631 1,610 1,619 1,660—1,659	15,5 ат. % Sb 15,2 ат. % Sb

Атомы расположены статистически по положениям плотнейшей упаковки, что указывает на интерметаллический характер этих соединений.

Соединение серебра с сурьмой не включает состав 3 : 1, однако по своим свойствам оно весьма близко к соединению меди с сурьмой и поэтому отрывать его от этой группы соединений нецелесообразно.

Простые вещества и соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Mg, см. на стр. 226—27 и 285.

# Структурный тип Mg_aCd

Описание структуры Mg₃Cd см. на стр. 285.

Вещество	a	С	c/a	Примечание
Ti ₄ Sb	5,946	4,798	0,807	61 вес. % Ті

В положении 6 (h) расположены атомы Ti, в положении 2 (c) размещены статистически 1,6 Sb и 0,4 Ti.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Mg₃Cd, см. на стр. 288.

#### Структурный тип Ag₃Sb

Ромбическая ячейка; a = 4,820; b = 2,990; c = 5,225. Федоровская группа *Ртт* ( $C_{2v}^1$ ); Z = 1. Положения атомов:

Ag_I 1: (b)  $z_{I} = 0,50$ Ag_{II} 1: (c)  $z_{II} = 0,65$ Ag_{III}1: (d)  $z_{III} = 0,17$ Sb 1: (a)  $z_{3b} = 0$ 

Структура представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку. Плотнейшие слои перпендикулярны оси x. Каждый атом Sb находится в центре кубооктаэдра из 10 атомов Ag и 2 атомов Sb. Атомы Sb образуют цепочки, идущие в направлении оси y.

#### § 3. Структурный тип β-W

Описание структуры β-W см. на стр. 231.

Вещество	a
$UH_3$	6,3334 A
$UD_3$	6,644 A

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе β-W, см. на стр. 293.

§ 4. Структурный тип Сu₃As и близкие к нему типы

Структурный тип Cu₃As

Кубическая ячейка; a = 9,592. Федоровская группа  $I\overline{4}3d(T_d^6)$ ; Z = 16. Положения атомов:

As 16: (c)  $x_{As} = -0.03$ 

Cu 48: (e)  $x_{Cu} = -0,03; \quad y_{Cu} = 0,12; \quad z_{Cu} = 0,20$ 

Атом As окружен 12 атомами Cu. Структура близка к структуре β-W, из которой она получается в результате удвоения ребра куба с последующим смещением атомов.

Структурный тип Си₃Р (гексагональный)

Гексагональная ячейка.

Федоровская группа  $C\overline{3}c(D_{3d}^4); Z = 6.$ Положения атомов:

Каждый атом Р окружен 12 атомами Си.

Вещество	a	с	c/a	z _{II}	x _{III}	$y_{III}$	z _{III}	x
Cu ₃ P	6.940	7,135	1,028	0,17	0,69	0,07	0,08	0,38
Cu ₃ As	7,088	7,232	1,020	0,15	0,68	0,07	0,08	0,33

§ 5. Структурный тип LaF₃ (рис. 201)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа  $C6/mcm~(D_{6h}^{a});~Z=6.$ Положения атомов:

La 6: (g)  $x_{La} \approx 0.34$ F_I 2: (a) F_{II} 4: (c) F_{III} 12: (k)  $x_F \approx 2/3$ ;  $z_F \approx 0.075$  Атомы F образуют слои с плотнейшей упаковкой, чередующиеся в порядке ... ABCACB... Атомы La размещаются в слоях типа A в центрах треугольников из атомов F. Кроме того, атомы La окружены по призме 6 атомами F из близлежащих слоев и еще 2 атомами F, находящимися над и под атомом La.



• La Of

Рис. 201. Структурный тип LaF₃

Структура была бы типа Na₃As при  $x_{\text{La}} = \frac{1}{3}$  и  $x_{\text{F}} = \frac{2}{3}$ .

Вещество	a	С
La $F_3$	7,163	7,329
Ce $F_3$	7,114	7,273
Pr $F_3$	7,061	7,218
Nd $F_3$	7,021	7,196
Sm $F_3$	6,98	7,15
Ac $F_3$	7,41	7,55 A
UF $_3$	7,166	7,333
Np $F_3$	7,114	7,273
Pu $F_3$	7,079	7,240
Am $F_3$	7,053	7,231

# § 6. Структурный тип Na₃As

Гексагональная ячейка. Федоровская группа C6/mmc  $(D_{6h}^4); Z = 2$ . Положения атомов:

Na_I 2: (b) Na_{II} 4: (f) z = 0,583As 2: (c)

Структура антиизоморфна структуре LaF₃ (см. выше).

Вещество	a	c
$\begin{array}{c} Li_{3}P\\ Li_{3}As\\ \alpha-Li_{3}Sb\\ Na_{3}P\\ Na_{3}As\\ Na_{5}S\\ Na_{3}Bi\\ K_{3}As\\ K_{5}Sb\\ K_{3}Bi\\ K_{3}Bi\end{array}$	$\begin{array}{r} 4,264\\ 4,387\\ 4,701\\ 4,980\\ 5,088\\ 5,355\\ 5,448\\ 5,782\\ 6,025\\ 6,178\end{array}$	$\begin{array}{c} 7,579\\ 7,810\\ 8,309\\ 8,797\\ 8,982\\ 9,496\\ 9,655\\ 10,222\\ 10,693\\ 10,933\\ \end{array}$

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Na₃As, см. на стр. 303.

# § 7. Структурный тип Li₃N

Гексагональная ячейка; a = 3,655; c = 3,876 A; c/a = 1,060. Федоровская группа  $C6/mmm(D_{6h}^{1})$ ; Z = 1. Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} {\rm N} & 1; & (a) \\ {\rm Li}_{\rm I} & 1; & (b) \\ {\rm Li}_{\rm II} & 2; & (c) \end{array}$ 

#### § 8. Структурный тип UCl₃ (рис. 202)

Гексагональная ячейка. Федоровская группа  $C6_3/m$  ( $C^2_{6h}$ ); Z=2. Положения атомов:

U 2: (d)

Cl 6: (h) x = 0,292; y = 0,375.

Атомы Cl образуют искаженную плотнейшую гексагональную упаковку. Атомы U находятся в центрах общих граней сочлененных окта-



Рис. 202. Структурный тип UCl₃ На рисунке пачало координат совмещено с центром тяжести очного

и рисуние начало покретни сного мещено с центром тяжести одного из атомов U  $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}\right)$ 

эдров и окружены 3 атомами Cl в слое и 6 атомами Cl из соседних слоев, образующими трехгранную призму.

Вещество	a	с
LaCl ₃ LaBr ₃ CeCl ₃ $CeBr_3$ $PrCl_3$ $PrBr_3$ $NdCl_3$ $AcCl_3$ $AcBr_3$ $UCl_3$ $UCl_3$ $UBr_3$ $NpCl_3$ $\alpha$ -NpBr_3 $FuCl_3$ $AmCl_3$	<i>a</i> 7,468 7,951 7,436 7,936 7,41 7,92 7,381 7,62 8,06 7,428 7,926 7,405 7,405 7,405 7,405 7,405 7,405 7,37	$\begin{array}{c} & & \\ & 4 .366 \\ & 4 .501 \\ & 4 .304 \\ & 4 .435 \\ & 4 .25 \\ & 4 .38 \\ & 4 .231 \\ & 4 .55 \\ & 4 .68 \\ & 4 .312 \\ & 4 .432 \\ & 4 .273 \\ & 4 .382 \\ & 4 .238 \\ & 4 .238 \\ & 4 .24 \end{array}$

# § 9. Структурный тип PuBr₃ (рис. 203)

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа Ccmm  $(D_{2h}^{17}); Z = 4.$ Положения атомов:

$$(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) +$$
Pu 4: (e)  $x 0 \frac{1}{4}; \overline{x} 0 \frac{3}{4}; x_{Pu} = 0.25$ 
Br_I 4: (e)  $x_{I} = -0.07$ 
Br_{II} 8: (f)  $x0z; \overline{x}0\overline{z}; x, 0, \frac{1}{2} - z; \overline{x}, 0, \frac{1}{2} + z$ 
 $x_{II} = 0.36; z_{II} = -0.05$ 

Структуру образуют перпендикулярные оси x сетки, состоящие поочередно то из атомов Br, то из атомов Pu. Сетка из атомов Br построена



Рис. 203. Структурный тип РиВг_з

из прямоугольников, сочлененных с искаженными ромбами. Каждый атом Ри окружен 8 атомами Br, четыре из которых образуют ромб и четыре-прямоугольник.

Вещество	a	Ь	c
LaJ ₃ NdBr ₃ SmBr ₃ UJ ₃ β-NpBr ₃ PuBr ₃ PuBr ₃ PuJ ₃ AmBr ₃ AmJ ₃	$\begin{array}{c} 14,1\\ 12,63\\ 12,62\\ 13,98\\ 12,65\\ 14,00\\ 12,62\\ 14,00\\ 12,6\\ 14,0\\ 12,6\\ 14,0\\ \end{array}$	4,33 4,10 4,03 4,31 4,11 4,29 4,09 4,29 4,10 4,30	$\begin{array}{c} 10,05\\9,15\\9,06\\9,99\\9,15\\9,93\\9,13\\9,90\\9,10\\9,9\end{array}$

# § 10. Структурный тип BiFa

Описание структуры BiF₃ см. на стр. 428.

Вещество	a
ΥF ₃	5,644
β-Li ₃ Sb	6,559
Li ₃ Bi	6,708
β'-Cu ₃ Sb	6,00

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе BiF₃, см. на стр. 292, 428.

#### § 11. Структурный тип α-UO₃

Гексагональная ячейка; a = 3,971; c = 4,168; c/a = 1,05. Фелоровская группа  $C\overline{3}m$   $(D^3_{3d})$ ; Z = 1.

Положения атомов:

U 1: (a)

 $O_{T}$  1: (b)

$$O_{II} 2:$$
 (d)  $z = 0.17$ 

• Re 00

Атомы О находятся в узлах несколько искаженной примитивной кубической решетки. Атомы U распределены в центрах кубов таким

образом, что из каждых трех два остаются пустыми.

#### § 12. Структурный тип ReO₃

Структурный тип ReO₃ (рис. 204)

Кубическая ячейка.

Федоровская группа Pm3m ( $O_h^1$ ); Z = 1. Положения атомов:

Re 1: (a)

Рис. 204. Структурный тип ReO₃

Атомы О образуют дефектную кубическую плотнейшую упаковку (заполнено лишь ³/₄ мест плотнейшей кубической упаковки). Атомы Re располагаются в октаэдрических пусто-

тах по антикорундовому мотиву, т. е. занятый октаэдр окружен пустыми (если смотреть вдоль оси третьего порядка), причем пустые образуют графитоподобную сетку. Каждый октаэдр сочленен вершинами с шестью другими. К. ч. О равно 2.

Вещество	a
TaF ₃ MoF ₃ ReO ₃ Cu ₃ N	• 3,901 A 3,898 A 3,734 3,807

#### Структурный тип WO₃

Ромбическая ячейка; a = 7,28; b = 7,48; c = 3,82. Федоровская группа  $Pmab (D_{2h}^{11})^{1}$ ; Z = 4. Положения атомов:

W 4: (d) 
$$\frac{1}{4}yz$$
;  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2} + y$ , z;  $\frac{3}{4}yz$ ;  $\frac{3}{4}yz$ ;  $\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - y$ , z  
 $y_{\rm W} = \frac{1}{32}$ ;  $z_{\rm W} = \frac{1}{16}$   
O_I 4: (a) 000;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;  $\frac{1}{2}00$ ;  $\frac{01}{2}0$ 

¹ В случае моноклинного искажения  $\phi$ . гр.  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ).

O_{II} 4: (d)  $y_{II} = {}^{9}/_{32}$ ;  $z_{II} = 0$ O_{III} 4: (d)  $y_{III} = {}^{1}/_{32}$ ;  $z_{III} = {}^{9}/_{16}$ 

Структура представляет собой искаженный тип ReO₃. Положения атомов О непосредственно экспериментально найдены не были. Их координаты определены из кристаллохимических соображений.

Ромбоэдрическая ячейка. Федоровская группа  $R32(D_3^7); Z = 2$ . Положения атомов:

Al 2: (c) 
$$x_{\rm Al} = 0,237$$

- F_I 3: (d)  $x_{I} = 0,430$
- F_{II} 3: (e)  $x_{II} = 0,070$

Структура представляет собой искаженный тип  $\text{ReO}_3$ . Атомы F образуют сильно деформированную гексагональную плотнейшую упаковку (она была бы таковой при  $x_I = {}^2/{}_6$  и  $x_{II} = {}^1/{}_6$ ) с атомами Al в октаздрических пустотах (Al – 6F = 2,84 и F – 6F = 3,02).

Вещество	a	α	a'	с	x	$x_{I}$	x _{II}
FeF3 CoF3 RhF3 PdF3 AlF3	5,39 5,30 5.34 5,56 5,029	58°0 57°0 54°20' 54°0 58°31'	5,201 5,061 4,878 5,053 4,914	$\begin{array}{c}13,32\\13,26\\13,62\\14,16\\12,46\end{array}$	0,250 0,250 0,250 0,250 0,250 0,237	0,333 0,333 0,333 0,333 0,333 0,430	0,167 0,167 0,167 0,167 0,167 0,070

Структурный тип ScF₃

Ромбоэдрическая ячейка; a = 4,023;  $a = 89^{\circ}34'$ . Федоровская группа R32  $(D_3^{\prime})$ ; Z = 1. Положения атомов:

толожения атомо:

Sc 1: (a) F 3: (e) x = 0,025 - 0,030

Структура представляет собой искаженный структурный тип  $\text{ReO}_3$ . При x = 0 и  $\alpha = 90^\circ$  структура была бы типа  $\text{ReO}_3$ .

Структурный тип VF₃ Ромбоэдрическая ячейка; a = 5,373;  $a = 57,52^{\circ}$ . Федоровская группа  $R\overline{3}c(D_{3d}^{\epsilon})$ ; Z = 2. Положения атомов:

- **V** 2: (b)
- F 6: (e) x = -0.145

Структура относится к искаженному типу ReO₃. Для получения дефектной плотнейшей кубической упаковки достаточно небольшого смещепия. С другой стороны, атомы F образуют сильно искаженную дефектную гексагональную плотнейшую упаковку.

Для сравнения разных трифторидов приведены параметры для пространственной группы R32 (см. AlF₃):

Вещество	x	$x_{I}$	<i>x</i> ₁₁
$A1F_3$ $VF_3$ $FeF_3$ $CoF_3$ $RhF_3$ $PdF_3$	$\begin{array}{c} 0,237\\ 0,250\\ 0,250\\ 0,250\\ 0,250\\ 0,250\\ 0,250\\ 0,250\\ \end{array}$	0,430 0,395 0,333 0,333 0,333 0,333	0,070 0,105 0,167 0,167 0,167 0,167 0,167

#### § 13. Структурные типы CrO₃ и FeCl₃

Структурный тип CrO₃

Ромбическая ячейка; a = 8,50; b = 4,73; c = 5,72. Федоровская группа  $C222_1 (D_2^5)$ ; Z = 4. Положения атомов:

Cr 4: (a) 
$$x_{Cr} = \frac{1}{3}$$
  
O_I 4: (b)  $y_{I} = \frac{1}{3}$   
O_{II} 8: (c)  $x_{II} = \frac{1}{6}$ ;  $y_{II} = -\frac{1}{6}$ ;  $Z_{II} = \frac{1}{4}$ .

Атомы О образуют искаженную плотнейшую гексагональную упаковку с атомами Сг в октаэдрических пустотах. Плотно упакованные слов из атомов О перпендикулярны оси z. Атомы Сг в слое располагаются по антикорундовому мотиву (пезанятые октаэдрические пустоты образуют



Рис. 205. Структурный тип FeCl₃ графитоподобные сетки, а атомы Cr размещаются в октаэдрических пустотах в центрах колец). В направлении оси z проходят цепи из октаэдров. Одна из цепей состоит из незанятых октаэдров, а шесть ее окружающих—заполнены наполовину.

Ромбоэдрическая ячейка.

Федоровская группа  $R\overline{3}(C_{3i}^2); Z = 2.$ Положения атомов:

> Fe 2: (c)  $x_{\text{Fe}} = \frac{1}{3}$ Cl 6: (f)  $x_{\text{Cl}} = -0,265; y_{\text{Cl}} = 0,410;$  $z_{\text{Cl}} = 0,077$

Атомы Cl образуют слегка искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Атомы Fe расположены в октаэдрических пустотах по мотиву: слой заполнен, слой пустой. В заполненном слое атомы Fe располагаются по корундовому закопу (заполненные октаэдрические пустоты образуют графитоподобные сетки, а октаэдриче

ские пустоты в центрах колец не заняты). В направлении оси z (если учитывать заполненные слои) две заполненные октаэдрические пустоты чередуются с одной незаполненной.

Вещество	a	α	x _A	$x_{\mathbf{X}}$	y _X	^z x	a	с
$\begin{array}{c} \mathrm{ScCl}_3\\ \mathrm{TiCl}_3\\ \mathrm{VCl}_3\\ \mathrm{CrBr}_3\\ \mathrm{FeCl}_3\\ \mathrm{FeBr}_3\\ \mathrm{FeBr}_3\end{array}$	6,979 6,820 6,743 7,06 6,69	54°26′ 53°20′ 52°55′ 52°35′ 52°30′	<u>1</u> 3	-0,256	0,410	0,082 • 0,079 0,078 0,077	6,384 6,121 6,012 6,26 5,92 6,42	17,78 17,50 17,34 18,20 17,26 18,40

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе FeCl₃, см. на стр. 428.

§ 14. Структурные типы CrCl₃ и AlCl₃

Структурный тип CrCl₃

Гексагональная ячейка. Федоровская группа  $C3_112$   $(D_3^3)$ ; Z=6. Положения атомов:

$Cr_{I}$	3:	( <i>a</i> )	$x\overline{x}^2/_3$ ; $2\overline{x}$ , $\overline{x}$ , $1/_3$ ; $x$ , $2x$ , 0; $x_{I} = 2/_9$
CrII	3:	( <i>a</i> )	$x_{\mathrm{II}} = -\frac{4}{9}$
$\operatorname{Cl}_{\mathbf{I}}$	6:	(c)	$xyz; \ \overline{y}, \ x-y, \ 1/_3+z; \ y-x, \ \overline{x}, \ 2/_3+z;$
			$\overline{yxz}$ ; x, x-y, $^{2}/_{3}$ -z; y-x, y, $\overline{z}$
			$x'_{\rm I} \cong {}^2/_9;  y'_{\rm I} \cong {}^4/_9;  z'_{\rm I} = 0,26$
$Cl_{1I}$	6:	(c)	$x'_{\rm II} \simeq -4/_9; \ y'_{\rm II} \simeq 1/_9; \ z'_{\rm II} = 0.26$
$Cl_{III}$	6:	(c)	$x'_{\rm III} \simeq -\frac{1}{9}; \ y'_{\rm III} = -\frac{2}{9}; \ z'_{\rm III} = 0,26$

Атомы Cl образуют несколько искаженную плотнейшую кубическую упаковку, которая имела бы место при z = 0.25 и c/a = 2.828 (вместо 2.88). Атомы Cr расположены в октаэдрических пустотах по мотиву: слой заполнен, слой пустой. В заполненном слое атомы Cr располагаются по корундовому мотиву (см. выше, стр. тип FeCl₃). К. ч. Cl равно 2.

Вещество	a	с	c/a
$\operatorname{CrCl}_3$	6,00	17,3	2,88
$\operatorname{CrJ}_3$	6,86	19,88	2,90

#### Структурный тип AlCl₃

Моноклинная ячейка; a = 5,93; b = 10,24; c = 6,17A;  $\beta = 108^{\circ}$ . Федоровская группа C2/m ( $C_{2h}^{3}$ ); Z = 4. Положения атомов:

$Cl_{I}$	4:	(i)	$x_{I} = 0,226;$	$y_{\mathbf{I}} = 0;$	$z_{I} = 0,219$
$Cl_{II}$	8:	(j)	$x_{II} = 0,250;$	$y_{II} = 0,175;$	$z_{II} = -0,219$
Al	4:	(g)	$x_{\rm A1} = 0;$	$y_{\rm Al} = 0,167;$	$z_{A1} = 0$

Атомы Cl образуют искаженную плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы Al находятся в октаэдрических пустотах. Каждый последуюций слой из атомов Cl сдвинут относительно предыдущего на ¹/₃ в направлении [103], результатом чего является моноклинная симметрия. У CrCl₃ структура такого же типа, однако в этом случае сдвиг приводит к появлению поворотных осей третьего порядка. В AlCl₃ наблюдается некоторая неупорядоченность в последовательности слоев.

#### § 15. Структурный тип МоО₃

Ромбическая ячейка; a = 3,92; b = 13,94; c = 3,66. Федоровская группа Pbnm  $(D_{2h}^{16})$ ; Z = 4. Положения атомов:

Mo	4:	(c)	$xy^{1}/_{4}; \ ^{1}/_{2} - x$	$, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4};$	$\overline{xy^{3}}_{4}; \frac{1}{2} + x,$	$\frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$
			$x_{\rm Mo} = 0,086;$	$y_{\rm Mo} = 0,099$		
Οſ	4:	( <i>c</i> )	$x_{I} = 0,086;$	$y_{\rm I} = 0,250$		
$O_{II}$	4:	(c)	$x_{\rm H} = 0,586;$	$y_{\rm II} = 0,099$		
$O_{III}$	4:	(c)	$x_{\rm III} = 0,586;$	$y_{III} = 0,431$		

.

Структура сходна со структурой анатаза (см. стр. 370) различие состоит в том, что каждый третий слой октаэдрических пустот в  $MoO_3$  не занят. Благодаря этому образуются четырехслойные пачки, перпендикулярные оси y (Мо – 60 = 1,88 – 2,45).

#### § 16. Структурный тип Мп₃As

Ромбическая ячейка; a = b = 3,780; c = 16,26; c/a = 4,298. Федоровская группа *Рттп*  $(D_{2h}^{13})$ ; Z = 4. Положения атомов:

# Глава XXI

# СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ИОНАМИ X₂ⁿ⁻, X₃ⁿ⁻, X₄ⁿ⁻

#### § 1. Распределение соединений с молекулярными ионами по структурным типам

Таблица 58  $P_2^{n-}$  Asⁿ⁻ Sbⁿ⁻₂ Biⁿ⁻₂ O²⁻₂ S²⁻₂ Se²⁻₂ Te²⁻₂ Обозначе-Структур-หม่นี้ หม่น ние 10 Ca 10 CaC₂ 10 Sr 6 FeS₂ (пирит) 6'FeS₂ (марказит) 10 Ba 8  $KN_{2}$ 6' $\mathbf{Cr}$ X разные Mn 6 6 6 Добавление буквы и ука-**6'** 6' 6' 6,6' Fe 6' 6' зывает на искажение структурного типа Ru 6 6 6  $0^{-}_{3}$  $0^{-}_{2}$  $N_3^ J_3^-$ Os 6 6 6 Na Х Х **6'** Co 6 6 6**'** X, 10 Κ 8 8 Rh 6 Rb 10 8 Ni **6'** 6'6 6 10 х Cs Х 6 6  $\mathbf{Pd}$ Cu х  $\mathbf{Pt}$ 6 6 6 6 8uAg 6 Au  $0^{2-}_{2}$ 

 $\operatorname{Co}_4(\operatorname{As}_4)_3 - X$ 

 $(Hg_2)F_2 - X$ 

 $(Hg_2)Ci_2 - X$ 

 $(Hg_2)Br_2 - X$ 

 $(Hg_2)J_2 -X$ 

391

 $Sr(N_3)_2 - X$ 

 $BaS_3 - X$
# § 2. Структурные типы (Hg₂) Cl₂ и Li₂(O₂)

Структурный тип (Hg₂)Cl₂ (рис. 206)

Тстрагональная ячейка. Федоровская группа  $I4/mmm(D_{4h}^{17}); Z=2$ . Положения атомов:

Hg 4: (e) 
$$z_{\text{Hg}} = 0,116$$
  
Cl 4: (e)  $z_{\text{Cl}} = 0,347$ 

Атомы Cl образуют квадратные сетки, параллельные плоскости (001) чередующиеся в порядке ... *АВВА*... Сетки *A* и *B* аналогичны, но сдви-



Рис. 206. Структурный тип Hg₂F₂

нуты друг относительно друга. Между слоями *BB* над центрами квадратов располагаются пары из атомов Hg.

Атом Hg окружен (1 + 4) Cl; атом Cl – (1 + 4) Hg.

Вещество	a	с	^z Hg	^z x	Hg-Hg
$\begin{array}{c} ({\rm Hg}_2){\rm F}_2 \\ ({\rm Hg}_2){\rm Cl}_2 \\ ({\rm Hg}_2){\rm Br}_2 \\ ({\rm Hg}_2){\rm J}_2 \end{array}$	3,66 4,47 4,65 4,92	10,9 10,89 11,10 11,61	0,116 0,116 0,116 0,116	0,347 0,347 0,347 0,347	2,53 2,58 2,69

Структурный тип Li₂ (O₂)

Тетрагональная ячейка; Z=8.

Структура, повидимому, сходна с  $({\rm Hg}_2)\,{\rm Cl}_2$  (см. выше) и антиизоморфна ей.

Вещество	a	с
Li ₂ (O ₂ )	<b>5,</b> 48	7,74
Na ₂ (O ₂ )	6,65	9,91

#### § 3. Структурный тип пирита и близкий к нему тип NaO,

Структурный тип FeS₂ (пирита) (рис. 62)

Кубическая ячейка. Федоровская группа Pa3 ( $T_h^s$ ); Z=4. Положения атомов:

- Fe 4: (b)
- S 8: (*h*) x = 0,386

Описание структуры FeS₂ см. на стр. 110.

Вещество	a	x	Вещество	a	x
$\begin{array}{c} MnS_2\\ MnSe_2\\ MnTe_2\\ FeS_2 (пирит)\\ RuS_2\\ RuSe_2\\ RuTe_2\\ OsS_2\\ OsSe_2\\ OsSe_2\\ OsTe_2\\ CoS_2\end{array}$	6,097 6,943 5,405A 5,59 5,921 6,360 5,608 5,608 5,933 6,369 5,524	0,401  0,386 0,39 0,395	$\begin{array}{c} \mathrm{CoSe_2} \\ \mathrm{RhS_2} \\ \mathrm{NiS_2} \\ \mathrm{NiSc_2} \\ \mathrm{PdAs_2} \\ \mathrm{PdSb_2} \\ \mathrm{PtP_2} \\ \mathrm{PtAs_2} \\ \mathrm{PtAs_2} \\ \mathrm{PtSb_2} \\ \mathrm{PtBi_2} \\ \mathrm{AuSb_2} \end{array}$	5,845 5,574 5,948 5,970 6,439 5,683 5,957 6,428 6,683 6,647	0,377 0,395 0,39 0,39 0,38

Структурный тип NaO₂

Кубическая ячейка.

Федоровская группа  $Fm3m(O_h^5); Z = 4.$ 

Структура типа NaCl. Предпочтительной ориентации групп О2 нет.

Вещество	a	Примечание
β-NaO₂ β-KO₂	$ \left\{ \begin{array}{l} 5,44 \\ 5,30 \\ 6,05 \\ 6,12 \end{array} \right. $	– 70° C 150° C 300° C

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе NaCl, см. на стр. 335, 337, 350—51, 422.

§ 4. Структурный тип марказита FeS₂ (рис. 207)

Ромбическая ячейка. Федоровская группа  $Pnnm(D_{2h}^{12}); Z=2.$ Положения атомов:

- Fe 2: (a)
- S 4: (g) x = 0,200; y = 0,378

Структура сходна со структурой пирита, в частности, атомы Fe и группы S₂ расположены по положениям атомов Fe и S₂ в пирите. Но в дан-

ном случае имеется ромбическое искажение и, кроме того, направление группы S₂, находящейся в центре ячейки пирита, отличается от направления соответствующей группы в ячейке марказита, определенным образом выбранной.



Рис. 207. Структурный тип FeS₂ (марказита)

Вещестно	a	b	с	x	y
$\begin{array}{c} CrSb_2\\ FeP_2\\ FeAs_2\\ \zeta - FeSb_2\\ FeS_2 ( Mapka307)\\ FeSe_2\\ FeTe_2\\ CoSb_2\\ \beta - CoTe_2\\ NiAs_2\\ \epsilon - NiSb_2 \end{array}$	$\begin{array}{r} 4,975\\ 5,25\\ 5,819\\ 4,436\\ 4,791\\ 5,340\\ \overline{}\\ 5,301\\ 4,78\\ 5,634\\ \end{array}$	5,657 5,92 6,520 5,414 5,715 6,260 6,298 5,78 6,228	2,725 2,85 3,189 3,381 3,575 3,849 3,882 3,53 3,206	0,16 0,175 0,200 0,21 0,22 0,22 0,212	0,37 0.361 0,378 0,37 0.36 0,36 0,36 0,37

§ 5. Структурный тип CaC₂ (рис. 185)

Описание структуры СаС₂ см. на стр. 339.

Вещество	a	с	z
$\begin{array}{c} a-KO_2\\ RbO_2\\ CsO_2\\ CaO_2\\ SrO_2\\ BaO_2 \end{array}$	5,70 6,00 6,28 5,01 5,02 5,34	$     \begin{array}{r}       6,75\\       7,03\\       7,20\\       5.92\\       6,55\\       6,77     \end{array} $	0,38

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CaC₂, см. на стр. 340.

#### § 6. Структурные типы NaN₃, KN₃, CuN₃, AgN₃ и CsJ₃

Структурный тип NaN₃ (рис. 208)

Ромбоэдрическая ячейка; a = 5,488; a = 38°43'. Федоровская группа  $R\overline{3}m$   $(D_{3d}^{5})$ ; Z = 1. Положения атомов:

Na 1: (a) N_I 1: (b) N_{II} 2: (c) x = 0.425

Структуру можно представить следующим образом: в гранецентрированную решетку, по узлам которой располагаются атомы Na, в октаэдрические пустоты внедряются группы N₃, причем располагаются в паправлении одной из тройных осей. Ячейка сильно вытягивается в направлении этой оси и становится ромбоэдрической. К. ч. Na равно 6N₃; N₃-6 Na.



нахорис. 208. Структурл (С⁵_{аи}). ный тип NaN₃

По некоторым данным ион  $N_3^-$  в NaN₃ не имеет центра симметрии, центральный атом N не находится в  $\binom{1/2}{2} \binom{1}{2} \binom{1}{2}$  и федоровская группа—R3m ( $C_{3n}^5$ ).

Структурный тип KN₃

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа  $I4/mcm(D_{4h}^{16}); Z = 4$ . Положения атомов:

 $\begin{array}{ccccc} {\rm K} & 4: & (a) \\ {\rm N}_{\rm I} & 4: & (d) \\ {\rm N}_{\rm II} & 8: & (h) \\ \end{array} \\ \end{array} \\ x = 0,133$ 

Ионы K⁺ и N₃ размещены так же, как ионы Cs⁺ и Cl⁻ в структуре CsCl (стр. 349). Структуру KN₃ можно представить себе также как структуру CuAl₂ (стр. 311), в которой атомы Cu замещены на атомы K⁺, а пары Al₂—на N₃, или как структуру ThC₂ (стр. 340), в которой положения групп C₂ заняты ионами N₃.

К. ч. К^{*} равно 8N₃⁻; N₃⁻ – 8K^{*}.

Вещество	a	с	c/a
KN 3		7,058	1,158
RbN 3		7,41	1,165
KO 3( ¹ )		7,056	1,158

(¹) Ион О₃ не липейный.

Структурный тип CuN₃

Тетрагональная ячейка; a = 8,653; c = 5,594A; c/a = 0,646. Федоровская группа  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^s$ ); Z = 8. Положения атомов:

Cu 8: (d)  $N_I$  8: (c)  $N_{II}$  16: (f) x = 0,077; y = 0,173; z = 0,250

Структура построена из ионов Cu⁺ и N₃, которые, чередуясь, образуют в направлении [111] цепи. Каждый ион окружен 4Cu и 4N₃ по кубу, а также двумя ионами противоположного знака по оси z.

Структура CuN₃—единственная среди азидов, в которой нет слоев из групп N₃.

Ромбическая ячейка; a = 5,58; b = 5,93; c = 6,04.Федоровская группа  $Ibam(D_{2h}^{26}); Z = 4.$ Положения атомов:

Ag 4: (b)  $N_I$  4: (c)  $N_{II}$  8: (j) x = y = 0,145

Структура относится к ромбически искаженному типу  $KN_3$  (см. выше). Если ион  $N_3$  асимметричен, то симметрия структуры станет иной.

Структурный тип CsJ₃

Ромбическая ячейка; a = 9,95; b = 11,02; c = 6,82. Федоровская группа  $Pbnm(D_{2h}^{16})$ ; Z = 4. Структура, повидимому, сходна со структурой  $NH_4J_3$ .

# § 7. Структурный тип Ва S₃

Тетрагональная ячейка; a = 4,82; c = 4,16; c/a = 0,864. Структура была определена в предположении ромбической ячейки с a' = 8,32, b' = 9,64, c' = 4,82.

Федоровская группа  $P2_12_12$   $(D_2^3)$ ; Z = 4. Положения атомов:

Атомы Ва находятся в узлах примитивной ромбической ячейки. Внутри 4 октантов (из 8) размещены по тетраэдру группы  $S_3$ . Угол  $S-S-S=103^\circ$ .

#### § 8. Структурный тип CoAs₃ или Co₄(As₄)₃ (рис. 209)

Кубическая ячейка; a = 8,189. Федоровская группа  $Im3(T_h^5)$ ; Z = 8. Положения атомов:

> Co 8: (c) As 24: (g) y = 0.35; z = 0.15

Атомы Со расположены по узлам примитивной кубической решетки. Внутри каждых шести (из восьми) октантов размещены квадраты из атомов As, расположенные в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Каждый атом Со окружен 6 атомами As; атом As – 2Co(2,35)+2Co (2,45).



Рис. 209. Структурный тип СоАs₃. На рисунке начало координат совмещено с центром типкести одного из атомов Со  $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}\right)$ 

#### § 9. Структурный тип Sr (N₃)₂

Ромбическая ячейка; a = 11,82; b = 11,47; c = 6,08 А. Федоровская группа Fddd  $(D_{2h}^{24})$ ; Z = 8. Положения атомов:

Sr 8: (a)  $N_{I}$  16: (e)  $x_{I} = 0,383$  $N_{II}$  32: (h)  $x_{II} = 0,383$ ;  $y_{II} = 0,058$ ;  $z_{II} = 0,148$ 

Ионы Sr²⁻ образуют тетрагонально искаженную структуру типа алмаза (стр. 233). Ионы N₃⁻ лицейные, каждый из них окружен 4 ионами Sr²⁻, каждый ион Sr²⁻ – 8 иопами N₃⁻. Плоскости из ионов N₃⁻ чередуются с плоскостями из иопов Sr²⁻, что также является характерным для азидов.

# Глава XXII

# СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ А $X_n$ , ГДЕ n>3

# § 1. Структурные типы соединений AX₄

Таблица 59

	Обозначелия 8 4 О <i>X</i>	Структу U S U pa	Гаолиц	
	F ₄ Cl ₄		Br ₄	$\mathbf{Z_4}$
Ce	0			
Тh	0	8	8	
U	0	8		
Np	0	8		
Pu	0			
Ti			4	4
Zr	0	4		
Ηf	0			
Si	X			4
Ge				4
Sn				4

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа  $I4/amd(D_{4h}^{19}); Z = 4.$ Положения атомов:

> U 4: (a) Cl 16: (h) x = 0,281; z = 0,917

Каждый атом U окружен 4 атомами Cl (U—4Cl=2,41), образующими сплющенный тетраэдр. Кроме того, атом U окружен еще 4 атомами Cl (3,09), принадлежащими соседним тетраэдрам. Они также образуют тетраэдр. Таким образом, координация вокруг атома U—восьмерная. Соединение летуче при повышенной температуре.

Вещество	a	с	x	2
ThCl₄ ThBr.	8,473 8,945	7,468 7,930A	0,281	0,917
$UCl_4$ NpCl_4	8,296 8,25	7,487 7,46	0,281 0,310	0,917 0,930



Рис. 210. Структурный тип SnJ₄. На рисунке начало координат совмещено с центром тяжести одного из атомов J (xyz)

Структурный тип SnJ₄ (рис. 210)

Кубическая ячейка. Федоровская группа РаЗ (T^s); Z = 8. Положения атомов:

> Sn 8: (c)  $x_{Sn} = 0,129$ J_I 8: (c)  $x_{I} = 0,253$ J_{II} 24: (d)  $x_{II} = 0,009; y_{II} = 0,001; z_{II} = 0,253$

Атомы J образуют несколько искаженную кубическую плотнейшую упаковку. Атомы Sn занимают  $1/_8$  из имеющихся тетраэдрических пустот, причем эти пустоты располагаются попарно на тройных непересекающихся осях. Правильные тетраэдры SnJ₄ (Sn-4J=2,63) являются изолированными.

Вещество	a
TiBr4	11,250
TiJ4	12,002
YrCl4	10,32
SiJ4	11,986
GeJ4	11,89
SnJ4	12,23

Структурный тип SiF4

Кубическая ячейка; a = 5,41 ( $-170^{\circ}$  С). Федоровская группа  $I\overline{4}3m(T_d^3)$ ; Z = 2. Положения атомов:

> Si 2: (a) F 8: (c) x = 0,17

Молекулы SiF₄ представляют собой тетраэдры, центры которых совмещены с узлами объемноцентрированной решетки. Ориентировка тетраэдров определена неточно.

Структурный тип UF4

Моноклинная ячейка.

Федоровская группа  $C_2/c(C_{2h}^4); Z = 12.$ Положения атомов:

> U_I 4: (e)  $y_I = 0,200$ U_I 8: (f)  $x_{II} = 0.208$ ;  $y_{II} = 0.437$ ;  $z_{II} \approx -0.477$

$$U_{\rm II}$$
 8: (f)  $x_{\rm II} = 0,208; y_{\rm II} = 0,437; z_{\rm II} \cong -0,1$ 

Положение атомов F не определено.

Вещество	а	ь	с	3
CeF ₄ ThF ₄ UF ₄ PuF ₄ ZrF ₄ HIF ₄	12,6 13,1 12,79 12,67 12,59 11,69 11,68	10,6 11,0 10,72 10,62 10,55 9,87 9,84	8,3 8,6 8,39 8,31 8,26 7,64 7,62	126° 126°10' 126°10' 126°10' 126°10' 126°09' 126°05'

## § 2. Структурные типы соединений АХ₅

Структурный тип а-UF₅

Тетрагональная ячейка; a = 6,512; c = 4,463. Федоровская группа I4/m ( $C_{4h}$ ); Z = 2. Положения атомов:

U 2: (a)  

$$F_{I}$$
 2: (b)  
 $F_{II}$  8: (h)  $x = 0.315; y = 0.113$ 

Структура построена из октаэдров UF₆, несколько вытянутых в направлении оси z. Октаэдры, сочленяясь вершинами через атомы F₁, образуют цепи, тянущиеся в направлении оси z. Все атомы U в структуре полностью эквивалентны. Атомы F образуют несколько искаженную плотнейшую кубическую упаковку. Атомы U располагаются в одной пятой октаэдрических пустот каждого слоя.

Тетрагональпая ячейка; a = 11,450; c = 5,198. Федоровская группа  $I\overline{4}2d$  ( $D_{2d}^{12}$ ); Z = 8. Положения атомов:

Атомы U находятся в семивершинниках из атомов F. Четыре из семи вершин полиэдра являются общими с соседними полиэдрами.

#### § 3. Структурные типы соединений АХ₆

Структурный тип UCl₆ (рис. 211) Гексагональная ячейка; a = 10,95; c = 6,03. Федоровская группа  $C\overline{3}m(D_{3d}^3)$ ; Z = 3.



Рис. 211. Структурный тип UCl₆

Положения атомов:

Структура молекулярная. Атомы Cl образуют искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Атомы U располагаются в октаэдрических пустотах.

26 Бокий Г. Б.

# Структурный тип WCl₆

Ромбоэдрическая ячейка; a = 6,58;  $a = 55^{\circ}$ . Федоровская группа  $R\overline{3}(C_{3i}^2)$ ; Z = 1. Положения атомов:

- W 1: (a)
- Cl 6: (f) x = 0,37; y = 0,29; z = 0,24

Структура молекулярная. Атомы Cl образуют искаженную гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы W расположены в октаэдрических пустотах таким образом, что заполненные октаэдры из атомов Cl не сочленены между собой (W — Cl = 2,24). Сами молекулы упаковалы по закону плотнейшей кубической упаковки.

# Глава XXIII

# СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ А2Х3 И А3Х2

# § 1. Распределение соединений $A_2X_3$ и $A_3X_2$ по структурным типам

0	бозначен	шe	Стру	ктурны	й тип		
	8		Th ₃ P ₄ *				
	7		$La_2O_3$ Sb ₂ S ₃				
	7'						
	6		Mr	1203			
	6'		Zn	$_{3}P_{2}$			
	6″		a-Al	2 <b>03</b>			
	6′′′		γ-Fe	$20_{3}$			
6''''			$\gamma' - Al_2O_3$				
	4		ZnS (сфалерит)*				
4'			ZnS (вюртцит)*				
	X		pa	зяые			
	$N_2$	$P_2$	$As_2$	$Sb_2$	$Bi_2$		
Be ₃	6	6	-				
Mga	6	6	6	7	7		
Ca3	6						
Mn3				**			
Zn ₃	6	6′	6'				
Cd ₃	6	6'	6'				

Соединения с разной и неясной валентностями:

 $Th_2N_3-7$  $U_2N_3 - 6$ Ni₃S₂ - X

٠

	0 <b>3</b>	$S_3$	Se3	Te ₃
$Sc_2$	6	-	1	
$\mathbf{Y}_2$	6			
La ₂	7	8		
Ce ₂	7	8		
$\mathbf{P}_{\Gamma 2}$	7			
Nd ₂	6,7			
$Sm_2$	6			I
Eu2				
Gd ₂	6			
$Tb_2$	6			
$Dy_2$	6			
$II_{02}$	6			
$\mathbf{Er_2}$	6			
Tu2	6			
Yb ₂	6			
$Lu_2$	6			
$Ac_2$	7	8		
$Th_2$		7'		
$U_2$		7′		
$Np_2$		7'		
$Pu_2$		8		
$Am_2$		8	İ	
Ti ₂	6''		]	
$V_2$	6''			
$Cr_2$	6''			
$Mn_2$	6			
$Fe_2$	6", 6"			
$Rh_2$	6''			
Al ₂	6", 6''' 6''''			
Ga ₂	6", 6"	4, 4'	4	4
In ₂	6	6'''. 6''''		4
Tl ₂	6			

Та блица 60

* Дефектные структуры.

** Дефектиал структура типа NiAs.

Гексагональная ячейка. Федоровская группа  $C\bar{3}m(D^3_{3d}); Z = 1.$ 

Положения атомов:

La 2: (d)  $z_{La} = 0.23$ O_I 1: (a) O_{II} 2: (d)  $z_{II} = 0.63$ 

Этот структурный тип характерен для сосдинений с  $r_a:r_x$ , большим 0,87. При таком соотношении радиусов структурный тип ишинели невозможен.

Атомы О образуют искаженную кубическую плотнейшую упаковку, а атомы La размещаются в октаэдрических пустотах по мотиву: два



Рис. 212. Структурный тип La₂O₃

слоя заполнены, один пустой. Благодаря искажению упаковки атом La окружен 7 атомами О: 4O(2,40) + 3O(2,70).

Вещество		a	c				
$\begin{array}{c} \alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2\\ \alpha\text{-Mg}_3\text{Bi}_2\\ \text{La}_2\text{O}_3\\ \text{Ce}_2\text{O}_3\\ \text{Pr}_2\text{O}_3\\ \text{Nd}_2\text{O}_3\\ \text{Ac}_2\text{O}_3 \end{array}$		4,573 4,666 3,945 3,880 3,851 3,841 4,07	$\begin{array}{c} 7,229\\ 7,401\\ 6,154\\ 6,057\\ 5,996\\ 6,009\\ 6,29 \end{array}$				
С неясной валентностью							
$Th_2N_3$	I	3,875	6,175				

# § 3. Структурный тип Sb₂S₃

Описание структуры Sb₂S₃ см. на стр. 427.

Вещество	a	ь	с
${f Th_2S_3\ U_2S_3\ Np_2S_3}$	$10,96 \\ 10,39 \\ 10,3$	10,83 10,63 10,6	3,95 3,88 3,85

	UΓ	$U_{II}$	$Th_I$	$Th_{II}$	$\mathbf{S}_{\mathbf{I}}$	$S_{II}$	$S_{III}$
x	0,311	0,508	0,314	0,519	0,878	0,561	0,206
Ŋ	-0,014	0,305	- 0,022	0,300	0,053	0,871	0,230

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Sb₂S₃, см. на стр. 427.

§ 4. Структурный тип а-Al₂O₃ (рис. 213)

Ромбоэдрическая ячейка.

Федоровская группа  $R\overline{3}c(D_{3d}^{*}); Z = 2.$ Положения атомов:

- Al 4: (c)  $x_{A1} = 0,105$
- 0 6: (e)  $x_0 = 0,303$

Этот структурный тип характерен для соединений  $\Lambda_2 X_3 \in r_a : r_x$  меньшим 0,60.

Атомы О образуют почти не искаженную гексагопальную плотнейшую упаковку. Она была бы плотнейшей при  $\alpha = 53^{\circ}47'$  и  $x_{A1} = \frac{1}{12}$ ,  $x_0 = \frac{1}{3}$ . Атомы Al находятся в октаэдрических пустотах. В слое атомы Al размещены по корундовому закону (заполненные октаэдрические пустоты образуют графитоподобные сетки, в центрах колец которых находятся незаполненные октаэдрические пустоты). В направлении оси z две за-



полненные октаэдрические пустоты чередуются с одной незаполненной.

Вещество	a	a	x _A	x _X
$\begin{array}{c} {\rm Ti_2O_3}\\ {\rm V_2O_3}\\ {\rm Cr_2O_3}\\ {\rm a-Fe_2O_3}\\ {\rm a-Al_2O_3}\\ {\rm a-Ga_2O_3} \end{array}$	5,37 5,43 5,38 5,413 5,47 5,13 5,28	56°48' 53°53' 54°58' 55°17' 55°40' 55°40' 55°06' 55°35'	0,105 0,105	0,292 0,303

§ 5. Структурный тип Мп₂O₃ (рис. 214)

Кубическая ячейка. Федоровская группа Ia3 (T⁷); Z = 16. Положения атомов:

Структуру этого типа имеют соединения  $A_2X_3$  при  $r_a:r_x$  бо́льшем 0,60 и меньшем 0,87.

Ячейку структуры Mn₂O₃ можно представить себе, если составить куб из восьми ячеек CaF₂, причем положения атомов Ca занять атомами

Mn, а ³/₄ положений атомов F—атомами O. Оставшаяся ¹/₄ положений, находящаяся на тройных непересекающихся осях, свободна и вследствие этого все атомы смещены. Атомы O находятся в тетраэдрах из атомов Mn,



Рис. 214. Структурный тип Mn₂O₃

а каждый атом Mn окружен шестью атомами О, находящимися в шести (из восьми) вершинах искаженного куба.

Вещество	a	Вещество	å				
$\begin{array}{c} Be_{3}N_{2} \\ Be_{3}P_{2} \\ Mg_{3}N_{2} \\ Mg_{3}P_{2} \\ Mg_{3}As_{2} \\ \alpha-Ca_{3}N_{2} \\ Zn_{3}N_{2} \\ Cd_{3}N_{2} \\ Cd_{3}N_{2} \\ Sc_{2}O_{3} \\ Y_{2}O_{3} \\ Nd_{2}O_{3} \\ Sm_{2}O_{3} \end{array}$	$\begin{array}{c} 8,13\\ 10,15\\ 9,95\\ 12,01\\ 12,33\\ 11,40\\ 9,743\\ 10,797\\ 9,79\\ 10,60\\ 11,05\\ 10,89\\ \end{array}$	$ \begin{array}{c} Eu_{2}O_{3} \\ Gd_{2}O_{3} \\ Tb_{2}O_{3} \\ Dy_{2}O_{3} \\ Ho_{2}O_{3} \\ Er_{2}O_{3} \\ Tu_{2}O_{3} \\ Yb_{2}O_{3} \\ Lu_{2}O_{3} \\ Mn_{2}O_{3} \\ In_{2}O_{3} \\ Tl_{2}O_{3} \end{array} $	$\begin{array}{c} 10,84\\ 10,79\\ 10,69\\ 10,629\\ 10,58\\ 10,505\\ 10,455\\ 10,408\\ 10,375\\ 9,41\\ 10,12\\ 10,57\end{array}$				
соединения с неясной валентиостью							
$U_2N_3$	10,700 A	Параметры атомо пующие: $x_{\rm U} = -0.018; x_{\rm N} = 0.38$ $z_{\rm N} = 0.380.$	n U н N сле- 5; у _N =0,145;				

# § 6. Структурный тип Zn₃P₂

Структурный тип Zn₃P₂

Тетрагональная ячейка. Федоровская группа  $P4/nmc(D_{4h}^{15}); Z = 8.$ Положения атомов:

PI	4:	(c)	$z_{I} = 0,25$	
$P_{\Pi}$	4:	(d)	$z_{11} = 0.239$	
$P_{III}$	8:	(f)	$x_{\rm III} = 0,261$	
$Zn_{II}$	8:	(g)	$x'_{I} = 0,283;$	$z'_{\rm I} = 0,386$

 $Zn_{II}$  8: (g)  $x'_{II} = 0,217; z'_{II} = 0,103$  $Zn_{III}$  8: (g)  $x'_{III} = 0,250; z'_{III} = 0,647$ 

Псевдокубнческая ячейка  $Zn_3P_2$  (Z = 16) сходна с ячейкой  $Mn_2O_3$  (см. выше). Атомы Р образуют несколько искаженную плотнейшую кубическую упаковку, атомы Zn находятся в тетраэдрических пустотах, расположенных на 8 телесных диагоналях квадрантов, причем в направлении этих диагоналей две незанятые пустоты чередуются с двумя заиятыми.

Каждый атом Zn находится в центре искаженного тетраэдра из атомов P, каждый атом P окружен 6 атомами Zn, не образующими ни октаэдр, ни призму.

Вещество	a	С		Пселдокубическая ячейка	
			c/a	a'	c'
$egin{array}{c} Zn_3P_2\ Zn_3As_2\ Cd_3P_2\ Cd_3As_2\end{array}$	8,097 8,316 8,746 8,945	11,45 11,76 12,28 12,65	1,418 1,418 1,404 1,418	11,45 11,77 12,36 12,66	11,45 11,76 12,28 12,65

#### Структурный тип Рь₂О₃

Моноклинная ячейка; a = 7,064; b = 5,627; c = 3,873 A;  $\beta = 80,1^{\circ}$ Федоровская группа  $P2_1(C_2^2)$ ; Z = 2.

Все атомы находятся в положении 2(a):

	$Pb_{I}$	$Pb_{II}$	OI	$O_{II}$	OIII
x	0,086	-0,386	-0,206	0,376	0,069
y	0,250	0,250	0,250	0,250	0,134
z	0,144	-0,328	0,114	0,248	-0,350

Структура построена из цепей  $PbO_2(O_2)_{1/2}$ , тянущихся параллельно оси z. Цепи связаны между собой цонами  $Pb^{2+}$ , которые находятся в октаэдрах из атомов О. Два атома О, связанные с атомами Pb в цепи, не входят в состав кислородных октаэдров, окружающих атомы  $Pb^{2+}$ .

Атом  $Pb_{I}$  окружен  $O_{I}(2,06) + O_{II}(2,08) + 2O_{III}(2,04)$ ; атом  $Pb_{II} - 2O_{I}(2,31) + 2O_{II}(2,55) + 2O_{II}(2,82)$ .

Ромбическая ячейка; a = 7,80; b = 5,50; c = 7,66 А. Федоровская группа  $Pam(C_2^2)$ ; Z = 8. Положения атомов:

.

Структура типа  $CaF_2$  (стр. 366), но положения атомов заняты неполностью.

Cтруктурный тип  $\alpha$ - $Pb_2O_3$  ( $\alpha$ - $PbO_{1,28,1,66}$ ) Моноклинная ячейка; a = 7,72; b = 10,81; c = 22,92;  $\beta = 88,7^{\circ}$ .

Федоро Все атс	вская гр мы нахо	уппа <i>Ра</i> эдятся в г	(C ;;); Z = юложени	= 48.	; $1/_2 + x$	, $\overline{y}$ , z.	
Атом	x	y	s	Атом	x	y y	
(		1	11	1			

Атом	x	y	3	Атом	x	y	5
Pbt	0,24	0,00	-0,01	0 _{XII}	-0,25	0,38	0,25
PbII	0,24	0,00	0,49	O _{XIII}	0,00	0,13	0,33
PbIII	0,26	0,50	0,01	O _{XIV}	0,50	0,38	0,33
Pb _{IV}	0,26	0,50	0,51	O _{XV}	0,25	0,13	0,42
Pbv	0,22	0,50	0,17	O _{XVI}	0,25	0,38	0,42
$Ph_{VI}$	0,22	0,50	0,33	O _{XVII}	-0,25	0,13	0,42
PbVII	0,25	0,50	0,17	O _{XVIII}	-0,25	0,38	0,42
PbVIII	0,25	0,50	0,67	, O _{XIX}	0,00	0,38	0,50
Pb _{IX}	0,25	0,00	-0,17	O _{XX}	0,50	0,13	0,50
Pbx	0,25	0,00	0,33	O _{XXI}	0,25	0,13	-0,08
Pbxi	0,28	0,00	0,17	O _{XXII}	0,25	0,38	-0,08
Pb _{XII}	0,28	0,00	ρ,67	O _{XXIII}	-0,25	0,13	-0,08
PbXIII	0,47	0,25	-0,08	O _{XXIV}	-0,25	0,38	-0,08
Pb _{XIV}	0,47	0,25	0,42	$o_{xxv}$	0,00	0,38	-0,17
Pb _{XV}	0,00	0,25	-0,08	$O_{XXVI}$	0,50	0,13	-0,17
Pb _{XVI}	0,00	0,25	0,42	O _{XXVII}	0,25	0,13	-0,25
Pb _{XVII}	0,53	0,25	0,08	$O_{XXVIII}$	0,25	0,38	-0,25
Pb _{XVIII}	0,53	0,25	0,58	O _{XXIX}	-0,25	0,13	-0,25
Pb _{X1X}	0,00	0,25	0,08	O _{XXX}	-0,25	0,38	-0,25
Pb _{XX}	0,00	0,25	0,59	O _{XXXI}	• 0,00	0,13	-0,33
Pb _{XXI}	0,00	0,25	0,25	$O_{XXXII}$	0,50	0,38	-0,33
Pb _{XXII}	0,00	0,25	-0,25	O _{XXXIII}	0,25	0,13	-0,42
Pb _{XXIII}	0,50	0,25	0,25	$O_{XXXIV}$	0,25	0,38	-0,42
Pb _{XXIV}	0,50	0,25	-0,25	0 _{XXXV}	-0,25	0,13	-0,42
O _I	0,00	0,13	0,00	O _{XXXVI}	-0,25	0,38	-0,42
O ^{II}	0,50	0,38	0,00			I	]
OIII	0,25	0,13	0,08				
O _{IV}	0,25	0,38	0,08	Bo3:	чожные п	оложения	- ()
0 _V	-0,25	0,13	0,08	для доп	олцителы	ных атомо	ur ()
O _{VI}	-0,25	0,38	0,08		I	I	1
O _{VII}	0,00	0,38	0,17	O _{XXXVII}	0,00	0,63	0,17
OVIII	0,50	0,13	0,17	0 _{XXXVIII}	0,00	0,88	0,33
OIX	0,25	0,13	0,25	O _{XXXIX}	0,00	0,13	-0,17
O _X	0,25	0,38	0,25	O _{XL}	0,00	0,33	-0,33
O _{XI}	-0,25	0,13	0,25				

Атомы Pb находятся в узлах гранецентрированной решетки, атомы О—в тетраэдрических пустотах, и все атомы несколько смещены.

Структура родственна структуре сенармонтита  $Sb_2O_3$  (стр. 423). Предполагается, что атомы Pb, находящиеся ближе к трем атомам O, двувалентные, а атомы Pb, окруженные 6 атомами O на приблизительно равном расстоянии,—четырехвалентные.

#### § 7. Структурные типы шиннели и ү'-Аl₂O₃

Структурный тип шпинели

Описание структуры шпинели см. на стр. 414.

Соединения состава  $A_2X_3$ , кристаллизующиеся в структурном типе шпинели  $MgAl_2O_4$ , имеют дефектные структуры. Атомы X образуют илотнейшую кубическую упаковку. В одной элементарной ячейке находится 32 атома X. Атомы A располагаются по двум правильным системам с кратностями 8 и 16. Однако из всех 24 мест в ячейке заняты только  $21^{1}/_{3}$ ;  $2^2/_{3}$  мест остаются свободными.

Вещество	a	x
$\gamma$ -Fc ₂ O ₃ $\gamma$ -Al ₂ O ₃ (1) Ga ₂ O ₃ $\beta$ -In ₂ S ₃	8,32 7,90 8,35 10,74 A	-0,136

(1) При температуре выше ~1150°С происходит окисление.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе шпинели, см. на стр. 414.

Структурный тип ү'-Al₂O₃

Структура  $\gamma'$ -Al₂O₃ отличается от структуры  $\gamma$ -Al₂O₃ вдвое меньшим ребром ячейки. На эту ячейку приходится, следовательно, 1¹/₃ Al₂O₃ или Al_{22/3}O₄. Это уменьшение ребра *a* связано с тем, что атомы Al расположены не только в тех тетраэдрических и октаэдрических пустотах, которые заняты в структуре шпинели, а статистически распределены по всем тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам плотнейшей упаковки. Ограничение сводится только к тому, что ~70% атомов Al находятся в октаэдрических пустотах, а ~30% — в тетраэдрических, т. е. соотношение числа занятых октаэдрических и тетраэдрических пустот в  $\gamma$ - и  $\gamma'$ - Al₄O₃ приблизительно сохраняется.

Вещество	a
$\gamma'$ -Al ₂ O ₃ $\alpha$ -In ₂ S ₃ IIII3ROTEMII.	$3,95 \\ 5,36$

#### § 8. Дефектные структуры

# Структурный тип сфалерита ZnS

Описание структуры сфалерита см. на стр. 356.

Структуры соединений дефектны по отношению к металлическим атомам.

Вещество	a
$\alpha$ -Ga ₂ S ₃	5,181 A
Ga ₂ Se ₃	5,429 A
$Ga_2Te_3$ In ₂ Te ₃	5,886 A 6,158 A

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе сфалерита, см. на стр. 319, 335, 344, 356.

Структурный тип вюртцита ZnS

Описание структуры вюртцита см. на стр. 357.

Вещество	a	с
3-Ga2S3 ⁽¹⁾ высокотеми.	3,678	5,016 _. A

(1) Переход  $\alpha \rightarrow \beta$  при 550—600° C.

Структура β-Ga₂S₃ дефектна по отношению к атомам Ga.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе вюртцита, см. на стр. 335, 336, 357.

Структурный тип NiAs

Описание структуры NiAs см. на стр. 353.

Вещество	a	с	c/a	
Mn ₃ Sb ₂	4,13	5,74	1,39	

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе NiAs, сл. на стр. 313, 335, 353-54, 422.

• Структурный тип Th₃P₄

Описание структуры Th₃P₄ см. на стр. 412.

Вещество	a	x
$\begin{array}{c} & La_{2}S_{3} \\ & Ac_{2}S_{3} \\ & Cc_{2}S_{3} Ce_{3}S_{4}^{(1)} \\ & P\mu_{2}S_{3} Pu_{3}S_{4}^{(1)} \\ & Am_{2}S_{3} \end{array}$	8,706 8,97 8,607—8,617 8,437 8,428	0,083

(1) См. также стр. 413.

 $\mathcal{A}$ ругие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе  $\mathrm{Th}_{3}\mathrm{P}_{4}$ , см. на стр. 413.

# § 9. Структурный тип Ni₃S₂

Ромбоэдрическая ячейка;  $a = 4,041; \ \alpha = 90^{\circ}18'.$ Федоровская группа  $R32(D_2^7); Z = 1.$ Положения атомов:

٠

,

Ni 3: (e)  $x_{Ni} = 0,25$ S 2: (c)  $x_S = 0,25$ 

Атомы S располагаются по узлам почти строго кубической объемноцентрированной решетки. Каждый атом S окружен 6 атомами Ni на расстоянии 2,28.

#### Глава XXIV

#### СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ А_тХ_п

## § 1. Структурный тип V₂O₅

Ромбическая ячейка; a = 11,48; b = 4,36; c = 3,55. Федоровская группа  $Pmn(C_{2v}^{7})$ ; Z = 4. Положения атомов:

V	4:	(b)	$x_{\mathbf{v}} = 0,148; \ y_{\mathbf{v}} = 0,097;$	$z_{\mathbf{v}} = 0$
OI	4:	( <i>b</i> )	$x_{\mathbf{I}} = 0,148; y_{\mathbf{I}} = 0,45;$	$z_{I} = 0,92$
OII	4:	( <i>b</i> )	$x_{\rm II} = 0,20;  y_{\rm II} = 0,03$	$z_{\rm II} = 0.46$
$O_{III}$	2:	(a)	$y_{111} = 0,08; \cdot z_{111} = 0,89$	

Атомы О образуют сильно искаженную дефектную кубическую плотнейшую упаковку. Атомы V заполняют часть сильно искаженных октаэдров.

Атом V окружен 40; атом  $O_I - 2V$ ; атом  $O_{II} - 3V$ ; атом  $O_{III} - 2V$ .

# § 2. Структурный тип Th₃P₄

Кубическая ячейка. Федоровская группа  $I\overline{4}3d$   $(T_d^{\mathfrak{s}}); Z = 4.$ Положения атомов:

Th 12: (a) P 16: (c)  $x = \frac{1}{12}$ 

Каждый атом Th окружен 8 атомами P (Th – 8P = 2,98), образующими многогранник. Многогранник представляет собой весьма характерное искажение куба и принадлежит к тетрагонально-тетраэдрическому виду симметрии.

При меньшем содержании металла атомы его статистически размецаются по положению (a).

Вещество	a	x
$\begin{array}{c} {\rm Ce}_2{\rm S}_3{\rm}{\rm Ce}_3{\rm S}_4{}^{(1)} \\ {\rm Pu}_2{\rm S}_3{\rm}{\rm Pu}_3{\rm S}_4{}^{(1)} \\ {\rm Th}_2{\rm P}_4 \\ {\rm U}_3{\rm P}_4 \\ {\rm Np}_3{\rm P}_4 \\ {\rm Rb}_4{\rm O}_6{}^{(2)} \\ {\rm Cs}_4{\rm O}_6{}^{(2)} \end{array}$	8,617—8,607 8,437 8,600 8,197 9,30 9,86	0,083 0,083 0,083 0,054 0,054

(1) См. стр. 410.

(2) Атомы кислорода объединены попарно в молекулярные ионы  $O_2^{1-}$ и  $O_2^{2-}$ ; первых в два раза больше. Центры групп  $O_2$  находятся в 12-кратных положениях, а атомы  $O_{-}$  в 24-кратных. Направления групп  $O_2$  статистически распределены по направлениям осей x, y, z.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе  $Th_3P_4$ , см. на стр. 410.

#### § 3. Структурный тип Pt₃O₄

Кубическая ячейка; a = 6,23. Федоровская группа Im3m  $(O_h^9)$ ; Z = 2. Положения атомов:

> Pt 6: (b) O 8: (c)

Атомы Pt находятся в центрах граней и ребер ячейки, атомы Ов центрах 8 октантов. К. ч. Pt-80; к. ч. О-6Pt.

#### § 4. Структурный тип Ge₃N₄

Ромбоэдрическая ячейка; a = 8,565; a = 107°45'. Федоровская группа  $R\overline{3}$  ( $C_{3i}^2$ ); Z = 6. Все атомы находятся в положении 6 (f):

	x	$\boldsymbol{y}$	3
Geı	0,039	0,449	0,261
$Ge_{II}$	0,37	-0,22	-0,41
GeIII	-0,29	0,11	-0,07
OI	0,158	0,463	0,130
$O_{II}$	-0,070	0,570	0,250
$O_{III}$	-0,121	0,214	0,157
0 _{1V}	0,212	0,547	0,491

Соединение  $Ge_3N_4$  изоструктурно фенакиту  $Be_2SiO_4$ . Атомы Ge занимают положения атомов Be и Si, а атомы N — положения атомов O. Атомы, повидимому, несколько смещены из указанных выше положений, но симметрия остается как у фенакита.

Атомы Ge₁ и Ge₁₁ окружены по тетраэдру атомами N; N окружен 2Ge₁₁ + 1Ge₁.

В работе, опубликованной в 1952 г., указывается, что  $Ge_3N_4$  принадлежит к ромбической сингонии. Ему изоструктурен  $Si_3N_4$ .

Вещество	a	Ь	с
${\operatorname{Si}}_3{\operatorname{N}}_4$	$\substack{13,38\\13,84}$	8,60	7,74 A
${\operatorname{Ge}}_3{\operatorname{N}}_4$		9,06	8,18 A

## § 5. Структурный тип шпинели MgAl₂O₄

Структура Fe₃O₄ (рис. 215)

Кубическая ячейка.

Федоровская группа Fd3m ( $O_h^7$ ); Z = 8. Положения атомов:

 $\begin{array}{cccc} Fe_{I} & 8: & (a) \\ Fe_{II} & 16: & (d) \\ O & 32: & (e) \end{array}$ 

32: (e) 
$$x = -\frac{1}{8}$$

Атомы О образуют плотнейшую кубическую упаковку, атомы  $Fe_{II}$  занимают октаздрические пустоты, атомы  $Fe_{I}$  — тетраздрические. К.ч.  $Fe_{II} - 60$ ;  $Fe_{I} - 40$ ;  $O - (3Fe_{II} + 1Fe_{I})$ .



Р п.с. 215. Структурный тип Fe₃O₄. Ячейка разрезана пополам, и нижняя половина смещена

Вещество	a	x
$\begin{array}{c} {\rm Mn_{3}O_{4}}^{(1)} \\ {\rm Fe_{3}O_{4}} \\ {\rm Co_{3}O_{4}} \\ {\rm Co_{3}S_{4}} \\ {\rm Ni_{3}S_{4}} \end{array}$	8,41 8,07 9,382 9,457 A	-0,125 -0,135

(1) Решетка тетрагонально искажена.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе шпинели, см. на стр. 409

# Структурный тип Рb₃O₄

Для Pb₃O₄ разными авторами были определены две различных федоровских группы. По существу, эти структуры одинаковы и их можно получить одну из другой небольшим смещением атомов. I. Тетрагональная ячейка; a = 8,80; c = 6,56 A. Федоровская группа  $P\overline{4}b2$   $(D_{2d}^{7})$ ; Z = 4. Положения атомов:

II. Тетрагональная ячейка; a = 8,806; c = 6,564 А. Федоровская группа P4/mbc  $(D_{4h}^{13})$ ; Z = 4. Положения атомов:

#### § 6. Прочие структурные типы

Структурный тип Ті₃О₅ (аносовит)

Ромбическая ячейка; a = 3,747; b = 9,465; c = 9,715. Федоровская группа Стст  $(D_{2h}^{17})$ ; Z = 4. Положения атомов:

Атомы Ti³⁺ и Ti⁴⁺ находятся в центрах октаэдров из атомов кислорода. Последние, сочленяясь вершинами, образуют цепочки, параллельные оси z.

Структурный тип  $Th_{7-x}S_{12}$  (x = 0,2)

Гексагональная ячейка; a = 11,086; c = 4,010 А (при S : Th = 1,76). Федоровская группа  $C6_3/m$  ( $C^2_{6h}$ ); Z = 1. Положения атомов:

Каждый атом Th_I окружен 9 атомами  $S_{II}$ ; Th_{II} – ( $5S_I + 3S_{II}$ ).

Структурный тип Ni₉S₈ [(Fe, Ni)S₈] (пентландит)

Кубическая ячейка; a = 10,17 А (насыщен. Fe); 10,07 А (насыщен. Ni). Федоровская группа Fm3m ( $O_h^s$ ); Z = 4.

Положения атомов:

Атомы S образуют плотнейшую кубическую упаковку. Атомы (Fe, Ni)_I находятся в октаэдрических, атомы (Fe, Ni)_{II} — в тетраэдрических пустотах.

Кубическая ячейка; a = 8,4717 А. Федоровская группа  $I\overline{4}\,3m$   $(T_d^3); Z = 4$ . Положения атомов:

Каждый атом U окружен 9 атомами F. Все атомы U равноценны.

Структурный тип Tl₇Sb₂

Кубическая ячейка; a = 11,59. Федоровская группа Im3m  $(O_h^g)$ , Z = 6. Положения атомов:

Структура представляет собой несколько искаженную сверхструктуру типа α-Fe.

## Структурный тип β-WO_{2,90}

Моноклинная ячейка; a = 12,1; b = 3,78; c = 23,4;  $\beta = 95^{\circ}$ . Федоровская группа P2/m ( $C_{2h}^{1}$ ); Z = 20. Положения атомов:

 $\left. \begin{array}{c} O_{I}, O_{II}, O_{III}, O_{IV}, O_{V}, O_{VI}, O_{VII}, O_{VIII}, O_{IX}, O_{X} \\ W_{I}, W_{II}, W_{III}, W_{IV}, W_{V}, W_{VI}, W_{VII}, W_{VIII}, W_{IX}, \\ W_{X}, O_{XIII}, O_{XIV}, O_{XV}, O_{XVI}, O_{XVII}, O_{XVIII}, O_{XIX}, \\ O_{XX}, O_{XXI}, O_{XXII}, O_{XXIII}, O_{XXIV}, O_{XXV}, O_{XXVI}, \\ O_{XXVII}, O_{XXVIII}, O_{XXIX}, O_{XXX} \end{array} \right\}$  2:(n)

$$O_{XI}$$
 1: (b)  
 $O_{XII}$  1: (e)

	WI	WII	WIII	WIV	Wv	W _{VI}	W _{VII}	W _{VIII}	WIX	WX
x	0,353	0,063	0,773	0,481	0,192	0,903	0,610	0,322	0,030	0,740
z	0,026		0,128	0,178	0,229	0,280	0,331	0,382	0,432	0,483

	Ο _Ι	OII	0 _{III}	0 _{IV}	0 _v	ovi	0 _{VII}	OVIII	0 _{IX}	0 _x
x	0,353	0,063	0,773	0,481	0,192	0,903	0,610	0,322	0,030	0,740
z	0,026	0,077	0,128	0,178	0,229	0,280	0,331	0,382	0,432	0,483

o _{xIII}	0 _{X1V}	0 _{xv}	0 _{XVI}	0 _{XVII}	0 _{XVIII}	0 _{XIX}	0 _{XX}
0,208	0,710	0,417	0,128	0,918	0,627	0,337	0,048
0,052	0,051	0,102	0,153	0,103	0,153	0,204	0,255

	$  o_{\mathbf{x}\mathbf{x}\mathbf{i}}  $	0 _{XXII}	0 _{XXUI}	0 _{XXIV}	0 _{XXV}	0 _{XXVI}	0 _{XXVII}	0 _{XXVIII}	0 _{XXIX}	0 _{XXX}
x	0,838	0,546	0,257	0,757	0,466	0,187	0,967	0,675	0,395	0,100
z	.0,204	0,255	0,306	0,306	0,357	0,422	0,356	0,407	0,475	0,526

Структура построена из октаздров WO₆, сочлененных по вершинам и ребрам. Октаздры образуют блоки, соединенные между собой через октаздры, сочлененные по ребрам.

Структурный тин ү-WO_{2,72}

Моноклинная ячейка; a = 18,32; b = 3,79; c = 14,04;  $\beta = 115^{\circ}02'$ . Федоровская группа  $P2/m(C_{2h})$ ; Z = 18. Положения атомов:

 $\begin{array}{c} W_{I}, W_{II}, W_{III}, W_{IV}, W_{V}, W_{VI}, W_{VII}, W_{VIII}, W_{XI}, O_{X}, \\ O_{XI}, O_{XII}, O_{XIII}, O_{XIV}, O_{XV}, O_{XVI}, O_{XVII}, O_{XVIII}, \\ O_{XIX}, O_{XX}, O_{XXI}, O_{XXII}, O_{XXIII}, O_{XXIV} \\ O_{I}, O_{II}, O_{III}, O_{IV}, O_{V} O_{VI}, O_{VII}, O_{VIII}, O_{IX} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{c} 2: n \\ 2: n \\ 2: (m) \\ O_{XXV} \end{array}$ 

	WI	WII	WIII	WIV	wv	WVI	W _{VII}	W _{VIII}	W _{IX}	o ¹	OII
- x z	0,072 6,003	0,084 0,285	0,127 0,759	$0,218 \\ 0,575$	$0,257 \\ 0,015$	$0,277 \\ 0,257$	0,363 0,869	0,414 0,536	0,453 0,168	0,07 0,005	0,085 0,285

	0111	0 _{IV}	0 _V	• 0 _{V1}	0 _{VII}	0 _{VIII}	0 _{1X}	°x	0 _{XI}	0 _{XII}	0 _{XIII}	0 _{X1V}
x	0,125	0,22	0,255	0,275	0,365	0,415	0,455	0,015	0,035	0,125	$0,125 \\ 0,43$	0,14
z	0,76	0,575	0,015	0,255	0,87	0,535	0,17	0,715	0,115	0,905		0,625

	0 _{xv}	o _{xvi}	0 _{XVII}	0 _{XVIII}	0 _{XIX}	0 _{XX}	0 _{XXI}	0 _{XXII}	OXXIII	0 _{XXIV}
x	0,185	0,19	0,25	0,29	0,32	0,335	0,35	0,40	0,445	0,495
z	0,11	0,30	0,87	0,715	0,555	0,15	0,39	0,015	0,82	0,32

Все атомы W, кроме W_I, находятся в центрах более или менее искаженных октаэдров из атомов О. Атом W_I окружен 7 атомами О. Октаэдры сочленены между собой вершинами и ребрами. Распределение атомов W неравномерное. Вдоль линий  $[0 y^{1/2}]$  проходят пустые каналы, а вдоль линий [0 y 0] наблюдается повышенная концентрация атомов W.

Структурный тип β-Mo₈O₂₃

Моноклинная ячейка; a = 16,85; b = 4,04; c = 13,4;  $\beta = 106^{\circ}5'$ . Федоровская группа P 2/a ( $C_{2h}^4$ ); Z = 2. Положения атомов:

N

 $\begin{array}{c} Mo_{II}, Mo_{III}, Mo_{III}, Mo_{IV}, O_{I}, O_{II}, O_{III}, O_{IV} \\ O_{VI}, O_{VII}, O_{VIII}, O_{IX}, O_{X}, O_{XI}, O_{XII} \end{array} \right\} \begin{array}{c} 4: (g) \\ O_{V} & 2: (c) \end{array}$ 

	Mo _I	Mo _{II}	Mo _{III}	Mo _{IV}	oI	o ^{II}	OIII	0 _{IV}	o _{vi}	0 _{VII}
$egin{array}{c} x \ y \ z \end{array}$	0,415	0,246	0,077	0,404	0,415	0,245	0,075	0,405	0,165	0,335
	0,59	0,41	0,59	0,41	0,06	0,94	0,06	0,94	0,50	0,50
	0,063	0,188	0,316	0,445	0,065	0,19	0,315	0,445	0,065	0,135

	O _{VIII}	o _{IX}	0 _x	o _{xi}	O _{XII}
x y z	0,495 0,50 0,195	0,17 0,50 0,27	0,325 <0,50 0,325	$0,005 \\ \sim 0,50 \\ 0,405$	$0,16 \\ \sim 0,50 \\ 0,46$

Структура построена из октаэдров MoO₆. Эти октаэдры, сочленяясь вершинами, образуют двумерные блоки шириной в 8 октаэдров бесконечной длины в направлении оси *у*. Октаэдры соседних блоков сочленены как по вершинам, так и по ребрам.

# Структурный тип β'-Мо₉О₂₆

Моноклинная ячейка; a = 16,75; b = 4,03; c = 14,45 A;  $\beta = 96^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^4$ ); Z = 2. Положения атомов:

	Mo ¹¹	Mo _{III}	Mo _{IV}	Mov	OII	0111	0 _{IV}	$0_{ m V}$
x	0,456	0,162	0,369	0,082	0,455	0,16	0,37	0,08
y	0,41	0,41	0,59	0,41	0,94	0,94	0,06	0,94
z	0,113	0,221	0,334	0,450	0,155	0,22	0,335	0,45

	O _{VII}	O _{VIII}	0 _{IX}	0 _x	o _{xi}	o _{XII}	o _{xIII}	OXIV
x	0,355	$0,21 \\ 0,50 \\ 0,115$	0,06	0,42	0,26	0,125	0,465	0,32
y	0,50		0.50	0,50	0,50	<0,50	~0,50	~0,50
z	0,06		0,18	0,23	0,285	0,345	0,42	0,46

Структура построена из октаэдров MoO₆. Эти октаэдры, сочленяясь вершинами, образуют двумерные блоки шириной в 9 октаэдров бескопечной протяженности в направлении оси *у*. Октаэдры соседних блоков сочленяются как по вершинам, так и по ребрам.

Структурный тип ү-Мо₄О₁₁

Ромбическая ячейка; a = 24.4; b = 5.45; c = 6.70 А. Федоровская группа  $Pnma(D_{2h}^{16})$ ; Z = 4. Положения атомов:

	Mo _I	Mo _{II}	Mo _{III}	Mo _{IV}	0 _{II}	0111	0 _{IV}	0 _V	0 _{VI}	0 _{VII}	OVIII
x	—0,9715	0,087	—0,853	0,2055	0,063	0,123	0,183	0,028	-0,912	0,163	-0,778
z	0,160	0,518	0,804	0,869	0,69	0,35	0,01	0,34	-0,97	0,67	-0,63

Структура построена из бесконечных слоев из атомов О, перпендикулярных направлению [100], в которых  $^{3}/_{4}$  атомов Мо находятся в центрах октаэдров, сочлененных по вершинам. Оставшаяся  $^{1}/_{4}$  атомов находится в искаженных тетраэдрах между слоями, связывая последние.

Структурный тип V₁₂O₂₆

Моноклипная ячейка; a = 11,90; b = 3,671; c = 10,122;  $\beta = 100^{\circ}52'$ . Федоровская группа  $C2/m(C_{2h}^3)$ ; Z = 1. Положения атомов:

	O _{IL.}	0111	0 _{IV}	ov	O _{VI}	0 _{VII}	VI	VII	VIII
x	0,17	0,38	0,68	0,21	0,89	0,57	0,349	0,409	0,719
z	0	0,18	0,18	0,38	0,38	0,40	0	0,369	0,369

Атомы образуют октаэдры, сочлененные по вершинам и ребрам. Часть положений не занята атомами О.

. ....

# Г. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛУМЕТАЛ-ЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕПТОВ ДРУГ С ДРУГОМ И С ЭЛЕ-МЕНТАМИ-ОРГАНОГЕНАМИ

Глава XXV

## СОЕДИНЕНИЯ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДРУГ С ДРУГОМ

#### § 1. Особенности соедилений этого раздела

Количество изученных структур полуметаллов друг с другом очень невелико (см. табл. 61).

Бипарные системы двух полуметаллов и их соединения обычно обладают свойствами, весьма сходными со свойствами интерметаллических систем и их соединений. Так, например, в системах Sb и Bi с Ge образуются эвтектики, а соединения Bi₂Te₃ и Pb₂₋₃Bi характеризуются статистическим распределением атомов обоих элементов в структуре.

Для всех соединений характерны широкие области гомогенности.

#### § 2. Структуры соединений полуметаллов друг с другом

Структурный тип Ві₂Те₃

Ромбоэдрическая ячейка; a = 10,45; a = 24°08'Федоровская группа  $R\overline{3}m(D^5_{3d})$ ; Z = 1. Положения атомов:

Bi 2: (c)  $x_{Bi} = 0,399$ Te_I 1: (a) Te_{II} 2: (c)  $x_{Te} = 0,792$ 

Атомы Ві и Те образуют несколько искаженную плотнейшую кубическую упаковку. Сверхструктура в размещении атомов Ві и Те приводиг к слоистой структуре, в которой слои чередуются в порядке — Те — Ві — Те — Те — Ві — Те — .

Таблица 61



В скобках указан структурный тип, к которому соединение относится. Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе NaCl, см. на стр. 335, 337, 350—51, 393, в структурном типе NiAs—на стр. 313, 335, 353, 410.

## Глава XXVI

#### СОЕДИНЕНИЯ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ-ОРГАНОГЕНАМИ

#### § 1. Обзор соединений элементов-органогенов с полуметаллами

Особенностью соединений этого раздела является чрезвычайное многообразие типов структур. В нем почти в равной мере представлены молекулярные, цепочечные, слоистые, пормальные координационные и искаженные координационные структуры (см. табл. 62). Соединения элементов IV-b подгруппы с элементами-органогенами были рассмотрены в главах, посвященных кристаллохимии неорганических веществ.

20

										Tabiu	ya oz
	С	N	Р	0	S	Se	11	F	Cl	Br	J
As				As ₂ O ₃	$\begin{array}{c} \mathrm{AsS} \\ \mathrm{As_2S_3} \end{array}$		АsH ₃ см. гл. Х X VIII		·		AsJ3
Sb				$\left \begin{array}{c} \mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_3(2)\\ \mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_4\end{array}\right $	$Sb_2S_3$						SbJ ₃
Bi				Bi ₂ O ₃ (2)	$\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3$			BiF ₃			BiJ₃
Те				TeO ₂ (3)							

В скобках указано число модификаций.

# § 2. Окислы полуметаллов

Структурный тип Sb₂O₃ (сенармонтит)

Кубическая ячейка. Федоровская группа Fd3m  $(O_h^7); Z = 16.$ Положения атомов:

Sb 32: (e)  $x_{Sb} = -0.115$ O 48: (f)  $x_O = 0.23$  Молекулы  $Sb_4O_6$  размещаются в ячейке по местам атомов C в структуре алмаза (стр. 233). Структура сходна со структурой  $Mn_2O_3$  (стр. 405). Атом Sb окружен 3O(2,22) + 3O(2,37); атом O-2Sb(2,22) + 2Sb(2,37)

Атом Sb окружен 3O(2,22) + 3O(2,37); атом O = 2Sb(2,22) + 2Sb(2,37)(атомы Sb образуют тетраэдр).

Вещество	a	x	$x_{\mathrm{O}}$
$\begin{array}{c} \operatorname{As_2O_3}\\ \operatorname{Sb_2O_3}\end{array}$	11,046 11,14	$-0,105 \\ -0,115$	0,21 0,23

Структурный тип Sb₂O₃ (валентинит)

Ромбическая ячейка; a = 4,92; b = 12,46; c = 5,42. Федоровская группа *Рссп*  $(D_{2h}^{10})$ ; Z = 4. Положения атомов:

Sb 8: (e)  $x_{Sb} = 0,122; \quad y_{Sb} = 0,207; \quad z_{Sb} = 0,175$ O_I 4: (c)  $z_{I} = -0,075$ O_{II} 8: (e)  $x_{II} = -0,11; \quad y_{II} = 0,156; \quad z_{II} = 0,175$ 

Структура построена из цепей  $Sb_2O_3$ . Цепи параллельны оси z. Расстояние  $Sb - O_{II}$  настолько мало, что пет уверенности в правильности определения структуры.

Атом Sb окружен  $1O_{II}$  (1,30) +  $2O_{I}$  (1,59) + 1Sb (1,66) + 2Sb (2,91) + + 2Sb (2,99); атом  $O_{I}$  - 4Sb (1,59) +  $4O_{II}$  (2,52) +  $O_{II}$  (5,13) +  $2O_{I}$  (2,71); атом  $O_{II}$  - 1Sb (1,30) +  $2O_{I}$  (2,52) +  $1O_{I}$  (5,13) +  $2O_{II}$  (3,58).

## Структурный тип Sb₂O₄

Ромбическая ячейка; a = 4,804; b = 5,424; c = 11,76. Федоровская группа  $Pna(C_{2v}^{9})$ ; Z = 4. Все атомы занимают положение 4 (a):

	$\mathrm{Sb}_{\mathbf{I}}$	$Sb_{II}$	$O_I$	OII	$O_{III}$	OIV
x	0	-0,04	0,16	0,75	0,25	0,84
y	0,375	0	0,33	0.12	0,12	0,33
$\boldsymbol{z}$	0,25	0	0,09	0,17	0,33	0,41

Атомы Sb_I и Sb_{II} находятся в октаэдрах из атомов O, но в случае Sb_{II} эти октаэдры сильно искажены.

Структурный тип Bi₂O₃ (рис. 216)

Кубическая ячейка. Федоровская группа  $Pn3m(O_h^4); Z = 2.$ Положения атомов:

O 6: (d) Bi 4: (b)

Атомы Ві образуют плотнейшую кубическую упаковку, а атомы 0 размещаются в тетраэдрических пустотах таким образом, что незанятые тетраэдрические цустоты находятся на одной из тройных осей. Атом О окружен по тетраэдру 4 атомами Ві, а атом Ві — 6 атомами О (6 вершин из 8 вершин куба).

Структура определена не совсем точно. Атомы Ві п О, повидимому, несколько смещены из указанных положений.



Рис. 216. Структурный тип Ві2О3

Структурный тип β-Bi₂O₃⁽¹⁾

Тетрагональная ячейка; a = 10,93; c = 5,62; c/a = 0,514. Федоровская группа  $C\overline{4}2b$   $(D_{2d}^2)$ ; Z = 8. Положения атомов:

Ячейка состоит из четырех несколько искаженных ячеек типа  $Bi_2O_3$ ; при отсутствии искажения  $\beta$ - $Bi_2O_3$  имел бы структуру этого типа.

Структурный тип ТеО, (рис. 217)

Тетрагональная ячейка; a = 4,805; c = 7,609 А. Федоровская группа  $P4_32_1(D_4^8)$ ; Z = 4. Положения атомов:

Te 4: (a)  $x_{\text{Te}} = 0,030$ O 8: (b)  $x_0 = 0,177; y_0 = 0,227; z_0 = 0,217$ 

Структура относится к несколько искаженному типу рутила (стр. 368). Атомы Те находятся в центрах октаэдров из атомов О (Te – 40 = 2,03; Te – 20 = 2,67).

Тетрагональная ячейка; a = 4,79; c = 3,77; c/a = 0,79. Структура относится к типу рутила (см. стр. 368).

⁽¹⁾ а-Ві₂О₃ существует лишь в присутствии примесей.

Повидимому,  $\alpha$ -TeO₂ и TeO₂, описанная выше, не две разные модификации, а одна. При этом правильной является скорее структура TeO₂, а не  $\alpha$ -TeO₂.



Рис. 217. Структурный тип ТеО2

$\cap -$								0
ЬТ	рv	КΤ	VI	) н	ып	ти	п	p-16O*

Ромбическая ячейка; a = 5,50; b = 11,75; c = 5,59. Федоровская группа  $Pcab(D_{2h}^{15})$ ; Z = 8. Положения атомов:

Te 8: (c) 
$$xyz; \frac{1}{2} + x, \overline{y}, \frac{1}{2} - z; \overline{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \overline{z};$$
  
 $\overline{xyz}; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$   
 $x_{\text{Te}} = 0.028; y_{\text{Te}} = 0.118; z_{\text{Te}} = -0.116$ 

$$O_I 8$$
: (c)  $x_I = 0,240; y_I = -0,122; z_I = 0,235$ 

$$O_{II} 8$$
: (c)  $x_{II} = 0,164; y_{II} = 0,174; z_{II} = 0,535$ 

Структура сходна со структурой брукита (стр. 369), по октаэдры из атомов О искажены еще больше, чем в структуре TeO₂.

#### § 3. Сульфиды полуметаллов

Структурный тип AsS (реальгар)

Моноклинная ячейка; a = 9,27; b = 13,50; c = 6,56 A;  $\beta = 106^{\circ}37'$ . Федоровская группа  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^{\circ}$ ); Z = 16.

Все атомы занимают положение:

4: (e)  $xyz; \ \bar{xyz}; \ 1/_2 + x, \ 1/_2 - y, \ 1/_2 + z; \ 1/_2 - x, \ 1/_2 + y, \ 1/_2 - z$ 

	As _I	· ^{As} II	As _{III}	As _{IV}	$s_{I}$	S _{II}	SIII	S _{IV}
x y z	$ \begin{array}{c} 0,118\\ 0,024\\ -0,241 \end{array} $	0,425 - 0,140 - 0,142	0.318 - 0,127 0,181	0,038 0,161 0,290	$0,346 \\ 0,008 \\ -0,295$	0,213 0,024 0,120	$0,245 \\ -0,225 \\ -0,363$	$0,115 \\ -0,215 \\ 0,048$

Структура построена из отдельных молекул  $As_4S_4$ . Форма и размеры молекул почти такие же, как и в газообразном состоянии. Атомы S образуют квадрат, атомы As—тетраэдр. Центры квадрата и тетраэдра совпадают.

Каждый атом As окружен  $2S(\sim 2,24) + 1As(2,59)$ ; атом S-2As.

Структура AsS сходна со структурой As₂S₃ (см. ниже). Если разрезать молекулу As₄S₄ определенным образом пополам, то получается обрывок спиральных цепей —S—As—S—As—, которые также наблюдаются в структуре As₂S₃.

Структурный тип As₂S₃

Моноклинная ячейка; a = 11,46; b = 9,56; c = 4,21 A;  $\beta = 90^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ); Z = 4. Все атомы занимают положение:

4: (e) xyz; xyz; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z

	As _I	As _{II}	SI	$S_{II}$	s _{III}
$x \\ y \\ z$	0,268 0,187 0,161	0,482 0,313 -0,336	0,410 0,120 0,454	$0,340 \\ 0,380 \\ -0,046$	0,125 0,305 0,455

Структура состоит из слоев As₂S₃, между которыми действуют слабые вандерваальсовские силы. В слое атом As связан с 3 S; каждый атом S связан с 2 As.

Структура сходна со структурой AsS (см. выше).

#### Структурный тип Sb₂S₃

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа  $Pbnm(D_{2h}^{1e}); Z = 4$ . Все атомы занимают положение:

4: (c) 
$$xy_{1/4}$$
;  $\overline{xy}_{3/4}$ ;  $\frac{1}{2} - x$ ,  $\frac{1}{2} + y$ ,  $\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2} + x$ ,  $\frac{1}{2} - y$ ,  $\frac{3}{4}$ 

	$Sb_{I}$	$Sb_{II}$	$S_{I}$	$S_{II}$	$S_{III}$
x	0,328	0,539	0,883	0,561	0,194
y	0,031	0,351	0,047	2,875	0,208

Структура построена из лент, параллельных оси z и образующих с осями x и y угол  $\sim 45^{\circ}$ . Ленты повернуты друг стносительно друга. Каждая лента состоит из 10 зигзагообразных цепей — Sb — S — Sb — S – , сочлененных как по атомам S, так и по атомам Sb.

Atom Sb_I окружен  $1S_{III}(2,50) + 1 S_{III}(3,65) + 2S_{II}(2,52) + 1S_{II}(3,15) + 2S_{I}(3,16) + 1S_{I}(4,98);$  atom Sb_{II} -  $1S_{I}(2,38) + 2S_{I}(2,84) + 2S_{III}(2,67) + 1S_{III}(4,19) + 2S_{II}(3,38).$ 

Вещество	a	Ь	С	
${\operatorname{Sb}}_2{\operatorname{S}}_3$ ${\operatorname{Bi}}_2{\operatorname{S}}_3$	11,20	11,28	3 83	
	11,13	11,27	3,97	
Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе  $Sb_2S_3$ , см. на стр. 404.

### § 4. Прочие соединения полуметаллов с элементамиорганогенами

Структурный тип BiF₃

Кубическая ячейка; a = 5,865 А. Федоровская группа  $Fm3m(O_h^5)$ ; Z = 4. Положения атомов:

- Bi 4: (*a*)
- $F_{I}$  4: (b)
- $F_{II} = 8: (c)$

Структуру можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку из ионов F, в которой ¹/₃ октаэдрических пустот занята ионами Bi.

В одной из последних работ для структуры BiF₃ найдено, что 4 иона F, расположенные по тетраэдру в центрах октантов, несколько смещены из этих положений. В результате симметрия понижается и ф. гр. становится  $P\overline{4}3m(T_d^1)$ . Эта форма названа  $\alpha$ . Она устойчива до 200° C.

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе BiF₃, см. на стр. 292, 385.

Структурный тип FeCl₃

Описание структуры FeCl₃ см. на стр. 385.

Вещество	a	α	x	$x_{\mathbf{J}}$	y _J	J	a'	с
$egin{array}{c} { m AsJ}_3 \\ { m SbJ}_3 \\ { m BiJ}_3 \end{array}$	8,25 8,21 8,14	51°20′ 54°15′ 54°50′	1/6 1/6 1/6	$\frac{5}{12}$ $\frac{5}{12}$ $\frac{5}{12}$	$\frac{1}{12}$ $\frac{1}{12}$ $\frac{1}{12}$ $\frac{1}{12}$	$-\frac{1}{4}$ $-\frac{1}{4}$ $-\frac{1}{4}$	7,187 7,466 7,498	21,39 20,89 20,68

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе FeCl₃, см. на стр. 389.

----

# **Д. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ-ОРГАНОГЕНОВ ДРУГ С ДРУГОМ**

В табл. 63 дан обзор соединений элементов-органогенов, кристаллические структуры которых определены.

в									Т	аблица	63
	С										
BN	$C_3N_3(N_3)_3$	N									
			Р								
B ₂ O ₃	СО(2) СО ₂ см.гл. ХХІХ	$egin{array}{c} N_2O_4\ N_2O_5\end{array}$	P ₂ O ₅ (3)	0							
	СS ₂ см. гл. XXIX			${{ m SO}_2}\atop{{ m SO}_3}$	s						
				$SeO_2$		Se					
B ₁₀ H ₁₄ B ₅ H ₉	см. гл. XXIX	NH3	PH ₃	${}^{{ m H_2O}}_{{ m H_2O_2}}$	$H_2S$	II ₂ Se	H				
	$C_{6}F_{12}$							F			
BCl3	C_Clg		PCl ₅				HCI (2)	F ₃ Cl	Cl		
BBr ₃	C ₂ Br ₆	F	PBr ₅				HBr (2)			Br	
	C ₂ J ₄		PJ ₃				НJ				J

В скобках указано число модификаций.

# Глава XXVII

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### § 1. Ковалентные и вандерваальсовские «радиусы» неметаллических элементов

Структуры простых веществ неметаллических элементов и их соединений обычно являются гетеродесмическими. Характеризовать межатомные расстояния в таких структурах приходится по крайней мере двумя величинами—ковалентными и остаточными «радиусами». Термин «радиус» в геометрическом смысле не может быть оправдан для ковалентной связи и употребляется лишь по аналогии с металлическими или ионными радиусами. Под этим термином подразумевается та доля в межатомном расстоянии, которая приходится на тот или иной элемент, атомы которого связаны ковалептными связями с другими атомами. Сам же атом в этом случае теряет форму шара.

В табл. 64 собраны величины вандерваальсовских и ковалентных «радиусов» для всех неметаллических элементов. С увеличением кратности связи уменьшается величина «радиуса».

Точность значений порядка 0,02-0,05.

# § 2. Предварительные замечания о молекулярных структурах

Структуры простых веществ элементов-органогенов, т. е. элементов, стоящих в таблице Д. И. Менделеева справа сверху от диагональной границы, являются главным образом молекулярными. Таковы же структуры и у большинства соединений этих элементов друг с другом. Область молекулярных соединений характеризуется тем, что между атомами в молекулах действуют ковалентные связи, а между молекулами—остаточные. Остаточные силы являются силами ненаправленными, и поэтому молекулы стремятся упаковаться в структурах плотнейшим образом. Если молекулы «одноатомны», как у благородных газов, или вращаются, как в кристаллической структуре водорода или у высокотемпературной модификации азота, то структуры получаются в виде пдеальных плотнейших шаровых упаковок. Если же молекулы малосимметричны, то и структуры обычно имеют низкую симметрию.

				Н ординарная 0,28 межмолек. 1,17 (¹)
В	С	N	0	F
ординарная 0,89	ординарная 0,77	ординарная 0,70	ординарная 0,66	ординарная 0,64
	полуторная 0,72	полуторная 0,66	полуторная 0,61	
двойная 0,80	двойн <b>а</b> я 0,69	<b>дв</b> ойная 0,63	двойная 0,59	
	тройная 0,61	трейная 0,55		
	межмолек. 1,7—1,8	межмолек. 1,7	межмолек. 1,4	межмолек. 1,5
	Si	Р	s	Cl
	ордипарная 1,17	ординарная 1,10	ординарная 1,04	ординарная 0,99
			двойная 0,94	
		межмолек. 1,9	межмолек. 1,8—1,9	межмолек. 1,8
	Ge	As	Se	Br
	ординарная 1,22	ординарная 1,21	ординарная 1,17	ординарная 1,14
		межмолск. 1,6	межмолек. 1,8	межмолек. 1,95
<u> </u>	Sn	Sb	Te	J
	ординарная 1,40	ординарная 1,41	орцинарная 1,37	ординарная 1,33
		межмолск. 1,7	межмолек. 1,9—2,0	межмолек. 2,2
	Pb	Bi		
	ординарная 1,46	ординарная 1,51		
		межмолек. 1,69		

(1) По данным А. И. Китайгородского.

Каждую молекулярную структуру необходимо характеризовать двумя системами величин---внутримолекулярными (ковалентными) расстояниями и межмолекулярными (вандерваальсовскими). Определение структур молекулярных соединений часто затруднено тем, что при обычных условиях эти соединения газообразны или жидки. Работа же при низких температурах представляет известные экспериментальные трудности.

Для химии знание формы молекул и межатомных расстояний в ней более важно, чем знание упаковок молекул в кристалле. Поэтому при работе с молекулярными соединениями приходится пользоваться данными о строении молекул, полученными не только рентгеноструктурным методом, но и другими методами (спектральным, электронографическим и др.). При этом надо помнить, что если молекулы существуют в парах, расплаве или растворах, то это еще не значит, что они обязательно присутствуют и в кристаллах. Так, например, в кристаллах NaCl и NaBr никаких молекул нет. Межатомные расстояния в структурах этих веществ (2,81 и 2,98 соответствению) сильно отличаются от соответствующих межатомных расстояний в молекулах в парах (2,51 и 2,64).

Конфигурация молекул в газообразном и кристаллическом состояниях также может быть весьма различной. Так, например, для серы в парах характерны линейные молекулы  $S_2$  с расстояниями 1,92, тогда как в кристаллах имеются кольчатые молекулы  $S_8$  с расстояниями 2,10. Тригонально-пирамидальная молекула  $PCl_5$  в парах имеет расстояния P-Cl = 2,10 и 2,25. В кристаллах же существуют тетраэдрические катионы  $[PCl_4]^*$  и октаэдрические анионы  $[PCl_6]^-$ .

Даже в тех случаях, когда форма молекулы не меняется с изменением агрегатного состояния вещества, межатомные расстояния, определенные разными методами, получаются несколько отличными. Объясняется это, в частности, также и тем, что определение ведется при разных температурах. Для брома и иода в парах найдены межатомные расстояния 2,28 и 2,66 соответственно. Те же расстояния, определенные в кристаллах, оказались равными 2,27 и 2,70.

Раздел о структурах молекулярных соединений изложен короче других, так как одновременно с нашей книгой А. И. Китайгородский сдает в печать книгу «Органическая кристаллохимия», специально посвященную этому разделу.

# § 3. Формы простейших молекул и комплексных ионов

Двухатомные молекулы разных веществ могут отличаться друг от друга только величиной атомов, т. е. межатомными расстояниями.

Трехатомные же молекулы могут быть или лицейными, например,  $CO_2$ , или изогнутыми (уголковыми), например,  $F_2O$ ,  $Cl_2O$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$  и другие.

Четырехатомные молекулы XY₃ могут быть плоскими, например, BF₃, BCl₃, или пирамидальными, например, NH₃, PH₃, PCl₃ и др.

Молекулы состава XY₄ обычно тетраэдрические — CH₄, CCl₄, SiCl₄ и т. д., а молекулы состава XY₆—октаэдрические, например, SF₆, SeF₆.

Молекулы XY₅, как выше было указано, в газообразном состоянии часто имеют форму тригональных дипирамид  $PCl_5$ ,  $PF_5$  и др. Однако при кристаллизации молекулы распадаются на ноны:  $PCl_5 -$  на  $PCl_4^+$  п  $PCl_6^-$ ,  $PBr_5$ -- на  $PB_4^+$  п Br⁻. Элементы-органогены очень часто дают устойчивые многоатомные ионы такой же формы, как вышеуказанные формы молекул. Так, например, широко распространены линейцые ионы ОН⁻, CN⁻, S⁻₂, N⁻₃, SCN⁻ и т. д.; изогнутые ионы NH⁻₂, NO⁻₂ и др.; плоские треугольные NO⁻₃, CO⁻₃ и др.; пирамидальные SO⁺₃, JO⁻₃ и др.; тетраэдрические NH⁺₄, SO⁺₄, PO⁺₄, ClO⁻₄ и др. Эти и подобные им комплексные ионы обычно входят в качестве самостоятельных структурных единиц в структуры тройных и более сложных неорганических соединений. Таковы, в частности, все соли кислородных кислот.

#### § 4. Валентные углы

Элементы V1-b подгруппы при образовании двух ковалентных связей и элементы V-b подгруппы при образовании трех ковалентных связей с атомами V11-b подгруппы дают валентные углы, приближающиеся к 90°. Однако отталкивание валентно не связанных между собой атомов может существенно изменить это значение. Очевидно, отталкивание будет заметпым, если размер атома  $X_V$  или  $X_{VI}$  будет недостаточно большим для того, чтобы при соблюдении валентного угла в 90° воспренятствовать атомам  $Y_{VII}$  касаться друг друга своими вандерваальсовскими сферами. Если такое касание атомов Y происходит, то валентный угол нарушен. Измеление валентного угла в зависимости от величин атомов, входящих в молекулу, показано в табл. 65.

Таблица 65

Вещество	Расстояние	Расстояние	Величина	Валентный
	ҮХ	Ү—Ү	2ry	угод
H ₂ O H ₂ S H ₂ Se Cl ₂ O	0,97 1,35 	1,54 1,99 2,83	$2,34 \\ 2,34 \\ 2,34 \\ 3,62$	105° 92° 90° 115°

Измещение валентного угла в зависимости от величины атомов

В тетраэдрических молекулах и ионах, например, в СН₄ и NH⁺₄, валентные углы равны 109,5°.

Интересно отметить, что валентные углы у атомов разных элементов деформируются приблизительно одинаково. Это впервые нами замечено на структуре PtS. Несмотря на резкую разницу электронного строения обоих элементов и на разницу пространственной конфигурации (тетраэдрической у серы и квадратной у платины) и величин валентных углов, деформация их приблизительно одинакова. Тем более вероятна одинаковая способность к деформации валентных углов у элементоворганогенов. Этим объясияется сохранение угла в 109° между ординарными связями у углерода во всех алифатических соединениях.

Между простой и двойной связями валентный угол равен 120° как в алифатических, так и в ароматических соединениях. Между двумя двойными связями угол равен 180°, т. е. молекула СО₂ линсйна. Такой же угол между простой и тройной связями.

С помощью таблиц ковалентных и вандерваальсовских «радиусов» и валентных углов можно достаточно точно строить модели молекул. При этом построении надо только учитывать влияние валентно не связанных между собой атомов.

# § 5. Классификация молекулярных структур

Подавляющее большинство молекулярных структур отличается той особенностью, что молекулы в них располагаются по точкам одной правильной системы. Этот экспериментальный факт, нам кажется, можно положить в основу классификации. Па первой стадии классификации молекулу следует считать за точку (можно считать для конкретности, что это будут центры тяжести молекул) и исследовать расположение их в пространстве. Так как в некоторых простейших правильных системах точки располагаются по узлам решеток, то мы получаем в этом случае структурные типы, сходные со структурными типами простых веществ. На этой стадии классификации мы, следовательно, еще отказываемся от разграничения типов структур по форме и по симметрии молекул или по числу атомов, входящих в молекулу.

В структурах, для которых доказано вращение молекул в кристаллах или у которых в силу специфических особенностей метода рентгеноструктурного анализа не определены положения легких атомов (главным образом водорода), первая стадия классификации будет окончательной. Число групп, на которые разобьются все молекулярные структуры, на этой стадии будет сравнительно невелико. Перечислим главнейшие из них:

1. Центры тяжести молекул располагаются по точкам кубической илотнейшей упаковки (β-HCl, H₂S, CH₄, CO₂ и др.).

2. Молекулы располагаются по узлам кубической центрированной упаковки (SiF₄).

3. Молекулы располагаются по местам атомов углерода в структуре алмаза (As₂O₃, α-H₂O при температуре жидкого воздуха и др.)

4. Молекулы располагаются по местам атомов Zn и S в структуре вюртцита, гексагонального аналога структуры алмаза (β-H₂O---обыкновенный лед и др.).

5. Молекулы располагаются по местам гексагональной плотнейшей упаковки (H₂, N₂, β-CO и др.).

Нет нужды продолжать список примеров простейших структур.

Дальнейшее подразделение можно сделать по симметрии кристаллов. Так, например, тетрагональную структуру HJ (c/a = 1,08) можно рассматривать после кубической структуры β-HCl; после тетрагональных структур можно рассматривать ромбические, например,  $\alpha$ -HCl (a:b:c==0.94:1:1,07) и т. д.

Вторая стадия классификации должна учесть действительный тип решетки Бравэ и федоровскую группу. Так, например, в структуре  $CO_2$ цептры тяжестей молекул совпадают с узлами кубической гранецентрированной решетки, но действительная решетка Бравэ этой структуры примитивная, федоровская группа *Pa3*. В структурах  $\alpha$ -CO и NH₃ центры тяжести молекул только приблизительно совпадают с узлами гранецентрированной решетки, федоровская группа их *P2*₁3. Только после разделения по федоровским группам целесообразно делить структуры по форме и по симметрии молекул и по числу атомов в них. Эти факторы находят свое отражение в структуре, в ее симметрии, в принадлежности структуры к этой или иной федоровской пространственной групне.

# Глава XXVIII

# СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ОРГАНОГЕНОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОД

#### § 1. Соединения бора

### Структурный тип BN (рис. 53)

Гексагональная ячейка; a = 2,504; c = 6,661 A (35° C). Федоровская группа  $C\overline{6}m2(D_{3h}^{1})$ ; Z = 2. Положения атомов:

B _I 1:	<i>(a)</i>	N _I 1:	( <i>b</i> )
B _{II} 1:	(d)	N _{II} 1:	( <i>c</i> )

Структура состоит из графитоподобных сеток, расположенных точно друг под другом. В сетке каждый атом В окружен 3 атомами N, и наоборот. В направлении оси z атомы В и N чередуются.

#### Структурный тип B₂O₃

Гексагональная ячейка; a = 4,325; c = 8,317; c/a = 1,923. Федоровская группа  $C3_1$  или  $C3_2(C_3^2$  или  $C_3^3)$ ; Z = 3. Все атомы занимают положение 3 (a):

	$\boldsymbol{x}$	y	Z
$B_{I}$	0,54	0,15	0,02
$B_{II}$	0,59	0,77	0,26
10	0,20	0,15	0
Oπ	$0,\!46$	0,79	0,07
$O_{\mathbf{III}}$	0,51	0,23	0,56

Структура построена из двух типов тетраэдров ВО₄, сочлененных першинами, причем три вершины каждого тетраэдра являются общими для трех тетраэдров. a одна — для двух.

Расстояния В—О в одном типе тетраэдра равны: 1,31; 2,03; 1,59; 1,69; в другом типе — 1,48; 1,50; 1,36; 2,12.

Структура В₅Н₉ (пентаборана)

Тетрагональная ячейка: a = 7,16; c = 5,38 A (-115°C).

Федоровская группа I4/mm ( $C_{4y}^9$ ); Z = 2.

Структура молекулярная. Атомы В в молекуле располагаются по вершинам тетрагональной пирамиды с ребром 1,66 и длиной основания 4,77. 5 атомов Н связаны каждый с одним атомом В (В—Н = 1,20), тогда как остальные четыре атома связаны каждый с двумя атомами В (В—Н = 1,35), лежащими в основании тетрагональной пирамиды.

Структура  $B_{10}H_{14}$  (декаборана) (рис. 218)

Реально существующая при комнатной температуре структура В₁₉ Н₁₄ является неполностью упорядоченной.

Чтобы представить ее, следует сначала дать представление о полностью неупорядоченной (существующей, повидимому, при высоких температурах) и полностью упорядоченной структурах.

Полностью неупорядоченная структура: Ромбическая ячейка; a = 7,225; b = 10,44; c = 5,68. Федоровская группа *Pnnm*  $(D_{2h}^{42})$ ; Z = 2. Все атомы находятся в положении 8(h):

	x'	y'	<i>z'</i>
ßr	0,070	0,157	0,000
BI	0,198	0,047	0,162
BIII	0,228	0,054	-0,140
BIN	0,193	-0,096	0,000
Bv	0,039	0,081	0,233
$\mathbf{H}_{\mathbf{I}}$	0,122	0,276	0,000
$\mathbf{H}_{\mathbf{H}}$	0,304	0,066	0,322
$H_{III}$	0,378	0,090	-0,226
HIV	0,340	-0,168	0,000
Hv	0,076	-0,156	0,385
H _{V1}	0,088	0,136	0,231
$H_{VII}$	0,188	-0,070	0,231

Полностью упорядоченная структура: Ромбическая ячейка; a = 14,45; b = 20,88; c = 5,68 А. Федоровская группа C112/a ( $C_{2h}$ ). Все атомы нахолятся в положениях:

В полностью неупорядоченной структуре занята лишь половина возможных положений. Атомы В и Н, занимая либо одну, либо другую группу положений, образуют молекулы В₁₀Н₁₄ (рис. 218, а и б), связащные друг с другом плоскостью зеркального отражения, периендику-







в)

a)

Рис. 218. Структурный тип В₁₀И₁₄

лярно оси z. Вероятность размещения молекулы по ту или по другую сторону плоскости в полностью неупорядоченной структуре равна 1/2.

В полностью у порядоченной структуре ячейка моноклиниая. Однако для того чтобы связать полностью упорядоченную структуру с полностью неупорядоченной, оси в первой выбраны так же, как и во второй, в результате чего ячейка упорядоченной структуры остается ромбической с размером в 4 раза большим, чем у неупорядоченной структуры. Размещение молекул в упорядоченной структуре показано на рис. 218, *в*.

В частично пеупорядоченной структуре, которая имеет место при обычных условиях, неупорядоченность наблюдается лишь в направлении оси y. Это значит, что размещение молекул в слоях A, B, C в D сохраняется.

Но если в полностью упорядоченной структуре за слоем A следует слой C, а за слоем B следует слой D, то в частично неупорядоченной структуре слои C и D могут меняться местами и последовательность слоев может быть записана следующим образом: ... ACBDACBD... ACBDADBCA DBC... ADBCBCAD... Упорядоченность структуры можно характеризовать вероятностью того, что два данных слоя будут разделены и промежуточными слоями. Вероятность того, что слой A отделен от другого слоя A одним промежуточным слоем иного типа, равна 0,05.

Исследование пента- и декаборанов является первым определением структур бороводородов. Оно сразу же обнаружило полную несостоятельность тех структурных формул, которые обычно предлагались на основании чисто химических методов. Характер химической связи в бороводородах далеко еще не ясен. Очевидно, между атомами бора и атомами водорода, образующими мостики, связь близка к одноэлектронной. Можно ожидать, что кристаллохимия в ближайшие годы выведет стереохимию бора на правильный путь. Повидимому, мы здесь будем иметь случай, аналогичный тому, который имел место в химии силикатов, когда все предлагавшиеся структурные формулы оказались неверными и только после определения кристаллических структур стало возможным правильное развитие стереохимии кремния.

Структурный тип BCl₃

Гексагональная ячейка. Федоровская группа  $C6_3(C_6^6); Z = 2.$ Положения атомов:

> B 2: (b)  $z_{\rm B} = 0$  (недостоверно) Cl 6: (c)  $x_{\rm Cl} = \frac{1}{3}; y_{\rm Cl} = z_{\rm Cl} = 0$

Молекулярная структура. Молекула треугольная, повидимому, илоская, так как дипольный момент равен нулю.

Атомы Cl образуют слои с гексагональной упаковкой.

Вещество	a	С
$\substack{\mathrm{BCl}_{3}\\\mathrm{BBr}_{3}}$	6,140 6,406	$^{6,603}_{6,864}{ m A}$

# § 2. Соеди́нения элементов-органогенов (кроме В и С) с водородом

Структурный тип NH₃

Кубическая ячейка; a = 5,15. Федоровская группа  $P2_13(T^4)$ ; Z = 4. Положения атомов:

N 4: (a)  $x_N = 0.21$ 

H 12: (b)

Параметры x, y и z для H не определены.

Атом N окружен 6N(3,38) + 6N(3,95).

При x = 0.25 структура представляла бы собой изотнейшую кубическую упаковку молекул NH₃.

Структурный тип РНа

Кубическая ячейка.

Федоровская группа Pn3  $(T_h^2); Z = 4.$ Положения атомов:

P 4: (b)

H 12: (g) x = 0,184

Атомы Р находятся в узлах грансцентрированной решетки. Для атомов Н дано наиболее вероятное положение, которое рентгенографически не установлено.

Вещество	$\mathrm{PH}_3$	$AsH_3$
a	6,31	6,40

Структурный тип Н₂О (обычный лед) (рис. 109)

Гексагональная ячейка; a = 4,514, c = 7,352, c/a = 1,63 (0° C); a = 4,508, c = 7,338, c/a = 1,61 (-66° C);  $z \simeq \frac{7}{16}$  (-20° C).

Обычный лед имеет структуру высокотемпературного тридимита SiO₂ (см. стр. 375). Однако в тридимите атом кислорода располагается точно посередине расстояния Si — Si, а в кристаллах льда протон, повидимому, колеблется в направлении O—O и находится поочередно от ядра то одного, то другого атома кислорода на расстояниях 0,96 kX.

В литературе для кристаллов льда при -- 185° С имеются следующие константы:

Гексагональная ячейка; a = 4,465; c = 7,278. Федоровская группа C6/mmc  $(D_{6h}^{4})$ ; Z = 4. Положения атомов:

O 4: (f)  $z = \frac{1}{16}$ 

Структурный тип H₂O (низкотемпературная модификация)

Кубическая ячейка; a = 6,36 ( $-100^{\circ}$  C).

Структура сходна со структурой высокотемпературного кристобалита SiO₂ (см. стр. 375). Повидимому, протоны И колеблются в направлении связей О – О.

Структура образуется ниже -- 70° С.

Структурный тип H₂O (II)

Ромбическая ячейка; a = 7,80; b = 4,50; c = 5,56. Федоровская группа  $C222_1$   $(D_2^5)$ ; Z = 8. Положения атомов:

0 8: (c) x = 0.167; y = 0.125; z = 0.178

Ячейка псевдогексагональная. Структура существует при высоком давлении.

Структурный тип H₂O (III)

Ромбическая ячейка; a = 10,20; b = 5,87; c = 7,17 (-155° C). Федоровская группа Ibam ( $D_{2h}^{26}$ ); Z = 16. Положения атомов:

O 16: (k) x = 0.126; y = 0.218; z = 0.062

Структурный тип нерекиси водорода Н₂О₂

Тетрагональная ячейка; a = 4,06; c = 8,00 А. Федоровская группа  $P4_12_1$  ( $D_4^4$ ); Z = 4. Положения атомов:

O 8: (b) x = 0,071; y = 0,172; z = 0,217

Атомы H находятся между наиболее близко отстоящими атомами O разных молекул (O - O = 2,78). Водородные связи образуют спираль вокруг четверной оси.

Расстояние О-О в молекуле 1,49; угол H-O-O равен 97°.

Структурный тип H₂S

Кубическая ячейка; Z = 4.

Атомы S находятся в узлах гранецентрированной решетки.

Вещество	$\mathbb{H}_2S$	H₂Se
a (—170 °C)	5,778	6,020

Структурный тип HCl (низкотемпературная модификация)

Ромбическая ячейка.

Федоровская группа  $F222 (D_2^7)$  или  $Fmmm (D_{2h}^{23}); Z = 4.$ 

Атомы Cl (вернее, молекулы HCl) расположены по узлам гранецентрированной решетки.

Вещество	a	b	c	Примечание
НСІ низкотеми. НВг низкотеми.	5,03 5,555	5,35 5,640	5,71 6,063	(Ниже — 172° С, <b>а им</b> ен-, но, при — 175° С) (— 170° С)

Структурный тип HCl (высокотемпературная модификания). Кубическая ячейка; Z = 4.

Молекулы располагаются по узлам кубической гранецентрированной решетки.

Вещестно	. <i>a</i>	Примечалие
ИСІ высокотеми. ПВг высокотеми.	5,466 5,76	(−170° C)

Структурный тин НЈ

Тетрагональная ячейка; a = 6,19; c = 6,68; c/a = 1,08 (--180° C); Z = 4. Атомы J образуют искаженную плотнейшую кубическую унаковку.

### § 3. Соединения элементов-органогенов (кроме В и С) с кислородом

Структурный тип СО,

Описание структуры см. на стр. 453.

Вещество	a	Примечание
N_2O	5,656	(190 °C)

Структурный тип N₂O₄

Кубическая ячейка; a = 7,77.

Федоровская группа  $Im3(T_h^5); Z = 6.$ 

Положения атомов:

N 12: (d) 
$$x_{\rm N} = 0.394$$

0 24: (g) 
$$y_0 = 0,326; z_0 = 0,134$$

Структура построена из молекул N₂O₄. Каждый атом N находится в центре почти правильного треугольника из атомов 20 и N. Связь N – N длиниее обычной.

Структурный тип N₂O₅ (рис. 219)

Гексагональная ячейка; a = 5,410; c = 6,570 ( $-80^{\circ}$  C).

Федоровская группа C6/mmc  $(D_{6h}^4); Z = 6.$ 

Положения атомов:

Структура построена из илоских треугольных ионов  $NO_3^-$ (N-O=1,24) и линейных ионов  $NO_3^+$  (N-O=1,15).



Рис. 219. Структурный тип  $N_2O_5$ На рисушке начало координат совмещено с центром гижести одного из атомов  $N\left(00\frac{1}{L}\right)$ 

Параллельно плоскости (001) имеется спайность. При комнатной температуре a = 5,45, c = 6,66, x = 0,135, z = -0,073.

Структурный тип P₂O₅ (неустойчивая модификация)

Ромбическая ячейка; a = 16,3; b = 8,12; c = 5,25. Федоровская группа Fdd ( $C_{2v}^{19}$ ); Z = 8. Положения атомов:

$\mathbf{P}$	16:	(b)	$x_{\rm P} = 0,075;$	$y_{\rm P} = 0,083;$	$z_{\rm P} = 0,153$
OI	8:	<i>(a)</i>	$z_{\mathbf{I}} = 0$		
$O_{II}$	16:	( <i>b</i> )	$x_{II} = 0,114;$	$y_{II} = 0,178;$	$z_{\rm II} = 0,089$
OIII	16:	(b)	$x_{III} = 0,308;$	$y_{111} = 0,411;$	$z_{III} = 0,133$

Структура образована тетраэдрами PO₄, сочлененными между собой вершинами с образованием пространственной вязи. Каждый четвертый атом О тетраэдра находится на более близком расстоянии от атома P (1,40), чем другие три атома (1,65). Короткая связь P — О является двойной.

Структурный тип P₂O₅ (устойчивая модификация)

Ромбоэдрическая ячейка; a = 7,43;  $a = 87^{\circ}$ . Федоровская группа *R3c* ( $C_{3v}^{6}$ ); Z = 4. Положения атомов:

$\mathbf{P}_{\mathbf{I}}$	2:	<i>(a)</i>	$x_{I} = 0,130$		
$P_{II}$	6:	( <i>b</i> )	$x_{II} = 0,122;$	$y_{II} = -0,192;$	$z_{II} = -0,061$
OI	2:	<i>(a)</i>	$x'_{I} = 0,236$		
011	6:	( <i>b</i> )	$x'_{\rm II} = -0.055;$	$y'_{\rm II} = 0,061;$	$z'_{11} = 0,228$
$O_{III}$	6:	( <i>b</i> )	$x'_{\rm III} = 0,055;$	$y'_{\rm III} = -0,061;$	$z'_{\rm III} = -0,228$
$O_{IV}$	6:	(b)	$x'_{IV} = 0,225;$	$y'_{\rm IV} = -0.347;$	$z'_{ m IV} = -0,114$



Рис. 220. Структурный тип Р205

Структура построена из молекул Р₄О₁₀. Структурный тип Р₂О₅ (третья модификация) (рис. 220)

Ромбическая ячейка; a = 9,23; b = 7,18; c = 4,94.

Федоровская группа Pnma  $(D_{2h}^{16}); Z = 4.$ Положения атомов:

$$\begin{array}{cccc} {\rm O}_{\rm IV} & 8: \ (d) & x_{\rm O} = 0,436; \\ & y_{\rm O} = 0; & z_{\rm O} = 0,282 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} {\rm P}_{\rm I}, \, {\rm P}_{\rm II}, \, {\rm O}_{\rm I} & \\ {\rm O}_{\rm II}, \, {\rm O}_{\rm III} & \end{array} \right\} \quad 4: \quad (c)$$

$$P_I$$
 $P_{II}$  $O_I$  $O_{II}$  $O_{III}$  $x$ 0,244-0,098-0,219-0,1420,055 $z$ 0,288-0,156-0,0110,346-0,08

Структура  $P_2O_5$  построена из тетраэдров  $PO_4$ , связанных между собой так же, как в структуре  $V_2O_5$  (стр. 412). Но в данном

случае тетраэдры более правильные, связь в слоях более однородная и упаковка более плотная.

Ромбическая ячейка; a = 6,03; b = 5,94; c = 6,08 A (-138° C). Федоровская группа Aba ( $C_{2v}^{17}$ ); Z = 4. Положения атомов:

S 4: (a)  $z_{\rm S} = 0$ 

O 8: (b)  $x_0 = 0.151; y_0 = 0.141; z_0 = 0.117$ 

Молекулы O-S-O уголковые. Они ориентированы в направлении оси z.

Структурный тип _{ү-SO3}

Ромбическая ячейка; a = 12,3; b = 10,7; c = 5,3 ( $-10^{\circ}$  C) Федоровская группа  $Pbn(C_{2v}^9)$ ; Z = 4. Все атомы занимают положения:

4: (a)  $xyz; \overline{x}, \overline{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$ 

	SI	SII	S _{III}	O	011	o _{III}
x y z	$ \begin{array}{ } -0,075\\ 0,119\\ 0,191 \end{array} $	$ \begin{array}{c} -0,146 \\ 0,346 \\ 0,017 \end{array} $	$0,078 \\ 0,303 \\ 0,074$	-0,086 0,175 0,415	$ \begin{array}{c c} -0,154 \\ 0,375 \\ 0,260 \end{array} $	0,071 0,350 0,328

	0 _{IV}	0,	OVI	0 _{VII}	O _{VIII}	0 _{IX}
x y z	-0,153 0,194 0,000	$-0,090 \\ 0,010 \\ 0,157$	$0,042 \\ 0,163 \\ 0,079$	0,175 0,318 0,066	-0,022 0,364 -0,079	-0,219 0,397 -0,157

Структура молекулярная, состоит из гофрированных колец состава  $S_3O_9$ . Каждое кольцо образовано группами  $SO_2$ , сочлененными через атомы O.

Структурный тип SeO₂

Тетрагональная ячейка; a = 8,353; c = 5,051; c/a = 0,605. Федоровская группа P4/mbc  $(D_{4h}^{13})$ ; Z = 8. Положения атомов:

Se 8: (h)  $x_{Se} = 0,133; y_{Se} = 0,207$ O_I 8: (g)  $x_I = 0,358$ O_{II} 8: (h)  $x_{II} = 0,425; y_{II} = 0,320$ 

Каждый атом O_I связан с 2 атомами Se; атом O_{II} — с одним атомом Se; атом Se_I — с двумя O_I и одним O_{II}. Образующиеся в результате плоские цепи идут нараллельно оси z.

#### § 4. Прочие соединения элементов-органогенов (кроме В и С) друг с другом

Структурный тип F₃Cl

Ромбическая ячейка; a = 8,82; b = 6,09; c = 4,52 А. Федоровская группа *Рпта*  $(D_{2h}^{16})$ ; Z = 4. Положения атомов:

CI 4: (c)  $x_{CI} = 0,4582$   $z_{CI} = 0,3790$ F_I 4: (c)  $x_{II} = 0,0422$   $z_{II} = 0,4040$ F_{II} 8: (d)  $x_{II} = 0,1517$   $y_{II} = 0,5315$   $z_{II} = 0,3634$ 

Структура F₃Cl слоистая. Слон нараллельны (100) и образованы илоскими молекулами F₃Cl, имеющими вид треугольника. Расстояния Cl – F₁ = 1,621; Cl – F₁₁ = 1,716; F₁ – F₁₁ = 2,298; угол F₁ – Cl – F₁₁ =  $\approx 86^{\circ}59'$ . Каждая молекула окружена 14 соседними молекулами. Кратчайшие межмолекулярные расстояния: Cl – F = 3,06; F – F = 2,66.

Структурный тип PCl₅

Тетрагональная ячейка; a = 9,22; c = 7,44; c/a = 0,80. Федоровская группа P4/n ( $C_{4h}^3$ ); Z = 4. Положения атомов:

.

Структуру нагляднее всего можно представить как искаженную структуру типа CsCl, в которой атомы Cs и Cl заменены на октаэдры PCl₆ и тетраэдры PCl₄⁺.

Структурный тип PBr₅

Ромбическая ячейка; a = 5,62; b = 16,91; c = 8,29.Федоровская группа *Рbcm*  $(D_{2h}^{11}); Z = 4.$ Положения атомов:

Р	4:	(d)	$x_{\rm P} = 0.035;$	$y_{\rm P} = 0.425$	
Br ₁	4:	(d)	$x_1 = 0,211;$	$y_{1} = 0.038$	
$Br_{II}$	4:	(d)	$x_{II} = 0.154;$	$y_{11} = 0,237$	
Brm	8:	(e)	$x_{\rm III} = 0,258;$	$y_{III} = 0,123;$	$z_{111} = 0,040$
$Br_{IV}$	4:	(d)	$x_{IV} = 0,605;$	$y_{IV} = 0,400$	

Структура PBr₅ в отличие от структуры PCl₅ состоит из искаженных тетраэдров PBr₁ и нонов Br⁻.

Структурный тин РJ_з

Гексагональная ячейка; a = 7,11; c = 7,273; c/a = 1,21. Федоровская группа  $C6_3$  ( $C_6^6$ ); Z = 2. Положения атомов:

J 6: (c) 
$$x = 0,30; y = 0,35$$

Положения атомов Р не определены.

## Глава XXIX

## СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В этой главе собраны сведения о соединениях, являющихся предметом изучения органической химии. Среди всех бинарных органических соединений основными будут соединения углерода с элементами VII-*b* подгруппы, т. е. с водородом и галогенами. Поэтому соединения углерода с прочими элементами-органогенами выделены в особый параграф (§ 5). Среди веществ этого класса кристаллические структуры известны только для CO, CO₂, CS₂ и C₃N₃ (N₃)₃. Эти соединения по своему характеру весьма близки к соединениям, рассмотренным в предыдущей главе.

### § 1. Алифатические соединения

Метан СН.

Кубическая ячейка; a = 5,89 ( $-180^{\circ}$  C). Федоровская группа Fm3m ( $O_h^5$ ); Z = 4. Молекулы метана в кристалле вращаются.

Для многих парафинов имеются только предварительные даппые о структуре, ограничивающиеся главным образом константами решеток. Эти данные приведены ниже.



Рис. 221. Молекула нарафина C₅H₁₂

При n = 2k - 1 федоровская группа  $Pnma(D_{2h}^{16}); Z = 4$ . При n = 2k федоровская группа  $P2_1/c(C_{2h}^5); Z = 2$ .

Вещество	a	ь	c	ß
$\begin{array}{c} C_5H_{12} \\ C_6H_{14} \\ C_8H_{18} \\ C_{19}H_{40} \\ C_{23}H_{48} \\ C_{24}H_{50} \\ C_{25}H_{52} \\ C_{26}H_{54} \\ C_{27}H_{56} \\ C_{29}H_{60} \\ C_{30}H_{62} \\ C_{31}H_{64} \\ C_{34}H_{70} \\ C_{44}H_{90} \end{array}$	$\left\{\begin{array}{c}3,35\\3,86\\3,51\\3,87\\3,50\\3,87\\7,55\\7,435\\7,41\\7,41\\7,415\\7,40\\7,42\\7,33\\7,40\\7,40\\7,33\\7,40\\7,33\\7,40\\7,33\\\end{array}\right.$	$\begin{array}{c} 4,31\\ 4,61\\ 4,26\\ 4,61\\ 4,36\\ 4,72\\ 5,01\\ 4,97\\ 4,94\\ 4,96\\ 4,94\\ 4,93\\ 4,94\\ 4,93\\ 4,92\\ 4,93\\ 4,95\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\ 4,93\\$	$\begin{array}{c} 10,3\\10,0\\11,6\\12,0\\15,0\\14,4\\19,5\\18,4\\18,7\\18,7\\18,7\\19,1\\19,6\\19,5\\19,5\\19,5\\19,6\\19,3\\20,2\\\end{array}$	120° 120° 120°

Структура парафина  $C_{29}H_{60}$  изучена весьма детально. Ромбическая ячейка; a = 7,45; b = 4,97; c = 77,2. Федоровская группа *Pnma* ( $D_{2h}^{16}$ ); Z = 1. Расстояния C - C = 1,54, углы C - C - C 109,5°.

В 1951 г. Б. К. Вайнштейном и З. Г. Пинскером электронографическим методом детально исследована структура парафина: a = 4,96; b = 7,41; c' = 2,54.

Федоровская группа Pnam ( $D_{2h}^{16}$ ). Все атомы находятся в положении

4: (c)  $x y \frac{1}{4}$ ;  $\overline{x y} \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2} + x$ ,  $\frac{1}{2} - y$ ,  $\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2} - x$ ,  $\frac{1}{2} + z$ ,  $\frac{3}{4}$ C 0,040 0,057 H_I 0,198 0,042 H_{II} 0,014 0,029

В ячейке укладываются 4 группы CH₂, принадлежащие двум молекулам  $C_n H_{2n+2}$ .

Расстояние между атомами				
внутри молекулы	разпых молекул			
$C - C = 1,52  C - H_I = 1,17  C - H_{II} = 1,17  H_I - H_{II} = 1,83; 2,61 $	$C - C = 4,18; 4,20 H_I - H_{II} = 2,50; 2,74 H_{II} - H_{II} = 2,49 $			

Угол C = C = C 110°, угол H = C = H 105°.

Полиэтилен (политен)  $(CH_2)_n$ Ромбическая ячейка; a = 7,40; b = 4,93; c = 2,534. Федоровская группа  $Pnam(D_{2h}^{16})$ ;  $Z = 4(CH_2)$ . Все атомы С в "молекуле", имеющей бесконечную протяженность, располагаются в одной плоскости. Ось "молекулы" наклонена к оси у под углом 41°. Расстояния С – С = 1,53, валентный угол 112°.

Гексабромэтан Br₃C -- CBr₃

Ромбическая ячейка; a = 12,00; b = 10,64; c = 6,69. Федоровская группа  $Pnma(D_{2h}^{16})$ ; Z = 4.

Этилен СН₂ = СН₂

Ромбическая ячейка; a = 4,87; b = 6,46; c = 4,14. Федоровская группа  $Pnnm(D_{2h}^{12})$ ; Z = 2. Структура, повидимому, определена неверно.

Тетраиодэтилен J₂C = CJ₂

Моноклинная ячейка; a = 15,10; b = 4,45; c = 13,00;  $\beta = 109^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/c(C_{2h}^5)$ ; Z = 4.

Молекула плоская, имсет квадратную форму. Сторона квадрата 3,64.

#### § 2. Алициклические соединения

Циклогексан С₆Н₁₂

Кубическая ячейка;  $a = 8,76 (-40^{\circ} \text{ C})$ . Федоровская группа  $P23 (T^1)$ ; Z = 4. В молекуле атомы C не лежат в одной плоскости.

Адамантан (трициклодекан) С₁₀Н₁₆

Кубическая ячейка; a = 9,426.

Федоровская группа  $F\overline{4}3m(T_d^2); Z=4.$ 

Структурная формула адамантана установлена по кристаллохимическим данным. Высокая симметрия кристалла обязана высокой симметрии молекул. В молекуле СН-группы располагаются по вершинам правильного тетраэдра, СН₂-группы — по ребрам, причем угол СЦ, — СН₂ — СН также близок к тетраэдрическому.



Додекафтороциклогексан С₆F₁₂

Кубическая ячейка; a = 10,00. Федоровская группа  $Fm3m(O_h^5)$ ; Z = 4. В кристалле молекулы вращаются.

#### § 3. Ароматические исконденсированные соединения

Ромбическая ячейка.

Федоровская групна *Pbca*  $(D_{2h}^{15}); Z = 4.$ 

Разными авторами приводятся различные значения констант решетки:

a	b	c
7,44	9,65	6,81
7,38	9,57	6,74
7,34	9,52	6,74

Координаты атомов углерода точно не определены. Молекулы бензола располагаются в центрах симметрии решетки, что является доказатель-

ством равноценности связей между всеми атомами углерода.

Гексахлорбензол C_aCl_a

Моноклинная ячейка; a = 8,07; b = 3,84; c = 16,61;  $\beta = 116^{\circ}52'$ .

Федоровская группа  $P2_1/c(C_{2h}^5); Z = 2.$ 

1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) С₆Н₂ (СН₃)₄

Рис. 222. Молекула бензола

Моноклинная ячейка; a = 11,57; b = 5,77; c = 7,03;  $\beta = ?$ 

Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5); Z = 2.$ 

В молекуле все атомы С лежат в одной плоскости.

Длина связи C-C в кольце 1,41, а  $C-CH_3$  1,47.

Гексаметилбензол С₆ (СП₃)₆

Триклипная ячейка; a = 8,92; b = 8,86; c = 5,30;  $a = 44^{\circ}27'$ ;  $\beta = 116^{\circ}43'$ ;  $\gamma = 119^{\circ}34'$ .

Федоровская группа  $P1(C_1^1); Z = 1.$ 

Все атомы С в молекуле лежат в одной плоскости.

Расстояние C - C в кольце 1,39, а  $C - CH_3$  1,53.

Моноклинная ячейка; a = 8,04; b = 5,51; c = 9,39;  $\beta = 94^{\circ}30'$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5)$ ; Z = 2.

Все атомы С в молекуле лежат в одной плоскости. Расстояния С-С в кольце порядка 1,39-1,42; между кольцами 1,47-1,48.

Дифенилбензол (терфенил)

Моноклинная ячейка; a = 8,08; b = 5,60; c = 13,59;  $\beta = 91^{\circ}55'$ . Федоровская группа  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ); Z = 2.

Все атомы С в молекуле лежат в одной плоскости. Расстояния С-С в кольце порядка 1,39—1,42; между кольцами 1,47—1,48.

р, р'-бис-(фенил)-дифенил (кватерфенил)

Моноклинная ячейка; a = 8,05; b = 5,55; c = 17,81;  $\beta = 95,8^{\circ}$ .



Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5); Z = 2.$ 

Все атомы С в молекуле лежат в одной плоскости. Расстояния С-С в кольце порядка 1,39-1,42; между кольцами 1,47-1.48.



Ромбическая ячейка; a = 7,55; b = 19,76; c = 11,22. Федоровская группа  $Pna(C_{2v}^9); Z = 4.$ 

Все атомы С в молекуле лежат в одной плоскости. Расстояния С – С в кольце порядка 1,39 – 1,42; между кольцами 1,47 – 1,48.

Моноклинная ячейка; a = 12,77; b = 6,12; c = 7,70;  $\beta = 116^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5); Z=2.$ 

В молекуле бензольные кольца лежат в двух параллельных плоскостях («ступенькой»). Расстояния СН₂ – СН₂ равны 1,58.

Моноклинная ячейка;  $a = 12,35; b = 5,70; c = 15,92; \beta = 114^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5); Z = 4.$ Молекула плоская. Расстояние СН = СН равно 1,33. Угол  $\dot{\mathbf{C}} = \mathbf{CH} = \mathbf{CH}$  около 128°.

x	Ф. гр.	a	Ь	с	ą	z
2 3 4 5 6 7	$P2_1/m(C_{2h}^2)$ $P2_1/a (C_{2h}^5)$ $P2_1/a (C_{2h}^5)$ $Pbca (D_{2h}^5)$ не установлена » »	7,71 6,33 6,25 10,25 10,20 10,20 10,2	11,70 7,43 7,44 7,66 7,60 7,75	$13,40 \\ 14,43 \\ 16,03 \\ 21,2 \\ 23,58 \\ 25,95$	97°	4 2 2 4 4 4

Дифенилполиены  $C_6H_5 - (CH = CH)_r - C_6H_5$ 

Моноклинная ячейка;  $a = 12,75; b = 5,73; c = 15,67; \beta = ?$ 

Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5); Z = 4.$ 

Молекула плоская, вытянутая в одну линию. Расстояние С = С равно 1,19.

# Тетрафенилметан (C₆H₅)₄ С

Тетрагональная ячейка; a = 10,87 c = 7,23. Федоровская группа  $P\overline{4}2_1c(D_{2d}^4)$ ; Z = 2. Молекула тетраэдрическая.

Моноклинная ячейка; a = 17,02; b = 5,775; c = 12,35;  $\beta = 127^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ); Z = 2.

Молекула не плоская. Плоскости бензольных колец сильно наклонены к плоскости циклобутанового кольца. Связи между этими кольцами также не лежат в одной плоскости.

#### § 4. Ароматические конденсированные соединения

Бифенилен

Моноклинная ячейка; a = 19,60; b = 10,50; c = 5,84;  $\beta = 91^{\circ}20'$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5)$ ; Z = 6. Молекула плоская.



Тстрагональная ячейка; a = 7,82; c = 9,33. Федоровская группа  $P4/mnm(D_{4h}^{14})$ ; Z = 2.

Ксилилен является пока единственным представителем, в молекуле которого найдены неплоские бензольные кольца: атомы 1 и 4 выведены из плоскости остальных атомов С. Атомы 2, 3, 5 и 6 обоих бензольных колец располагаются в параллельных плоскостях.

Моноклинная ячейка; a = 8,235; b = 6,003; c = 8,658;  $\beta = 122°55'$ .



Рис. 223. Молекула нафталина

Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5); Z = 2.$ 





450

Молекула плоскан. Присутствие в молекуле центра симметрии позволяет отбросить вторую сгруктурную формулу , как неудовлетворяющую экспериментальным данным.

Моноклинная ячейка; a = 8,561; b = 6,036; c = 11,163;  $\beta = 124°42'$ . Федоровская группа  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ); Z = 2.

Все структурные формулы, в которых использованы лишь простые и дюйные связи, не могут быть согласованы с экспериментальными данными, указывающими на наличие центра симметрии в молекулах веществ с конденсированными бензольными ядрами. Для согласования симметрии молекул и межатомных расстояний в них со структурной формулой необходимо предположить существование не только простых и двойных связей, но и промежуточных — полуторных.



Ромбическая ячейка; a = 7,54; b = 6,07; c = 20,20. Федоровская группа Pbca  $(D_{2h}^{15})$ ; Z = 4.

2,6-Ди-н-октилнафталин

Моноклинная ячейка; a = 8,26; b = 6,12; c = 26,8;  $\beta = 94^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5)$ ; Z = 2.

CH_o(CH_o

2,6-Дифенилнафталин



CH₂)₇CH₃

Ромбическая ячейка; a = 8,24; b = 6,28; c = 31,36. Федоровская группа  $Pcab(D_{2h}^{15})$ ; Z = 4.

Молекула центросимметричная, но не плоская. Плоскости бензольных ядер повернуты на 23° к плоскости сдвоенного ядра.



Ромбическая ячейка; a = 8,30; b = 13,98; c = 7,30. Федоровская группа  $Pmc(C_{2v}^2)$ ; Z = 4.

29≯

Молекула плоская. Напряжение в пятичленном кольце частично компенсируется уменьшением ширины бензольных колец.



Ромбическая ячейка; a = 17,2; b = 36,9; c = 8,23. Федоровская группа  $Pcan(D_{2h}^{14})$ ; Z = 12. Молекула плоская.



Моноклинная ячейка; a = 8,34; b = 6,18; c = 25,0;  $\beta = 115,8^{\circ}$ . Федоровская группа  $C2/c(C_{2h}^6)$ ; Z = 4. Молекула плоская.

Пирен (-13.60; h = 9.24; c = -13.60; h = 9.24; c = -13.60; h = -9.24; c = -13.60; h = -13.60

Моноклиниая ячейка; a = 13,60; b = 9,24; c = 8,37;  $\beta = 100,2^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ); Z = 4.

Молекула плоская. В кристалле молекулы упакованы парами.



Ромбическая ячейка; a = 13,20; b = 16,84; c = 5,28. Федоровская группа  $P2_12_12_1(D_2^4)$ ; Z = 4. Молекула плоская.



Ромбическая ячейка; a = 8,22; b = 11,39; c = 15,14. Федоровская группа  $Pcab(D_{2h}^{15})$ ; Z = 4. Молекула плоская.

4



Моноклинная ячейка; a = 11,72; b = 11,88; c = 9,89;  $\beta = 98,5^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5)$ ; Z = 4. Молекула плоская. Длины связя C - C различны.



Моноклинная ячейка; a = 16,10; b = 4,695; c = 10,15;  $\beta = 110,8^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5)$ ; Z = 2. Молекула плоская. Длины связей С — С различны.



Моноклинная ячейка; a = 19,47; b = 4,70; c = 10,12;  $\beta = 105^{\circ}$ . Федоровская группа  $P2_1/a(C_{2h}^5)$ ; Z = 2. Молекула плоская. Длины связей С – С различны: от 1,36 до 1,44.

# § 5. Соединения углерода с кислородом, серой и азотом

Структурный тип α-СО (низкотемпературная модификация)

Кубическая ячейка; a = 5,63. Федоровская группа  $P2_13(T^4)$ ; Z = 4. Положения атомов:

- C 4: (a)  $x_{\rm C} = 0,067$
- 0 4: (a)  $x_0 = -0.042$

Структура относится к типу N₂. Центры тяжести молекул находятся в узлах кубической гранецентрированной решетки. Расстояние C – O = 1,51.

## Структурный тип 3-СО

Гексагональная ячейка; a = 4,11; c = 6,79; c/a = 1,651 ( $-208^{\circ}$  С).

Структура сходна со структурой β-N₂, т. с. молекулы СО образуют гексагональную плотнейшую упаковку и вращаются около центра тяжести. Температура превращения β-СО (высокотемпературная модификация)

в х-СО (низкотемпературная модификация) равна - 211,5° С.

Структурный тип СО.,

Кубическая ячейка; a = 5,575 ( $-190^{\circ}$ C). Федоровская группа Pa3 ( $T_h^6$ ); Z = 4. Положения атомов:

- C 4: (b)
- $\begin{array}{ccc} 0 & 3 \\ 0 & 8 \\ \end{array} \quad (c) \quad x = 0,11 \\ \end{array}$

Структуру можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку молекул CO₂, причем линейные молекулы CO₂ направлены по четырем тройным непересекающимся осям.

Расстояние  $C = \hat{O}$  в молекуле равно 1,06. (По электронографическим ланным в молекуле газообразной  $CO_2$  это расстояние равно 1,14.)

При абсолютном нуле a = 5,540 (экстраполяция).

Структурный тип CS₂

Тетрагональная ячейка; a = 8,12; c = 3,77 (—180°С); Z = 3.

Триазид циануровой кислоты С₃N₃(N₃)₃

Гексагональная ячейка; a = 8,75; c = 5,96; c/a = 0,683. Федоровская группа  $H6_3/m$  ( $C_{6h}^2$ ); Z = 2. Все атомы занимают положение 6 (h):

	С	$N_{I}$	$N_{II}$	$N_{III}$	NIN
x	0,552	0,486	0,442	0,281	0,137
y	0,566	0,314	0,604	0,502	0,354

#### ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ac AcCl₃ 380, 384 AcBr₃ 380, 384 AcF₃ 380, 383  $Ac_2 \ddot{O}_3 403, 404$  $Ac_2 S_3 182, 403, 410$ Ag Ag 99, 402, 438, 246, 224, 259 Ağ-Al 269 Ag_{1,3-2,7}Al 286 Ag_{2,2-3,9}Al 294 Ag_{2,6}-3,1Al 288 Ag₃Al 293 Ag₅Al₃ 285 Ag-Au 262-264, 267 AğBr 127, 196, 198, 348, 350 Ag-Cd 267, 269 Ag-Cd 207, 209 Ag $Cd_{1,0^{-1},1}$  286 Ag $Cd_{1,0^{-1},1}$  286 Ag $0,_{7^{-1},3}Cd$  288 Ag $3,_{6}Cd_{8}$  296 AgCd 296 AgCl 127, 196, 198, 202, 348, 350 Ag C2 274 Ag₂F 363, 371 AgF 127, 198, 348, 350 Ag₃Ga 286 Ag₃0a 280 Ag—Ge 268 Ag—Hg 267 Ag_{1,2}-1,4 Hg Ag₅Hg₈ 296 Ag₂HgJ₄ 183 Ag—In 269 286AgIn₂ 311 Ag₂In 297 Ag_{2,1-2,9} In 286 Ag_{3,0}-3,2 In 288 Ag₃In 286, 297 AgJ 127, 160, 192, 196, 348, 350, 356, 360  $Ag_5JO_6$  200 AgN₃ 391, 396 Ag₂O 362, 376 Ag₂S 362, 376 Ağ-Sb 269 Ag₃Sb 380, 381 Ag_{5,6}-9,0Sb 286, 380, 381 Ag2Se 362, 376 Ag-Sn 268, 269 Ağ₃Sn 287 Ag_{3,6}-7,1Sn 286 Ag₂Te 362, 367 Аg₂₋₁ Те см. Аg₁₂ Те₇

Ag12Te7 379  $Ag_{6}$ TeO₆ 200 Ag—Zn 269 AgZn 308 AgZn1,0-1,2 290  $AgZn_{2,0^-6,5}$  285  $Ag_{0,7^-1,5}$  288  $Ag_5Zn_8$  296 BaAg₅ 306 Be-Ag 269 Be₂Ag 300 CaMg_{0.1} Ag_{1.9} 301 CeAg 289 LaAg 289 LiAg 289 Mg—Ag 269 Mg_{0,9}-1,5 Ag 289 Pd—Ag 263 PrAg 289 Pt—Ag 273 PtAg_{2,3}-5,7 PtAg₃ 279 Pt₃Ag 280 280  $SrÅg_5^{\circ}$  306

#### Al

Ag—Al 269 Ag_{1,3^{-2,7}}Al 286 Ag_{2,2^{-3,9}</sub>Al 294 Ag_{2,2^{-3,9}}Al 294 Ag_{2,6^{-3,1}}Al 288 Ag₅Al₃ 285 Al 99, 138, 217, 224, 249, 250, 252, 257 AlAg₃ 293 AlAs 348, 356 AlAu₃ 293 AlB₂ 322, 324 AlCl₃ 200, 380, 389 AlCr₃ 380, 389 AlCr₃ 380, 389 AlF₃ 151, 380, 387, 388 AlN 348, 357 Al₂O₃ 139, 141, 146, 151, 181, 182, 183, 403, 405, 409, 410 AlP 160, 348, 356 AlSb 348, 356 AlSb 348, 356 AuAl₂ 312, 316 Au₄Al 294 Au₅Al₃ 286 BaAl₄ 305 CaAl₂ 300 CaAl₄ 305</sub>}

CaAl₂Si₂O₈ апортит 149, 177 Ca[ $A\tilde{l}_2S\tilde{i}_7\check{O}_{18}$ ]·7 $H_2O$  gecMIII  $_1186$ CeAl₂ 300 CeA1₄ 305 Co-Â1 270  $\begin{array}{c} {\rm CoAl_{0,0^{-1},2}} \\ {\rm Co_2Al_5} \\ 307 \end{array} \\ 289$ Co2Al, 307 CrA1 289 Cr₂Al 287, 292 Cr₅Al₈ 294, 295 Cu-Ăl 269 CuAl₂ 142, 270, 309, 310, **311**, 312, 319, 361, 364, 363, 395 Cu_{2,3^{-4,0}}Al 288 Cu₃Al 278, 292 Cu₉Al₄ 295, 296 Fe—Al 268, 276 FcAl 276, 277, 289 Fe₃Al 277, 287, 291, 292, 366 KĂl Si₂O₆ лейцит 190 K[AlSi₃O₈] ортоклаз 186 К[Si₃AlO₁₀] Аl₂(OH)₂ слюда 186 LaAl₂ 300 LaAl₄ 305 LiAl 291 Mg-A1 316  $Mg_{3}Al_{2} 294 Mg_{3}Al_{4} 294$ Mg₁₇Al₁₂ 294 MgAl₂O₄ шпинель 181, 347, 409, 414 MnAl 289 NaAlSi₂O₆ жадент 190 NaAlSi₃O₈ альбит 177 Na [AlSi₂O₆] · H₂O анальцим 186 NbAl₃ 282 NdA1 289 Ni-Al 262, 270, 271, 275 NiA1 270, 271, 289 NiAl₃ 309 Ni₂Al₃ 271, 287, 291 Ni₃Al 275, 280 PdA1 289  $Pd_2Al_3$  291 PtAl₂ 312, 316 SrA1₄ 305 TaAl₃ 282 TiA1 281 TiAl₃ 278, 279, 282 UA1₂ 300 UA1₃ 280 UA1₄ 305 VA13 282 Zn-A1 267 ZrAl₃ 278, 279, 282 Am AmBr₃ 380, 385 AmCl₃ 380, 384 AmF₃ 380, **383** AmJ₃ 380, **385** AmO 348, **351** AmO₂ 362, 367 Am₆S₃ 182, 403, 410 Ar Ar 159, 223, 225

 $\mathbf{As}$ AlAs 348, 356 As 220, 236, 247 AsH₃ 199, 429, 439 AsJ_a 423, 428 As203 423, 424, 434 AsS 426, 427 As₂S₃ 423, 427 CeAs 348, 351 Cd₃As₂ 403, 407 CoAs 348, 355 CoAs₃ 391, 396 CrAs 348, 355 Cr₂As 363, 366 Cu—As 269 Си₃As альгодонит 286, 380, 381 Cu₃As домейкит 380, 382 FeÄs 348, 355 FeAs₂ 391, 394 Fe, As 362, 363, 366 GaAs 348, 356 GeAs 422 GeAs₂ 422 InAs 348, 356 K₃As 380, 383 KDAsO₄ 176 KH₂AsO₄ 8, 166, 176, 177 LaAs 348, 351 Li₃As 380, 383 Mg₃As₂ 403, 406 MnAs 348, 354, 355 Mn₂As 363, 366 Mn₃As 380, 390 Na₃As 307, 380, 383, 384 NdAs 348, 351 NiAs 105, 107, 111, 112, 139, 141, 181, 311, 313-315, 317, 320, 334, 335, 348, 353, 354, 410, 422 NiAs₂ 391, 394 PdAs₂ 391, 393 PrAs 348, 351 PtAs₂ 391, 393 SnAs 348, 351  $Sn_aAs$  422 Zn₃As₂ 403, 407

#### Au

Au_{3,8-4,6}In 286 Au₉In₄ 299 AuPb₂ 311 Au1.94-1.96Pb 300 AuSb₂ 391, 393 AuSn 313 AuSn₄ 310 Au5,7-7,4Sn 286 AuTe₂ калаверит 363, 371 AuTe₂ креннерит 363, 379 AuZn_{5,2}^{-8,1} 286 AuZn₈ 285 Au_{0,8}^{-1,6}Zn 290 Au₃Zn 279, 282  $Au_5Zn_8$  296 BaAu₅ 306 Be₅Au 300 BiAu, 143 Cu-Âu 263, 264, 267, 273, 276 CuAu 273, 278–281, 348, 349 CuAu_{0.7⁻¹,2} 281 Cu₃Au 273–275, 279, 280, 327, 328 Fe—Au 268 Mg-Au 316 MğAu 317 MgAu_{0,7⁻1,9} 289 Mg₃Au 307 MnAu 281, 287, 290 MnAu₃ 282 NaAu₂ 300 Na₂Au 311 Ni Au 270 Ni-Au 273 NiAu 273, 275, 281, 289 PbAu₂ 143 Pd—Au 263, 264, 267 Pt—Au 263, 264, 267 PtAu_{2,7^{*}8,1} 280 TiAu₃ 287 Ti₃Au 280, 293

#### в

A1B₂ **322**, 324 B 217, **233**, 249, 252 BBr₃ 429, **438**  $B_4C(B_{12}C_3)$  326 BC1₃ 429, 432, 438 BF₃ 200, 432 B₅H₉ 429, 435 B₁₀II₁₄ 429, 436 BN 105, 108, 109, 111, 112, 348 529, 435 B₂O₃ 429, 435 BaB₆ 326 CaB₆ 325 CeB₄ 325 CeB₆ 326 CoB 321 Co₂B 311 CrB 320 CrB₂ 323  $Cr_3\bar{B_4}$  322  $ErB_6$  326 FeB 321, 322, 338 Fe₂B 311 GdB₆ 326 KBF₄ 177 LaB₆ 326

MoB 320-322 MoB₂ 323 MoB_{2,33} 324 Mo₂B 311 Mo₂B₅ 324 MnB 321 Mn₂B 311  $Mn_{3}B_{4} 322$ Mn₄B^{*}319 NbB 320 NbB₂ 323 Nb₃B₄ 322 NdB₆ 326 Ni₂B 311 PrB₆ 326 SrB₆ 326 TaB **320**, 322 TaB₂ 323 Ta₂B 311  $Ta_3B_4$  322 ThB₄ 325 ThB₆ 326 TiB_{0,9-1,5}320 TiB₂ 323  $\begin{array}{c} \text{Ti}_{2}\text{B}_{2} & 323 \\ \text{UB}_{2} & 323 \\ \text{UB}_{4} & 324, & 325, & 328 \\ \text{UB}_{4} & 324, & 325, & 328 \end{array}$  $UB_{12}^{4}$  **326**, 339  $VB_{2}^{2}$  323 WB 320, 321  $W_2B$  314  $W_2B_5$  323, 324  $YB_6$  326 ZrB₂ 323 Ba Ba 100, 210, 228 BaAg₅ 306 BaAl₄ 305 BaAu₅ 306 BaB₆ 326 BaBr₂ 362, 365 BaC₂ 340 BaCO₃ 175 BaCl₂ 362, 365 BaCd₁₁ 304 BaF₂ 178, 362, BaH₂ 362, 372 BaJ₂ 362, 365 -367 $BaMg_2$  301 BaO 197, 198, 348, 351 BaO₂ 391, 394

BaPt₅ 306 BaS 348, 351 BaSO₄ 177 BaSe 348, 351 BaTe 348. 351

BaZrO₃ 175

#### Be

Be 100, 102, 138, 209, 226  $\begin{array}{c} \text{Be}-\text{Ag} \ 269\\ \text{Be}_2\text{Ag} \ 300\\ \end{array}$ BeAu 328 Be₅Au 300 Be₂C 312 Be13Ce 304

BeCo 288, 315 Be₂Cr 301 Be-Cu 269 BeCu_{1,64}-1,13 289 BeCu_{1,13}-2,33 288 Be₂Cu 143 Be2,35Cu 300 BeF₂ 362, 375 Be₂Fe 301 Be₅Fe 300 Be₂Mo 301  $Be_2Mn$  301 Be₃N₂ 403, 406 BeNi 288  $\begin{array}{l} \text{Be}_{21}\text{Ni}_5 \ 298 \\ \text{BeO} \ 197, \ 348, \ 357 \\ \text{Be}_3\text{P}_2 \ 403, \ 406 \\ \text{Be}_-\text{Pb} \ 306 \end{array}$ BePd 291 Be_sPd 300  $\begin{array}{c} \operatorname{Be}_{21}^{*}\operatorname{Pt}_{5} \ 298 \\ \operatorname{Be}_{2}^{*}\operatorname{Re} \ 301 \end{array}$ BeŠ 348, **356** Be—Sb 306 BeSe 348, 356 Be₂SiO₄ 413 BeTe 348, 356 Be₁₃Th 304 Be₂Ti 300 Be—Tl 306  $\begin{array}{c} Be_{13}U \ 304 \\ Be_{2}V \ 301 \\ Be_{2}W \ 301 \end{array}$ B₁₃Zr 304 NaBe₄SbO₇ сведенборгит 143

Bi

Au₂Bi 143, 363, 364 Bi 220, 236, 247 BiF₃ 291, 380, 385, 386, 423, 428 BiJ₃ 423, 428 Bi2O3 423-425 Bi2S3 423, 427 Bi₂Te₃ 421, 422 CeBi 348, 351 InBi 348-350 In₂Bi 323 KBi₂ 143, 363, 364 K₃Bi 380, 383 LaBi 348, 351 LiBi 348, 349 Li₃Bi 380, 385 Mg₃Bi₂ 403, 404 MnBi 348, 354 NaBi 348, 349 Na₃Bi 380, 383 NiBi 348, 354 Pb₂-₃Bi 286, 363, 380, 381, 421, 422 PrBi 348, 351 PtBi 348, 354 PtBi₂ 391, 393 RhBi 348, 354 TiBi 348, 354 TiBi 348, 349 TlBi1,27-1,57 323 UBi 348, 351

Br

AcBr₃ 380, 384 AgBr 127, 196, 198, 348, 350 AmBr₃ 380, 385 BBr₃ 429, 438 BaBr₂ 362, 365 Br 223, 240, 247 C₂Br₆ 447 C₂Dr₆ 417 CaBr₂ 362, 369 CdBr₂ 362, 372 CeBr₃ 380, 384 CoBr₂ 362, 370 CrBr₃ 380, 389 CsBr 124, 348-350 CuBr 348, 356 CuBr₂ 362, 378 FeBr₂ 362, 370 FeBr₃ 380, 389 HBr 159, 164, 192, 199, 429, 440, 441 HgBr₂ 362, 372, 373 (Hg₂)Br₂ 391, 392 KBr 124, 348-350 K₂[PtCl₄Br₉] mpane 182 LaBr₃ 380, **384** LiBr 124, 348, **350** MgBr₂ 362, 370 MnBr₂ 362, 370 NaBr 124, 151, 196, 197, 201, 348, **350**, 432 NdBr₃ 380, 385 NiBr₂ 362, 372 MBr₂ 302, 372 NpBr₃ 380, 384, 385 PBr₅ 347, 429, 444 PbBr₂ 362, 365 PrBr₃ 380, 384 PuBr₃ 380, 385 RbBr 124, 125, 348--350 Kbbr 124, 125, SmBr₃ 380, 385 SrBr₃ 362, 365 ThBr₄ 398, 399 TiBr₄ 398, 400 TlBr 348--350 UBr₃ 380, 384 VBr₂ 362, 370 C Al₄C₃ 342  $B_4C(B_{12}C_3)$  326  $BaC_2$  340 BaCO₃ 175 Be₂C 312 Салмаз 102, 105, 106, 118, 160, 166, 171, 178, 195, 197, 218, 233, 397, 424, 434С графит 103, 108, 119, 166, 171, 178, 185, 186, 218, **234**, 235, 236 С углерод 178, 219, **235**, 252  $C_{2}Br_{6}$  447  $C_{2}Br_{6}$  447  $CCl_{4}$  432  $C_{6}Cl_{6}$  448  $CF_{4}$  199  $C_{6}F_{12}$  447 CH 459 СН₄ 159, 199, 432—434, 445 (СН₂)_n полиэтилен 446  $C(C_{s}H_{5})_{4}$  450  $C_2H_2(C_6H_5)_2$  стильбен 449  $(C_2H_2)_x(C_6H_5)_2$  449

С₂(С₆Н₅)₂ толан 449 С₂Н₄ 447 С₂H₄(C₆H₅)₂ 449 (C₂H₄)₂(C₆H₄)₂ ди-*р*-ксилилен 450 C4H4(C6H5)4 450 C₅H₁₂ 446 С₆H₂(CH₃)₄ дурол 448 C₆(CH₃)₆ 448 C₆H₅N пиридин 187 C₆H₆ 104, 187, 447  $C_{6}H_{12}$  447  $C_6H_{14}^{12}$  446  $C_9H_{18}$  446 С₁₀Н₆(СН₂)₂ аденафтен 451 С₁₀Н₆(СН₃)₂ диметилнафталиц(2,6) 451 С₁₀Н₆(С₆Н₅)₂ дифенилнафталин(2,6) 451  $C_{10}H_6(C_8H_{17})_2$ ди-и-октилиафталин(2,6) **4**51 С₁₀Н₈ нафталин 190, 450 С₁₀Н₁₆ адамантан 190, 447 С₁₂Н₈ бифенилен 450 С₁₂Н₁₀ дифенил 448 С14H10 антрацен 451 С₁₆Н₁₀ пирен 452 С₁₈Н₁₂ хризен 452 С₁₈Н₁₂ трифенилен 452 С18Н14 дифенилбензол 448 C₁₉H₄₀ 446 С₂₂Н₁₂ бензперилен 453 С22H₁₄ дибензантрацен(1.2,5,6) 452 C23H48 446 С₂₄Н₁₂ коронен 453 С₂₄Н₁₈ кватерфенил 448 С24Н18 трифенилбензол 449 C24H50 446 C25H52 446 С26Н16 дибифениленэтилен 452  $C_{26}H_{54}$  446  $C_{27}H_{56}$  446  $C_{29}H_{60}$  172, 446  $C_{30}H_{62}$  446 C31H64 446 С₃₂Н₁₄ опален 453  $\begin{array}{c} C_{34}H_{70} & 446 \\ C_{44}H_{90} & 446 \end{array}$  $C_2J_4$  447  $C_3N_3(N_3)_3$  429, 454 CO 159, 429, 434, 453, 454 CO, 110-112, 115, 116, 118, 119, 130, 429, 432-434, 454 CS₂ 429, 454 CaC₂ 330, **339**, 340, 394 CaCO₃ 167, 175, 188 CdCO₃ 167, 175 CeC₂ 335, 340 Co₂C 338 Co₃C 339 CoCO3 175  $Cr_2C_2$  341  $Cr_7C_3$  **341**, 342  $Cr_{23}C_6$  **326**, **339**  $CsC_8$  **342** CsC₁₆ 343 Fe₃C 179, 338, 339 FeCO₃ 167, 175, 177 HIC 337 Hf₂C 336

KC₈ 342, 343 KC16 343 LaC₂ 179, 335, 340 MgC₂ 341 MgCO₃ 167, 175 Mn₃C 339 Mn₇C₃ 342 Mn[']₂₃Č₆ 339 MnCO₃ 167, 175 MoC 335, 338 Mo₂C 336, 338 NaHCO3 188 NbC 335 NbC_{0,72}-0.92 337 Nb₄C 336 NdC₂ 335, **340** Ni₃C 339 PbCO₃ 175 PrC₂ 335, 340 PuC 337 Pu₂C₃ 341 RbC₈ 342 RbC₁₆ 343 ScCO₃ 177 SiC 171, 197, 337, 343-345 SmC₂ 335, 340 SrC₂ 340 SrCO₃ 175 TaC 179, 335, 337 Ta₂C 336, 338ThC 337 ThC₂ 179, 335, **340**, 341, 395 TiC 179, 198, **335** TiC_{0.28⁻¹,0} 337 UC 337 UC_{1,35}-2,3 340 UC₂ 335 VC 335, **337** V₂C 333, 338 VĆ₂ 340 WC 335, **338** W₂C 336, 338 ZnCO₃ 167, 175 ZrC 335, 337 Ca Ca 102, 138, 210, 224, 226 CaAl₂ 300 CaAl₄ 305 CaAl₂Si₂O₈ анортят 149, 177 Са[АІ₂Sі₇О₁₈] 7Н₂О десмин 186 CaB₆ 325 CaBr₂ 362, 369 CaC₂ 330, 339, 340, 394 CaCd₂ 301 CaCl₂ 362, 369 Ca-Co 306 CaCO₃ 167, 175, 188 CaCu₅ 305, 306 CaF₂ 109, 112, 115, 122, 130, 143, 146, 151, 174, 178, 189, 270, 311-313, 315-317, 334, 362, **366**, 367 Ca-Fe 306 CaGa₂ 323 CaGe₂ 332 CaH₂ 362, 371, 372

CaJ₂ 362, 370

CaLi₂ 301 CaMg₂ 301 CaMg_{0,1}Ag_{1,9} 301  $Ca_{3}N_{2}$  403, 406  $CaNi_{5}$  306 CaO 197, 348, 351 CaO₂ 391, 394 Ca(OH), 130 CaPb₃ 280 CaS 348, 351 CaSe 348, 351 CaSi 320 CaSi₂ 332 Ca₂Si 279 CaŠn₃ 280 CaSO₄ 142 Ca—Sr 263 CaTe 348, 351 СаТіО₃ перовскит 127, 128, 143 177, 179 CaT1 289 CaTl₃ 279 CaWO₄ 142 CaZn₅ 306 Cd Ag-Cd 267, 269 AgCd_{1,0}-1,1 286  $\begin{array}{c} AgCd_{1,9}, Ag}{AgCd_{1,9}, Ag} & 286\\ Ag_{0,7}, Cd & 288\\ Ag_{5}Cd_{9}, 296\\ AuCd & 280, 287, 290\\ \end{array}$  $\begin{array}{c} \operatorname{AuCd}_{1,0^{-}1,2}290\\ \operatorname{AuCd}_3\ 279 \end{array}$ Au_{1.8}-2,9Cd 286 Au₃Cd 280, 282 BaCd₁₁ 304 CaCd₂ 301 Cd 108, 216, 227, 246 Cd₃As₂ 403, 407 CdBr₂ 362, 372 CeCd 289 CdCl₂ 129, 130, 202, 362, 372, 378 CdCO₃ 167, 175 CdF₂ 151, 362, **367** Cd—Hg 267 CdHg_{0,5}-2,0 290 CdJ₂ 129, 130, 141, 146, 151, 171, 181. 186, 362, 370, 371, 372. 373 Cd₃N₂ 403, 406 CdO 348, 351 Cd₃P₂ 403, 407 CdS 198, 348, 356, 357 CdSb 348, 357 CdSe 348, 356, 357 CdTe 198, 348, 356 Co₅Cd₂₁ 298 CsCd₁₃ 304 Cu—Cd 269 Cu₂Cd 301 Cu₅Cd₈ 295, 296 KCd₁₃ 304 LaCd 289 LiCd 291 LiCd_{2,4-5,9} Li₂Cd 279 285Mg-Cd 263 MgCd 290

MgCd₃ 286 Mg₃Cd 285, 286, 381 Ni5Cd21 298 PdCd 281 PdCd_{1,2}-1,8 2 Pd₅Cd₂₁ 298 PrCd 289 289PtCd 281  $\begin{array}{c} Pt_5Cd_{21} & 298 \\ RbCd_{13} & 304 \\ Rh_5Cd_{21} & 298 \\ SrCd_{11} & 304 \end{array}$ Ce Ce 138, 211, 224, 227 CeAg 289 CeAl₂ 300 CeAl₄ 305 CeAs 348, 351  $CeB_4$  325  $CeB_6$  326 CeBc₁₃ 304 CeBi 348, **351** CeBr₃ 380, **384** CeC₂ 335, **340** CeCd 289 CeCl₃ 380, 384 CeCo₂ 300 CeCo₅ 306  $Ce_{1,2}Cu_{4.8}$  306  $CeF_3$  380, 383  $CeF_4$  398, 400  $Ce_{--}Fe_{-306}$ CeFe₂ 300 CeGa₂ 323 CeHg 289 CeMg 288 CeMg₂ 300 CeMg₃ 292 CeN 348, 351 CeNi₂ 300 CeNi₅ 306 CeO₂ 362, 367 Ce₂O₃ 403, 404 CeP 348, 351 CePb₃ 280  $\begin{array}{c} CePt_2 \ 300\\ CeS \ 348, \ 351\\ Ce_2S_3 \ 182 \ 403, \ 410, \ 413\\ \end{array}$ Ce₃S₄ 182, 403, 410, 413 CeSb 348, **351** CeSi₂ 333 CeSn₃ 280 CeTi 289 CeZn 289 CeZn₁₁ 304 CI AcCl₃ 380, 384 AgCl 127, 196, 198, 202, 348, 350 AlCl₃ 200, 380, 389 AmCl₃ 380, 384 BCl, 429, 432, 438 PaCl₂ 362, 365  $CCl_4$  432  $C_6Cl_6$  448  $CaCl_2$  362, 369

CdCl₂ 129, 130, 202, 362, 372, 378 CeCl₃ 380, 384 Cl₂ 157, 160, 223, **240**, 247 Cl₂O 432, 433 CoCl₂ 362, 372 CrCl₃ 380, 389, 390 CsCl 104, 105, 107, 112, 124, 128, 144---146, 196, 270, 271, 287, 289, 290, 315, 316, 325, 348, 349, 350, 358, 361, 395, 444 Cs₃Tl₂Cl₉ 143 CuCl 117, 118, 198, 348, 356  $CuCl_2$  362, 378  $EuCl_2$  362, 365  $\begin{array}{c} F_{3}Cl & 429, \ 444 \\ FeCl_{2} & 362, \ 372 \\ FeCl_{3} & 380, \ 388, \ 389, \ 428 \end{array}$ HCl 159, 164, 192, 199, 429, 434, 440, 441  $\begin{array}{l} HgCl_2 \ 362, \ 379 \\ (Hg_2)Cl_2 \ 391, \ 392 \\ KCl \ 124, \ 151 \ 196, \ 348, \ 349, \ 350 \end{array}$ ( $|Ig_3\rangle Cl_2$  391, 392 KCI 124, 151 196, 348, 349, 350 KCIO₄ 177 K₂PtCl₆ 143, 189 K₂ [PtCl₈Dr₃]--mpahc 182 K₄[(Cl₃Ru)₂O-H₂O] 190 LaCl₃ 380, 384 LiCl 124, 196, 198, 201, 348, 350 MgCl₂ 198, 362, 372 MnCl₂ 362, 372 NaCI 103-106, 111, 112, 116-119, 124, 125, 127, 128, 138, 141, 144-146, 151, 178, 185, 188, 196-198, 273, 317, 318, 326, 334, 335, 337, 340, 348, 350, 352, 353, 393, 422, 432 NdCl₃ 380, 384 NH₄Cl 128, 171 NiCl₂ 362, 372 NpCl₃ 380, 384 NH₄Cl 128, 171 NiCl₂ 362, 377 NpCl₃ 380, 384 NpCl₄ 398, 399 PCl₃ 432 PCl₅ 429, 432, 444 PbCl₂ 151, 362, 364, 365, 371, 379 PdCl₂ 362, 377 PrCl₃ 380, 384 Pt(NH₃)₂Cl₂ 161 PuCl₃ 380, 384 RbCl 124, 125, 196, 348, 349, 350 ScCl₃ 380, 389 SiCl₄ 432 SmCl₂ 362, 365 SnCl₄ 200  $SmCl_2$  362, 365  $SnCl_4$  200  $SrCl_2$  362, 367  $ThCl_2$  362, 367 ThCl₄ 398, 399 TiCi₂ 362, 370 TiCl₃ 380, 389 TICI 348, 349, 350 UCl₃ 380, 384 UCl₄ 398, **399** UCl₆ 398, **401** VCl₃ 380, 389 WCl₆ 398, 402 ZnCl₂ 202, 362, 372ZrCl₄ 398, 400 Co BeCo 288, 315 Ca-Co 306

CeCo₅ 306 CeCo₂ 300 Co 100, 138, 215, 224, 227 Co—A1 270 CoAl_{0,9-1,2} 289 Co₂Al₅ 307 Co₂Al₉ 307 CoAs 348, 355 CoAs₃ 391, 396 CoB 321 Co2B 311  $\begin{array}{c} CoBr_2 \ 362, \ 370\\ Co_2C \ 338\\ Co_3C \ 339 \end{array}$ CoČl₂ 362, 372  $Co_5Cd_{21}$  298  $CoCO_3$  175 Co-Cr 263, 293 Co-Cu 264 CoF₂ 362, 368 CoF₃ 380, 387, 388 Fe-Co 262, 263 FeCo 291 CoGe₂ 312 Co₂Ge 313 CoJ₂ 362, **370** Co₃N 345 Co-Ni 262-264 CoO 348, 351 Co₃O₄ 414 CoP 348, **355** Co₂P 363, **365** Co—Pd 262, 263 Co—Pt 262, 263 Co-Rh 262 Co-Rh 262 CoS 348, **353** CoS₂ 391, **393** CoSb 348, **354** CoSb 348, **354** CoSb₂ 391, 394 CoSe 348, 353 CoSe₂ 363, 371, 391, 393 CoSi 328 CoSi₂ 312 Co₂Si 329 CoSn 308 CoSn₂ 311 Co_{1,38}-1,44</sub>Sn 313 CoTe 348, **353** CoTe₂ 363, **371**, 391, **394** CoZn 289 CoZn₃ 298  $Co_5 Zn_{21}$  298  $K_3 Co(NO_2)_6$  143  $K[Co(NH_3)_2 (NO_2)_4]$  mpane 190 Mn - Co 263 MnCo_{0.9}-1.0 288 MoCo₃ 286 Mo Co, 303 NbCo₂ 300 Nb_{0.81}Co_{2.19} 303 TaCo₂ 300 Ta_{0.81}Co_{2,19} 303 ThCo₅ 306 TiCo 288 TiCo₂ 300, 303

UCo 292 UCo₂ 300 U6Co 311 **V**—Co 264 V₃Co 293 WCo3 286 W6Co7 303 ZrCo₂ 300 Cr Be₂Cr 301 Cr⁻¹438, 213, 227, 229, 259 **CrAI** 289 Cr₂Al 287, 292 Cr₅Al, 294–296 CrAs 348, **355** Cr.As 363, 366 CrB 320  $CrB_2 323$  $Cr_3B_4 322$  $CrBr_3$  380, 389  $Cr_3C_2$  341  $Cr_7C_3$  341, 342 Cr₂₃Č₆ 326, 339 CrCl₃ 380, 389, 390 Cr—Čo 263, 293 Cr—Fe 263—265, 293 CrFe 293 CrGe 328 Cr₃Ge 293 CrH 335 CrH₂ 335 Cr₂H 336 CrJ₃ 380, 389 CrMn 288 CrN 335, 348, 351 Cr₂N 336 CrÕ₂ 363, 368 CrO₃ 380, 388 Cr₂O₃ 403, 405 CrP 348, 355 CrS 348, 353 CrSb 348, 354 CrSb₂ 391, 394 CrSe 348, 353 CrSi 328 CrSi₂ 330, 331 Cr₃Si 293 CrTe 348, 353 NbCr₂ 301 TaCr₂ 300 TiCr₂ 301 ZrCr₂ 301 ZrCr₂ 300, 301 Cs Cs 209, 228, 259 CsBr 124, 348, 349, 350 CsC₈ 342 CsC16 343 CsCd₁₃ 3)4 CsCl 104, 105, 107, 112, 124, 128, 144--146, 196, 270, 271, 287, 289, 290, 315, 316, 325, 348, 349, 350, 358, 361, 395, 444 CsF 124, 178, 201, 348, 350 CsH 348, 350 CsJ 124, 348, 349, 350

٩

CsJ₃ 391, 396 Cs-K 263, 264 CsNO₃ 175 CsO₂ 391, 394 Cs₂O 362, 372 Cs₄O₆ 413 Cs—Rb 263 Cs₃Tl₂Cl₉ 143 Cu Be--Cu 269 BeCu_{1,04}-1,13 289 BeCu_{1,13⁻²,33} 288 Be₂Cu 143  $\begin{array}{c} \text{Be}_{2,35}\text{Cu} & 300\\ \text{CaCu}_5 & 306\\ \text{Ce}_{1,2}\text{Cu}_{4,8} & 306\\ \text{Co}-\text{Cu} & 264\\ \end{array}$ Cu 99-402, 107, 138, 154, 216, 224, 259, 279Cu---Al 269 Cu  $A1_2$  142, 270, 309, 310, 311, 312, 319, 361, 363, 364, 395 Cu  $_{2,s^-4,0}A1$  288 Cu  $_{3,4}I$  278, 292 Cu  $_{2,4}A1_4$  295, 296 Cu  $_{2,6}C$ Cu-As 269 Cu₃As альгодонит 286, 380, 381 Cu₃As домейкит 380, 382 Cu–Au 263, 264, 267, 273, 276 CuAu 273, 278–281, 348, 349 CuAu_{0,7-1,2} 281 Cu₃Au 273–275, 279, 280, 327, 328 CuBr 348, 356 CuBr₂ 362, 378 Cu—Cd 269 Cu₂Cd 301 Cu₅Cd, 295, 296 CuCl 117, 118, 198, 348, 356 CuCl₂ 362, 378 CuF 348, 356 CuF₂ 362, 367 Cu—Ga 269, 272 CuGa₂ 312 Cu2,5-4.0Ga 288 Cu_{2,3-4,0}Ga 285 Cu₉Ga₄ 297 Cu—Ge 268, 269, 272 Cu_{2,9-3,2}Ge 285 Cu_{4,7}-6,2Ge 285 CuH 348, 357 CuHg 278 Cu₇Hg₆ 294, 295 Cu_{1,81}In 313 Cu_{3,2-4,5}In 288 Cu₉In₄ 297 CuJ 348, 356 CuN₃ 391, 395 Cu₃N 380, 386 CuÖ 348, 359 Cu₂O 362, 372, Cu₃P 380, 382 376 CuŠ 348, 361 Cu₂S 181, 362, 367, 378 CuSe 348, 361 Cu₂Se 362, 367 Cu₂Sb 363, 366

Cu₃Sb 380, 385 Cu_{3,0-5,4}Sb 286, 380, 381 Cu-Si 268, 269 Cu_{4,9}-6,1Si 288 Cu₅Si 293, 294 Cu_{5,3-6.7}Si 285  $Cu_{6^{-8}}Si$  285  $Cu_{15}Si_{4}$  327 Сu₆[Si₆O₁₈] 6H₂O диоптаз 189 Cu—Sn 268, 269 Cu_{1,2⁻1,3}Sn 313 Cu₃Sn 285, 287 Cu_{3.0-3,1}Sn 285 Cu_{3,5-6,4}Sn 290 Cu_{3,8-4,0}Sn 299 Cu_{5,0}-_{6,7}Sn 288 Cu₁₀Sn₃ 295, 298 Cu₂Te 362 **378** Cu_{2-x}Te 362, 366 Cu-Zn 267, 269, 272, 275 CuZn 275, 276, 317  $\begin{array}{c} CuZn_{0.7-1,4} 288\\ Cu_{1,2-1,5}Zn 290\\ CuZn_{3,6-6.7} 285\\ Cu_5Zn_8 295\\ F_{0} Cu^{-2}Sn_{6} 295\\ \end{array}$ Fe-Cu 264 La_{1,2}Cu_{4,8} 306 Mg—Cu 269 MgCu₂ 143, 299–302, 363, 364 Mg₂Cu 308 Ni—Cu 263, 264 Pd—Cu 263, 267 PdCu₁ 0⁻¹,6 289 PdCu₃ 280 PtCu 278, 279, 283 PtCu₃ 278, 280 Pt_{2,64}Cu 284 Pt₇Cu 279, 284 RhCu 281 RhCu₃ 280 Rh₃Cu 280 Th-Cu 306 TiCu 281 TiCu₃ 287 UCu₅ 300 **D** (дейтерий) KD₂AsO₄ 176 KD₂PO₄ 176 LiD 176, 348, 350 NH4D2PO4 176  $UD_{3}^{-} 382$ Dy Dy 211, 227 Dy₂O₃ 403, 406 Er Er 211, 227 ErB₆ 326 Er₂O₃ 403, 406 Eu Eu 211, 228 EuCl₂ 362, 365 EuF₂ 362, 367

Eu₂O₃ 403, 406 EuS 348, 351 EuSe 348, 351 EuTe 348, 351 F AcF₃ 380, 383 AgF 127, 198, 348, 350 Ag₂F 363, 371 AlF₃ 151, 380, **387**, 388 AmF₃ 380, **383** BF₃ 200, 432 BaF₂ 178, 362, 367 BeF₂ 362, **375** BiF₃ 291, 380, 385, 386, 423, 428  $\begin{array}{c} \text{Dr}_{3} \ 257, \ 560, \ 565, \ 566, \ 425, \ 425\\ \text{C}_{4} \ 199\\ \text{C}_{6} \ \text{F}_{12} \ 447\\ \text{CaF}_{2} \ 109, \ 112, \ 115, \ 122, \ 130, \ 143. \ 146, \\ 151, \ 174, \ 178, \ 189, \ 270, \ 311-317. \ 334\\ \text{Dr}_{6} \ 275 \ 314-317. \ 334\\ \end{array}$ 362, 366, 367  $CdF_2$  151, 362, 367  $CeF_2$  380, 383  $CeF_4$  398, 400  $CoF_2$  362, 368  $CoF_3$  380, 387, 388 CsF 124, 178, 201, 348, 350  $CuF_2$  362, 367  $EuF_2$  362, 367  $F_2$  223  $F_3C1$  429, 444  $F_2O$  432 362, 366, 367 F₂O 432  $FeF_2$  362, 368 FeF₂ 380, 387, 388 HF 164, 199 H1F₄ 398, 400 HgF₂ 362, 367 (H $\sigma$ , F 304 200 (Hg₂)F₂ 391, 392 KF 124, 125, 178, 201, 348, 350 KBF₄ 177 KHF₂ 142 KMgF₃ 177 LaF₃ 380, 382, 383 LiF 124, 151, 348, 350 MgF₂ 113, 362, 368 MnF₂ 362, 368 MoF₃ 380, 386 (NH₄)₂SiF₆ 143 NaF 197, 198, 348, 350 NdF₃ 380, 383 NiF₂ 362, 368 NpF₃ 380, 383 NpF₄ 398, 400 PF₅ 432 PbF₂ 254, 362, 365, 367 PdF₂ 362, 368 PdF₃ 380, 387, 388 PrF₃ 380, 383 PuF₃ 380, 383 PuF₄ 398, 400 RaF₂ 362, 367 RbF 124, 200, 348, 350 RhF₃ 380, 387, 388 SF, 432 ScF₃ 380, 387 SeF₆ 432 SiF₄ 398, 400, 434
SmF₃ 380, 383 SrF₂[°]198, 362, 367 TaF₃ 380, 386 ThF₄ 398, 400 TIF 348, 352 UF₃ 380, 383 UF₄ 398, 400  $UF_5$  398, 400, 401  $U_2F_9$  416  $VF_3$  380, 387, 388 YF₃ 178, 380, 385 Zn F₂ 362, 368 ZrF₄ 398, 400 Fe Be₂Fe 301 Be₅Fe 300 CaFe 306 Ce-Fe 306 CeFe₂ 300 Cr—Fe 263-265, 293 CrFe 293 Fe 99, 101, 102, 104, 107, 138, 154, 171, 173, 179, 185, 215, 224, 228, 229, 281, 287-289, 349, 416 Fe—A1 268, 276 FeA1 276, 277, 289 Fe₃A1 277, 287, 291, 366 FeAs 348, 355 FeAs₂ 391, 394 Fe₂As 362, 363, 366 Fe—Au 268 FeB 321, 322, 341 Fe2B 311 FeBr₂ 362, 370 FeBr₃ 380, 389 Fe₃C 179, 338, 339 FeCO₃ 167, 175, 177 FeCl₂ 362, 372 FeCl₃ 380, 388, 389, 428 Fe—Co 262, 263 FeCo 288 Fe-Cu 264 FeF₂ 362, 368 FeF₃ 380, 387, 388 FeGe₂ 311 Fe1,76Ge 313 Fe-Ir 263 FeJ₂ 362, 370 Fe₂N 336 Fe₃N 345 Fe4N 336 Fe-Ni 263 FeNi₃ 279 FeO 348, 351  $\begin{array}{r} {\rm Fe_2O_3} \ 181, \ 182, \ 403, \ \ 405, \ 409 \\ {\rm Fe_3O_4} \ \ 347, \ \ 414 \\ {\rm FeP} \ \ 348, \ \ 355 \end{array}$ Fe P₂ 391, **394** Fe₂P 362, 363, **365**, 366 Fe-Pd 263, 265 FePd 281 FePd₃ 279 Fc-Pt 262, 263, 265 FePt 288 Fe- Rh 263 Fe_{1-x}S пирротин 180, 181, 348, 353

FeS2 пирит 110, 111, 115, 130, 340, 391. 393 FeS₂ марказит 391, 393, 394 FeSO₄·7H₂O 177 FeSb 348, 354 FeSb₂ 391, 394 Fe_{1,0}-0.68Se 348, 353 FeSe₂ 391, 394 FeSi 328 FeSi₂ 329 Fe₃Si 292 Fe₅Si₃ 330 FeSn 308 FeSn₂ 311 Fe_{1,27} Sn 313 Fe₃Sn 286 FeTe 348, 353 FeTe₂ 391, **394** FeZn₇ 285  $Fe_2Zn_{10}$  295, 297  $Fe_5Zn_{21}$  298  $GdFe_2$  300 LiFeO₂ 183 Mn—Fe 263, 264 MnFe_{3,3-7,3} 285 Mo—Fe 265, 268 MoFe₂ 301 Mo₆Fe₇ 303 Nb-Fe 268 NbFe₂ 301 ScFe 268 Ta-Fe 268 TaFe₂ 301 Ti--Fe 265, 268 TiFe 288  $\begin{array}{c} \mathrm{TiFe_2} \hspace{0.1cm} 301 \\ \mathrm{TiFe_3} \hspace{0.1cm} 282 \end{array}$ Th-Fe 268, 306 UFe₂ 300 U**6**Fe 311 V—Fe 263—265 W-Fe 268 WFe₂ 304 W₆Fe₇ 303 Zr--Fe 265, 268 ZrFe₂ 300 Zr_{0,81} Fe_{2,19} 303 Ga Ag₃ Ga 286 AŭGa 314 AuGa₂ 312, 316 CaGa₂ 323  $CeGa_2$  323 Cu-Ga 269, 272 CuGa₂ 312 Cu_{2,5-4,0}Ga 288 Cu_{3,2-4,0}Ga 285 Cu, Ga₄ 297 Ga 217, **234**, 235, 249, 252 GaAs 348, 356 Ga₄ln 299 Ga₇In₃ 299 GaN 348, 357 Ga₂O₃ 403, 405, 409 GaP 348, 356 Ga₂S₃ 403, 410

CaSb 348, 356 Ga₂Se₃ 403, 410 Ga₂Te₃ 403, 410 LaGa₂ 323 LiGa 291  $MgGa_2O_4$  182 NiGa 289 Ni_{1,44}Ga 313 Ni_{1.77}Ga 313 Ni1,78Ga 280 Ni2Ga 314 Ni₂Ga₃ 291 PdGa 328 Pd₃Ga, 309 PrGa₂ 323 PtGa 328 PtGa₂ 312 Pt₂Ga₃ 291 Pt₃Ga₇ 309 TiGa₃ 282 ZrGa₃ 282 Gd Gd 211, 227 GdB₆ 326 GdFe₂ 300  $GdMn_2$  300 GdN 348, 351 GdNi₅ 306 Gd₂O₃ 403, 406 Ge Ag-Ge 268 CaGe₂ 332 CoGe₂ 312 Co₂Ge 313 CrGe 328 Cr_aGe 293 Cu-Ge 268, 269, 272 Cu_{2,9,3,2}Ge 285 Cu_{4,7,6,2}Ge 285 FeGe₂ 311 Fe_{1,76}Ge 313 Ce 197, 219, 233, 316 GeAs 422 GeAs₂ 422 GeH₄⁴⁹⁹ GeJ₂ 362, 370 GeJ₄ 398, 400  $Ge_3N_4$  413, 414  $GeO_2$  363, 368, 375 GeS 348, 352, 353 GeS₂ 363, 377 GeTe 348, 351 IrGe 314 Ir₃Ge₇ 309 Mg2Ge 312, 316, 317 Mn_{3,25}Ge 286 Mn₅Ge₂ 314 Mo₃Ge 293 NbGe₂ 331 NiGe 314 Ni_{1,70,1,86}Ge 313 Ni₃Ge 280 OsGe₂ 333 PdGe 314 PrGe₂ 333

PtGe 314 RuGe₂ 333 TaGe₂ 331 TiGe₂ 331 Ti₅Ge₂ 330 V₃Ge 293 ZrGe₂ 332 Π AsH₃ 199, 429, 439 B₅H₉ 429, 435  $\overline{B_{10}H_{14}}$  429, 436  $BaH_2$  362, 372  $CaH_2$  362, 371, 372 CrH 335 CrH₂ 335 Cr₂H 336 CsH 348, 350 CuH 348, 357 GeH, 199 H₂, 157, 178, 223, 227, 240, 252, 434 HBr 159, 164, 192, 199, 429, 440, 441 HC1 159, 164, 192, 199, 429, 434, 440, 441  $\begin{array}{l} HF \ 164, \ 199 \\ HJ \ 159, \ 164, \ 199, \ 429, \ 434, \ 441 \\ H_2O \ 159, \ 161, \ 162, \ 163, \ 199, \ 275, \ 429, \end{array}$ **432**—434, **439, 440** H₂O₂ 429, 440 H₂S 162, 188, 199, 429, 432-434, 440, 454 H₂Se 162, 199, 429, 433, 440, 454 H₂Te 162, 199 KH 348, 350 KH₂AsÓ₄ 8, 166, 176, 177 KH₂PO₄ 8, 163, 166, 176, 177 LiH 176, 318, 348, 350 NH₃ 159, 199, 429, 432, 434, 439 NH₄H₂PO₄ 8, 166, 176 NaH 348, **350** NaHCO₃ 188 NbH 335 Ni₂H 336 PH₃ 199, 429, 432, 439 PdH 335 RbH 348, 350  $SbH_{3}$  199  $SiH_{4}$  199 SnH₄ 199 SrH₂ 362, 372 **TaH** 335 Ta₂H 336 ThH₂ 335, 341 **TiH** 335 **TiH**₂ 335 **Ti**₂H 336 UH₃ 380, 382 ZrH 335 ZrH₂ 179, 334, 335, 341 Zr₂H 336 Zr₄H 336 He He 223, 227, 240 Ηf Hf 138, 213, 227 HfC 337 Hf₂C 336

11fF₄ 398, 400 HfO₂ 362, 367 IIf-Zr 262, 263 Hg Ag---Hg 267 Ag 1,2-1,4Hg 286  $Ag_2 ligJ_4$  183  $Ag_5 lig_8$  296 Au_{2,3-4,0}Hg 286 Cd—IIg 267 CdHg_{0,5⁻2,0} 290 CeHg 289 Cu7Hg6 294, 295 Hg 216, **225**, 245, 246, 278, 279, 283 Hg Br₂ 362, 372, 373  $(Hg_2)$ Br₂ 391, 392 HgCl₂ 362, 379 (Hg₂)Čl₂ 391, **392** HgCu 278 HgF₂ 362, 367 (Hg₂)F₂ 391, 392 HgJ 348, 357  $\mathrm{H}\bar{\mathrm{g}}\mathrm{J}_{2}$  362, 373, 374 (Hg₂)J₂ 391, 392 HgO 348, 360 HgS 348, 353, 356 HgSe 348, 356 HgTe 348, 356 Hg₃Tl 280 LaHg 289 LiHg 289 LiHg₃ 286 Li₃Hg 292 MgHg 289 MgHg₂ 330 Mg₃Hg 307 Mg₅Hg₃ 330 NdHg 289 NiHg₃ 289 PrHg 289 UHg₂ 323 UHg₃ 285 UHg₄ 288 Zn_{1,5-1,9}Hg 286 Zn_{2,3-3,0}Hg 286 Ho Ho 211, 227 Ho₃O₃ 403, 406 In Ag-In 269  $AgIn_2$  311  $Ag_2In$  297 Ag_{2,1⁻2,9}In 286 Ag₃In 286 Ag_{3,0}-_{3,2}In 288 AuIn₂ 312, 316, 317 Au_{3.8}-4,6In 286 Au₉In₄ 299 Cu_{1,81}In 313 Cu_{3,2}-4,5In 288 Cu₉In₄ 297 Ga₄In 299 Ga, In₃ 299 In 217, 225, 245, 246, 249, 252, 316

InAs 348, 356 InBi 348, 349, 350 In₂Bi 323 InÑ 348, **357** In2O3 403, 406 InP 348, 356 In-Pb 263 InPh₂ 280 ln₂S₃ 403, 409 InSb 348, **35**6 In₃Sn 282 ln₂Te₃ 403, 410 In---Tl 263 LiIn 292 MgIn 279, 281 Mg1n₃ 279 NaIn 292 NiIn 289, 308 Ni_{1,8⁻12,0}In 313 Ni₂In 181, 313 Ni₂In₃ 291 Ni₃In 286 Ni₇In₁₈ 296 PdIn 289 PdIn₃ 299 Pd₂In₃ 294 Pd₃In 280 PtIn₂ 312 Pt₂In₃ 291 Pt₃In₇ 309 Ir lr 138, 215, **224** Ir — Fe 263 IrGe 314 Ir₃Ge₇ 309 IrÔ₂ 363, 368 Ir₂P 363, 367 IrPb 313 Ir—Pt 262, 263 IrSn 313 InSn₂ 312 Ir₃Sn₇ 309 Jr,Zr 301 I AgJ 127, 160, 192, 196, 348, 350, 356, 360  $Ag_{2}HgJ_{4}$  183  $Ag_{5}JO_{6}$  200  $AmJ_{3}$  380, 385 AsJ₃ 423, 428 BaJ₂ 362, **365** BiJ₃ 423, **428**  $C_2J_4$  447 CaJ₂ 362, 370  $CdJ_2$  130, 141, 146, 151, 171, 181, 186, 362, 370, 371, 372, 373  $CoJ_2$  362, **370**  $CrJ_3$  380, **389** CsJ 124, 348, 349, 350 CsJ₃ 391, 396 CuJ 348, 356 FeJ₂ 362, 370 GeJ₂ 362, 370 GeJ₄ 398, 400 HJ 159, 164, 199, 429, 434, 441

HgJ 348, 357 HğJ₂ 362, 373, 374  $(Hg_2) J_2 391, 392 J_2 223, 239, 247$ KJ 124, 348, 349, 350 LaJ₃ 380, 385 LiJ 124, 201, 348, 350 MgJ₂ 362, 370 MnJ₂ 362, 370 NII₄J₃ 396 NaJ 124, 151, 196, 197, 200, 348, 350 NiJ₂ 362, 372 NpJ₃ 380, 385 PJ₃ 429, 444 PhJ₂ 129, 362, 370 PuJ₃ 380, 385 RbJ 124, 348, 349, 350 RbJ 124, 348, 349 SbJ₃ 423, 428 SiJ₄ 398, 400 SnJ₄ 398, 399 ThJ₂ 362, 370 TiJ₂ 362, 370 TiJ₄ 398, 400 TiJ 348, 349, 350 UL 380 385 UJ₃ 380, 385 VJ₂ 362, 370 YbJ₂ 362, 370 к K 100, 209, 223, 225, 228, 259 КА1Si₂O₆ лейцит 190 К[AlSi₂O₈] ортоклаз 186 K[AlSi₃O₁₀]Al₂(OH)₂ слюда 186 K₃As 380, 383  $\begin{array}{c} {\rm K}_{\rm A}{\rm BF}_4 \ 177 \\ {\rm KBi}_2 \ 143, \ 363, \ 364, \ 380, \ 383 \\ {\rm KBr} \ 124, \ 348, \ 349, \ 350 \end{array}$ KC, 342, 343 KC₁₆ 343 KCd₁₃ 304 KCI 124, 151, 196, 348, 349, 350 KClO₄ 177 К[Co(NH₃)₂(NO₂)₄] транс 190 K₃Co(NO₂)₆ 143 K--Cs 263, 264 KD₂AsO₄ 176 KD₂PO₄ 176 KF¹24, 125, 178, 201, 348, 350 KH 348, 350 KII₂AsO₄ 8, 166, 176, 177  $KHF_{2}$  142 KH₂PO₄ 8, 163, 166, 176, 177 KJ 124, 348, 349, 350 K-Li 306 KMgF₃ 177 KN₃ 391, 395, 396  $\begin{array}{c} \text{KN}_{3} \ 391, \ 395, \ 396\\ \text{KN}_{0} \ 375\\ \text{KN}_{2} \ 301\\ \text{KO}_{2} \ 391, \ 393, \ 394\\ \text{KO}_{3} \ 391, \ 395\\ \text{K}_{2} O \ 362, \ 367\\ \text{K}_{2} \text{PtCl}_{5} \ 143, \ 189\\ \text{K}_{2} [\text{PtCl}_{4} \text{Br}_{2}] \ 182\\ \text{K} - \text{Rb} \ 263\\ \text{K} \ 1(C) \ \text{Bu}_{3} O \ 1100\\ \text{K} \end{array}$  $\begin{array}{l} K_4[(Cl_5Ru_4)_2O\cdot II_2O] \ 190 \\ K_2S \ 362, \ 367 \end{array}$ K-Sb 306

.

K₃Sb 380, 383 K₂Se 362, 367 K₂Te 362, 367 KZn₁₃ 304 La La 210, 224, 226 LaAg 289 LaAL 300 LaAl₄ 305 LaAs 348, 351 LaB₆ 326 LaBi 348, 351 LaBr₃ 380, 384 LaC₂ 179, 335, 340 LaCd 289 LaCl_a 380, 384 La_{1,2}Ču_{4.3} 306 LaF₃ 380, **382**, 383 LaGa₂ 323 LaHg 289 La J₃ 380, 385 LaMg 288 LaMg₂ 300 LaMg₃ 292 LaN 348,351 LaNi₂ 300 LaNi₅ 306 La₂O₃ 403, 404 LaP 348, 351 LaPb₃ 280 La₂S₃ 403, 410 LaSb 348, 351 LaSi₂ 333 LaSn₃ 280 LaT1 289 LaTl₃ 285 LaZn 289 LaZn₅ 306 LaZn₁₁ 304 Li Li 208, 209, 224, 228, 259 LiA1 291 LiAs 289 Li₃As 380, 383 LiBi 348, 349 Li₃Bi 380, 385 LiBr 124, 348, 350 Li₂Ca 301 LiCd 291 LiCd_{2,4-5,9} 285 Li₃Cd 279 Li₂Cl 273 LiCl 124, 196, 198, 201, 348, **350** LiD 176, 348, **350** LiF 124, 151, 348, **350** LiFeO₂ 183 LiGa 291 Lill 176, 318, 348, 350 LiHg 289 LiHg₃ 286 Li₃Hg 292 LiIn 292 LiJ 124, 201, 348, 350 Li—K 306 Li—Mg 267 LiMnPO₄ 173

Li₃N 380, 384 LiNO₃ 175 Li₂O 109, 139, 362, 367 Li₂(O₂) 391, 392 Li₃P 380, 383 Li-Pb 268 LiPb 289 Li₁₀Pb₃ 295, 297 Li2S 362.* 367 Li₃Sb 380, 383, 385 Li₂Se 362, 367 Li₂Te 362, 367 Li₂TiO₃ 183 LiT1 289 LiZn 291 LiZn_{2,6-9,0} 285 Lu Lu 211, 227 Lu₂O₃ 403, 406 Mg CaMg_{0,1}Ag_{1,9} 301 KMgF₃ 177 Li—Mg 267 Mg 100–102, 105, 107, 108, 138, 209, 226, 285, 381 Mg-Ag 269 Mg_{0,9}-1,5Ag 289 Mg-Al 316 Mg₃Al₂ 294  $Mg_{3}Al_{4}$  294 Mg17Al12 294 MgAl₂O₄ mnuneats 181, 347, 409, 414 Mg₃As₂ 403, 406 Mg-Au 316 MgAu 317 MgAu_{0,7}-1,9 289 Mg₃Au 307 Mg₂Ba 301 Mg₃Bi₂ 403, 404 MgBr₂ 362, 370 MgC₃ 341 MgCO₃ 167, 175 Mg₂Ca 301 Mg—Cd 263 MgCd 290 Mg₃Cd 285, 286, 381 MgCe 288 • Mg₂Ce 300 Mg₃Ce 292 MgCl₂ 198, 362, 372 Mg-Cu 269 MgCu₂ 143, 299–302, **363** 364, Mg₂Cu 308 MgF₂ 113, 362, 368 MgGa₂O₄ 182 Mg₂Ge **312**, 316, 317 MğHg 289 MgHg₂ 330 Mg₃Hg 307 Mg₅Hg₃ 327 MgIn 279, 281 MgIn₃ 279 MgJ₂ 362, 370 MgLa 288

٩

Mg_La 300 Mg_aLa 292 Mg_aN₂ 403, 406 MgNi₂ 143, **302**, 303 Mg₂Ni 309 MgO 197, 198, 348, 351 Mg(OH), 129 Mg₃P₂ 403, 406 Mg—Pb 268 Mg.Pb 254, 312, 316 MgPr 288 Mg₂Pr 292 MgS 348, 351 Mg₃Sb₂ 403, 404 Mg₃Sb₂ 403, 404 Mg₂Si 312, 316 MgSiO₃ 188 MgSr 288, 317 Mg₂Sr 301 Mg—Sn 268 Mg₂Sn 254, **312**, 316 MgTe 348, 357 MgTl 289 MğZn 302 MgZn₂ 143, 300–303 Mg₂Zn₁₁ 304 Mn Be₂Mn 301

CrMn 288 GdMn₂ 300 LiMnPO₄ 17:3 Mn 102, 214, 225, 229, 230, 244, 245, 246, 278-280, 293, 294 Mn A1 289 MnAs 348, 354, 355 Mn₂As 363, **366** Mn₃As 380, 390 MnAu 281, 287, 290 MnAu₃ 282 MnB 321 Mn₂B 311 Mn₃B₄ 322 Mn₄B 319 MnBi 348, 354 MnBr₂ 362, 370 Mn₃C 339  $\begin{array}{c} \text{Mn}_{3}\text{C} 533\\ \text{Mn}_{C}\text{O}_{3} 167, \ 175\\ \text{Mn}_{7}\text{C}_{3} 342\\ \text{Mn}_{23}\text{C}_{6} 339\\ \text{Mn}\text{Cl}_{2} 362, \ 372\\ \text{Mn}_{-}\text{Co} \ 263\\ \end{array}$ MnCo_{0,0^{-1,0}} 288 MnF₂ 362, 368 Mn—Fe 263, 264 MnFe_{3,3-7,3} 285 Mn_{3,25}Ge 286 Mn₅Ge₂ 314 MnJ₂ 362, 370 MnN 335 Mn₄N 336 Mn-Ni 263 MnNi 281 MnNi₃ 279 MnO 348, 351 MnO₂ 363, 368 Mn₂O₃ 403, 405, 406, 407, 424

Mn₃O₄ 414 Mn(OH)₂ 129 MnP 313, 314, 348, **354**, 355 Mn₂P 363, 366 MnS 189, 348, 351, 356, 357 MnS₂ 391, 393 MnSb 348, 354 Mn.Sb 363, 366 Mn_aSb₂ 403, 410 MnŠe 348, 351, 356, 357 MnSe₂ 391, 393 MnSi³²⁸ Mn_aSi 288 Mn₅Si₃ 329, 330 MnSn₂ 311 Mn_{1,74}-2,05</sub>Sn 312 Mn_{3,13}-,4Sn 286 MnTe 348, 353 MnTe₂ 391, 393 MnZn 289 MnZn₂ 279 MnZn_{2,4^{-2,9}} 280 Mn_{0,7⁻⁶,1} Zn 285  $\begin{array}{l} \mathrm{Mn}_{0,7^{+}6,1} \ \ \mathrm{Zh} \ \ 26.5 \\ \mathrm{Mn}_{1,35^{-}1,36} \mathrm{Zn} \ \ 288 \\ \mathrm{Mn}_{5} \mathrm{Zn}_{21} \ \ 298 \\ \mathrm{NaMnO_{4}} \ \ 173 \\ \mathrm{NbMn}_{2} \ \ 301 \\ \mathrm{TaMn}_{2} \ \ 301 \\ \mathrm{TiMn}_{2} \ \ 301 \\ \mathrm{UMn}_{2} \ \ 300 \\ \mathrm{U_{6}Mn} \ \ 310 \\ \mathrm{ZcMn}_{2} \ \ 301 \end{array}$ ZrMn₂ 301 Mo Mo 214, **229**, 259 Mo—B 320-322 MoB₂ 323 MoB_{2,33} 324 Mo₂B 311 Mo2B5 324 MoBe, 301 MoC 335, **338** Mo₂C 336, 338 MoČo₃ 286 Mo₆Co₇ 303 MoF₃ 380, **386** Mo-Fe 265, 268 MoFe₂ 301 Mo₆Fe₇ 303 Mo₃Ge 293 MoN 335  $\begin{array}{c} \text{Mo. 1036} \\ \text{MoNi}_3 & 336 \\ \text{MoNi}_3 & 285 \\ \text{MoNi}_4 & 284 \\ \text{MoO}_2 & 363, & 368, & 369 \\ \text{MoO}_3 & 380, & 390 \\ \text{MoO}_4 & 300 \\ \end{array}$ Mo₄O₁₁ 419  $M_{0_{6}}O_{23}^{-3}$  418  $M_{0_{9}}O_{26}$  418  $M_{0_{5}}O_{26}$  429, 130, 141, 362, 363, 373 MoSe₂ 363, 373 MoSi₂ 330 Mo₃Si 293 MoTe₂ 363, 373 Mo-W 263 Mo₃Zr 293

AgN₃ 391, 396 AIN 348, 357 BN 405, 408, 409, 441, 442, 348, 429, 435Be₃N₂ 403, 406 C₃N₃(N₃)₃ 429, 454 С₆П₅N пиридии 187 Ca₃N₂ 403, 406 Cd₃N₂ 403, 406 CeN 348, 351 Co₃N 345 CrN 335, 348, **351** CsNO₃ 175 CuN₃ 391, 395 Cu₃N 380, 386 Fe₂N 336 Fe₃N 345 Fc₄N 336 GaN 348, **357** GdN 348, 351 Ge₃N, 413, 414 InN 348, 357 K[Co(NH₃)₂(NO₂)₄] mpane 490 K₃Co(NO₂), 143 KN₃ 391, **395**, 396 KNÖ₃ 175 LaN 348, 351 LiNO₃ 175 Li₃N 380, **384** Mg₃N₂ 403, 406 MnN 335 Mn₄N 336 MoN 335 Mo₂N 336 N₂ 159, 178, 219, 225, 227, 240, 434, 453 NII₃ 159, 199, 429, 432, 434, 439 NH₄Cl 128, 171 NH₄J 396  $MH_{4}NO_{3}$  169 , 172 NII₄H₂PO₄ 8, 166, 176  $NH_4D_2PO_4$  476  $(NH_4)_2SiF_6$  143  $N_2O$  429, 454  $N_2O_4$  429, 441  $N_2O_5$  429, 441 NaN₃ 391, 395 NaNO₃ 175 NbN 335, 348, 351, 357 Nb₂N 336 NdN 348, **35**1 Ni_aN 345 NpN 348, 351 PIN 348, 351 Pt(NII₃)₂CI₂ 161 PuN 348, **351** RbN₃ 391, **395** RbNO 477 RbNO₃ 175 ScN 198, 335, 348, 351 Si₃N₄ 414  $Sr(N_3)_2$  391, 397 TaN 335, 348, 3 ThN 348, 351 357 Th₂N₃ 403, 404 TiÑ 179, 335 TiN_{0,42^{-1,0}} 348, 351 UN 348, 351

 $\begin{array}{c} UN_2 \ 335, \ 363, \ 367\\ U_2N_3 \ 403, \ 406\\ VN \ 335\\ VN_{0.7^{-1.0}} \ 348, \ 351\\ V_3N \ 345\\ WN \ 335, \ 348, \ 351\\ Zn_3N_2 \ 403, \ 406\\ ZrN \ 335, \ 348, \ 351 \end{array}$ 

### Na

Na 100, 155, 156, 209, 224, 228 NaAlSi₂O₆ жадеит 190 NaAlSi₃O₈ альбит 177  $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$  ana 3540 mm 186 Na₃As 307, 380, 383, 384 NaAu₂ 300 Na₂Au 311 NaBe₄SbO7 сведенборгит 143 NaBi 348, 349 Na₃Bi 380, **383** NaBr 424, 454, 496, 497, 201, 348, **350**,432 NaCl 103-106, 111, 112, 116-119, 124, NaF 197, 198, 348, 350 NaII 348, 350 NaHCO₃ 188 NaIn 292 NaJ 124, 151, 196, 197, 200, 348, 350 Na₂K 301 NaMnO₁ 173 NaN₃ 391, 395 NaNO₃ 175 NaO₂ 391, **393** Na₂O 109, 139, 174, 362, **367** Na₂(O₂) 391, 392 Na₃P 380, 383 NaPb_{1,85}-2,77 279 Na₁₅Pb₄ 327 Na2S 109, 151, 362, 367 Na₃Sb 380, 383 Na₂Se 362, 367 Na₂Te 362, 367 NaTl 287, 291 NaWO3 179, 185 Na-Zn 306 NaZn₁₃ 303, 304 Nb 138, 213, 228, 252 NbAl₃ 282 NbB 320 NbB₂ 323 Nb₃B₄ 322 NbC 335 NbC_{0,72-0,92} 337 Nb₄C 336 NbCo₂ 300 Nb_{0,81}Co_{2,19} 303 NbCr₂ 304 Nb-Fe 268 NbFe₂ 301 NbGe₂ 331 NbH 335 NbMn₂ 301 NbN 335, 336, 348, 351, 357

NbNi₃ 287 NbO₂ 363, 368 Nb_{0,75}O 348, 351 NbSi₂ 334 Nd Nd 211, 227 NdA1 289 NdAs 348, 351 Nd B₆ 326 NdBr₃ 380, 385 NdC₂ 335, **340** NdCl₂ 380, **384** NdF₃ 380, **383** NdHg 289 NdN[°]348, **351** Nd₂O₃ 403, 404, 406 NdP 348, 351 NdSb 348, 351 NdSi₂ 333 Ne Ne 159, 223, 225 Ni BeNi 288  $\mathrm{Be}_{21}\mathrm{Ni}_5$  298 CaÑi₅ 306 CeNi₂ 300 CeNi₅ 306 Co—Ni 262—264 FeNi₃ 279 GdNi₅ 306 LaNi₂ 300 LaNi₅ 306 MgNi₂ 143, 302, 303 Mg₂Ni 309 Mn-Ni 263 MnNi_a 279 MoNi₃ 285 MoNi₄ 284 NbNi₃ 287 Ni 138, 215, 224, 227 Ni—A1 262, 270, 271, 275 NiAl 270, 271, 289 NiAl₃ 309 Ni₂Al₃ 271, 287, 290 Ni₃Al 275, **280** NiAs 105, 107, 111, 112, 139, 141, 181, 311, 313-315, 317, 320, 334, 335, 348, 353, 354, 410, 422 NiAs₂ 391, 394 Ni—Āu 273 NiAu 273, 275, 281, 289 Ni2B 311 NiBi 348, 354 NiBr₂ 362, 372 Ni₃C 339 Ni₅Cd₂₁ 298 NiCl₂ 362. 372 Ni-Cu 263, 264 NiF₂ 362, 368 NiGa 289 Ni_{1,44}Ga 313 Ni_{1,77}Ga 313 Ni_{1,78}Ga 280 Ni₂Ga 314 Ni₂Ga₃ 291

NiGe 314 Ni1,70-1,86Ge 313 Ni3Ge 280 Ni₃H 336 NiHg₃ 289, 290 NiIn 289, 308 Ni_{1,81⁻² 0}In 313 Ni₂In 181, 313 Ni₂In₃ 291 Ni₃In 286 Ni₇In₁₈ 296 NiJ₂ 362, 372 NiMn 281 Ni₉N 345 NiO 348, 351 Ni₂P 363, 366 Ni—Pd 263 Ni_aPd 279 Ni-Pt 262, 263 NiPt 281 Ni₃Pt 279 NiS 142, 348, 353, 355, 358 NiS₂ 391, 393Ni₃S₂ 403, 411  $Ni_{3}S_{4}$  414 Ni₉S₈ [(Fe,Ni)₉S₈] neutrangut 416 NiSb 181, 348, 354 NiSb₂ 391, **394** NiSe 348, **353**, 356 NiSe₂ 391, 393 NiSi 348, 355 NiSi₂ 312 Ni₂Si 313 Ni₃Si 280 Ni_{1,38^{-1,56}}Sn 313 Ni₃Sn 285, 286, 315 Ni₃Sn₄ 314 Ni $_{1,0^{-0},5}$ Te 348, 353 NiTe₂ 181, 363, 371 NiZn 281, 289 NIZn 281, 289 NiZn_{0,8-1,2} 290 Ni₅Zn₂₁ 295, 298 PrNi₂ 300 PrNi₅ 306 TaNi₃ 287 ThNi₅ 306 TiNi 288 CiNi 285 287 TiNi₃ 285, 287 UNi₂ 304 UNi₅ 300 U₆Ni 311 WNi₄ 284 Np Np 212, 228, 229, 230, 244 Np 212, 226, 226, 25 NpBr₃ 380, 384, 385 NpCl₃ 380, 384 NpCl₄ 398, 399 NpF₃ 380, 383 NpF₄ 398, 400 NpJ₃ 380, 385 NpN 348, 351 NpO 348, 351 NpO 348, 351 NpO₂ 362, 367  $Np_3P_4$  413 Np₂S₃ 403, 404 NpSi₂ 333

Ac₂O₃ 403, 404  $Ag_5 JO_6 200$ Ag₂O 362, 376  $Ag_6^T CO_6^2 200$  $Al_2O_3^2 139, 141, 146, 151, 181-183, 403.$ 405, 409, 410 AmO 348, 351 AmO₂ 362, 367 As₂O₃ 423, 424, 434 B203 429, 435  $\begin{array}{c} B_{2}CO_{3} = 175\\ B_{3}CO_{3} = 175\\ B_{4}O_{-} 197, \ 198, \ 348, \ 351\\ B_{4}O_{-} 291, \ 394\\ 177\end{array}$  $BaSO_4$  177 BaZrO₃ 175 BeO 197, 348, **357** Bi₂O₃ 423 425 CO 159, 429, 434, 453, 454 CO₂ 110-112, 115, 116, 118, 119, 429, 432-434, 454 CaAl₂Si₂O₈ anoprur 149, 177 Ca[Al₂Si₇O₁₈]·7H₂O gecmin 486  $CaCO_{3}^{-}$  167, 175 CaO 197, 348, 351 CaO₂ 391, 394 Ca(OII)₂ 130 СаТіО₃ неровскит 127, 128, 143, 177, 179 СdCO₃ 467, 175 CdO 348, 351 CeO₂ 362, 367  $Ce_2O_3$  403, 404  $CI_2O$  432, 433 CoCO3_175 CoO 348, 351 Co₃O₄ 414 CrO₂ 363, 368 CrO₃ 380, 388 Cr₂O₃ 403, 405  $\begin{array}{c} \text{CsNO}_3 & 175 \\ \text{CsO}_2 & 391, \ \mathbf{394} \\ \text{Cs}_2 \text{O} & 362, \ \mathbf{372} \end{array}$  $Cs_{4}O_{6}$  413 Cu₆[Si₆O₁₈] 6H₂O дионтаз 189 CuO 348, 359 Cu₂O 362, 372, 376  $Dy_2O_3$  403, 406  $Er_2O_3$  403, 406  $Eu_2O_3$  403, 406 F₂Ō 432 FeCO3 167, 175, 177 FeO 348, 351 FeO 348, 351 Fe₂O₃ 482, 403, 405, 409 Fe₃O₄ 347, 414 FeSO₄.7H₂O 477 Ga₂O₃ 403, 405, 409 Gd₂O₃ 403, 406 GeO₂ 363, 368, 375 H₂O 459, 461–463, 499, 275 429, 432–  424  439 440 434, 439, 440 II₂O₂ 429, 440 HfO₂ 362, 367 HgO 348, 360  $Ho_2O_3$  403, 406  $In_2O_3$  403, 406  $IrO_2$  363, **368** KAlSi₂O₆ лейцит 190

Ô

К[AlSi_aO₈] ортоклаз 186 К[Si₃AlO₁₀] Al₂ (OH)₂ слюда 186 KClŌ₄ 177  $K_4[(Cl_5Ru)_2O \cdot H_2O]$  190  $K_{3}Co(NO_{2})_{6}^{2}$  443  $K[Co(NII_{3})_{2}(NO_{2})_{4}] m pane$  190  $KD_2AsO_4$  176  $KD_2PO_4$ [176 KNŌ₃ 175  $KH_2 AsO_4 8, 466, 476, 477$   $KH_2 PO_4 8, 463, 466, 476, 477$   $KO_2 391, 393, 394$   $KO_3 391, 395$ K₂Ö 362, 367 La₂O₃ 403, 404  $LiFeO_2$  183  $LiNO_3$  175  $Li_2O$  109, 139, 362, 367  $Li_2(O_2)$  391, 392  $Li_2TiO_3$  483 Lu₂O₃ 403, 406 MgA1₂O₄ шиниель 181, 347, 409, 414 MgCO₃ 167, 175  $\begin{array}{l} \operatorname{MgC0_3}(0), 110\\ \operatorname{MgC}(a_2O_4, 182)\\ \operatorname{MgO}(197, 498, 348, 351)\\ \operatorname{MgO}(011)_2, 120\\ \operatorname{MnCO_3}(167, 175)\\ \operatorname{MnO}(348, 351)\\ \operatorname{Mn$ MnO₂ 363, **368** Mn₂Õ₃ 403, 405, 406, 407, 424 Mn₃O₄ 414 Mn(OH)₂ 129 MoO₃ 380, 390 MoO₂ 363, 368, 369  $Mo_4\bar{O}_{11}$  419  $\begin{array}{c} \text{MO}_{4}\text{O}_{11} & \text{AIS} \\ \text{MO}_{8}\text{O}_{23} & 418 \\ \text{MO}_{9}\text{O}_{26} & 418 \\ \text{NII}_{4}\text{D}_{2}\text{PO}_{4} & 176 \end{array}$ NII₄H₂PO₄ 8, 166, 176 NII₄NŌ₃ 163, 169, 172 N₂O 429, 454  $N_{2}O_{4}$  429, 441  $N_{2}O_{5}$  429, 441 NaAlSi₂O₆ жадеит 190 NaAlSi₃O₉ альбит 177 Na[AlSi₂O₆]·H₂O aпальцим 486 NaBe₄SbO₇ chegenfoprut 143 NaHCO₃ 188 NaMnO₄ 173 NaNO₃ 175 Na₂O 109, 139, 174, 362, 367, 391, 393 Na₂(O₂) 391, 392 NaWO₃ 179 NbO₂ 363, 368 Nb_{0,75}O 348, 351  $O_{s}O_{2}$  363, 368  $P_{2}O_{5}$  429, 441, 442  $P_{a}O$  348, 351 PaO_{2,2} 362, 367 PbCO₃ 175 PbO 348, 350, 359, 360PbO₂ 254, 363, 368

Pb,O 363, 376 Pb₂O₃ 403, 407, 408 Pb₃O₄ 414 PdO 348, 359 PrO₂ 362, 367 Pr203 403, 404 PtŐ 348. 359  $\begin{array}{c} \mathrm{Pt}_{3}\mathrm{O}_{4}\ 433\\ \mathrm{PuO}\ 348,\ 351\\ \mathrm{PuO}\ 348,\ 351\\ \mathrm{PuO}\ 362,\ 367\\ \mathrm{RbNO}_{3}\ 175\\ \mathrm{RbO}_{2}\ 391,\ 394\\ \mathrm{Rb}_{2}\mathrm{O}\ 362,\ 367\\ \end{array}$ Rb₄O₆ 413 ReO₃ 380, **386**, -387  $\begin{array}{c} {\rm Rh}_2{\rm O}_3 \ 403, \ 405 \\ {\rm RuO}_2 \ 336, \ 368 \\ {\rm SO}_2 \ 429, \ 443 \\ {\rm SO}_3 \ 429, \ 443 \end{array}$ Sb₂O₃ валентният 423, 424  $Sb_2O_3$  is a certaphonitum 42.5, 42.4  $Sb_2O_3$  certaphonitum 40.9, 42.3, 42.4  $ScCO_3$  42.3, 42.4  $ScCO_3$  47.7  $Sc_2O_3$  40.3, 40.6  $ScO_2$  42.9, 44.3  $SiO_2 = company 42.0$ , 45.1, 47.1, 26.2 SiO₂ а-кварц 130, 151, 171, 362, 363, 374, 375 SiO₂ 3-кварц 130, 151, 171, 362, 363, 37 SiO₂ α-кристобалит 130, 151, 171, 362, 363, **37**5 SiO₂ 3-кристобалит 109, 112, 130, 151, 171, 362, 363, **375** SiO₂ 3-тридимит 130, 151, 171, 362, 363, **375** Sm₂O₃ 403, 406 SnO 348, 360 SnO₂ 113, 254, 363, 368 SrCO₃ 175 SrO 128, 197, 198, 348, 351 SrO, 391, **39**4 SrSO₄ 177  $SrZrO_3$  128 Tb₂O₃ 403, 406 TcO₂ 423, 425, 426 ThO₂ 362, 367 TiO_{0,58}-1,33 348, 351 ТіО₂ рутил 109, 112, 113, 130, 141, 146, 171, 317, 362, 363, **368**, 369, 425 TiO₂ брукит 146, 171, 317, 363, 369, 426ТіО₂ анатаз 146, 171, 317, 363, 370, 390 Ti₂O₃ 403, 405 Ti₃O₅ 415 Tl₂O₃ 403, 406 Tu₂O₃ 403, 406 UO 348, 351  $UO_{2}$  362, 367  $UO_{3}$  380, 386  $VO_{0,9^{-1},3}$  348,  $VO_{2}$  363, 368  $V_{2}O_{3}$  403, 405  $V_{2}O_{4}$  444 351 V₂O₅ 411  $V_{12}O_{26} 420$ WO₂ 363, 369 WO2,72 417  $WO_{2,90}^{2,12}$  416  $WO_{3}$  179, 380, 386

Y.O. 403, 406 Yb₂Ö₃ 403, 406 ZnČO_a 167, 175 ZnO 105, 112, 141, 151, 348, 356, 357 ZnSO4 · 7H2O, 177 ZrO₂ 362, 367 ZrSiO₁ 142 0sOs 138, 215, 227 OsGe₂ 333 OsO₂ 363, 368 Os-Pd 267 OsS₂ 391, 393 OsSe 391, 393 OsSi₂ 333 OsTe₂ 391, 393 TiOs 288 ZrOs, 301 р AIP 160, 348, 356 All  160 ,  348 ,  160 ,  348 ,  160 ,  348 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 ,  16 , FeP₂ 391, 394 Fe₂P 362, 363, 365, 366 GaP 348, 356 InP 348, 356 Ir₂P 363, 367  $\vec{K}$   $\vec{D}_2$   $\vec{PO}_4$  176  $\vec{K}$   $\vec{H}_3$   $\vec{PO}_4$  8, 163, 166, 176, 177 LaP 348, 351 LiMnPO₄ 473 Li₃P 380, 383  $Mg_3P_2$  403, 406 MnP 313, 314, 348, 354, 355 Mn₂P 363, 366  $\mathrm{NH}_4\mathrm{D}_2\mathrm{PO}_4$  176 NH₄H₂PO₄ 8, 166, 176 Na₃P 380, **383** NdP 348, 351 Ni₂P 363, 366  $Np_3P_4$  413 P 220, 225, 236, 247 PBr₅ 347, 429, 444 PCl₃ 432 PCl₅ 429, 432, 444 PC1₅ 429, 432, 444 PF₅ 432 PH₃ 199, 429, 432, 439 PJ₃ 429, 444 P₂0₅ 429, 441, 442 PrP 348, 351 PtP₃ 391, 393 Rh₂P 363, 367 ThP -348 351 Rn₂P 303, 307 Th $P_{0,75}$ 348, 351 Th₃P₄ 410-413 UP 348, 351 U₃P₄ 413 WP 348, 355 WP 348, 355 Zn₃P₂ 403, 406, 407

Pa

Pa 212, 229, 244, 287 PaO 348, 351 PaO_{2.2} 362, 367 Pb AuPb₂ 443, 314 Au_{1,94}-1,96Pb 300 Be-Pb 306 CaPb₃ 280 CePb₃ 280 In-Pb 263 InPb₂ 280 IrPb 313 LaPb_a 280 Li-Pb 268 LiPb 289 Li₁₀Pb₃ 295, 297 Mg—Pb 268 Mg₂Pb 254, **312**, 316  $M_{a_{15}}^{N_{22}} D_{23}^{N_{23}} D_{23}^{$ PbBr₂ 362, 365 PbCO₃ 175 PbC0₃ 173 PbC1₂ 151, 362, **364**, 365, 371, 379 PbF₂ 254, 362, **365**, **367** PbJ₂ 129, 362, **370** PbO 348, 350, **359**, 360 PbO₂ 254, 363, **368** Pb₂O 363, **376** PbO 402 - 407 - 408 $\begin{array}{c} Pb_{2}0 & 305, 570\\ Pb_{2}O_{3} & 403, 407, 408\\ Pb_{3}O_{4} & 414\\ PbS & 198, 348, 351\\ PbSb & 422\\ PbSe & 348, 351, 422\\ PbTe & 348, 351, 422\\ PbTe & 348, 351, 422\\ \end{array}$ PdPb₂ 311 Pd_{2.9}-3,2Pb₂ 313 Pd₃Pb 280 PrPb₃ 280 PtPb 313 PtPb₄ 310 Pt₃Pb 280 RhPb₂ 311 SrPb₃ 278, 279, 282 Ti₃Pb 286 Pd BePd 288 Be₅Pd 300 Co—Pd 262, 263 Fe—Pd 263, 265 FePd 281 FePd₃ 279 Ni—Pd 263 Ni₃Pd 279 Os-Pd 267 Pd 138, 215, 224 Pd-Ag 263 PdA1 289 Pd₂Al₃ 291 PdAs₂ 391, **393** Pd—Au 263, 264, 267 PdCd 281

 $PdCd_{1,2-1,8}$  289 Pd₅Cd₂₁ 298 PdCl₂ 362, 377 Pd—Cu 263, 267  $\begin{array}{c} PdCu_{1,0^{-}1,6} & 289 \\ PdCu_{3} & 280 \\ PdF_{2} & 362, & 368 \\ \end{array}$ PdF₃ 380, 387, 388 PdGa 328 Pd₃Ga₇ 309 PdGe 314 PdH 335 PdIn 289 PdIn₃ 299 Pd₂In₃ 291 Pd₃In 280 PdŎ 348, 359 PdPb₂ 311 Pd_{2,0-3,2}Pb 313 Pd₃Pd 280 Pd—Pt 263 PdS 348, 359 PdSb 348, 354 PdSb₂ 391, 393 PdSi 314 PdSn 314 PdSn₂ 312 PdSn₄ 310 Pd₃Sn 280 Pd_{3,0-3,3}Sn 313 PdTe 348, **353** PdTe₂ 363, 371 PdZn 281 Pd₂Zn 289 Pd₅Zn₂₁ 298 Rh—Pd 263 TiPd₃ 287 Po Po 222, 232, 252 Pr Pr 211, 224, 227 PrAg 289 PrAš 348, 352 PrB₆ 326 PrBi 348, 351 PrBr₃ 380, 384 PrC₂ 335, **340** PrCd 289  $\Pr{Cl_3}$  380, 384  $\Pr{F_3}$  380, 383 PrGa₂ 323 PrGe₂ 333 PrHg 289 PrMg 288 PrMg₃ 292 PrN 348, 3 351 PrNi₂ 300  $\begin{array}{c} \Pr Ni_{5} & 306 \\ \Pr O_{2} & 362, & 367 \\ \Pr_{2}O_{3} & 403, & 404 \\ \Pr P & 348, & 351 \\ \Pr P & 348, & 351 \\ \end{array}$ PrPb₃ 280 PrSb 348, 351 PrSi₂ 333 PrSn₃ 280

PrT1 289 PrZn 289  $PrZn_{11} = 304$ Pt BaPt₅ 306 Be₂₁Pt₅ 298 CePt₂ 300 Co--Pt 262, 263 CoPt 281 Fe-Pt 262, 263, 265 FePt 288 IrPt 262, 263 K₂PtCl₆ 143, 189  $\tilde{K_2}[PtCl_4Br_2]$ -mpane 182 Ni—Pt 262, 263 NiPt 281 Ni₃Pt 279 Pd—Pt 363 Pt 99, 138, 215, 224 Pt-Ag 273  $\begin{array}{c} \Pr - \Pr _{Ag} 2_{1.5}, \\ \Pr _{Ag_{2,3-5,7}} 280 \\ \Pr _{Ag_3} 279 \\ \Pr _{3Ag} 280 \\ \Pr _{Al_2} 312, 316 \\ \Pr _{As_2} 391, 393 \\ \Pr _{Au} 263, 264, 267 \\ \Pr _{Au} 263, 264, 267 \\ \end{array}$ PtAu_{2,7-8,1} 280 PtBi 348, 354 PtBi₂ 391, 393 PtCd 281 Pt₅Cd₂₁ 298 PtCu 278, 279, 283 PtCu₃ 278, 280 Pt_{2,64}Cu 284 Pt,Cu 279, 284 PtGa 312 PtGa2 312 Pt₂Ga₃ 291 Pt₃Ga₇ 309 PtGe 314 PtIn₂ 312 Pt2In3 291 Pt₃In₇ 309 Pt(NH₃)₂Cl₂ 161 Pto 348, 359 Pt₃O₄ 413 PtP₂^{*}391, 393 PtPb 313 PtPb₄ 310 Pt₃Ph 280 PtS 348, 358, 359, 433 PtS₂ 363, 371 PtSb 348, **354** PtSb₂ 391, **393** PtSe₂ 363, **371** PtSi 314 PtSn 313  $\begin{array}{c} \mathrm{PtSn_2} \ 312 \\ \mathrm{PtSn_3} \ 280 \end{array}$ PtSn₄ 310  $Pt_2Sn_3 312$  $Pt_3Sn 280$ PtTe 348, 353 PtTe₂ 363, 371 PtTl 308 PtZn 281

Pt₅Zn₂₁ 298 Rh—Pt 263 Ru--- Pt 264 TiPt₃ 279 Ti₃Pt 293 ZrPt₃ 287 Pu PuBr₃ 380, 385 PuC 337 Pu₂C₃ 341 PuCl₃ 380, 384 PuF₃ 380, 383 PuF₄ 398, 400 PuJ₃ 380, 385 PuN 348, 351 PuO 348, 351 PuO₂ 362, 367 PuS 348, 351 Pu₂S₃ 182, 403, 410, 413  $Pu_{3}S_{4}$  403, 410, 413  $PuSi_{2}$  333 Ra RaF₂ 362, 367 Rb Rb 209, 228, 259 RbBr 124, 125, 348-350 RbC, 342 RbC₁₆ 343 RbCd₁₃ 304 RbCl 124, 125, 196, 348-350 Rb-Cs 263 RbF 124, 200, 348, 350 RbH 348, 350 RbJ 124, 348-350 Rb---K 263 RbN₃ 391, 395 RbNO₃ 175 RbO₂ 391, **394** Rb₂O 362, **367** Rb₄O₆ 413 Rb₂S 362, 367 Re Be₂Re 301 Re 214, 227 ReO₃ 380, 386, 387 ReS₂ 363, 371 ReSi₂ 330 ZrRe₂ 301 Rh Rh 138, 215, 224 RhBi 348, 354 Rh₅Cd₂₁ 298 Rh—Co 262 .RhCu 281 RhCu₃ 280 RhF₃_380, 387, 388 Rh-Fe 263 Rh₂O₃ 403, 405 Rh₂P 363, 367 RhPb₂ 311 Rh--Pd 263 Rh-Pt 263

RhSb 348, 355 RhSn 328 RhSn₂ 311, 312 Rh₃Sn₂ 313  $Kh_5Zn_{21}$  298 Ru  $K_4[(Cl_5Ru)_2O \cdot H_2O]$  190 Ru 138, 215, 227 RuGe₂ 333 RuO₂ 363, **368** Ru--Pt 264 RuS₂ 391, 393 RuSe₂ 391, **393** RuSi₂ 333 Ru₃Su₇ 309 RuTe₂ 391, **393** TiRu 288 ZrRus 301 S Ac₂S₃ 182, 403, **410** Ag₂S₃ 362, **376**  $Am_2S_3$  182, 403, 410 AsS 426, 427 As₂S₃ 423, 427 BaS 348, 351 BaSO₄ 177 BeS 348, 356 Bi₂S₃ 423, **427** CS₅ 429, 454 CaS 348, **351**  $CaSO_4$  142 CdS 198, 348, **356, 357** CeS 348, **351**  $Ce_2S_3$  182, 403, **410**, 413  $Ce_3S_4$  182, 403, **410**, 413 CoS 348, **353** CoS₂ 391, 393  $Co_3S_4$  414 CrS 348, 353 CuS 348, 361 Cu₂S 181, 362, 367, 378 EuS 348, **3**51 Fe1-xS пирротии 180, 181, 348, 353 FeS₂ maprir 110, 111, 115, 30, 340, 391 393 FeS₂ марказит 391, **393**, 394 FeSO₄ 7H₂O 177 Ga₂S₃⁺403, 410 GeS 348, 352, 353 GeS₂ 363, 377 H₂S 169, 188, 199, 429, 432-434, 440, 454 NgS 348, 353, 356 In₂S₃ 403, 409 K₂S 362, 367 La₂S₃ 403, 410 Li₂S 362, 367 MgS 348, 351 MnS 189, 348, 351, 356, 357 MnS₂ 391, **393** MoS₂ 129, 130, 141, 362, 363, **373** Na₂S 109, 151, 362, **367** Niš 142, 348, 353, 355, 356 NiS₂ 351, 393 Ni₂S₂ 403, 411

RhS, 391, 393

Ni₃S₄ 414 Ni₉S₃ [(Fe, Ni)₉S₈] пентландит 416  $\begin{array}{c} \mathrm{Np}_2\mathrm{S}_3 \ 403, \ 404 \\ \mathrm{OsS}_2 \ 391, \ 393 \\ \mathrm{PbS} \ 198, \ 348, \ 351 \end{array}$ PdS 348, 359 PtS 348, 358, 359, 433 PtS₂ 363, 371 PuS 348. 351 Pu₂S₃ 182, 403, 410, 413 Pu₃S₄ 403, 410, 413 Rb₂S 362, 367 ReS₂ 363, 371 RhS₂ 391, 393 RuS₂ 391, 393 S 160, 185, 221, 237, 247, 432 SF₆ 432  $Sb_2S_3$  142, 404, 405, 423, 427, 428  $SiS_2$  363, 377 SnS 348, 353 SnS₂ 129, 363, 371  $SO_2$  429, 443  $SO_3$  429, 443 SrS 348, 351  $SrSO_4$  177 TaS₂ 363, 371 ThS 348, 351 ThS 348, 351 ThS₂ 363, 365 Th₂S₃ 403, 404 Th_{7-x}S₁₂ 415 Ti₂₋₅ $_{0,79}$ S 348, 353 TiS₂ 363, 370 TiS 348, 361 Ti S 348, 361 Tl₂S 362, 371 US 348, 351  $\begin{array}{c} U_2S_3 \ 403, \ 404 \\ V_{0,83^{-1},9}S \ 348, \ 353 \\ WS_2 \ 363, \ 373 \end{array}$ ZnS сфалерит 104—106, 111, 112, 127, 139, 141, 146, 151, 160, 171, 195, 198, 317, 319, 320, 334, 335, 343, 344, 348, 356. 410 ZnS вюртцит 104, 105, 139, 146, 151, 160, 171, 202, 317, 334-336, 348, **357**, 358, 410, 434 ZnSO4 71120 177 ZrS, 363, 370 Sb Ag-Sb 269 Ag₃Sb 380, 381 Ag5,6-9,0Sb 286, 380, 381 AIS5 348, 356 AuSb₂ 391, 393 Be-Sb 306 CdSb 348, 357 CeSb 348, 351 CoSb 348, 354 CoSb₂ 391, 394 CrSb 348, 354 CrSb₂ 391, 394 Cu₂Sb 363, 366 Cu₃Sb 380, 385  $Cu_{3,9-5,4}Sb$  286, 380, 381 FeSb 348, 354 FeSb₂ 391, 394 GaSb 348, 356

InSb 348, 356 K-Sb 306 K₃Sb 380, 383 LaSb 348, 351 Li_aSb 380, 383, 385 Mg₃Sb₂ 403, 404 MnSb 348, 354 Mn_sSb 363, 366 Mn₃Sb₂ 403, 410 NaBe₄ŠbO₇ сведенборгит 143 Na₃Sb 380, **383** NdSb 348, 351 NiSb 181, 348, 354 NiSb, 391, 394 PbSb^{*} 422 FdSb 348, 354 PdSb₂ 391, 393 PrSb 348, 351 PtSb 348, 354 PtSb₂ 391, **393** RhSb 348, **355** Sb 220, 236, 247 SbH₃ 199 SbJ₃ 423, 428 Sb₂O₃ сепарментит 409, 423, 424 Sb₂O₃ валентинит 423, 424  $Sb_2O_3$  Ballerinnar 425, 424  $Sb_2O_4$  423, 424  $Sb_2S_3$  142, 404, 405, 423, 427, 428 SnSb 348, 351, 422 TiSb 348, 354 TiSb₂ 363 364, Ti₄Sb 380, 381 TiSb 348, 349 Ti Sb 348, 349 Tl₇Sb₂ 416 VSb₂ 363 **364**, ZnSb 343, **356**, 357  $\mathbf{Se}$ Sc 210, 224, 226 ScC 337 ScCO₃ 177 ScCl₃ 380, 389 ScF₃ 380, 387 Sc—Fe 268 SeN 198, 335, 348, 351 Sc₂O₃ 403, 406 Se Ag₂Se 362, 376 BaŠe 348, 351 BeSe 348, 356 CaSe 348, 351 CdSe 348, 356, 357 CoSe 348, 353 CoSe₂ 363, 371, 391, 393 CrSe 348, 353 CuSe 348, 361 Cu₂Se 362, 367 EuSe 348, 351 Fe1,0-0,68Se 348, 353 FeSe₂ 391, 394 Ga₂Se₃ 403, 410 H₂Še 162, 199, 429, 433, 440, 454 HgSe 348, 356 K₂Se 362, 367 Li₅Se 362, 367 MgSe 348, 351

MnSe 348, 351, 356, 357 MnSe₂ 391, 393 MoSe₂ 363, 373 Na₂Se 362, 367 NiSe 348, 353, 356 NiSe₂ 391, 393 OsSe 391, 393 PbSe 348, 351, 422 PtSe₂ 363, 371 RuSe₂ 391, 393 Se 160, 185, 221, 226, 237-239, 247 SeF₆ 432 SeO₂ 429, 443 SrSe 348, 351 Ti_{1.0^{-0,5}} Se 348, 353 TiSe₂ 129, 363, 370 TlSe 348, 360, 361 V_{0,96}-0,75Se 348, 353 VSe₂ 363, 371 WSe₂ 363, 373 YbSe 348, 351 ZnSe 348, 356 ZrSe₂ 363, 371

Si

 $CaAl_2Si_2O_8$  анортит 149, 177 Са[Al₂Si₇O₁₈].7H₂O десмин 186 CaSi 320  $\begin{array}{ccc} {\rm CaSi_2} & 332 \\ {\rm Ca_2Si} & 279 \\ {\rm Be_2SiO_4} & 413 \end{array}$ CeŠi₂ 333 CoSi 328 CoSi₂ 312 Co₂Si 329 CrSi 328 CrSi₂ 330, 331 Cr₃Si 293 Cu—Si 268, 269 Си_{4.9}-6,1Si 288 Си₅Si 293, 294 Си_{5,3}-6,7Si 285 Си₆-8Si 285 Си₆[Si₆O₁₈]-6II₂O диоптаз 189 Си 297 Cu₁₅Si₄ 327 FeSi 328 FeSi₂ 329 Fe₃Si 292 Fe₅Si₃ 330 KAISi₂O₆ лейцит 190 К[AlSi₃O₈] ортоклаз 186 К[AlSi₃O₁₀]Аl₂(OH)₂ слюда 186 LaSi₂ 333 MgSiO₃ 188 Mg₂Si 312, 316 MnSi 328 Mn₃Si 288 Mn₅Si₃ 329, 330 MoSi₂ 330 Mo₃Si 293  $(NH_4)_2 SiF_6$  143 NaAlSi₂O₆ жадеит 190 NaAlSi₃O₈ альбит 177 Na[AlSi₂O₆] H₂O анальцим 186 NbSi₂ 331 NdSi₂ 333

NiSi 348, 355 NiSi₂ 312 Ni₂Si 313 Ni₃Si 280 NpSi₂ 333 OsSi₂ 333 PdSi 314 PrSi₂ 333 PtSi 314 PuSi₂ 333 ReSi₂ 330 RuSi₂ 333 Si 197, 219, 233, 252 SiC 171, 197, 343, 344, 345 SiCl₄ 432 SiF₄ 398, **400**, 434 SiH₄ 199  $SiJ_4$  398, 400  $Si_3N_4$  414 SiO₂ α-кварц 130, 151, 171, 362, 363, 3**74**, 375 SiO₂ β-кварц 130, 151, 374 171, 362, 363, SiO₂ а-кристобалит 130, 151, 171, 362, 363, 375 SiO₂ β-кристобалит 109, 112, 130, 151, 171, 362, 363, 375 SiO₂ 3-тридимит 130, 151, 171, 362, 363, 375 SiS₂ 363, **377** SmSi₂ 333 TaSi₂ 331 ThSi₂ 333 TiSi₂ 129, 331 Ti₅Si₃ 330 USi 321 USi₂ 280, 323, **328, 333** U₃Si 327 V₃Si₂ 328 VSi₂ 331 V₂Si 293 WSi₂ 330 ZrSi₂ 331, 332 ZrSiO₄ 142 SmSm 211 SmBr₃ 380, 385 SmC₂ 335, 340 SmCl₂ 362, 365 SmF₃ 380, 383 Sm₂O₃ 403, 406 SmSi₂ 333 Sn Ag—Sn 268, 269  $Ag_3Sn$  287 Ag_{3,3-7,1}Sn 286 AuSn 313 AuSn₄ 310 Au_{5,7}-7,4 Sn 286  $\begin{array}{c} \operatorname{CaSn}_{3} \quad \overset{\circ}{2} \overset{\circ}{8} \overset{\circ}{0} \\ \operatorname{CeSn}_{3} \quad \overset{\circ}{2} \overset{\circ}{8} \overset{\circ}{0} \end{array}$ CoSn 308 CoSn₂ 311 Co1.38-1,44Sn 313

Cu-Sn 268, 269 Cu_{1,2⁻¹,3}Sn 313 Cu₃Sn 285, 287 Cu_{3,0-3,1}Sn 286 Cu_{3.5-6,4}Sn 290 Cu_{3,8-4,0}Sn 299 Cu_{5.0-6,7}Sn 288 Cu₁₀Sn₃ 295, 298 FeSn 308 FeSn₂ 311 Fe_{1,27}Sn 313 Fe₃Sn 286 In₃Sn 282 IrSn 313 IrSn₂ 312 Ir₃Sn₇ 309 LaSn₃ 280 Mg-Sn 268 Mg₂Sn 254, **312**, 316 MnSn₂ 311 Mn_{1,74⁻2,05}Sn 313 Mn_{3,1-3,4}Sn 286  $\begin{array}{c} \underset{13,4}{\text{Ni}_{1,34-1,56}\text{Sn}} \text{A}_{200}^{200}\\ \text{Ni}_{1,34-1,56}\text{Sn} & 313\\ \text{Ni}_{3}\text{Sn} & 285, & 286, & 315\\ \text{Ni}_{3}\text{Sn}_{4} & 314\\ \text{PdSn} & 314\\ \text{PdSn} & 314\\ \text{PdSn} & 314\\ \end{array}$ PdSn₂ 312 PdSn₄ 310 Pd₃Sn 280 Pd_{3,0-3,3}Sn₂ 313 PrSn₃ 280 PtSn 313 PtSn₂ 312 PtSn₃ 280 PtSn₄ 310 Pt₂Sn₃ 312 Pt₃Sn 280 RhSn 328 312RhSn₂ 311,  $Rh_3Sn_2$  313 Ru₃Sn₇ 309 Sn 219, **233**, 316 SnAs 348, 351 Sn₂As 422  $SnCl_4$  200  $SnH_4$  199  $SnJ_4$  398—400 SnO 348, 360 SnO₂ 113, 254, 363, 368 SnS 348, 353 SnS₂ 129, 363, 371 SnSb 348, 351, 422 SnTe 348, 351 Ti₃Sn 286 Ti₅Sn₃ 330 USn₃ 280 Sr Ca-Sr 263 MgSr 288, 317  $Mg_2Sr 301$ Sr 138, 210, 224, 226, 228 SrAg₅ 306 SrAl₄ 305 SrB₆ 326 SrBr₂ 362, 365

SrC₂ 340

SrCO₃ 175 SrCd:1 304 SrC12 362, 367 SrF₂ 198, 362, 367 SrH₂ 362, 372 Sr(N₂)₂ 391, **397** SrO 128, 197, 198, 348, 351 SrO₂ 394, 394 SrPb₃ 278, 279, 282 SrS 348, 351 SrSO₄ 177 SrSe 348, 351 SrTe 348, 351 SrT1 289 SrZrO₃ 128 Ta Ta 213, 229, 252 TaAl₃ 282 TaB **320**, 322 TaB₂ 323 Ta₂B 311 Ta₃B₄ 322 TaC 179, 335, **33**7  $\begin{array}{c} Ta_{0.81}Co_{2,19} & 303 \\ Ta_{2}C & 336, & 338 \end{array}$ TaČo₂ 300 TaCr₂ 300 TaF₃ 380, **386** Ta—Fe 268 TaFe₂ 301 TaGe₂ 331 TaH 335 Ta₂H 336 TaMn₂ 301 TaN 335, 348, **357** TaNi₃ 287 TaS₂ 363, 371 TaSi₂ 331 Tb Tb 211, 227 Tb₂O₃ 403, 406 Tc Tc 214, 227 Te Ag₂Te 362, 367 Аg_{2-х}Те см. Аg₁₂Те₇ Ag₆TeO₆ 200 Ag₁₂Te₇ 379 AuTe₂ калаверит 363, [371 AuTe₂ креннерит 363, ***379** ВаТе 348, **351** BeTe 348, 356 Bi₂Te₃ 421, 422 CaTe 348, 351 CdTe 198, 348, 356 CoTe 348, 353 CoTe₂ 363, 371, 391, **394** CrTe 348, **353** Cu2Te 362, 378 Cu_{2-x}Te 362, 366 EaTe 348, 351 FeTe 348, 353 FeTe₂ 391, 394

Ga2Te3 403, 410 GeTe 348, 351 H,Te 162, 199 HgTe 348, 356 ln₂Te₃ 403, **410** K₂Te 362, **367** Li₂Te 362, 367 MgTe 348, 357 MnTe 348, 353 MnTe₂ 391, 393 MoTe₂ 363, **373** Na₂Te 362, **367** NiTe₂ 181, 363, 371 Ni0,5-1,0Te 348, 353 OsTe₂ 391, **393** PbTe 348, **35**1, 422 PdTe 348, 353 PdTe₂ 363, **371** PtTe 348, **353** PtTe₂ 363, 371 RuTe₂ 391, 393 SnTe 348, 351 SrTe 348, 351 Te 221, 226, 239, 247, TeO₂ 423, 425, 426 TiTe₂ 363, 370 Ti_{0,5-1,0}Te 348, **353** VTe 348, **353** WTe₂ 363, 373 YbTe 348, 351 ZnTe 348, 356 Th Th 138, 212, 224 ThB₄ 325 ThB₆ 326 ThBe₁₃ 304 ThBr₄ 398, 399 ThC 337 ThC₂ 179, 335, **340**, 341, 395 ThCl₄ 398, **399** ThCo₅ 306 Th—Cu 306 TbF₄ 398, 400 Th—Fe 268, 306 ThH₂ 335, 341 ThJ₂ 362, 370 ThN 348, 351 Th₂N₃ 403, 404 ThNi₅ 306 ThO₂ 362, 367 ThP $_{0,75}^{\circ}$  348, 351 Th $_{3}$ P $_{4}^{\circ}$  410–413 ThS 348, 351 ThS₂ 363, 365 Th₂S₃ 403, 404  $Th_{7^{-}x}S_{12}$  415  $ThSi_{2}$  332, 333 Th_{0,6}Zn_{5,4} 306 Ti Be,Ti 300 СаТіО₃ перовскит 127, 128, 143, 177, 179 Li₂TiO₃ 183 Ti 100, 212, 227, 228, 259 **TiAl 281** 

TiAl₃ 278, 279, 282 TiAu₃ 287 Ti_aAu 280, 293  $TiB_{0,9^{-1},5}$  320  $TiB_{2}$  323 Ti₂B₅ 324 TiBi 348, **3**54 TiBr₄ 398, **400** TiC 179, 198, **33**5 TiC_{0,28^{-1,0}} 337 TiCl₂ 362, **370** TiCl₃ 380, 389 TiCo 288 TiCo₂ 300, 303 TiCr₂ 301 TiCu 281 TiCu₃ 287 Ti—Fe 265, 268 TiFe 288 TiFe₂ 301 TiFe₃ 282 TiGa₃ 282 TiGe₂ 331 Ti₅Ge₃ 330 TiH 335 TiII₂ 335 Ti₂H 336 TiJ₂ 362, **370** TiJ₄ 398, **400** TiMn₂ 301 TiN 179, 335 Ti_{1,0}-0,58N 348, **351** TiNi 288 TiNi₈ 285, 287 TiO_{0,58-1,33} 348, 351 ТіО₂ рутил 109, 112, 113, 130, 141, 146, 171, 317, 362, 363, **368**, 369, 425 ТіО₂ брукит 146, 171, 317, 363, 369, 426 ТіО₂ анатаз 146, 171, 317, 363, 370, 390 Ti₂O₃ 403, 405 Ti₃O₅ 415 TiOs 288 Ti₃Pb 286 TiPd₃ 287 TiPt₃ 279 Ti₃Pt 293 TiRu 288 TiS₂ 363, 370 Ti_{0,5}-_{0,79}Ś 348, TiSb 348, **354** 353 TiSb₂ 363, 364 Ti₄Sb 380, 381 TiŠe₂ 129, 363, 370 Ti_{0,5-1,0}Se 348 TiSi₂ 129, **33**1 353 Ti₅Si₃ 330 Ti₃Sn 286 Ti₅Sn₃ 330 TiTe₂ 363, **370** Ti_{1,0}-0,5 S 348, **353** TiZn 289 TiZn₃ 280 Ti-Žr 263, 264 Tl Be-Tl 306

CaT1 289

CaTl₃ 279 CeTl 289 Cs₃Tl₂Cl₉ 143 Hg₃Tl 280 In—Tl 263 LaT1 289 LaTl₃ 285 LiTl 289 MgTl 289 NaTI 287, 291 PrT1 289 PtT1 308 SrT1 289 Tl 138, 217, 224, 227, 249, 252, 257, 260 TIBi 348, 349 TlBi_{1,27}-1,57 323 TlBr 348, **349, 350** TIC1 348, 349, 350 T1F 348, 352 T1J 348, 349, 350 T1₂O₃ 403, 403, 406 T1S 348, 361 T1₂S 362, 371 T1Sb 348, 349 Tl₇Sb₂ 416 TiSe 348, 360, 361 Tu Tu 211, 227 Tu₂O₃ 403, 406 U U 27, 212, 227, 228, 231, 293 UA1₂ 300 UA1₃ 280 UA1₄ 305  $\begin{array}{c} \overline{UBe_{13}} & 304 \\ \overline{UB}_{2} & 323 \\ \overline{UB}_{4} & 324, 325, 328 \\ \overline{UB}_{4} & 324, 325, 328 \end{array}$ UB12 326, 339 UBi³⁴⁸, 351 UBr₃ 380, 384 UC 335, 337  $UC_2$  335  $UC_2$  335 UCl₃ 380, 384 UCl₄ 398, 399 UCl₆ 398, 401 UCO 292 UCo₂ 300 U₆Cõ 311 UČu₅ 300  $UCu_5 300$   $UD_3 382$   $UF_3 380, 383$   $UF_4 398, 400$   $UF_5 398, 400, 401$   $U_2F_9 416$   $UFc_2 300$   $U_6Fe 311$  UU = 200 282UH₃ 380, 382  $UHg_2$  323  $UHg_3$  285  $UHg_4$  288  $UJ_3$  380, 385 UMr 200 UMn₂ 300 U₆Mn 310

UN 348, 351  $UN_2$  335, 363, 367  $U_2N_3$  403, 406  $UNi_2$  301 UNi₅ 300 U₆Ni 311 UÖ 348, 351 UO₂ 362, 367 UO₃ 380, 386 UP 348, 351 U₃P, 413 US 348, **351** U₂S₃ 403, 404 USi 321 USi₂ 280, 323, 328, 333 U₃Si 327 U₃Si₂ 328 USn₃ 280 V V 213, 228, 252, 259 VAl₃ 282 VB₂ 323 VBe₂ 301  $VBr_2 362, 370$ VC 335, 337 VC_2 340 V_2C 333, 338 VCl₃ 380, **38**9 V-Co 264 V₃Co 293 VF₃ 380, **387**, 388 V—Fe 263—265 V₃Ge 293 VJ₂ 362, 370 VN 335 VN_{0,7-1.0} 348, **351** V₃N 345 VÖ0.9-1,3 348, 351 VO₂ 363, 368 V₂Ō₃ 403, 405 V₂O₅ 411  $\begin{array}{c} v_{205} & 420 \\ v_{12} O_{26} & 420 \\ v_{1,0-0,83} S & 348, \ 353 \\ vSb_2 & 362 & 364, \\ vSe_2 & 363, \ 371 \\ vSe_2 & 363, \ 371 \end{array}$ V_{0.96-0,75} Se 348, 353 VSi₂ 331 V₃Si 293 VTe 348, **353** V₂Zr 301 W Be₂W 301 CaWO₄ 142 Fe—W 268 Mo-W 263 NaWO₃ 179, 185 W 102, 214, 229, 231, 244, 259, 293, 382 WB 320, 321 W,B 311  $W_2B_5$  323, 324 WC 335, 338 W₂C 336, 338 WCl_a 398, 402 WCo₃ 286

W6Co7 303 WFe₂ 301 W₆Fe, 303 WN 335, 348, 351 WNi₄ 284 WO₂ 363, 369  $WO_{2,72}$  417  $WO_{2,90}^{2,72}$  416  $WO_{3}$  179, 380, **386** WP 348, **355** WS₂ 363, 373 WSe₂ 363, 373 WSi₂ 330 WTe₂ 363, 373  $ZrW_2$  300 Xe Xe 223, 225 Y Y 210, 226 YB₆ 326 YF₃ 178, 380, 385 Y203 403, 406 Yb Yb 211, 224 YbB₆ 326 YbJ₂ 362, 370 Yb₂O₃ 403, 406 YbSe 348, 351 YbTe 348, 351 Zn Ag-Zn 269 AgZn 308 AgZn_{1.0-1,2} 290  $AgZn_{2,0-6,5}^{(10-1),2}$  285  $Ag_{0,7-1,5}$  Zn 288  $Ag_{5}Zn_{8}$  296 AuZn_{5,2-8,1} 286 AuZn₈ 285 Au_{0,8-1,6} Zn 290 Au₃Zn 279, 282 Au₅Zn₈ 296 CaZn₅ 306 CeZn 289 CeZn₁₁ 304 CoZn 289 CoZn₃ 294  $Co_5 Zn_{21}$  298 Cu—Zn 267, 269, 272, 275 CuZn 275, 276, 317 CuZn_{0,7-1,4} 288 СиZn_{3,6-6.7} 285 Си_{1,2-1,5} Zn 290 Си₅Zn₈ ү-латунь 295 FeZn₇ 285  $Fe_3Zn_{10}$  295, 297  $Fe_5Zn_{21}$  298 KZn₁₃ 304 LaZn 283 LaZn₅ 306  $LaZn_{11}$  304

LiZn 291 LiZn_{2,6-9,0} 285 MgZn 302 MğZn₂ 143, 300-303  $Mg_2Zn_{11}$  304 MnZn 289 MnZn₂ 279 MnZn_{2,4-2,9} 280 Mn_{0,7-8,1} Zn 285  $\begin{array}{c} Mn_{1.35-1,66} \ Zn \ 288 \\ Mn_5 Zn_{21} \ 298 \\ Na - Zn \ 306 \end{array}$ NaZn₁₃ 303, 304 NiZn 281, 289 NiZn_{0,8-1,2} 290 Ni₅Zn₂₁ 295, 298 PdZn 281 Pd₂Zn 289 Pd₅/n₂₁ 298 PrZn 289 PrZn₁₁ 304 PtZn 281 Pt₅Zn₂₁ 298 Rh₅Zn₂₁ 298 Th_{0,6}Zn_{5,4} 306 TiZn 289 TiZn₃ 280 Zn 216, 227, 246 Zn—Al 267  $\overline{Zn_3As_2}$  403, 407 ZnCO₃ 167, 175 ZnCl₃ 202, 362, 372 ZnF₂ 362, 368  $Zn_{1,5-,9}Hg$  286  $Zn_{2,3-3,0}Hg$  286  $Zn_{3}N_{2}$  403, 406 ZnO 105, 112, 141, 151, 348, 356, 357 Zn₃P₂ 403, 406, 407 ZnS сфалерит 104—106, 111, 112, 127, 139, 141, 146, 151, 160, 171, 195, 198, 317, 319, 320, 334, 335, 343, 344, 348, **356**, 410 ZnS вюртцит 104, 105, 139, 146, 151, 160, 171, 202, 317, 334—336, 348, 357, 358, 410, 434  $Z_n So_4 \cdot 7H_2O$  177 Zn Te 348, 356 Zn Sb 348, 356, 357 ZnSe 348, 356

#### Zr

 $\begin{array}{l} BaZrO_3 \ 175\\ SrZrO_3 \ 128\\ Zr \ 138, \ 213, \ 227, \ 228\\ ZrB_2 \ 323\\ ZrAl_3 \ 278, \ 279, \ 282\\ ZrB_{13} \ 304\\ ZrC \ 335, \ 337\\ ZrCo_2 \ 300\\ ZrCr_2 \ 300, \ 301\\ ZrCl_4 \ 398, \ 400\\ Zr-Fe \ 265, \ 268\\ ZrFe_2 \ 300\\ Zr-Fe \ 265, \ 268\\ ZrFe_2 \ 300\\ Zr_{0,81}Fe_{2,19} \ 303\\ ZrGa_3 \ 302\\ \end{array}$ 

 $\begin{array}{c} \mathbf{ZrGe_2} \ 332 \\ \mathbf{ZrH} \ 335 \\ \mathbf{ZrH} \ 335 \\ \mathbf{ZrH} \ 336 \\ \mathbf{Zr_2H} \ 336 \\ \mathbf{Zr_4H} \ 336 \\ \mathbf{Zr} - \mathbf{Hf} \ 262, \ 263 \\ \mathbf{Zr} \ Yr_2 \ 301 \\ \mathbf{ZrMe_3} \ 301 \\ \mathbf{ZrMe_3} \ 293 \\ \mathbf{ZrN} \ 335, \ 348, \ \mathbf{351} \\ \mathbf{ZrQ_2} \ 362, \ \mathbf{367} \end{array}$ 

 $\begin{array}{c} ZrOs_2 \cdot 301 \\ ZrPt_3 \quad 287 \\ ZrRe_2 \quad 301 \\ ZrRu_2 \quad 301 \\ ZrS_2 \quad 363, \quad 370 \\ ZrSe_2 \quad 363, \quad 371 \\ ZrSi_2 \quad 331, \quad 332 \\ ZrSiO_4 \quad 142 \\ Zr-Ti \quad 263, \quad 264 \\ ZrV_2 \quad 301 \\ ZrW_2 \quad 300 \end{array}$ 

#### СПИСОК МИНЕРАЛОВ

Жадеит NaAlSi₂O₆ 190

Алабандин MnS 348, 351 Алмаз С 102, 105, 106, 118, 160, 166, 171, 178, 195, 197, 218, 233, 397, 424, 434Алтант РbTe 348, 351, 422 Альбит NaAlSi₃O₈ 177 Альгодонит Cu₃As 286, 380, 381 Анальцим Na[AlSi₂O₆]·H₂O 186 Анатаз ТіО₂ 146, 171, 317, 363, 370, 390 Анортит CaAl₂Si₂O₈ 149, 177 Аносовит ТізО5 415 Антимонит Sb₂S₃ 142, 404, 405, 423, 427, 428Аргентит Ag₂S 362, 376 Арсенолит А́s, O₃ 423, 424, 434 Аурипигмент Аs₂S₃ 423, 427 Бадделент ZrO₂ 362, 367 Берцелианит Си₂Se 362, 367 Брейтгаунтит NiSb 181, 348, 354 Бромирит AgBr 127, 196, 198, 348, 350 Бромеллит ВеО 197, 348, 357 Брукит ТіО₂ 146, 171, 317, 363, 369, 426 Бунзенит NiO 348, 351 Валентинит Sb₂O₃ 423, 424 Ваэсит NiS₂ 391, **393** Виллиомит NaF 197, 198, 348, **350** Висмутин Bi₂S₃ 423, 427 Вюртцит ZnS 104, 105, 139, 146, 151, 160, 171, 202, 317, 334—336, 348, **357**, 358, 410, 434 Facurt NaCl 103, 106, 111, 112, 116-119, 124, 125, 127, 128, 138, 141, 144-146, 151, 178, 185, 188, 196–198, 273, 317, 318, 326, 334, 335, 337, 340, 348, **350**, 352, 353, 393, 422, 432 Галенит PbS 198, 348, 351 Гауерит MnS₂ 391, 393 Гематит α-Fe₂O₃ 403, 409 Герценбергит SnS 348, 353 Гессит Ag₂Te 362, 367 Глет PbO 348, 350, 359, 360 Графит С 103, 108, 119, 166, 171, 178, 185, 186, 218, 234, 235, 236 Десмин Са[Al₂Si₇O₁₈] · II₂O 186 Дигенит Си_эS 181, 362, 367

Дионтаз Си₆[Si₆O₁₈]·6П₂О 189 Домейкит Си₃Аз 380, 382

Известь СаО 197, 348, 351 Иоцит FeO 348, 351 Калаверит AuTe₂ 363, 371 Каломель (Hg₂)Cl₂ 391, **392** Касситерит SnO₂ 113, 254, 363, 368 Каттиерит CoS₂ 391, 393 Кварц SiO₂ 130, 151, 171, 362, 363, 374, 375 Кераргирит AgCl 127, 196, 198, 202, 348, 350 Киноварь HgS 348, 353 Клаусталит PbSe 348, 351, 352 Ковеллин CuS 348, 361 Когенит Fe₃C 179, 338, 339 Колорадоит HgTe 348, 356 Корунд а-Аl₂O₃ 139, 141, 146, 151, 403, 405 Котунит PbCl₂ 151, 362, 364, 365, 371, 379 Креннерит AuTe₂ 363, 379 Кристобалит SiO₂ 109, 112, 130, 151, 171, 362, 363, **375** Куперит PtS 348, 358, 359, 433 Куприт Сu₂O 362, 372, 376 Лавренсит FeCl₂ 362, 372 Лаурит RuS₂ 391, 393 Лёд H₂O 159, 161—172, 199, 275, 429, 432-434, 439, 440 Лейцит KAlSi₂O₆ 190 Лёллингит FeAs₂ 391, 394 Липнеит Co₃S₄ 414 Маггемит ү-Fe₂O₃ 181, 182, 403, 409 Мальдонит Аu₂Bi 363, 364 Манганозит MnO 348, 351 Марказит FeS₂ 391, 393, 394 Маршит СиЈ 348, 356 Метациппабарит HgS 348, 356 Миллерит NiS 142, 348, 355, 356 Молибденит MoS₂ 129, 130, 141, 362, 363, **373** Молизит FeCl₃ 380, 388, 389, 428 Монтепонит CdO 348, 351 Монтроидит HgO 348, 360 343, 344, Муассанит a-SiCII 197, 345

Науманит Ag₂Se 362, 376 Никелин NiAs 105, 107, 111, 112, 139, 141, 181, 311, 313—315, 317, 320, 334, 335, 348, 353, 354, 410, 422 Ольпгамит CaS 348, 351 Ортоклаз К[AlSi₃O₈] 186 Осборнит TiN 179, 335 Палладит PdO 348, 359 Пентландит Ni₉S₈ [(Fe,Ni)₉S₈] 416 Периклаз MgO 197, 198, 348, 351 Перовскит СаТіО, 127, 128, 143, 177, 179Пирит FeS₂ 110, 111, 115, 130, 340, 391, 393 Пиролюзит MnO₂ 363, 368 Пирротин Fe_{1-x} S 180, 181, 348, 353 Платтнерит PbO₂ 254, 363, 368 Полидимит Ni₃S₄ 414 Раммельсбергит NiAs₂ 391, 394 **Геальгар AsS 426, 427** Рутил TiO₂ 109, 112, 113, 130, 141, 146, 171, 317, 362, 363, **368**, 369, 425 Сведенборгит NaBe₄SbO₇ 143 Селлаит MgF₂ 113, 362, 368 Сенармонтит Sb₂O₃ 409, 423, 424

Селенолит SO₂ 429, 443 Сервантит Sb₂O₄ 423, 424 Сильвин KCl 124, 151, 196, 348, 350

Скаккит MnCl. 362, 372

Нантокит CuCl 117, 118, 198, 348, 356

Скуттерудит CoAs, 391, 396 Слюда K[AlSi₃O₁₀]Al₂(OH)₂ 186 Сперрилит PtAs₂ 391, 393 Сурик Pb₃O₄ 414 Сфалерит ZnS 104—106, 111, 112, 127, 139, 141, 146, 151, 160, 171, 195, 198, 317, 319, 320, 334, 335, 343, 344, 348, 356, 410 Тепорит СuO 362, 372, 376 Теллурит TeO₂ 423, 426 Теллуровисмутит Bi₂Te₃ 421, 422 Тиманит HgSe 348, 356 Торианит ThO₂ 362, 367 Тридимит SiO₂ 130, 151, 171, 362, 363, 375 Тунгстенит WS, 363, 373 Урапинит UO₂ 362, 367 Флюорит CaF₂ 109, 112, 115, 122, 130, 143, 146, 151, 174, 178, 189, 270, 311— 313, 315-317, 334, 362, 366, 367 Фробергит FeTe₂ 391, 394 Фтористый калий КГ 124, 125, 178, 201, 348, **350** Хизлерудит Ni₂S₂ 403, 411 Хлоромагнезит MgCl₂ 198, 362, 372 Цинкит ZnO 105, 112, 141, 151, 348, 357 Шеелит CaWO₄ 142 Шпинель MgAl.O. 181, 347, 409, 414

### СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.	•	٠	•	•	٠	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	•	•	٠	•		3
--------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---

#### Введение

Глава I. Предмет кристаллохимия. Важнейшие работы по кристаллография и химии, послужившие основой для кристаллохимин

§ 1. Предмет кристаллохимии и ее задачи. Положение кристаллохимии среди других наук. § 2. Формирование кристаллографии в самостоятельную научную дисциплину. § 3. Методы измерения кристаллов. § 4. Закон рациональности отношений параметров. § 5. Изоморфизм и полиморфизм. § 6. Учение о симметрии кристаллов. § 7. Теория кристаллических решеток. § 8. Периодический закон химических элементов. § 9. Правило фаз и физико-химический анализ. § 10. Стерсохимия . . . 5—11

Глава И. Теория структуры кристаллов Е. С. Федорова

- § 1. Краткие сведения о теории. § 2. Федоровские группы симметрии.

## Часть первая

## Основные попятия кристаллохимии

Глава III. Экспериментальная проверка теории Федорова

Глава IV. Факторы, определяющие структуру кристалла

§ 1. Установление различных типов химической связи. § 2. Гетеродесмические и гомодесмические структуры. § 3. Эффективные раднусы ионов. § 4. Определение ионпых и атомных радиусов. § 5. Ионные радиусы химических элементов. § 6. Мстод изображения кристаллических струк-

Глава V. Теория плотнейших шаровых упаковок (кладок)

§ 1. Гексагональная и кубическая плотнейшие шаровые унаковки.
§ 2. Типы пустот в шаровых упаковках. § 3. Многослойные упаковки.
Способы обозначения плотнейших шаровых унаковок. § 4. Предварительные замечания о симметрии шаровых упаковок. Кубическая плотнейшая шаровая упаковка. § 5. Федоровские группы симметрии гексагональных шаровых упаковок. § 6. Элементы симметрии плотнейших
шаровых упаковок. § 7. Правильные системы точек в плотнейших шаровых упаковок. § 8. Значение теории шаровых упаковок для кристаллохимии. § 9. Метод изображения структурных типов с помощью многогранников. Структуры из тетраэдров и октаэдров. § 10. Структуры со
сложными координационными многогранниками.

Глава VI. Типы химической связи в кристаллах

§ 1. Понятие ионной связи. § 2. Энергия решстки попных кристаллов. § 3. Формулы энергии решетки ионных кристаллов в форме, удобной для расчетов. § 4. Энергетические константы, предложенные А. Е. Ферсманом, и новая формула А. Ф. Капустинского для расчета энергии кристаллов. § 5. Экспериментальная проверка формулы энсргии решстки с помощью кругового процесса. Сопоставление величин энергии решетки, вычисленных различными методами. § 6. Понятие металлической связи. § 7. Зоны Бриллюэна. § 8. Электропроводность металлов в свете зонной теории. § 9. Энергия решетки металлического кристалла. § 10. Понятие остаточной (вандерваальсовской) связи. § 11. Энергия решетки кристалла с вандерваальсовскими связями. § 12. Относительные величины различных составляющих энергии ванлерваальсовской связи. Проверка формулы энергии решетки молекулярного кристалла. § 13. Понятие ковалентной связи. § 14. Направленность ковалентной связи. § 15. Понятие водородной связи. § 16. Энсргетическая и структурная характеристика водородной связи. Структура льда. § 17. О классифика-

Глава VII. Изоморфизм и полиморфизм

Глава VIII. Классификация структурных типов

§ 1. Предварительные замечания о классификации структурных типов. § 2. Ионные и «молекулярные» группы структурных типов. § 3. Грани-

Глава IX. Зависимость физико-химических свойств вещесть от строения кристалиов

## Часть вторая

#### Описательная кристаллохимия

## I. Кристаллохимия простых веществ

Глава Х. Структуры простых веществ

§ 1. Краткие сведения о структурах простых веществ. § 2. Структургый тип меди (кубической плотнейшей упаковки) и близкие к нему типы. § 3. С. тип магния (гексагопальной плотнейшей упаковки) и близкие к нему типы. § 4. С. тип  $\alpha$ -Fe (кубической центрированной упаковки) и близкие к нему типы Ра,  $\alpha$ - и  $\beta$ -Np,  $\alpha$ -Mn. § 5. С. типы  $\beta$ -Mn,  $\beta$ -W и  $\beta$ -U. § 6. С. тип простой кубической упаковки и близкие к нему типы. § 7. С. тип бора. § 8. С. тип алмаза и близкий к пему тип белого олова  $\beta$ -Sn. § 9. С. типы графита, галлия,  $\beta$ -графита н «аморфного углерода». § 10. С. тип мышьяка (серого). § 11. С. тип черного фосфора. § 12. С. тип серы (ромбической) и селена (моноклинного). § 13. С. тип серого селена (гексагонального). § 14. С. тип J₂. § 15. С. тип H₂. § 16. С. тип  $\alpha$ -N₂.

Глава XI. Кристаллохимические закономерности в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

### II. Кристаллохимия бинарных ееществ

А. Кристаллохимия двойных металлических сплавов

Глава XII. Типы взаимодействия металлов друг с другом

§ 1. Система «металлических» раднусов атомов. § 2. Типы взаимодействия металлических атомов в двойных системах. § 3. Системы металлов, образующих два жидких слоя или эвтектику. § 4. Структурная характеристика твердых растворов и интерметаллических соединений 257—261

Глава XIII. Твердые растворы в двойных металлических сплавах

§ 1. Двойные металлические системы с неограниченной взаимной рас-

творимостью компонентов в твердом состоянии. § 2. Влияние полиморфизма металлов на тип диаграммы с твердыми растворами. Твердые растворы железа с другими металлами. § 3. Изменение констант решеток твердых растворов. § 4. Ограниченные твердые растворы. § 5. Явление «старения» сплавов. § 6. Твердые растворы вычитания. . 262—271

## Глава XIV. Двойные интермсталлические соединения

§ 1. Двойные металлические системы с тремя и с большим количеством твердых фаз. § 2. Особенности строения интерметаллических соединений. Отношения между интерметаллическими соединениями и твердыми растворами. § 3. Процесс упорядочения в интерметаллических фазах. § 4. Структурные типы бинарных интерметаллических соединений. § 5. С. типы «семейства» меди. § 6. С. типы «семейства» магния и TiNi₃. § 7. С. типы «семейства» а-железа. § 8. С. типы, родственные сложным структурам чистых металлов (β-U, β-W, α- и β-Mn). § 9. С. типы γ-латуни и родственные ему с. типы. § 10. Другие с. типы с высокным координационными числами. § 11. С. типы с низкими координационными числами. § 12. Природа интерметаллических соединений 272—317

# Б. Кристаллохимыя соединений промежуточного характера между интерметаллическими и неорганическими

### Глава XV. Структуры боридов и силидидов

§ 1. Классификация структурных типов борндов. § 2. Структурные типы с изолированными атомами бова. § 3. С. типы с ценями из атомов бора. § 4. С. тип со сдвоенными ценями из атомов бора. § 5. С. типы с сстками из атомов бора. § 6. С. типы с каркасом из атомов бора. § 7. Классификация структурных типов силицидов. § 8. С. типы с изолированными атомами кременя. § 9. С. типы с изолированными нарами атомов кремния. § 10. С. типы с цепочками из атомов кремния. § 11. С. типы сплинидов с плотнейшими слоями из атомов обоих компонентов. § 12. С. типы со слоями из атомов кремния. § 13. С. типы с каркасом Глава XVI. Фазы внедрения Глава XVII. Структуры карбидов и нитридов § 1. Классификация структурных типов карбидов. § 2. С. типы с изолированными атомами углерода. § 3. С. типы с изолированными парами атомов углерода. § 4. С. типы с цепями из атомов углерода. § 5. С. типы с сетками из атомов углерода (графитиды). § 6. С. типы карбидов В. Кристаллохимия неорганических соединений Глава XVIII. Структурные типы соединений АХ § 1. Распределение соединений АХ по структурным типам. § 2. Структурный тип CsCl. § 3. С. тип TlJ (желтой). § 4. С. тип NaCl и близкие к нему типы. § 5. С. тип NiAs. § 6. С. тип MnP. § 7. С. тип ү-NiS. § 8. С. тип сфалерита и ZnSb. § 9. С. тип вюртцита ZnS. § 10. С. тип PtS и др. с квадратной координацией. § 11. С. тип PbO. § 12. С. тип а-АдJ. Глава XIX. Структурные типы соединений АХ₂

§ 1. Распределение соединений АХ₂ по структурным типам. § 2. Соеди-

нении, кристаллизующиеся в структурных типах интерметаллических соединений. § 3. С. тип PbCl, и близкий к нему SrBr., § 4. С. типы Fe₂P и Fe₂As. § 5. С. тип CaF₂ и близкие к пему типы. § 6. С. тип рутила TiO₂ и близкие к нему типы. § 7. С. тип брукита и анатаза. § 8. С. тип CdJ₂ и близкие к нему типы. § 9. С. тип CdCl₂. § 10. С. тип четырехслойной модификации CdJ2 и близкие к нему типы. § 11. С. тип шестислойной модификации CdJ₂. § 12. С. тип MoS₂. § 13. С. тип HgJ₂ (красной). § 14. С. типы модификаций SiO2. § 15. С. тип Си2О. § 16. С. тип SiS₂. § 17. С. типы PdCl₂ и CuCl₂. § 18. С. типы Cu₂S и Cu₂Te. Глава ХХ. Структурные типы соединений АХа § 1. Распределение соединений АХ₃ по структурным типам. § 2. С. типы Mg. Mg₃Cd и Ag₃Sb. § 3. С. тип β-W. § 4. С. тиц Сu₃As и близкие к нему типы. § 5. С. тип LaF₃. § 6. С. тип Na₃As, § 7. С. тип Li₃N. § 8. С. тип UCl₃. § 9. С. тип PuBr₃. § 10. С. тип BiF₃. § 11. С. тип а-UO3. § 12. С. тип ReO3. § 13. С. типы СгО3 и FeCl3. § 14. С. типы Глава XXI. Структурные типы соединений с молекулярными нонами  $X_{2}^{n-}$   $X_{3}^{n-}$   $X_{4}^{n-}$ § 1. Распределение соединений с молекулярными ионами по структурным типам. § 2. Структурные типы (Hg₂)Cl₂ и Li₂(O₂). § 3. С. тип пирита и близкий к нему тип NaO₂. § 4. С. тип марказита FeS₂. § 5. С. тип CaC2. § 6. С. типы NaN3, KN3, CuN3, AgN3 и CsJ3. § 7. С. тип BaS3. Глава XXII. Структурные типы соединений  $AX_n$ , где n>3§ 1. Структурные типы соединений АХ₄. § 2. С. типы соединений АХ₅. Глава XXIII. Структурные типы соединений A₂X₃ и A₃X₂ § 1. Распределение соединений А2Х3 и А3Х2 по структурным тинам. § 2. С. тип La2O3. § 3. С. тип Sb2S3. § 4. С. тип а-Al2O3. § 5. С. тип Mn₂O₃. § 6. С. тип Zn₃P₂. § 7. С. типы шпинели и ү'-Al₂O₃. § 8. Цефект-Глава XXIV. Структурные типы соединений АтXn § 1. Структурный тип V2O5. § 2. С. тип Th3P4. § 3. С. тип Pt3O4. § 4. С. тип Ge₃N₄. § 5. С. тип шпинели MgAl₂O₄. § 6. Прочие структур-Г. Кристаллохимия соединений полуметаллических элсментов друг с другом и с элементами-органогенами Глава XXV. Соединения полуметаллических элементов друг с другом § 1. Оссбенности соединений этого раздела. § 2. Структуры соедине-Глара XXVI. Соединения полуметаллических элементов с элементамиорганогенами § 1. Обвор соединений элементов-органогенов с полуметаллами. § 2. Окислы полуметаллов. § 3. Сульфиды полуметаллов. § 4. Прочие соеди-

# Д. Кристаллохимия соединений элементов-органогснов друг с другом

Глава XXVII. Особенности строения молекулярных соединений

Глава XXVIII. Соединения элементов-органогенов, не содержащие углерод § 1. Соединения бора. § 2. Ссединения элементов-органогенов (кроме В и С) с водородом. § 3. Соединения элементов-органогенов (кроме В и С) с кислородом. § 4. Прочне соединения элементов-органогенов (кроме В и С)

Глава XXIX. Соединсния углерода с другими элементами

#### ГЕОРГИЙ БОРИСОВИЧ БОКИЙ ВВЕДЕНИЕ В КРИСТАЛЛОХИМИЮ

#### Редактор Е. М. Романова Техн. редактор Н. С. Орлоба

### * * *

Т 03472. Сдано в про-во 10/Х—53 г. Подп. в печать 19/V—54 г. 42 печ. л. 37.7 уч.изд. л. Тираж 3 500. Бумага 70×1081/16. Изд. № 316. Цена 27 р. 90 к. Зак. 1304. Издательство Московского университета. Москва, Ленинские горы

#### * * *

16-я тип. Союзиолиграфпрома Главиздата Министерства культуры СССР. Москва, Трехпрудный пер., д. 9.